

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXII

№ 3

Москва
2018

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 XXXII,
У78 № 3 (199). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – 122 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XIV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2018», XXXII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2018», 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

ISSN 1506-2017

© Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева, 2018

Содержание

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Винникова С.А., Бакурова И.А., Смирнов К.Н., Говоруха Е.Р., Нефедова Н.В.

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ДЕСТРУКТОРОВ
ОЗОНА НА ИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ..... 8**

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

**ТВЕРДОФАЗНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ ОЧИСТКИ
ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ 11**

Чинь Нгуен Куинь, Конькова Т.В., Нгуен Тхи Ван Ань, Шурлова А.А., Быкова А.Г.

**ИОНООБМЕННАЯ СОРБЦИЯ КАТИОННЫХ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ФОСФОРНОЙ
КИСЛОТЫ..... 14**

Медведева С.А., Либерман Е.Ю.

**ОКИСЛЕНИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА КАТАЛИЗАТОРАХ М/CeO₂, ГДЕ
M=Pd, Ag, Cu 17**

Масляникова Д.В., Колесников А.В., Какуркин Н.П.

**ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ОТ
СУЛЬФАТ-ИОНОВ 20**

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

**АЛЬГИНАТЫ КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОТРУБКАМИ ДЛЯ АДСОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ АРГОНА ИЗ
ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ 22**

Конищенко Т.С., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В., Степко А.А.

**ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ ДЛЯ
УМЕНЬШЕНИЯ ПОРИСТОСТИ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ..... 25**

Почиталкина И.А., Х.Ф. Ле, Ч.Т. Ву

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА БЕДНОГО АПАТИТА ЛАОКАЙ..... 28

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

**СВОЙСТВА НЕРАСТВОРИМОГО ОСТАТКА ПОСЛЕ КИСЛОТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ
ВЫСОКОКРЕМНИСТОГО ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ 30**

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..... 32**

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

**СВОЙСТВА И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ДАЛЬНЕЙШЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ИНЕРТНОЙ ПРИМЕСИ ВЫСОКОКРЕМНИСТОГО ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ..... 34**

Кривобородова С.Ю., Никитин А.С., Степанова И.В., Петрова О.Б.

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДА ВИСМУТА И УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИСМУТГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ 36**

Сологуб А.С., Зыкова М.П., Петрова О.Б.

**СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В СВИНЦОВЫХ ФТОРОБОРАТНЫХ
И ФТОРОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ СОАКТИВИРОВАННЫЕ La/Nd 38**

Рунина К.И., Шмелёва В.А., Зыкова М.П., Петрова О.Б.

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ 41**

Галушкина А.В., Петрова О.Б., Маякова М.Н., Воронов В.В.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ PbF_2-EuF_3 ПРИ
СООСАЖДЕНИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И ТВЕРДОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ 44**

Долотова Е.П., Сайфутяров Р.Р., Барканов А.Д., Тайдаков И.В., Аветисов И.Х.

**НОВЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ (II) С
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ ОРГАНИЧЕСКИХ
СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДНЫХ СТРУКТУР 46**

Сайфутяров Р.Р., Тайдаков И.В., Долотова Е.П., Барканов А.Д., Аветисов И.Х.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ВЫСОКОЧИСТЫХ
ОКСИХИНОЛЯТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pt(II) 49**

Ислам А.А., Гришечкин М.Б., Хомяков А.В., Можевитина Е.Н., Зыкова М.П., Аветисов И.Х.

**ВЫСОКОЧИСТЫЙ ОКСИД ТЕЛЛУРА (IV) ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ
ПАРАТЕЛЛУРИТА..... 52**

Сотникова С.С., Петрова О.Б., Маякова М.Н., Воронов В.В.

**ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ PbF_2-BaF_2 ПРИ
СООСАЖДЕНИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И ТВЕРДОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ 55**

Бессолова Ю.А., Торочков Е.Л., Почиталкина И.А.

**МОДЕРНИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД В ПРОИЗВОДСТВЕ
МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ 57**

Быкова А.В., Дубовикова Е.М., Кочурихин В.Е.

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛИ И ОСАДИТЕЛЯ НА УДЕЛЬНУЮ
ПОВЕРХНОСТЬ И ПОРИСТОСТЬ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ
ГИДРОКСИДА ИТТРИЯ..... 59**

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ И ЦИНКА 63

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

ВЛИЯНИЕ ФЛОКУЛЯНТ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ В СОСТАВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ..... 66

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. 69

Давыдкова Т.В., Колесников В.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ АЛЮМИНИЯ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА..... 72

Милютина А.Д., Колесников В.А.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ УГЛЕРОДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПАВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ..... 75

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

ВЛИЯНИЕ ФЛОКУЛЯНТОВ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ «ОУ-Б» ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ 78

Колесников В.А., Губин А.Ф., Колесникова О.Ю.

ОЧИСТКА ПРОМЫВНЫХ ВОД ПУТЕМ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ И ЛИГАНДОВ ЭДТА 81

Тураев Д.Ю.

РЕГЕНЕРАЦИЯ АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ, СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИД- ИЛИ СУЛЬФАТ-ИОНЫ, РЕАГЕНТНО-ЭЛЕКТРОЛИЗНЫМ МЕТОДОМ . 84

Маслянникова Д.В., Колесников А.В., Какуркин Н.П.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СУЛЬФАТА БАРИЯ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ..... 87

Федоров А.К., Соколов В.С., Новиков В.Т.

АДСОРБЦИЯ И ФОТОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНОГО ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА..... 90

Кабанова Е.С., Цупак Т.Е.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ СУЛЬФАТНО-ГЛИЦИНАТНО-ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ПРИСУТСТВИИ ИНДИФФЕРЕНТНЫХ КАТИОНОВ..... 93

Гончарова Л.А., Исаев М.К., Колесников А.В.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ 96

Мошкина Д.С., Гайдукова А.М., Колесников В.А.

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ..... 99

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

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ Fe В ПРИСУТСТВИИ МОЮЩЕГО СРЕДСТВА DECORRDAL..... 102

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ И ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ КАТИОННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ 104

Копейкина Ю.Д., Царькова Т.Г., Горончаровская И.В., Евсеев А.К.

ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ В ПЛАЗМЕ КРОВИ 107

Николенко К.В., Евсеев А.К., Царькова Т.Г., Горончаровская И.В.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА ПРИ РАЗОМКНУТОЙ ЦЕПИ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ..... 110

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

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ КАРБОНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ 113

Макеев В.С., Цупак Т.Е.

ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НИКЕЛИРОВАНИЯ С БУФЕРИРУЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ – АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТОЙ..... 116

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

ВЛИЯНИЕ МОЮЩЕГО РАСТВОРА DECORRDAL НА ОСНОВАНИИ КУМЕНСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ НА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ Al И Fe 118

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК 542.92.73

Винникова С.А., Бакурова И.А., Смирнов К.Н., Говоруха Е.Р., Нефедова Н.В.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ДЕСТРУКТОРОВ ОЗОНА НА ИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

Винникова Светлана Андреевна, магистр 2 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: svetlana_vinnikova@mail.ru;

Бакурова Ирина Александровна, студентка 4 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

Смирнов Кирилл Николаевич, к.т.н., доцент факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов.

Говоруха Евгения Романовна, магистр 2 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

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 каталитическое разложение озона следует признать одной из наиболее эффективных и широко применяемых технологий в процессе финишной очистки отходящих газов. Деструкция озона является актуальной проблемой современности. В исследовании использовались катализаторы нанесенного типа. Активная фаза – серебро, нанесенное на носитель из нержавеющей стали. Для оценки эффективности конверсии была исследована активность катализаторов термодеструкции озона в зависимости от условий их синтеза.

Ключевые слова: нанесенные катализаторы; деструкция озона; серебряные катализаторы; очистка отходящих газов.

THE INFLUENCE OF THE CONDITIONS OF THE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF OZONE DESTRUCTORS ON THEIR EFFECTIVENESS

Vinnikova S.A., Bakurova I.A., Smirnov K.N., Govoruha E.R., Nefedova N.V.

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

Exhaust-contained ozone destruction remains an actual problem of the modernity. For now, ozone catalytic destruction proved to be one of most effective and widely applied technologies. Supported catalysts were used within the investigation. Silver is an active phase of the catalyst, and stainless steel acts as a carrier and support media. The ozone amount, decomposed over the catalyst being tested, allowed to assess conversion efficiency, catalyst activity dependancy on the synthesis conditions has been investigated as well.

Keywords: supported catalyst; ozone destruction; silver-containing catalysts; exhaust gases cleaning.

В настоящее время актуальной проблемой является высокое содержание озона в воздухе. Озон входит в первую группу высокотоксичных веществ, таких, как плутоний, ртуть, зоман и др. Предельно допустимая концентрация озона в воздухе, установленная в Роспотребнадзоре и Институте гигиены труда и профзаболеваний, составляет 30 мкг/м³. Отравление организма происходит при концентрации 60-80 мкг/м³ и больше. Причина повышенного содержания озона в воздухе – антропогенное загрязнение атмосферы, что подтверждается постоянным содержанием озона над морем, около 17 мкг/м³.

Озон широко используется как экологически чистый окислитель в системах воздухоочистки, в результате возникает проблема разложения остаточного озона. ПДК выброса составляет 3,3 мкг/м³ [2]. В очистных сооружениях типа ГРОК в настоящее время для разложения озона применяется катализатор нанесенного типа КНК, который состоит из платины, концентрацией 0,015 %масс, нанесенной на гофталюм марки ГТТ [3]. Целью

является подбор сопоставимых по эффективности, но более дешевых катализаторов деструкции озона.

В качестве носителей использовались ячеисто-каркасные металлические структуры, разработанные на кафедре физической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева (патенты РФ №2184794, №2213645). Носитель такого типа представляет собой структуру, образованную дискретными проволочными элементами в виде спиралевидных тел вращения, их многократное соединение в контактных зонах приводит к получению материала с плотностью от 0,4 до 1,5 г/см³ и с полностью доступной внутренней поверхностью, геометрическая площадь которой варьируется от 10 до 200 см²/см³. Диаметр элемента в 10-100 раз превышает диаметр проволоки. Шаг спирали при этом варьируется от 1,5 до 10 диаметров проволоки, а количество витков от 2-3 до 20 (рис.1, 2). Материал носителя - сталь марки Х17Н10Т или 12Х18Н10Т. Поверхность носителя гладкая, для придания ей дефектности применялось электрохимическое травление по двум методам, с

предварительным обезжириванием в щелочном растворе $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ в течение 10 минут.



Рис.1. Поверхность ячеисто-каркасной металлической структуры.

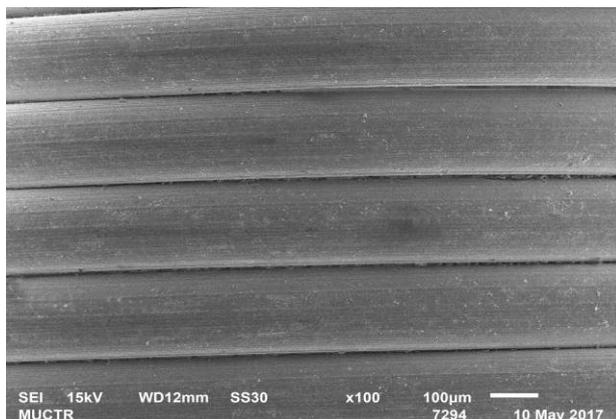


Рис.2. Поверхность металлического носителя при увеличении 100 мкм.

Электрохимическое травление метод №1: электролит – соляная кислота HCl концентрацией 0,05 Н. Продолжительность катодного и анодного периодов 1:2, выгрузка носителя происходила в анодный период. Время травления $t = 20$ минут, сила тока $I = 0,9$ А, напряжение $U = 30$ В. Отношение $\Delta m/m = 12,3\%$ (рис. 3).

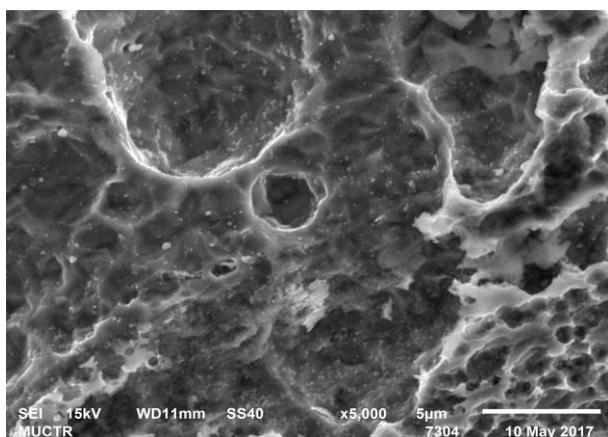


Рис.3. Поверхность металлического носителя после травления.

Электрохимическое травление метод №2: электролит – «страйк» никель, содержащий определенное количество не проводных частиц, для образования пористости на носителе, 150 г/л NiCl + 150 мл/л HCl . Носитель помещался в электролит без подачи тока на несколько минут для удаления оксидной пленки. После чего подается ток 10 A/дм^3 в течение 3-4 минут. В результате наносится тонкий слой никеля до 0,5 мкр.

Нанесение активной фазы серебра так же осуществлялось по двум методам. Первый метод: электролит – 1%-ный раствор AgNO_3 . К катоду подсоединена металлическая проволока, на которую насажены дискретные проволочные структуры (рис.3), к аноду серебряный стержень. Время нанесения составило 6 минут, сила тока $I = 0,056$ А, напряжение $U = 4,2$ В (рис.4).

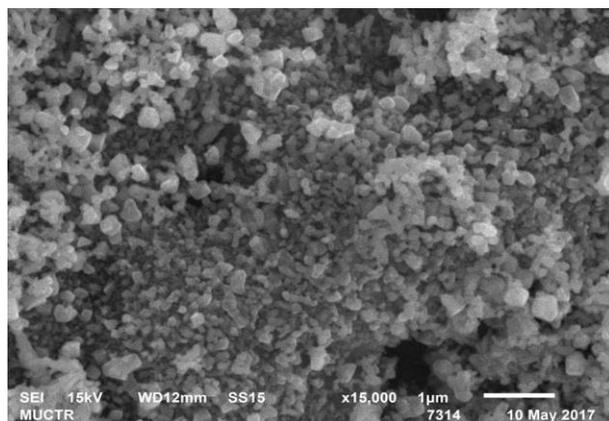


Рис.4. Поверхность катализатора синтезированного по первому методам.

Второй метод серебрения: электролит – 60–70 г/л $\text{KAg}(\text{CN})_2$ + 100 г/л KCSN + 10 г/л KOH . Осаждение проходило при температуре 20°C с плотностью катодного тока 2 A/дм^3 в течение 12 минут. Толщина покрытия составляет примерно 6-9 мкр (рис. 5).

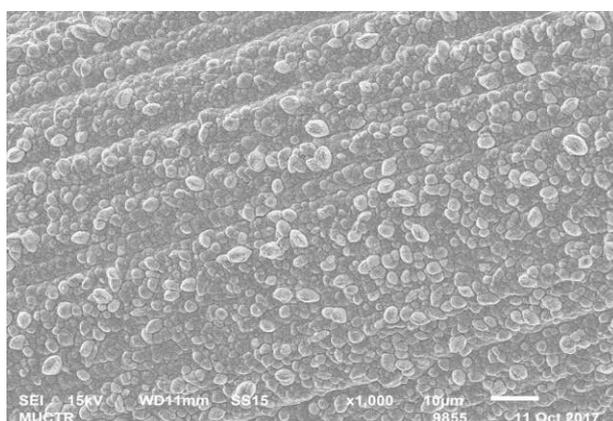


Рис.5. Поверхность катализатора синтезированного по второму методу.

Синтезированные образцы исследовались на активность в процессе термического разложения озона в соответствии с реальными условиями эксплуатации. Температурный интервал процесса составил 25 – 75°C. В U-образный реактор загружался катализатор объемом $V=1 \text{ см}^3$, после через него пропускали озон в течении 10 минут на каждую температурную точку, для каждого образца. Скорость подачи озона составляла $3,6 \text{ м}^3/\text{ч}$. Объем остаточного озона определялся методом обратной йодометрии, путем титрования раствора продукта реакции озона с иодидом калия $0,05 \text{ н.}$ раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии индикатора крахмала от черно-фиолетовой окраски до белой.

Масса остаточного озона рассчитывалась по формуле (в пересчете на час):

$$m(\text{O}_3) = 3 \frac{V}{2V_m} M(\text{O}_3),$$

где V – объем тиосульфата натрия;

V_m – молярный объем;

$M(\text{O}_3)$ – молярная масса озона.

Результаты исследований представлены в виде зависимостей степени превращения от температуры (рис. 6).

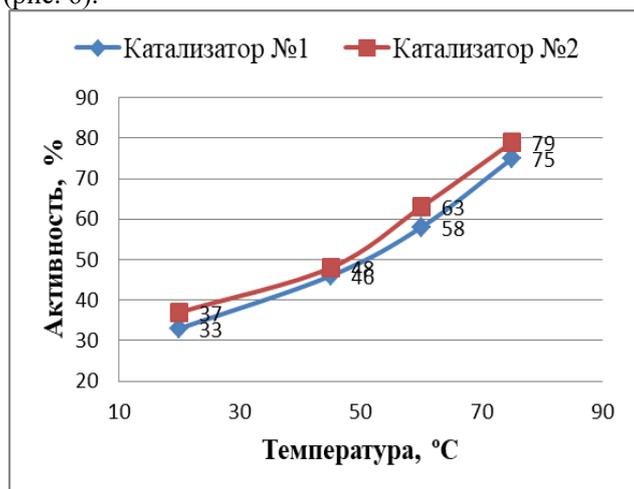


Рис. 6. Кривые зависимости активности катализаторов от температуры.

Таким образом, в результате работы для развития поверхности металлического носителя анализ литературных данных показал необходимость предварительной подготовки поверхности: обезжиривание и травление. Обезжиривание проводилось в щелочном растворе $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ в течение 10 минут. Предложен рациональный метод электрохимического травления с плотностью тока 10 А/дм^2 в растворе, содержащем $150 \text{ г/л NiCl} + 150 \text{ мл/л HCl}$; время процесса 3-4 минуты.

Исследование условий нанесения активного компонента – серебра показало эффективность метода серебрения с использованием электролита – $60\text{--}70 \text{ г/л KAg(CN)}_2 + 100 \text{ г/л KCSN} + 10 \text{ г/л KOH}$. Температура процесса – 20°C с плотностью катодного тока 2 А/дм^2 в течение 12 минут. Данный метод позволяет получить равномерное покрытие поверхности металлической инертной подложки активным компонентом.

Активность катализатора оптимального состава в изученном диапазоне температур от 20 до 75°C увеличивается от 37 до 79%.

Исследования поверхности выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Веденеева Н. Под озонем не ходить // Московский комсомолец. – 2016. – №27031. – С. 3.
2. Егорова Г.В., Попович М.П., Филиппов Ю.В. // Вести. Моск.ун-та. Сер. Химия. Изд-во МГУ. – 1971. – Т.12. №3. – С. 351.
3. Пицхелаури Е.Н., Емельянов Ю.М., Маевская Е.С. и др. Катализатор разложения озона. // А.С. СССР. № 286987. 1969.

УДК 66.097.3

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

ТВЕРДОФАЗНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ

Говоруха Евгения Романовна, магистр 2 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: eugenia.govoruha@yandex.ru;

Винникова Светлана Андреевна, магистр 2 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

Петров Антон Юрьевич, старший преподаватель кафедры Стандартизации и инженерно-компьютерной графики;

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

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

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

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

Рассмотрены основные методы синтеза оксидных катализаторов. Изучены условия одностадийного термоллиза и их влияние на активность ферритовых катализаторов на примере железо-марганцевых систем. Синтез катализаторов осуществлялся из оксалатов железа и марганца; в роли флюса выступал оксалат аммония. Изучено влияние механоактивации на активность катализаторов в реакции нейтрализации озона.

Ключевые слова: очистка отходящих газов, твердофазный синтез, каталитическая очистка, ферритовые катализаторы, оксидные катализаторы.

SOLID-PHASE METHODS OF SYNTHESIS OF CATALYSTS OF PURIFICATION OF WASTE GASES

Govoruha E.R., Vinnikova S.A., Petrov A.Y., Dyakonov V.A., Nefedova N.V.

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

The basic methods of synthesis of oxide catalysts are considered. Conditions of a single-stage thermolysis and their influence on activity of ferrite catalysts on the example of ferromanganese systems are studied. Synthesis of catalysts was carried out from iron and magnesium oxalates; ammonium oxalate was used as the flux. The effect of mechanoactivation on the activity of catalysts in the ozone neutralization reaction was studied.

Key words: purification of waste gases, solid-phase synthesis, catalytic purification, ferrite catalysts, oxide catalysts.

Развитие современной промышленности требует разработки и внедрения новых катализаторов и каталитических процессов. В связи с этим можно выделить один из основных факторов, который определяет уровень производства – ассортимент и качество производимых катализаторов.

Подвляющее большинство современных предприятий оснащено блоком очистки отходящих газов, в котором происходит каталитическая детоксикация токсичных соединений, таких как монооксид углерода, остаточный аммиак, избыточный озон. В качестве катализаторов выступают оксидные каталитические системы.

Для целесообразности использования катализатора он должен обладать рядом свойств:

- высокая активность и селективность;
- оптимальная удельная поверхность, ее доступность;
- достаточный уровень прочности;
- устойчивость к каталитическим ядам и высоким температурам;
- оптимальные гидродинамические характеристики, обусловленные размером и формой зерен катализатора;

- длительная эксплуатация в рабочих условиях [1, 2].

Для достижения указанных свойств используют различные методы синтеза катализаторов. Выделяют следующие основные методы синтеза оксидных катализаторов: осаждение и соосаждение из растворов и расплавов, термоллиз, а также их совокупность.

Соосаждение, даже с учетом современных золь-гель технологий, дает ограниченный выход целевого продукта, который имеет ряд недостатков, таких как морфологическая неоднородность и переменный состав [3].

Получила распространение и технология пропитки или нанесения активной фазы на инертный носитель ленточного или высокопористого типа с последующим обжигом. Однако, к недостаткам этой технологии следует отнести хрупкость носителя и неравномерное распределение активной фазы [4].

Перечисленных недостатков лишен одностадийный, или керамический, термоллиз. При применении одностадийного термоллиза для обеспечения желаемого выхода продукта следует учитывать необходимость проработанной рецептуры, которая будет учитывать все

сопутствующие процессы, а также выбор исходных материалов, температуры и среды [5].

Термолиз является одним из наименее трудоемких приемов синтеза. Варьируя температуру, время и атмосферу можно контролировать морфологию и фазовый состав продукта, не жертвуя выходом. Чаще всего варьируют именно температуру и время термолиза. Предварительные выводы об оптимальной температуре и времени можно сделать, проведя дериватографический анализ. Последующая оптимизация условий возможна при проведении рентгенофазового анализа продукта, а также при анализе микрофотографий с растрового электронного микроскопа [6].

Проведение одностадийного термолиза в контролируемой атмосфере позволяет достичь большего выхода высокочистых и высокодисперсных продуктов, чем при соосаждении [6].

Исследуемые образцы катализаторов синтезированы одностадийным термолизом в восстановительной атмосфере. В качестве исходных соединений выступали оксалаты железа и марганца, для контроля атмосферы в зоне синтеза использовали флюс – оксалат аммония, соотношение смеси оксалатов металлов к флюсу 1:4, с поправкой на кристаллогидратную форму исходных соединений. Характеристика синтезированных образцов представлена в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика исследуемых образцов

Каталитическая система	Соотношение	Химическая формула	Температура спекания, °С	Время спекания, час	Номер образца
Fe-Mn	2:1	$MnFe_2O_4$	900	1	I
				2	II
				3	III

Активность катализаторов изучалась на установке нейтрализации озона, где озон синтезировался методом барьерного разряда. Степень превращения озона оценивалась с помощью йодометрического титрования.

Выбор как исходного сырья оксалатов обусловлен справочными данными о разложении солей переходных металлов. Температура термолиза выбрана исходя из дериватографических исследований и литературных данных о твердофазном взаимодействии компонентов катализаторной шихты и образовании твердых растворов.

Исходные реагенты помещали в шаровую мельницу, где происходило их перемешивание и диспергирование. Далее образцы помещались в печь со скоростью нагрева 225°/час, где спекались от 1 до 3 часов. После термолиза образцы остывали вместе с печью в течении часа. Последующее охлаждение осуществлялось в эксикаторе, предварительно продутом высокочистым азотом и заполненным силикагелем. Непосредственно перед испытаниями на активность образцы диспергировали до фракции 0,5÷2 мм.

Синтезированные железо-марганцевые системы показали высокую активность и термическую стабильность. Как видно из рисунка 1, образцы II и III оказались менее активны, чем образец I, что позволило судить о влиянии времени спекания на активность катализатора.

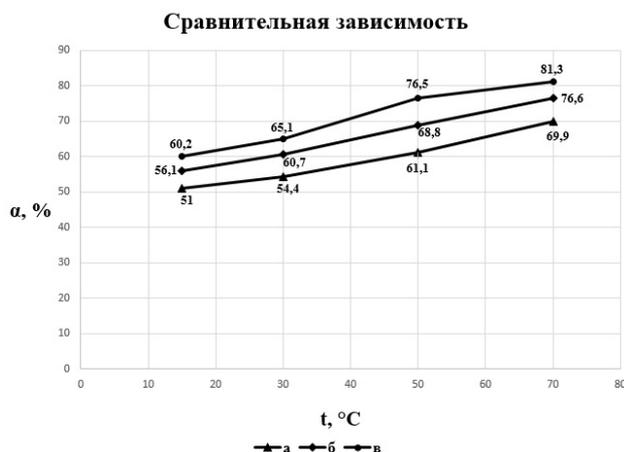


Рис.1. Сравнительная зависимость активностей катализаторов с разным временем спекания (а – 1 час, б – 2 часа, в – 3 часа) от температуры проведения исследования

В качестве эксперимента, с целью увеличения активности катализатора была проведена механоактивация образцов, идентичных образцу железо-марганцевого катализатора с лучшим показателем активности, которым оказался образец I. Механоактивация – процесс активирования твердых веществ с помощью механической обработки. Механоактивация проводилась в вибрационной одношаровой мельнице, время проведения обработки – 1, 2 и 3 часа. Исследование активности активированных образцов проводилось в тех же условиях, что и у образца, принятого за эталон. По сравнению с образцом, не прошедшим механоактивацию (рис. 2, а), образцы после механоактивации показывают более высокие показатели активности. Для времени механоактивации 1 час (рис 2, б) показатель активности увеличился в среднем на 20%, для 2-х часов (рис 2, в) – на 23%, для 3-х часов (рис 2, г) – на 25% по отношению к эталонному образцу.

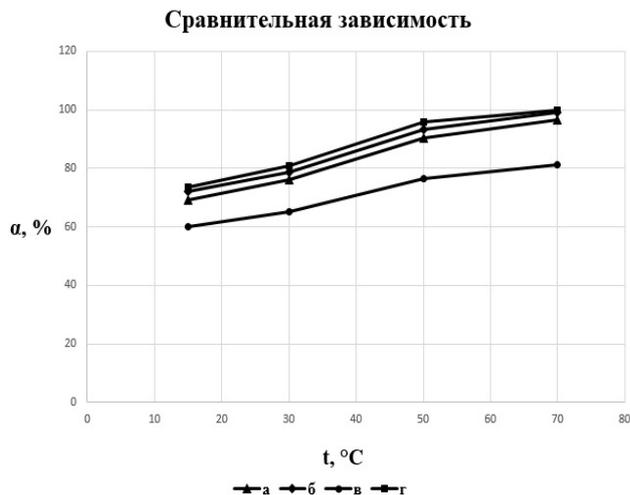


Рис. 2. Сравнительная зависимость активности эталонного образца (а) и активности образцов после механоактивации (б – 1 час, в – 2 часа, г – 3 часа) от температуры проведения исследования

Из данных рисунка 2 можно сделать вывод, что увеличение времени механоактивации положительно влияет на рост показателя активности катализатора.

При дальнейшем ходе работы температура прокаливания была снижена до 800°C, при этом активность осталась на том же уровне, что и у образца I. При сравнении образца, синтезированного при 900°C и механоактивированного в течении 3-х часов (рис. 3, а), и образца с температурой термолиза 800°C после трехчасовой механоактивации (рис. 3, б) видно, что активность увеличилась на 18-20% во всем изученном диапазоне температур.

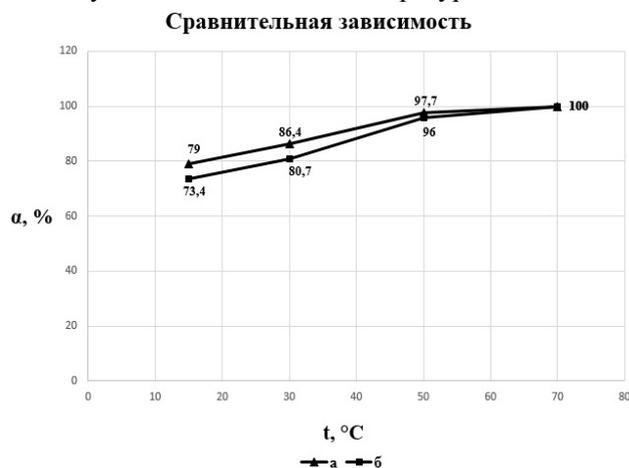


Рис. 3. Сравнительная зависимость активностей механоактивированных в течении 3-х часов катализаторов с температурой прокаливания 900°C (а) и 800°C (б) от температуры исследования

Из представленных данных видно, что механоактивация позволяет снизить температуру термолиза без понижения активности катализаторов.

Таким образом, в данной работе установлены закономерности механоактивации солей железа и марганца в вибрационной одношаровой мельнице. Обнаружено, что для данных материалов присущ единый механизм протекания процесса, включающего две стадии – диспергирование и механическая активация. Впервые для получения катализаторов предложено проведение синтеза в восстановительной атмосфере, для создания этой атмосферы использовался оксалат аммония. Показана возможность механохимического синтеза феррита марганца в вибрационной мельнице.

Список литературы

1. Дзисько В.А., Основы методов приготовления катализаторов // Новосибирск.: Наука, 1983. - 263 с.
2. Молчанов В.В., Буянов Р.А., Механохимия катализаторов / Успехи химии, 2000, Т. 69, № 5. - С. 476-492.
3. Martin J.W. (Ed). Concise Encyclopedia of the Structure of Materials. Elsevier, 2007. - 465 p.
4. Andreas Mortensen. Concise Encyclopedia of Composite Materials. Elsevier, 2nd Ed., 2006. - 1050 p.
5. István Hargittai, Balazs Hargittai. Science of Crystal Structures. Highlights in Crystallography. Springer, 2015. - 331 p.
6. Петров А.Ю. Разработка железооксидного катализатора очистки газовых выбросов от монооксида углерода : дис.... канд. техн. Наук. – М., 2016. – С. 25-26.

УДК 661.865:66.081

Чинь Нгуен Куинь, Конькова Т.В., Нгуен Тхи Ван Ань, Шурлова А.А., Быкова А.Г.

ИОНООБМЕННАЯ СОРБЦИЯ КАТИОННЫХ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

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

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

Нгуен Тхи Ван Ань, магистрант 1 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

Шурлова Анастасия Алексеевна, магистрант 1 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

Быкова Анастасия Геннадьевна, магистрант 1 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

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

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

Разработка технологии очистки экстракционной фосфорной кислоты с попутным извлечением редкоземельных металлов является актуальной задачей. Проведено сравнительное исследование сорбции катионов: лантана, железа, алюминия и кальция из растворов фосфорной кислоты ионообменными смолами в зависимости от пористой структуры, природы функциональной группы и ионной формы катионита: H^+ , NH_4^+ и Na^+ . Установлено, что макропористый сульфокатионит МТС 1600 является наиболее эффективным и селективным сорбентом для извлечения РЗМ из фосфорной кислоты независимо от ионообменной формы смолы.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, сорбция, фосфорная кислота, ионообменные смолы, железо, алюминий, кальций

ION-EXCHANGE SORPTION OF CATIONIC IMPURITIES FROM PHOSPHORIC ACID

Trinh Nguyen Quynh, Kon'kova T.V., Nguyen Thi Van Anh, Shurlova A.A., Bykova A.G.

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

Development of technology for purification of phosphoric acid extraction with associated extraction of rare earth metals is an actual task. Sorption of cations: lanthanum, iron, aluminum and calcium from solutions of phosphoric acid by ion-exchange resins were studied depending on the porous structure, the nature of the functional group and the ionic form of cation: H^+ , NH_4^+ and Na^+ . It was found that the macroporous sulfocationite of MTS 1600 is the most effective and selective sorbent for extraction of RZM from phosphoric acid, irrespective of the ion-exchange form resin.

Keywords: rare earth metals, sorption, phosphoric acid, ion exchange resins, iron, aluminum, calcium

Комплексной переработка фосфатного сырья в технологии минеральных удобрений и фосфорной кислоты позволяет решать сразу несколько задач: это получение продуктов более высокой квалификации и извлечение ценных компонентов. В связи с этим разработка технологий очистки экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) с получением различных ее марок кислот и попутным извлечением из нее редкоземельных элементов является актуальной задачей. Сорбционная очистка ЭФК от примесей с помощью ионообменных смол является эффективным методом и может составить альтернативу экстракционному методу [1]. Наряду с РЗМ, основные примесные катионы, присутствующие в природном сырье, а соответственно, в кислоте это титан, железо, алюминий и кальций. Информация, представленная в печати по этой теме с использованием различных типов сорбентов [2-7], далеко не полная и требует

более тщательной проработки, что обуславливает актуальность исследований в этой области.

Сорбционные исследования проводили в статических условиях из модельного раствора фосфорной кислоты марки ЧДА с концентрацией 26 мас.% по P_2O_5 , характерной для неупаренной экстракционной фосфорной кислоты, полученной сернокислотным разложением апатита по дигидратному методу. В качестве сорбентов использовали макропористые ионообменные смолы производства Purolite и микропористый сорбент отечественного производства КУ-2-8 в водородной, аммонийной и натриевой формах. Кроме лантана модельный раствор содержал основные макропримеси это катионы железа и алюминия, а в некоторых случаях и кальций. Исходное содержание ионов металлов коррелировалось с их содержанием в технической фосфорной кислоте и составляло 1, 0,6, 1,5 и 1,0 г/л соответственно. Соотношение Т:Ж - 1:10. Концентрацию лантана, железа и алюминия в

ходе сорбции определяли атомно-абсорбционным методом с использованием спектрометра Квант-АФА (Кортэк, Россия) в центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

Текстурные характеристики ионообменных смол: удельную поверхность ($S_{уд}$), суммарный сорбционный объем мезо- и микропор ($V_{пор}$), средний диаметр мезопор ($D_{мезо}$) рассчитывали на основании изотерм адсорбции-десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемнометрической установке Nova 1200e (Quantachrome, США). Перед измерением изотерм проводили активацию образцов при комнатной температуре и при 60°C и остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. в течение 12 ч.

Текстурные характеристики ионообменных смол определяется структурой полимерной матрицы, а именно природой полимеров и степенью их сшивки, а также количеством и природой функциональных групп. Величины удельной поверхности макропористых ионитов, синтезированных на основе полистирола, сшитого дивинилбензолом, представленные в таблице 1, свидетельствуют практически об одинаковой их структуре, за исключением ионита марки МТС 1600, удельная поверхность которого в два раза больше по сравнению с другими образцами. Полиакрил, сшитый дивинилбензолом, а также микропористый

КУ-2-8 обладают почти непористой структурой. Температуры активации, в процессе которой происходит удаление воды из пор сорбента ионитов в исследуемом интервале, мало влияет на их удельную поверхность. Следует отметить, что поскольку представленные сорбенты предназначены для работы в растворах, причем в набухшем состоянии, то результаты, полученные для дегидратированных образцов, носят лишь оценочный, сравнительный характер.

Катиониты, содержащие сульфоновые и фосфоновые группы сорбируют из фосфорной кислоты преимущественно лантан. Наличие азотсодержащих групп в иминодиуксусной и полиаминой хелатных смолах способствует сорбции ионов железа и алюминия по сравнению с лантаном. Максимальную активность и селективность в сорбции лантана показал макропористый сульфокатионит МТС 1600, при этом коэффициент распределения ионов лантана между твердой и жидкой фазами составил 205,5. Низкая удельная поверхность микропористого сульфокатионита КУ-2-8 приводит к низкой сорбционной способности по сравнению с макропористыми сорбентами. Основной конкурирующей с лантаном в сорбции примесь являются катионы кальция.

Таблица 1. Характеристики ионообменных смол

Марка смолы	Структура полимера	Функциональные группы	*Удельная поверхность, m^2/g	Удельная поверхность, m^2/g
КУ-2-8	полистирол, сшитый дивинилбензолом	сульфоновая кислота	1,3	3,4
МТС 1600	полистирол, сшитый дивинилбензолом	сульфоновая кислота	27,1	28,4
МТС 9300	полистирол, сшитый дивинилбензолом	иминодиуксусная хелатная	14,5	11,6
МТС 9500	полистирол, сшитый дивинилбензолом	аминофосфоновая хелатная	13,9	13,5
МТС 9570	полистирол, сшитый дивинилбензолом	фосфоновая и сульфоновая хелатная	12,6	11,4
МТС 9850	полиакрил, сшитый дивинилбензолом	полиаминная хелатная	2,1	2,0

* – активацию ионообменных смол проводили при комнатной температуре

Таблица 2. Сорбция катионов ионообменными смолами в натриевой форме

Марка смолы	X, %			D (La^{3+})	X (La^{3+}) в присутствии Ca^{2+} , %	D (La^{3+}) в присутствии Ca^{2+} , %	X (Ca^{2+}), %
	La^{3+}	Fe^{3+}	Al^{3+}				
КУ-2-8	41,4	25,2	18,2	7,1	27,3	3,8	0,0
МТС 1600	95,4	22,5	4,0	205,5	80,2	40,6	80,0
МТС 9300	5,7	16,7	14,0	0,6	18,0	2,2	0,0
МТС 9500	32,1	55,0	25,0	4,7	32,6	4,8	0,0
МТС 9570	83,6	35,0	30,0	51,0	71,0	24,2	20,0
МТС 9850	4,7	16,7	12,3	0,5	13,0	1,5	0,0

X – степень извлечения катионов, D – коэффициент распределения катионов между катионитом и фосфорной кислотой

Результаты сорбции катионов в зависимости от ионообменной формы смолы, свидетельствуют, что на величину сорбции влияют оба фактора, как природа функциональных групп, так и пористая структура ионита. Для примера на рис. 1 и 2. приведены кинетические кривые сорбции лантана на сульфокатионите МТС 1600 и аминифосфоновой смоле МТС 9500. На адсорбцию лантана макропористым сульфокатионитом не влияет ионообменная форма, что открывает широкие возможности для выбора десорбента с целью извлечения лантана из фазы катионита и его регенерации, в то время как коэффициент извлечения ионов железа варьирует в интервале 10–30% в зависимости от формы смолы, а коэффициент извлечения алюминия – от 4 до 13%. Для фосфоновой смолы лучшая сорбция ионов лантана характерна для водородной формы, для микропористой сульфоновой смолы КУ-2-8 таковой является аммониевая форма.

Следует заметить, что процесс сорбции всех исследованных катионных примесей практически достигает равновесия за час контакта ионита с фосфорной кислотой.

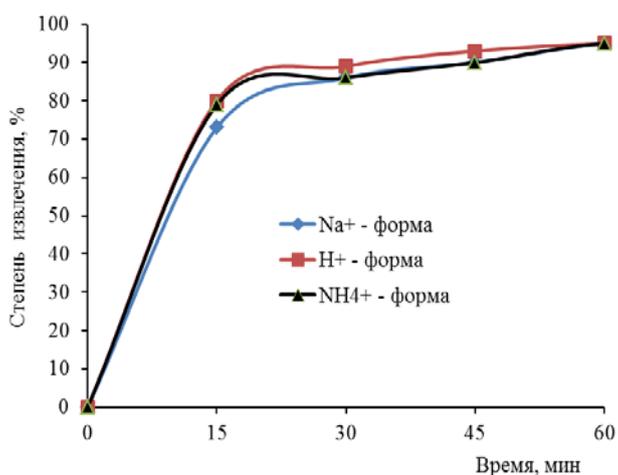


Рисунок 1. Зависимость степени извлечения лантана от времени и ионообменной формы смолы МТС 1600

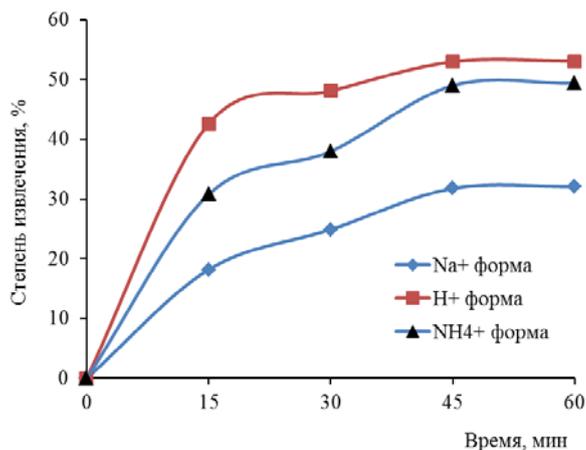


Рисунок 2. Зависимость степени извлечения лантана от времени и ионообменной формы смолы МТС 9500

В результате проведенного исследования выявлено, что ионообменная сорбционная очистка экстракционной фосфорной кислоты от катионных примесей с попутным извлечением редкоземельных металлов с помощью сульфокатионита является эффективным методом для получения фосфорной кислоты высокой квалификации и концентрата РЗМ.

Авторы выражают благодарность Михайленко Михаилу Анатольевичу, представителю фирмы производителя ионообменных смол «Purolite» за предоставленные образцы.

Список литературы

1. Эрлих Г.В., Лисичкин Г.В. Сорбция в химии редкоземельных элементов // Журнал общей химии. 2017. Т. 87. № 6. С 1001–1027.
2. Смирнов Н.Н., Ильин А.П., Смирнова Д.Н. и др. Очистка экстракционной фосфорной кислоты и попутное извлечение редкоземельных элементов на угольных сорбентах // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. № 12. С 3–10.
3. Papkova M.V., Mikhaylichenko A.I., Konkova T.V., Saykina O.Yu. Sorption extraction of rare earth metals from phosphoric acid solutions // Tsvetnye Metally. 2016. N. 8. P. 57–62
4. Lokshin E. P., Tareeva O. A., Elizarov I. R. On Sorption Extraction of Rare-Earth Elements in the Nitric Acid Processing of Khibiny Apatite Concentrate // Russian Journal of Applied Chemistry. 2016. V. 89. N. 4. P. 570–576.
5. Kumar B. N., Radhika S., Reddy B. R. Solid-liquid extraction of heavy rare-earths from phosphoric acid solutions using Tulsion CH-96 and T-PAR resins // Chemical Engineering Journal. 2010. V. 160. P. 138–144.
6. Sultanbayeva G.Sh., Holze R., Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Zh. Removal of Fe^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} and Pb^{2+} -ions from phosphoric acid by sorption on carbonate-modified natural zeolite and its mixture with bentonite // Microporous and Mesoporous Materials. 2013. V. 170. P. 173–180.
7. Локшин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р. Разделение редкоземельных элементов и тория в процессе сорбционной конверсии фосфатного редкоземельного концентрата азотнокислотной переработки Хибинского апатитового концентрата // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. № 4. С. 423–428.

УДК 661.183.8/542.973

Медведева С.А., Либерман Е.Ю.

ОКИСЛЕНИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА КАТАЛИЗАТОРАХ M/CeO₂, ГДЕ M=Pd, Ag, Cu

Медведева Софья Алексеевна, обучающаяся факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: sofya-medvedeva_al@mail.ru;

Либерман Елена Юрьевна, доцент кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, кандидат химических наук, доцент
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Исследования в области экологического катализа не теряют своей актуальности. Одним из наиболее перспективных направлений является поиск новых методов активации катализаторов. Например, таких как воздействие на катализатор ионизирующего излучения. В работе было исследовано влияние на каталитическую активность различных методов синтеза и активации катализаторов. Было установлено, что действие ионизирующего излучения положительно сказывается на каталитической активности материалов Pd/CeO₂.

Ключевые слова: диоксид церия, экологический катализ, конверсия CO, каталитическая активность

OXIDATION OF CARBON MONOXIDE ON M/CeO₂ CATALYSTS, WHERE M = Pd, Ag, Cu

Medvedeva S.A., Liberman E.Y.

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

Research in the field of ecological catalysis does not lose its relevance. One of the most promising areas is the search for new methods of catalyst activation. For example, such as the impact on the catalyst of ionizing radiation. In the work, the influence on catalytic activity of various methods of synthesis and activation of catalysts was investigated. It was found that the effect of ionizing radiation positively affects the catalytic activity of Pd/CeO₂ materials.

Keywords: cerium dioxide, ecological catalysis, CO conversion, catalytic activity

Введение

По данным испанских ученых, заболевания, вызванные вдыханием выхлопных газов, ежегодно уносят жизни 500 тыс. европейцев. Экологи и медики предполагают, что в России жертв минимум в два раза больше [1]. Исследование и совершенствование катализаторов детоксикации основных компонентов выхлопных газов, самым опасным из которых является CO, продолжается.

Традиционные методы активации катализаторов практически исчерпали свой потенциал. Это связано с тем, что такие методы обработки, как окисление или восстановление при высоких температурах в среде различных газов, часто не обеспечивают требуемой активности, селективности или стабильности катализаторов. При подобных воздействиях генерируется широкий спектр активных центров различной природы, включая те, которые ускоряют нежелательные побочные реакции. Поэтому в последние годы множество работ [2,3 и др.] в области катализа было посвящено поиску нетрадиционных методов активации катализаторов. Одним из таких методов является активация катализаторов под действием γ – облучения. В ряде случаев активация ионизирующим излучением оказывается более эффективной по сравнению с другими нетрадиционными методами увеличения активности катализаторов. Облученные катализаторы проявляют высокую активность и селективность,

недоступную для катализаторов, активированных традиционными методами высокотемпературного прогрева или промотирования.

Экспериментальная часть

Методика приготовления образцов. Для получения CeO₂, используемого в качестве носителя применялся гидроксидный, карбонатный методы и метод гомогенного осаждения. В качестве осадителей соответственно применялись: NH₄OH, (NH₄)₂CO₃ и (NH₄)₂CO. В качестве исходного реагента применялся Ce(NO₃)₃ · 6H₂O (х.ч.). Процесс осаждения контролировали с помощью универсального индикатора. Полученные осадки подвергали старению, сушили 20ч при T=100 °C и прокаливали 2ч при T=400 °C.

Активный компонент наносили методом пропитки с упариванием раствора. Масса навесок прекурсора была рассчитана таким образом, чтобы после завершения всех стадий синтеза количество активного компонента составляло 0,5 и 1%. Полученный образец прокаливали 2ч при T=200 °C.

Часть образцов подвергли действию ионизирующего облучения. Облучение образцов проводилось потоком ускоренных электронов на ускорителе УЭЛВ-10-10-T-1 ИФХЭ РАН. При радиационно-химическом восстановлении ионов Pd доза облучения при T_{комн} составляла 15кГр и 30кГр, при мощности дозы облучения 3 кГр/с. Мощность

дозы и поглощенную дозу определяли методом ферросульфатной дозиметрии. Предварительно образцы, содержащие ионы Pd, помещали в стеклянные ампулы, насыщали инертным газом (He) для удаления кислорода, запаивали и подвергали γ -облучению.

Методы исследования. Для исследования каталитической активности образцов применялся проточный метод. В U-образный кварцевый реактор загружали 1 см³ порошкового катализатора. Объемная скорость газовой смеси составляла 3600 ч⁻¹. Температуру фиксировали при помощи термопары, расположенной в центре каталитического слоя. Модельная газовая смесь имела следующий состав (%об.): CO — 1,5 ; O₂—8,8 ; N₂ — баланс. Для измерения концентрации газов на выходе применялся газовый хроматограф Chrom-5. Обработка хроматографических пиков проводилась с помощью программы «Экохром».

Удельную поверхность образцов определяли многоточечным методом БЭТ по изотермам низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора Quantachrome NOVA 1200e. Предварительную дегазацию образцов проводили при температуре 200 °С и остаточном давлении 10⁻³ мм.рт.ст. в течение 4 часов. Суммарный объем пор рассчитывали на основании изотерм адсорбции при относительном давлении p/p_s , равном 0,995. Средний размер и распределение пор по размерам рассчитывали на основании изотерм десорбции азота по методу Баррета-Джойнера-Халенды (BJH). Масса исследованных навесок составляла 1г.

Исследования методом РФЭС проводились ИНОЭС им. А.Н.Несмеянова (ИНЭОС РАН). Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos) с использованием монохроматического Al K _{α} излучения при мощности рентгеновской пушки 150 Вт. Обзорные спектры и спектры высокого разрешения регистрировали при энергии пропускания 160 и 40 эВ соответственно. Обзорный спектр записывался с шагом 1 эВ, спектры высокого разрешения – с шагом 0.1 эВ. Калибровку спектров осуществляли по состоянию C-C_{1s}, выделенному в спектре C 1s, которому была приписана энергия 285.0 эВ. Расчет концентраций элементов проводился с учетом функции пропускания спектрометра и коэффициентов элементной чувствительности фирмы, входящих в программное обеспечение спектрометра.

Результаты и их обсуждение

Исследования каталитической активности образцов Me/CeO₂, в которых доля активного компонента составляет 1% мас., позволили установить, что наибольшей активностью обладает Pd/CeO₂. Вероятно, данный результат вызван высокой активностью палладия на носителе с переменной степенью окисления [4], связанной с сильным эффектом SMSI. Поэтому дальнейшие

исследования проводились для наиболее активного образца Pd/CeO₂.

Таблица 1. Каталитическая активность образцов Me/CeO₂, полученных гидроксидным методом

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	Конверсия CO	
		T _{50%} , °C	T _{100%} , °C
Cu/CeO ₂	62	187	270
Ag/CeO ₂	60	254	292
Pd/CeO ₂	58	58	83

Исследование влияния метода синтеза на каталитическую активность позволило установить, что наиболее активным является образец, синтезированный карбонатным методом (табл.2). Вероятно, данный результат обусловлен наибольшей величиной удельной поверхности у данного образца.

Таблица 2. Каталитическая активность образцов PdO/CeO₂ (w(Pd)=1% мас.), полученных разными методами

Метод получения	Осадитель	$S_{уд}$, м ² /г	Конверсия CO	
			T _{50%} , °C	T _{100%} , °C
Гомогенное осаждение	(NH ₂) ₂ CO	61	56	83
Карбонатный	(NH ₄) ₂ CO ₃	137	48	65
Гидроксидный	NH ₄ OH	56	58	83

Использование в качестве осадителя карбамида или гидроксида аммония приводит к образованию сферических частиц Ce(OH)₃, склонных к агломерации в процессе термической обработки. Частицы PdO/CeO₂, полученные карбонатным методом, оказались более дисперсными и поэтому более активными. Большая дисперсность частиц данного образца вызвана лучшим разрыхляющим эффектом при прокаливании.

Дальнейшее исследование каталитической активности заключалось в сравнении активности образцов PdO/CeO₂, активированных ионизирующим облучением.

Результат настоящей работы приведен в таблице 3. Все синтезированные катализаторы высокоактивны в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода. Так, для образца, поглощенная доза которого составляет 15кГр, температура 50%-ного окисления равна 72°С, 90%-ного-96°С. Для катализатора, поглощенная доза которого составляет 30 кГр, наблюдалось небольшое понижение активности. В данном случае температура 50%-ного окисления равна 76°С, 90%-ного-110°С. При этом по активности облученные образцы близки к катализаторам с более высоким содержанием палладия (1 мас.%). Необлученный образец обладает более низкой активностью. Что проявляется в увеличении температуры 90%-ной конверсии, которая составляет 135°С. Как известно, под действием ионизирующего облучения в носителе возникают структурные и электронные изменения, происходит образование различных вакансий. Вопреки мнению многих авторов, что

ионы переходных металлов восстанавливаются под действием излучения, в данной работе такой эффект не наблюдался [2]. Сопоставительный анализ спектров Ce 3d показал, что изменения электронного состояния церия не происходит. Образование восстановленных форм палладия под воздействием γ -облучения также не наблюдается. Палладий находится в палладий-окисленной фазе взаимодействия, которая представляет собой поверхностный твердый раствор $Pd_xCeO_{1-\delta}$, детальное изучение структуры которого проведено авторами [2,3].

Таблица 3. Каталитическая активность облученных образцов PdO/CeO₂

Образец	Содержание Pd, масс%	Конверсия CO	
		T _{50%} , °C	T _{90%} , °C
PdO/CeO ₂	1,01	58	83
PdO/CeO ₂ (30 кГр)	0,50	76	110
PdO/CeO ₂ (15 кГр)	0,49	72	96
PdO/CeO ₂	0,51	82	135

В данной работе было доказано, что проведенное γ -облучение катализаторов приводит к изменению соотношения форм решеточного и слабосвязанного кислорода, которому соответствует область более высоких энергий. В процессах окисления именно слабосвязанная форма кислорода оказывает наибольшее влияние.

Для образцов, поглощенная доза которых составляет 15 и 30 кГр, содержание слабосвязанного кислорода равно 46 и 41 % соответственно. В то время как для необлученного образца этот параметр составляет 33 %. Данный результат является закономерным, поскольку при использовании для активации γ -облучения наблюдается увеличение содержания поверхностного кислорода вызванное генерированием вакансий.

При этом следует отметить, что для образца, облученного 15 кГр, содержание поверхностного кислорода ($E_{св} = 530,14$ эВ) по отношению к [O₂+O⁻] составляет 37%, для 30 кГр – 24%, для необлученного образца – 23%. По-видимому, увеличение каталитической активности при выбранной дозе 15 кГр обеспечивается образованием вакансий на поверхности катализатора в достаточном количестве. При увеличении дозы облучения, вероятно, протекает процесс «залечивания» дефектов, что является причиной снижения каталитической активности.

На основании проведенных исследований можно констатировать, что при облучении катализаторов

PdO/CeO₂ изменение каталитических свойств происходит за счет образования слабосвязанных форм кислорода, которые более активно участвуют в процессе окисления CO, способствуя тем самым повышению каталитической активности. Однако вопрос о выборе оптимальной дозы облучения и стабильности наблюдаемого эффект остается открытым и является целью дальнейших исследований.

Выводы

Все синтезированные образцы проявляют высокую активность в реакции конверсии монооксида углерода. Исследование влияния природы осадителя на свойства синтезированных образцов позволило установить, что наиболее дисперсным является образец, синтезированный карбонатным методом. Величина его удельной поверхности более чем в 2 раза превышает величину удельной поверхности образцов Pd/CeO₂, синтезированных двумя другими методами. Так удельная поверхность Pd/CeO₂ (карб.) составляла 137 м²/г, тогда как удельная поверхность Pd/CeO₂(гидр.) равнялась всего лишь 56 м²/г. Более мелкий размер частиц и, как следствие, большая величина удельной поверхности, позволили снизить температуру полной конверсии CO на Pd/CeO₂(карб.) на 18°C.

Исследовано влияние ионизирующего излучения на каталитическую активность образцов PdO/CeO₂. Было установлено, что применение γ -облучения позволяет увеличить активность катализатора. Однако, вопрос об оптимальной дозе облучения остается открытым.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований Ревинной А.А. и Наумкину А.В.

Список литературы

1. Вяткин М. Ф., Куимова М. В. О влиянии выхлопных газов автомобилей на здоровье человека // Молодой ученый. — 2015. — №10. — С. 87-88.
2. Прибытков А.С. Активация Pd- и Pt-нанесенных катализаторов облучением ускоренными электронами. :дис... канд.хим.наук. — М.,2007. — 135с.
3. Славинская Е.В., Гуляев Р.В., Стонокс О.А., Задесенец А.В. и др. Исследование низкотемпературного окисления CO на катализаторах PdO/CeO₂ // Кинетика и катализ.— 2011. — Т.52, №2. — С.291-304.
4. Иванова А.И. Физико-химические и каталитические свойства систем на основе CeO₂ // Кинетика и катализ. — 2009. — Т.50, №6. — С.831-849.

УДК 628.345; 661.185.1

Масляникова Д.В., Колесников А.В., Какуркин Н.П.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ОТ СУЛЬФАТ-ИОНОВ

Масляникова Дарья Валерьевна, студентка 1-го курса магистратуры факультета инженерной химии, инженер I категории технопарка «Экохимбизнес-2000+» Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, e-mail: dar_m_95@mail.ru;

Колесников Артем Владимирович, к.т.н., старший научный сотрудник технопарка «Экохимбизнес-2000+»;

Какуркин Николай Потапович, к.т.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов,

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

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

Проводилось извлечение из водных растворов сульфата бария в присутствии различных добавок методом осаждения. Исследовалось влияние различных коагулянтов и ПАВ на скорость процесса. Данный метод может использоваться для очистки сточных вод от сульфат-ионов на гальванохимических производствах.

Ключевые слова: сточные воды, гальванические производства, анодирование алюминия, осаждение, седиментация, фильтрация, сульфат бария.

WASTEWATER GALVANO-CHEMICAL PRODUCTION FROM SULFATE IONS

Maslyannikova D.V., Kolesnikov A.V., Kakurkin N.P.

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

Barium sulphate was extracted from aqueous solutions in the presence of various additives by deposition. The influence of various coagulants and surfactants on the speed of the process was investigated. This method can be used for wastewater treatment from sulphate ions in galvanochemical production.

Keywords: wastewater, electroplating production, anodizing of aluminum, deposition, sedimentation, filtration, barium sulfate.

Введение

Одним из источников загрязнений сточных вод являются гальванохимические производства, стоки которых помимо цветных и тяжелых металлов содержат в большом количестве ионы сульфатов, хлоридов, фосфатов [1]. Например, после кислотного травления в процессе анодирования алюминия концентрация сульфат-ионов в сточных водах может достигать 1 г/л.

В последнее время российские химические заводы все чаще сталкиваются с трудностями в очистке сточных вод от сульфат-ионов (ПДК сульфатов в воде водоемов хозяйственно-питьевого назначения составляет 500 мг/дм³ [3]). При больших концентрациях (больше 1 г/л) может применяться метод седиментации нерастворимых сульфатов.

Некоторые предприятия используют для очистки гидроксид кальция и осаждают получаемый в результате CaSO₄ в отстойниках. Но ввиду остаточной растворимости сульфата кальция этот метод малоэффективен (остаточная концентрация CaSO₄ в районе 2000 мг/л). Поэтому для осаждения сульфат-ионов предлагается использовать гидроксид или карбонат бария [4], так как остаточная растворимость образующегося сульфата бария значительно ниже (2,45 мг/л). Но и данный метод имеет свои недостатки – на практике осаждение чистого сульфата бария в отстойниках происходит довольно медленно (больше часа). В ходе наших исследований мы вводили различные коагулянты и ПАВы в систему с сульфатом бария и фиксировали скорость осаждения.

В качестве коагулянтов могут выступать гидроксиды железа (III) или алюминия. Ионы алюминия могут присутствовать на гальваническом производстве анодного окисления, а ионы трехвалентного железа нужно вводить в систему специально.

Методика проведения эксперимента

Осаждение сульфата бария проходило в мерных цилиндрах объемом 250 мл, фиксировалась высота столба осветленной жидкости во времени (рис. 1).

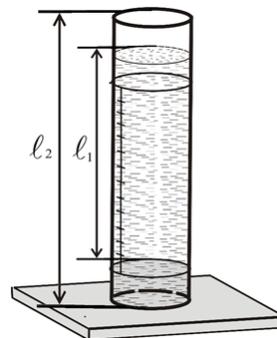


Рис. 1. Мерный цилиндр для осаждения: l_1 – высота осветленного столба жидкости, l_2 – высота цилиндра.

В качестве модельной системы использовался раствор, содержащий свежеприготовленный сульфат бария, коагулянт и ПАВ (концентрация 10 мг/л) при наличии. Сульфат бария готовили из раствора гидроксида бария (концентрация 10 г/л) и серной кислоты (концентрация 1 г/л). Раствор гидроксида бария готовили следующим образом: точную навеску (9,2 г) восьмиводного гидроксида бария (Ba(OH)₂·8H₂O) растворяли при нагревании в дистиллированной воде и затем довели до метки в колбе на 1 л. Раствор серной кислоты готовили следующим образом: точную навеску (10,64 г) раствора серной кислоты (х.ч.) перенесли в колбу на 1000 мл, довели до метки водой и перемешали. Затем отобрали из колбы 100 мл приготовленного раствора в мерный цилиндр и перенесли в другую колбу на 1000 мл, довели водой до метки и перемешали.

В стакан на 500 мл переносят 21 мл серной кислоты и при перемешивании добавляют рассчитанное по кривой титрования количество раствора гидроксида бария (рис. 2).

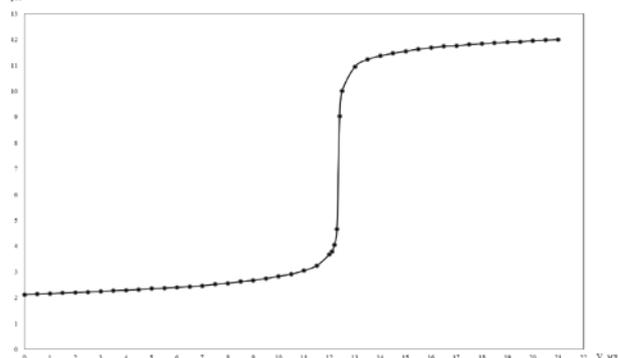


Рис. 2. Зависимость pH от объема гидроксида бария
Основным параметром, определяющим эффективность процесса осаждения, является степень извлечения α , которая высчитывалась через разницу в высоте столба осветленной жидкости:

$$\alpha = \frac{L_2 - L_1}{L_2} \cdot 100\%,$$

где L_1 – высота цилиндра, мм, L_2 – высота осветленного столба жидкости, мм.

Для исследования влияния ПАВ на скорость осаждения частиц были выбраны следующие поверхностно-активные вещества:

анионные ПАВ – додецилбензолсульфонат натрия (NaDBS);

катионные ПАВ – дидецилдиметиламмоний хлорид (Септапав);

неионогенный ПАВ – полиэтиленоксид (ПЭО-1500).

В экспериментах использовались стандартные растворы солей металлов и фоновых электролитов марок «ч», «х.ч.» и «ч.д.а.».

Экспериментальная часть

Перед проведением процесса осаждения был исследован метод фильтрации через фильтровальную бумагу как чистого сульфата бария, так и в присутствии различных ПАВ и флокулянтов. В результате эксперимента выяснилось, что скорость фильтрации этих систем слишком низкая (больше часа) из-за размера частиц. Поэтому был выбран метод осаждения, так как процесс шел быстрее.

Таблица 1. Степень извлечения сульфата бария с помощью осаждения в присутствии ионов алюминия

время	α , %			
	Без добавок	Al^{3+} (C = 50 мг/л)	Al^{3+} (C = 50 мг/л) + ПАВ	Al^{3+} (C = 100 мг/л)
5	1	2	0	0
10	4	7	5	0
15	7	10	10	1
20	8	12	–	2
25	14	18	–	2
30	15	23	20-30	2
35	18	30	–	4
55	60	100	–	40
90	100	–	60-80	100
120	–	–	100	–

Условия эксперимента: $C(Al^{3+}) = 10$ мг/л, $V(p-pa) = 250$ мл, $C(ПАВ) = 10$ мг/л, ПАВ – NaDBS, $C(BaSO_4) = 1$ г/л, pH = 7.

Как видно из таблицы 1, добавление ионов алюминия немного интенсифицирует процесс осаждения, однако наличие ПАВа в данной системе процесс подавляет.

В таблице 2 представлены результаты эксперимента с добавлением ионов железа (III). Добавление к сульфату бария данного компонента показывает положительный результат, а в комплексе с анионным ПАВом система оседает с наивысшей скоростью.

Таблица 2. Степень извлечения сульфата бария с помощью осаждения в присутствии ионов железа (III)

время	α , %			
	Без добавок	Fe^{3+} (C = 50 мг/л)	Fe^{3+} (C = 100 мг/л)	Fe^{3+} (C = 50 мг/л) + ПАВ
5	1	40	44	50
10	4	80	87	90
15	7	90	98	100
20	8	100	100	–
25	14	–	–	–
30	15	–	–	–
35	18	–	–	–
90	100	–	–	–

Условия эксперимента: $C(Fe^{3+}) = 10$ мг/л, $V(p-pa) = 250$ мл, $C(ПАВ) = 10$ мг/л, ПАВ – NaDBS, $C(BaSO_4) = 1$ г/л, pH = 7.

Таким образом, установлено, что очистка сточных вод от сульфат-ионов представляет определенный исследовательский интерес. Выяснено, что метод фильтрования чистого сульфата бария, а также системы сульфат бария – ПАВ, сульфат бария – флокулянты различной природы неэффективны. После проведения процесса осаждения сульфата бария в присутствии ПАВ различной природы, а также коагулянтов, можно сделать вывод о том, что при введении в систему наличие ПАВ в системе с алюминием замедляет процесс, а в системе с железом, напротив, ускоряет.

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

- Ильин В. И. Снижение экологической опасности гальванического производства. Оценка ситуации// Экология промышленного производства
- Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, ГН 2.1.5.1315-03 с изменениями ГН 2.1.5.2280-07 и СанПиН 2.1.5.980-00. М: Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Министерства здравоохранения Российской Федерации, 2003.
- Мурзубраимов Б. М., Сатывалдиев А. С., Кочкорова З. Б. Применение гидроксида бария в технологии очистки рассола// Известия НАН КР. — 2013. — № 3.

УДК 544.774.2

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

АЛЬГИНАТЫ КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ ДЛЯ АДСОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ АРГОНА ИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Чумак Кристина Андреевна, магистрант 1 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

Решетникова Юлия Алексеевна, бакалавр 4 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

Дудоладов Александр Олегович, аспирант 2 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

Цыганков Павел Юрьевич, аспирант кафедры кибернетики химико-технологических процессов факультета информационных технологий и управления.

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

Перспективным методом разделения воздуха является метод короткоциклового безнагревной адсорбции. В настоящей работе синтезированы и исследованы альгинаты кальция, модифицированные углеродными нанотрубками, обладающие селективностью по отношению к аргону для выделения его из смеси с кислородом. Значения коэффициентов разделения смеси аргон-кислород были рассчитаны как соотношение констант Генри и составили 1,33 и 0,97.

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

CALCIUM ALGINATES MODIFIED WITH CARBON NANOTUBES FOR ADSORPTION EXTRACTION OF OXYGEN FROM GAS MIXTURES

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

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

A promising method of air separation is the method of short-cycle, no-heated adsorption (PSA). In the present work calcium alginates modified with carbon nanotubes with selectivity for argon to separate it from the mixture with oxygen have been synthesized and studied. The values of the separation coefficients of argon-oxygen mixture were calculated as the ratio of Henry's constants and amounted to 1.33 and 0.97.

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

В ряде работ опубликованы результаты по синтезу и исследованию адсорбентов различных типов, способных к селективной сорбции аргона из его смесей. Например, в патентах [1-3], описываются серебросодержащие цеолиты типа X со степенью замещения на серебро 20-80%. Все они проявили повышенную селективность к аргону и предложены для использования в процессах PSA для производства O₂ чистотой выше 97 об. %. В работах [4,5] путем ионного обмена с раствором AgNO₃ получены Ag-содержащие цеолиты различных типов: AgA, AgX, AgY, AgBEA, AgMOR, AgZSM-5, AgL. Наибольшие значения коэффициента разделения смеси аргон-кислород, рассчитанные как соотношение констант Генри при 15 °С и 0,1 МПа, составили для цеолитов AgA и AgZSM-5 1.63 и 1.65, соответственно. В качестве замечания следует

отметить то, что объектами измерения были порошкообразные цеолиты, емкость которых всегда на 20 % выше, чем промышленных, гранулированных со связующим.

Разделение кислорода и аргона основано на различном механизме адсорбции. Необходимо было получить микропористый адсорбент, поверхность которого была бы энергетически однородна, что способствовало бы преимущественной адсорбции аргона за счет дисперсионных сил, вследствие его большей массы по сравнению с кислородом. Для этого активные центры сорбции кислорода (катионы металлов, гидроксильные группы и др.) нужно было удалить с поверхности адсорбента или их экранировать.

Аэрогели являются одним из перспективных материалов с регулируемой структурой для

получения адсорбентов с заданными свойствами. Благодаря возможности внедрения в их структуру многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) возникает возможность применения этих композиционных материалов для адсорбции газов, в частности для разделения смеси Ar/O₂.

Целью работы являлось получение и исследование свойств аэрогелей на основе альгината кальция, модифицированных углеродными нанотрубками, обладающих селективностью в

отношении аргона для выделения его из смеси с кислородом

Образцы аэрогелей Alg-Ca + 5 мас. % МУНТ и Alg-Ca + 10 мас. % МУНТ (терм) были получены в Международном учебно-научном центре трансфера фармацевтических и био-технологий (МУНЦ фармацевтических и биотехнологий) при РХТУ им. Д.И. Менделеева. Методика получения аэрогелей с МУНТ представлена на рисунке 1, а так же в [6-8].



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

Последним этапом являлась сушка. Образец Alg-Ca + 5 мас. % МУНТ был получен путем сублимационной сушки ($t=0-20^{\circ}\text{C}$, $p<3\text{ГПа}$), а Alg-Ca + 10 мас. % МУНТ (терм) термической ($t=50^{\circ}\text{C}$). Значения насыпной плотности полученных образцов составили $0,24\text{ г/см}^3$ и $0,53\text{ г/см}^3$, соответственно.

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

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

Как видно из рисунка, для образца Alg-Ca + 5 мас. % МУНТ характерны более высокая скорость адсорбции аргона и существенно более высокое значение равновесной емкости аргона по сравнению с кислородом.

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

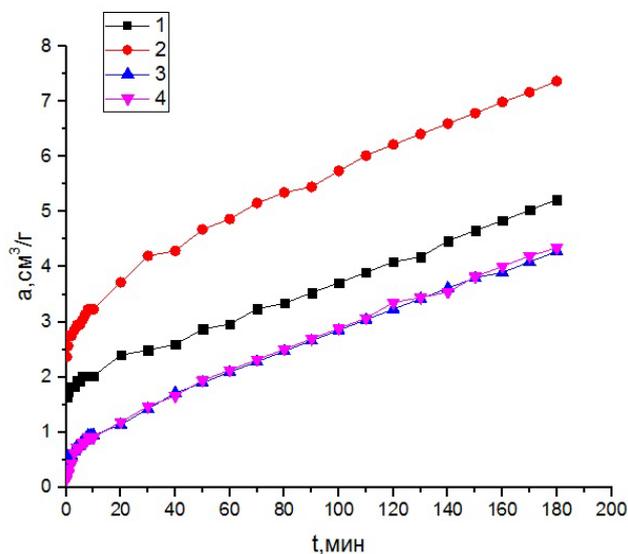


Рисунок 2. Кинетические кривые адсорбции кислорода и аргона при 25°C и атмосферном давлении, полученные волюмометрическим методом на образцах Alg-Ca + 5 мас. % МУНТ и Alg-Ca + 10 мас. % МУНТ (терм).

(1- Alg-Ca+5% МУНТ-O₂, 2- Alg-Ca+5% МУНТ-Ar, 3- Alg-Ca+10% МУНТ(терм)-O₂, 4- Alg-Ca+10% МУНТ(терм)-Ar)

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

Адсорбент	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см ³ /г		Коэффициент разделения смеси Ar/O ₂
	кислород	аргон	
Alg-Ca + 5 мас. % МУНТ	5,5	7,4	1,3
Alg-Ca + 10 мас. % МУНТ (терм)	2,6	2,5	0,97

По полученным данным можно сделать вывод, что для разделения смеси аргон-кислород лучшими свойствами обладал образец аэрогеля, содержащий 5 мас.% МУНТ, полученный сублимационной сушкой. Коэффициент разделения смеси для которого составил 1,3. Коэффициент разделения смеси для Alg-Ca + 10 мас. % МУНТ (терм) составил 0,97. В [6] было упомянуто, что внедрение значительного количества МУНТ в структуру аэрогеля приводит к росту селективности материала по отношению к аргону, однако в нашем случае, мы полагаем, что при термической сушке произошли изменения в текстуре образца, что и привело к потере селективности по отношению к аргону по сравнению с образцом Alg-Ca + 5 мас. % МУНТ.

Таким образом, в ходе данной работы были синтезированы образцы адсорбентов на основе альгинатов кальция, модифицированные углеродными нанотрубками. Последним этапом получения образца Alg-Ca + 5 мас. % МУНТ являлась сублимационная сушка, а образца Alg-Ca + 10 мас. % МУНТ (терм) - термическая сушка. В ходе исследования были сделаны выводы, что образец, подвергшийся термической сушке, не проявил селективности по отношению к аргону, вероятно, ввиду изменения текстуры образца в процессе сушки. Образец с меньшим содержанием МУНТ, полученный сублимационной сушкой, имел

достаточно высокую насыпную плотность и обладал селективностью по отношению к аргону.

Список литературы

1. Пат. США № 6432170. 2002.
2. Пат. США № 5470378. 1995.
3. Пат. США № 5226933. 1993.
4. Sebastian J., Jastr R.V. // The Royal Society of Chemistry. Chem. Commun. 2003. P. 268.
5. Sebastian J., Jastr R.V. // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. № 21. P. 8014
6. 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.
7. 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.
8. 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.

УДК 539.233

Кониченко Т.С., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В., Степко А.А.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ ПОРИСТОСТИ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кониченко Татьяна Сергеевна, аспирантка 2 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов кафедры ТНВиЭП, e-mail: tanya6854@mail.ru;

Дьяконов Виктор Александрович, кандидат технических наук, ведущий инженер кафедры ТНВиЭП;

Нефедова Наталья Владимировна, кандидат технических наук, доцент кафедры ТНВиЭП;

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

Произведено исследование структуры кремнеземных пористых материалов, формируемых процессами золь-гель технологии с последующей низкотемпературной термической обработкой. Выбран метод химического газофазного осаждения кремнезема из летучих кремнийсодержащих соединений для уменьшения пористости кремнеземных материалов.

Ключевые слова: коллоидный кремнезем, пористые материалы, химическое осаждение из газовой фазы, CVD.

APPLICATION OF CHEMICAL VAPOR DEPOSITION TO REDUCE OF POROSITY OF OXIDE MATERIALS

Konichenko T.S., Dyakonov V.A., Nefedova N.V., Stepko A.A.

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

A study of the structure of silica porous materials created by sol-gel process with followed by a low-temperature treatment was conducted. the method of chemical vapor deposition of silicon dioxide from volatile silicon-containing compounds to reduce the porosity of silica materials was chosen.

Keywords: Colloidal silica, porous materials, CVD.

Золь-гель технология нашедшая широкое применение в производстве волокнистых материалов, керамических покрытий, мембран, катализаторов и адсорбентов, термоизоляционных и пористых материалов, керамики, относится к активно развивающимся направлениям создания материалов с особыми свойствами. К основным достоинствам золь-гель технологии можно отнести возможность синтеза многокомпонентных систем обладающих высокой структурной однородностью, высокой химической чистотой и регулируемым комплексом свойств [1].

В настоящее время наибольшее распространение получили водные золи диоксида кремния, получаемые ионно-обменным методом и гидролизом алкоксисиланов (кремнезоли). Чрезвычайно широкое применение кремнезелей в различных отраслях промышленности и техники обусловлено относительной простотой получения, полимерной природой частиц, наличием высокоразвитой поверхности и функциональных (силанольных) групп, что обеспечивает высокую реакционную способность частиц и возможность адсорбционного модифицирования поверхности [2].

Водные кремнезоли представляют собой устойчивые однородные, подвижные жидкости, без осадка и расслоения, выпускаются в большом ассортименте с концентрацией дисперсной фазы до 30 мас.%, размером частиц от 1 до 70 нм, динамической вязкостью 0,15-0,5 Па·с,

полученными с применением стабилизаторов различной химической природы.

Получение материалов из водных зелей диоксида кремния может осуществляться различными технологическими процессами включающими стадии пропитки волокнистых структур, гелеобразования и состаривания, удаления растворителей и физически адсорбированной воды, а также воды, образующейся в результате полимеризации силанольных групп с возникновением силоксановых связей, термоокислительной деструкции остаточных алкоксигрупп, спекания дисперсных частиц. В зависимости от условий проведения перечисленных стадий синтеза могут существенно меняться свойства получаемых дисперсных систем. В большинстве случаев синтез материалов осуществляется при температурах не превышающих 700 °С, что приводит к образованию материалов обладающих высокой пористостью и развитой поверхностью [3-6].

Несмотря на то, что пористость положительно сказывается на многих характеристиках кремнеземных материалов, она, в то же время, является основным эксплуатационным недостатком материалов данного класса [6]. В процессе производства и хранения материалы могут подвергаться воздействию атмосферных факторов, в результате чего, влага, содержащаяся в окружающем пространстве, материалах конструкции, способна проникать в пористые кремнеземные материалы и

надежно удерживаться в них [6]. За счет развитой гидрофильной поверхности пор кремнезема, происходит насыщение материалов парами воды, что ухудшает их основные характеристики [6]. В работе [6] подробно рассмотрено существенное изменение диэлектрических свойств кремнеземных пористых материалов при эксплуатации в условиях повышенной влажности. Помимо конденсации в порах, в литературе [2,7] широко описаны процессы химического присоединения воды к молекулам кремнезема за счет разрыва мостиковых силоксановых связей (-Si-O-Si-) с образованием силанольных групп (Si-OH), а также удержания молекул воды на водородных связях силанольных групп (Si-OH...H₂O).

Кроме изменения электрофизических характеристик пористых материалов, влага отрицательно влияет и на физико-механические свойства, особенно при низких температурах, что может способствовать разрушению готового изделия.

Целью данной исследовательской работы являлось изучение поверхности кремнеземных дисперсных материалов формируемых методами золь-гель технологии и выбор методов химического газофазного осаждения для уменьшения открытой пористости получаемых материалов.

При выполнении работы синтез пористых кремнеземных материалов осуществлялся из водного золя диоксида кремния, полученного методом ионного обмена из растворов силикатов натрия с применением в качестве стабилизатора аммонийных соединений. Распределение частиц SiO₂ в золе исследовалось методом динамического рассеяния света на приборе MALVERN ZETASIZER NANO, полученные результаты представлены на рисунке 1.

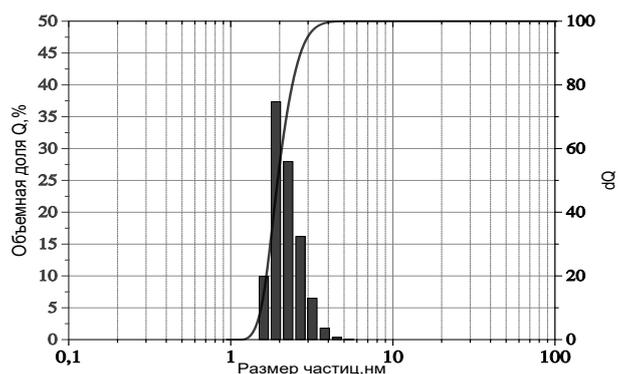


Рис.1 Дифференциальное объёмное распределение частиц SiO₂ в кремнезоле.

С помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6510 была исследована микроструктура полученного материала, микрофотографии представлены на рисунке 2.

На приведенных снимках видны агломераты частиц SiO₂, осажденные из золя, обладающие развитой поверхностью.

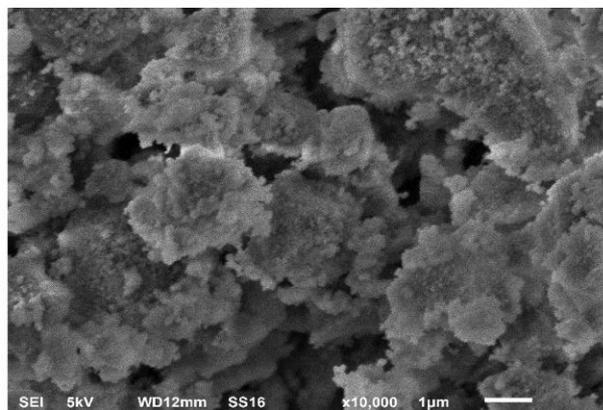


Рис.2 Микрофотография поверхности кремнеземных материалов.

Для уменьшения пористости полученного материала проведены исследования по заполнению микроструктуры пористого материала пленками SiO₂, синтезируемых окислительным термолизом летучих кремнийорганических соединений. Процессы химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ), обозначаемые в зарубежной литературе термином "Chemical Vapor Deposition, (CVD)", твердых диэлектриков очень распространены и нашли свое широкое применение в производстве различных электронных устройств. В настоящее время существует множество разновидностей CVD процессов, таких как LPCVD проходящий при низком давлении, так называемые плазмосоупровождаемые PACVD, плазмостимулированные PECVD процессы. В случае необходимости снижения термического воздействия на осаждаемую поверхность материала применяют метод RPECVD с удаленной плазмой. Данный метод отличается от метода PECVD тем, что в зоне возбуждения плазмы находится только один (активирующий) газ, а подложка находится в холодной зоне. Подчеркнем, что основное преимущество стимулированных плазмой реакций состоит в том, что они протекают при температурах, значительно меньших, чем в случае реакций чисто термического разложения [8]. Отдельного внимания заслуживает метод APCVD, где для снижения температуры протекания процесса и окисления продуктов термолиза использовали озон-кислородную смесь. Учитывая температурно-временные критерии протекания указанного процесса, а также высокий окислительный потенциал озон-кислородной смеси не допускающий коксообразование при термолизе, простоту аппаратного оформления, данный метод наиболее перспективен для уменьшения пористости кремнеземных материалов. В то же время при его использовании стоит проблема нейтрализации отходящих газов от следов озона и продуктов термодеструкции кремнийорганических соединений. В работах [9,10] предложены катализаторы и условия нейтрализации отходящих газов от следов непрореагировавшего озона. В качестве прекурсора SiO₂ в перчисленных процессах, как правило, применяют SiH₄, SiH₂Cl₂, Si(OC₂H₅)₄.

Кремнийорганические летучие соединения, такие как тетраэтоксисилан Si(OC₂H₅)₄, все чаще

используют в качестве прекурсора для получения кремнеземных покрытий. Возрастающий интерес к этому прекурсор обусловлен безопасностью его применения, химической стабильностью, простотой в обращении и дозировке, а также он обеспечивает высокую сплошность оксидного покрытия по сравнению с применяемым в промышленности силаном SiH_4 и SiH_2Cl_2 .

Для выполнения данной исследовательской работы была сконструирована специализированная исследовательская установка на основе проточного обогреваемого реактора, озонатора, систем подачи кислорода и тетраэтоксисилана, вспомогательной трубопроводной арматуры. Процесс протекал при температуре 600°C при непрерывной подаче газовой смеси. Для оценки изменения пористой структуры дисперсного кремнезема были проведены текстурные исследования поверхности образцов до и после газофазного насыщения, полученные изотермы адсорбции азота представлены на рисунке 3а, объемное распределение пор по размерам, рассчитанное по методу Баррета-Джойнера-Халенда из десорбционной кривой на рисунке 3б.

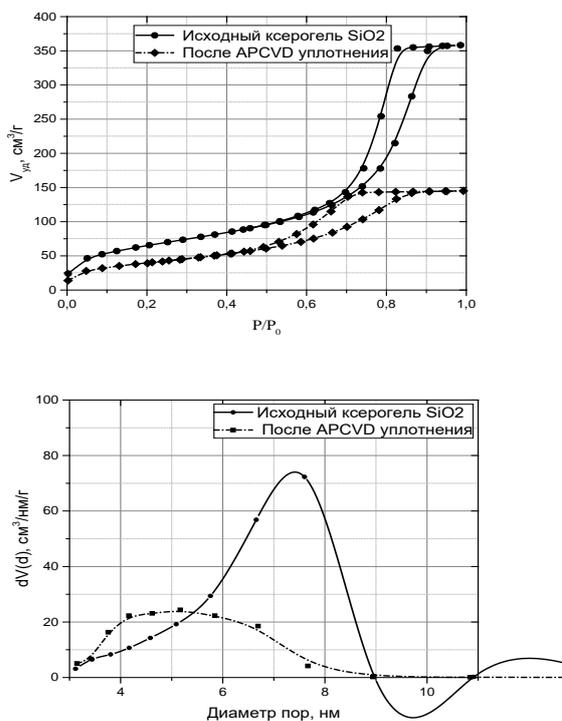


Рис. 3 Изотермы адсорбции азота образцами при 77 К (а), распределение пор по размерам (б).

Из приведенных данных можно заключить, что в результате проведенного APCVD процесса с применением паров тетраэтоксисилана и окислителя-активатора (озоно-кислородной смеси) удалось снизить пористость кремнеземного материала, полученного методом золь-гель технологии, при относительно невысоких температурах (600°C).

Таким образом, в статье представлены результаты текстурных исследований микроструктур кремнеземных систем, формируемых методом золь-гель технологии, с применением низкотемпературных режимов синтеза. Проведен анализ условий протекания известных CVD процессов получения SiO_2 и обоснован выбор APCVD процесса с применением озона. Проведёнными испытаниями подтверждено снижение пористости кремнеземных материалов после проведения APCVD процесса.

Список литературы

1. Хамова Т.В. Разработка и исследование композиционных материалов на основе модифицированных кремнезелей и дисперсных оксидов алюминия: дис. канд. химических наук. - СПб., 2010.-с.163.
2. Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д. Химия и технология nano-дисперсных оксидов. – М.: ИКЦ Академкнига, 2006. – 309 с.
3. Дьяконов В. А., Лукин Е. С., Нефедова Н. В. и др. Высокотемпературные исследования теплозащитных композиционных материалов класса "оксид-оксид" // Новые огнеупоры. 2013. № 12. С. 33–35.
4. Дьяконов В.А., Арсланова Н.И., Лукин Е.С. и др. Высокотемпературные исследования радиотехнических композиционных материалов // Научно-технический и производственный журнал Известия Академии инженерных наук им. А.М. Прохорова. 2013. № 2. С. 38–41.
5. Дьяконов В.А., Глухов А.И. Межуев Я.О. и др. Исследования кремнеземных матриц композиционных материалов, формируемых золь-гель методом// XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии тезисы докл. Всерос. конф. (Екатеринбург, 26-30 сентября 2016 г.). - Екатеринбург, 2016. - с.267.
6. Дьяконов В.А., Камалов А.Д., Пронин Б.Ф. и др. Исследования диэлектрических характеристик кремнеземных материалов в условиях повышенной влажности // Конструкции из композиционных материалов. 2017. № 3. С. 48-52.
7. Айлер Р. Химия кремнезема / Р. Айлер.- М.: Мир, 1982.- 1127 с.
8. Айнспрук Н., Д. Браун Д. Плазменная технология в производстве СБИС. - М.: Мир, 1987 - С.73-75
9. Винникова С.А., Говоруха Е.Р., Дьяконов В.А. и др. Термодеструкция озона на серебряных катализаторах // Успехи в химии и химической технологии. 2016 № 3. С. 66-68.
10. Винникова С.А., Антонюк М.Н., Говоруха Е.Р., и др. Разложение озона на серебряных катализаторах нанесенного типа // Успехи в химии и химической технологии. 2016 № 6. С. 87-89.

УДК 628.161.2

Почиталкина И.А., Х.Ф. Ле, Ч.Т. Ву

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА БЕДНОГО АПАТИТА ЛАОКАЙ**Почиталкина Ирина Александровна**, доцент кафедры технологий неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: pochitalkina@list.ru;

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

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

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.

Исследована морфология и химический состав представительного образца бедного апатита месторождения Лаокай. Установлено, что текстура образца плотная, не имеет видимых пор, химический состав бедного апатита практически не зависит от размера частиц и первичное обогащение рассматриваемого сырья неэффективно.

Ключевые слова: апатит месторождения Лаокай, фракционный, химический, фазовый состав

DETERMINING THE CHEMICAL COMPOSITION OF POOR APATITE ORE IN LAO CAI

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

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

A phase and X-ray fluorescent analysis of the poor apatite of the Laokai deposit was carried out. The sample was divided into 11 fractions, each of which was analyzed for the content of phosphorus and the main accompanying impurities. It has been established that the content of phosphorus and basic impurities is practically independent of the particle size, which excludes primary enrichment of the raw material in question.

Keywords: apatite of the Laokai deposit, fractional, chemical, phase composition.

Вьетнамская Социалистическая Республика обладает значительными запасами апатита - фосфатного сырья магматического происхождения. Крупнейший апатитовый рудник Лаокай площадью 45,56 кв. км. эксплуатируется с 1940 года. Добываемая руда разделяется на 4 вида по содержанию основного компонента. Концентрация P_2O_5 в первом виде руды составляет 28 – 36 %, во втором – (20 – 26)%, в третьем – (14 – 16)% и четвертом – (10 – 13)% [1].

Данные геологоразведки (таблица 1) свидетельствуют о выраженной тенденции истощения богатой руды в процессе эксплуатации месторождения, в связи с чем, необходимо изучение состава и свойств руды более низких классов.

Таблица 1. Запасы апатитовой руды месторождения Лаокай по данным геологоразведки по состоянию на 2011 и 2013 гг.

Запасы, тыс. тонн	Класс руды			
	1	2	3	4
На 31 декабря 2011	55730	823750	246250	1478500
На 31 декабря 2013	34067	705751	212427	1380740

Целью работы являлось определение содержания целевого компонента и сопутствующих примесей в апатите месторождения Лаокай.

Результаты сканирующей электронной микроскопии представительного образца показали, что частицы имеют плотную текстуру, характерную для апатитовой руды магматического генезиса [2].

Методом рентгенофлуоресцентного анализа определен элементный состав двух квартованных образцов исследуемой апатитовой руды (таблица 2).

Таблица 2. Элементный состав образца апатита месторождения Лаокай, масс.%

Элемент	Образец 1	Образец 2	Среднее значение
C	13.69	12.16	12.92
O	48.53	47.42	47.98
F	2.92	2.59	2.76
Na	0.07	0.07	0.07
Mg	3.56	3.53	3.55
Al	0.85	0.88	0.87
Si	4.10	3.79	3.95
P	6.66	7.24	6.95
S	0.18	0.22	0.20
K	0.53	0.53	0.53
Ca	18.06	20.49	19.27
Mn	0.24	0.29	0.27
Fe	0.69	0.77	0.73

Методом ситового анализа из образца массой 200 ± 0.02 г, выделены 11 фракций, в каждой из которой определена ее массовая доля (таблица 3). Потери фракционирования составили 1.01%.

Таблица 3. Фракционный состав образца апатита месторождения Лаокай

Номер фракции	Размер частиц	Доля фракции, %
1	> 3.00	14.77
2	3.00 ÷ 2.00	4.93
3	2.00 ÷ 1.63	2.22
4	1.63 ÷ 1.25	2.70
5	1.25 ÷ 1.00	1.38
6	1.00 ÷ 0.50	3.78
7	0.50 ÷ 0.10	11.13
8	0.10 ÷ 0.08	33.79
9	0.08 ÷ 0.06	4.61
10	0.06 ÷ 0.04	16.91
11	< 0.04	3.78

В каждой выделенной фракции с помощью стандартных методик определялось содержание P_2O_5 и катионов: Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} (таблица 4). Содержание основных компонентов в выделенных фракциях апатита практически не зависит от размера частиц и остается постоянным в пределах ошибки эксперимента.

Таблица 4. Содержание основных компонентов в выделенных фракциях апатита месторождения Лаокай.

Номер фракции	P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO
1	19.46	0.97	1.30	27.96	5.98
2	22.63	0.97	1.39	27.42	6.23
3	20.76	0.97	1.30	26.71	6.36
4	21.53	0.92	1.10	27.60	5.85
5	22.60	1.01	1.66	27.11	6.50
6	23.33	1.01	1.26	28.89	6.26
7	20.58	1.07	1.29	28.54	6.26
8	20.69	0.96	1.39	28.66	5.85
9	20.49	0.90	1.49	28.31	5.72
10	22.93	1.01	1.39	29.53	5.31
11	18.49	1.01	1.56	28.17	6.00
Среднее значение	21.23	0.98	1.38	28.08	6.03

Полученные результаты химического и инструментального анализов согласуются между собой.

Из полученных данных следует, что исследуемая руда апатита Лаокай относится ко второму классу. Ввиду равномерного распределения компонентов по фракциям ее первичное обогащение путем рессева является бесперспективным. Содержание железа и алюминия в сырье находится в пределах технологических требований, и, вероятно, не будет препятствовать его кислотной переработке. Повышенное содержание кремния и фтора возможно приведет к необходимости разработки дополнительных технических решений при кислотной переработке исследуемого сырья.

***Изучение морфологии и элементного состава образцов бедной апатитовой руды месторождения Лаокай выполнено на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева.

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., Кондаков Д.Ф., Артамонова О.А. // Журнал неорганической химии, 2017, том 62, № 11, с. 1501–1504.

3. Петропавловский И. А., Почиталкина И.А., Кондаков Д.Ф., Свешникова Л.Б., Киселев В. Г., Ряшко А. И. Оценка возможности обогащения и химической переработки некондиционного фосфатного сырья на основе исследования химического и минералогического состава. // Химическая промышленность сегодня. 2012. №4, с. 5-8.

УДК 628.161.2

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

СВОЙСТВА НЕРАСТВОРИМОГО ОСТАТКА ПОСЛЕ КИСЛОТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ВЫСОКОКРЕМНИСТОГО ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ**Зайцева Яна Владимировна**, магистр кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.**Кутафина Юлия Олеговна**, магистр кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.**Винокурова Ольга Владимировна**, аспирантка кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.**Почиталкина Ирина Александровна**, доцент кафедры технологий неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: pochitalkina@list.ru;Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20*Проведены исследования нерастворимого остатка, полученного после кислотной экстракции фосфорита Полпинского месторождения. Показано, что нерастворимый остаток представляет собой альфа-кварц и может использоваться в качестве попутного продукта для силикатной промышленности.***Ключевые слова:** фосфорит, кислотное разложение, нерастворимый остаток, альфа-кварц**CHARACTERISTICS OF INSOLUBLE RESIDUE AFTER ACID EXTRACTION OF HIGH-SILICON PHOSPHATE RAW MATERIALS**

Zaytseva Y.V., Kutafina J.O., Vinokurova O.V., Pochitalkina I.A..

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

*A research of the insoluble residue left as a result of the Polpinsky phosphorite acid extraction has been conducted. The insoluble residue revealed itself as α -quartz that can be used in silicate industry as a by-product.***Keywords:** phosphorite, acid decomposition, insoluble residue, alpha-quartz

Кремнезем (SiO_2) является одним из наиболее распространенных соединений в природе, его содержание в земной коре составляет 12 %, он входит в состав горных пород в виде различных силикатов или в виде смесей с другими минералами (фосфориты, флюориты, граниты, алюмосиликаты и др.) [1, с. 11]. По внешнему виду он отличается стеклянным блеском, иногда с жирным отливом, излом его кристаллов раковистый, спайность несовершенная, твердость по шкале Мооса равна 7, плотность минерала составляет 2,6 — 2,65 г/см³ [2, с.1] удельная поверхность изменяется в широких пределах от 50 см²/г до 100 м²/г.

Целью работы являлось изучение состава и физико-химических свойств нерастворимого остатка, полученного после азотнокислотного разложения высококремнистого фосфорита Полпинского месторождения.

Объектами настоящих исследования являлись 2 образца: измельченный вышеуказанный фосфорит с диаметром частиц $-(0,071) \div 2,00$ мм и нерастворимый остаток, полученный после

взаимодействия фосфорита с азотной кислотой 0,1 М в течение 30 мин при температуре 25 °С и интенсивном перемешивании, размер его частиц составлял $-(0,071) \div 1,70$ мм.

Методом порошковой дифракции определен фазовый состав фосфорита (рис. 1): он включает гидроксикарбонатапатит (56,4 %), альфа-кварц (32,7 %), глинистые (7,3 %) и прочие примеси.

Элементный состав исследуемого образца фосфатного сырья, определенный методом РФЛА, представлен в таблице 1.

Результаты ранее выполненных исследований полпинского фосфорита [3, с. 4] показали, что его первичное обогащение ситовым методом рассева не эффективно, в силу равномерного распределения компонентов по фракциям, характерного для минерального сырья осадочного происхождения. Поэтому по достижении коэффициента разложения фосфорита равного 98-99 % предполагается выделение инертной примеси - альфа-кварца из кислотной вытяжки.

Таблица 1. Элементный состав полпинского фосфорита (% масс)

С	О	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe
7,15	52,89	0,10	0,17	0,23	1,63	10,51	7,08	0,17	0,76	16,90	2,52

Известно, что примеси кварца в процессе кислотной экстракции фторсодержащего фосфатного сырья вызывают серьезные технологические проблемы. Это связано с образованием гелеобразных фторсиликатов, увеличивающих вязкость системы, и тем самым, ухудшающих реологические характеристики образующейся суспензии [4].

Благодаря тому, что исходное фосфатное сырье содержит незначительное количество фтористых соединений (0,10 %масс), возможность взаимодействия HF с SiO₂ с образованием кремнегеля стремится к нулю. Это упрощает технологию кислотной переработки полпинского фосфорита [5, с. 4].

Выделение нерастворимого остатка из азотнокислотной суспензии предполагается осуществлять методом фильтрования. Для повышения его эффективности целесообразно использовать на стадии разложения фосфорит укрупненного помола с диаметром частиц 2,00-3,00 мм.

Исследованы физико-химические свойства нерастворимого остатка после кислотного разложения для определения его дальнейшей области применения.

Определено, что нерастворимый остаток имеет светло серый цвет, его насыпная плотность составляет 1,453г/см³. Согласно результатам РФА нерастворимый остаток представлен одной фазой - альфа-кварцем [6, с.3]. Текстульные характеристики нерастворимого остатка: удельная поверхность образца и объем пор, определенные методом низкотемпературной адсорбции азота, составляют 10,50 м²/г и 0.017 см³/г соответственно [7, с.2]. По результатам РФЛА содержание SiO₂ в нерастворимом остатке составляет 98,6% масс.

Вывод: для вовлечения в производство минеральный удобрений высокоремнистого фосфатного сырья необходимо осуществлять его комплексную переработку с получением минерального фосфорсодержащего удобрения и (из промытого нерастворимого остатка) попутного продукта – стекла, например, марки пирекс.

***Изучение элементного состава образцов фосфорита Полпинского месторождения выполнено на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева.

Список литературы.

1. Зверев В.А., Е.В. Кривоустова, Т.В. Точилина. Оптические материалы. Часть 2. Учебное пособие для конструкторов оптических систем и приборов. – СПб: СПб НИУ ИТМО, 2013. – 248 с.
2. <http://www.metalrf.ru/doc/litejnye-materialy-d7796.htm>
3. Петропавловский И. А., Почиталкина И.А., Кондаков Д.Ф., Свешникова Л.Б., Киселев В. Г., Ряшко А. И. Оценка возможности обогащения и химической переработки некондиционного фосфатного сырья на основе исследования химического и минералогического состава. // Химическая промышленность сегодня. 2012. №4, с. 5-8
4. Технология фосфорных и комплексных удобрений. / Под ред. С.Д. Эвенчика и А.А. Бродского. М.: Химия, 1987. 464 с.
5. И.А. Почиталкина, И.А. Филенко, И.А. Петропавловский, Д.Ф. Кондаков. Реологические характеристики суспензий в процессах кислотной переработки фосфорита Полпинского месторождения. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 10. С. 41-46.
6. И. А. Почиталкина, Д. Ф. Кондаков, О. В. Винокурова. Поведение примесей фосфорита Полпинского месторождения в процессе кислотной экстракции //Журн. неорган. химии. 2018.Т. 63. № 5. С. 1-4.
7. Почиталкина И.А., Кондаков Д.Ф., Артамонова О.А., Винокурова О.В. Текстульно-структурные характеристики фосфорита Полпинского месторождения //Журнал неорганической химии, М. Наука, 2017, том 62, № 11, с. 1503-1506.

УДК 628.161.2

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

Кутафина Юлия Олеговна, магистр кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Зайцева Яна Владимировна, магистр кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Почиталкина Ирина Александровна, доцент кафедры технологий неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: pochitalkina@list.ru;

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

Фролова Елена Алексеевна, научный сотрудник ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН, Россия, Москва.

Петропавловский Игорь Александрович, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Выполнен химический анализ рециркуляционного раствора, полученного в результате солянофосфорнокислотного разложения полпинского фосфорита и определено содержание катионов после каждого цикла разложения. Проведена количественная оценка процесса накопления примесей.

Ключевые слова: фосфорит, кислотное разложение, оборотный раствор, маточный раствор, содержание примесей

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

Kutafina J.O., Zaytseva Y.V., Pochitalkina I.A., Frolova E.A., Petropavlovsky I.A.

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

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

Chemical analysis of the recirculation solution resulting from the hydrochlorophosphoric acid decomposition of Polpinphosphorite was made and the cation content was determined after each decomposition cycle. The process of accumulation of impurities is quantitatively evaluated.

Keywords: phosphorite, acid decomposition, circulating solution, mother liquor, content of impurities

Производимые фосфорсодержащие удобрения малодоступны отечественным сельскохозяйственным потребителям из-за высокой цены апатитового концентрата Кольского полуострова, в связи с чем в подавляющем большинстве случаев в почвах на территории РФ сформировался острый дефицит по фосфору. Актуальность расширения фосфатной базы за счет фосфоритов среднерусской платформы, например, Полпинского месторождения, и вовлечения их в кислотную переработку обусловлена необходимостью получения дешевых доступных фосфорсодержащих продуктов.

В настоящее время фосфориты ряда месторождений после механической обработки используются в виде фосфоритной муки - низкосортного удобрения [1]. Дробленый и измельченный фосфорит Полпинского месторождения представляет собой полидисперсный продукт с размером частиц 0.071 – 2.0 мм, содержащий фосфатное вещество в виде гидроксикарбоната апатита. Сопутствующие примеси: α-кварц и глинистые минералы, как было показано

ранее [2, 3], равномерно распределены по восьми выделенным фракциям.

Всесторонние исследования полпинского фосфорита (ПФ) показали, что благодаря примесям карбонатов, сырье отличается высокой реакционной способностью [4]. Пористая структура минерала обеспечивает беспрепятственное взаимодействие с кислотой и отток продуктов реакции из пор, в связи с чем, для осуществления кислотной переработки не требуется тонкое измельчение фосфорита [5]. В работах [6, 7] показана принципиальная возможность переработки полпинской фосфоритной муки с содержанием 15,3 % P_2O_5 на монокальцийфосфат (МКФ) по рециркуляционной схеме, согласно которой исходное фосфатное сырьенаправлялось на стадию предварительного разложения в форреактор, при отношении фосфорит: оборотный раствор равным 1:2. В течение трех минут происходила декарбонизация сырья, после чего пастообразная масса перемещалась в реактор на стадию основного разложения и кристаллизации МКФ при температуре 40°C. Продолжительность процесса разложения составляла 90 мин.

Полученная суспензия собравшимся монокальцийфосфатом поступала на стадию фильтрования и отмывки осажденного продукта от маточного раствора. Влажный продукт направлялся на сушку, а раствор рециркуляции после введения в него добавки хлористого кальция, приводящего к образованию в растворе соляной кислоты и повышению его активности, возвращался в процесс:



Использование в процессе ортофосфорной кислоты способствовало увеличению содержания целевого компонента в готовом продукте и получению обогащенного суперфосфата.

После каждого цикла изматочного раствора методом осаждения последовательно выделяли и определяли катионы Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} и Ca^{2+} . Результаты исследования процесса накопления примесей полуторных оксидов в рециркуляционном растворе при получении МКФ представлены в таблице 1.

Таблица 1. Накопление примесей полуторных оксидов в маточном растворе

Количество циклов	Концентрация определяемых компонентов, % масс	
	Fe_2O_3	Al_2O_3
1	0,00	0,00
2	0,17	0,13
3	0,23	0,16
4	0,24	0,17
Растворимость	3,29	3,80

Коэффициент разложения фосфорита в процессе с рециклом (1-4) составлял в среднем 97,3%. Незначительное накопление железа и алюминия в растворе рециркуляции объясняется тем, что большая их часть переходит в продукт в виде FePO_4 и AlPO_4 . Нерастворимый остаток (SiO_2) полностью переходит в продукт. В результате

многократной рециркуляции раствора в нем вероятно накопление примесей Mg^{2+} , что потребует частичного выведения из цикла маточного раствора и его последующей нейтрализации (например, CaCO_3) с получением продукта типа преципитат.

Список литературы

1. Петропавловский И.А., Почиталкина И.А., Киселев В.Г., Кондаков Д.Ф., Свешникова Л.Б. // Химическая промышленность сегодня. 2012, №4. С. 5–8.
2. Яхонтова Е. Л., Петропавловский И. А. и др. // Кислотные методы переработки фосфатного сырья. М.: Химия, 1988.
3. Ангелов А. И., Коршунов В. В., Левин Б. В. Перспективы вовлечения низко-сортного фосфатного сырья в производство. / Труды НИИУИФ. М.: 2004, 400 с.
4. 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.
5. Окрушко Е.Ю., Почиталкина И.А., Петропавловский И.А. Кинетика азотнофосфорнокислотного разложения полпинского фосфорита. Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 5 (154). С. 133-135.
6. Петропавловский И. А., Спиридонова И. А., Сыромятников А. Л. И др. Получение монокальцийфосфата из фосфата в условиях солянофосфорнокислотного рецикла. Труды МХТИ. 1987. Вып. 145, С. 99-105.
7. Петропавловский И. А., Спиридонова И. А., Сыромятников А. Л. И др. Получение МКФ из магнийсодержащих фосфатов в жидкофазном процессе с рециклом. // "Фосфаты-87": Тез. докл. Всесоюз. Конфер.-Ташкент, 1987. Ч.3, С. 658.

УДК 628.161.2

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

СВОЙСТВА И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ДАЛЬНЕЙШЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНЕРТНОЙ ПРИМЕСИ ВЫСОКОКРЕМНИСТОГО ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ**Винокурова Ольга Владимировна**, аспирантка кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.**Почиталкина Ирина Александровна**, доцент кафедры технологий неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: pochitalkina@list.ru;

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

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

Зайцева Яна Владимировна, магистр кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.**Кутафина Юлия Олеговна**, магистр кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*Выполнен химический анализ нерастворимого остатка, полученного после кислотной экстракции фосфорита Полпинского месторождения. Рассмотрены свойства альфа-кварца и пути его использования в смежных отраслях промышленности.***Ключевые слова:** фосфорит, кислотное разложение, нерастворимый остаток, α -кварц, кварцевое стекло**PROPERTIES AND ESTIMATION OF THE POSSIBILITY OF FURTHER USE OF THE INERT IMPURITY OF HIGH-LEVEL PHOSPHATE RAW MATERIAL**

Vinokurova O.V., Pochitalkina I.A., Zaytseva Y.V., Kutafina J.O.

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

*In the course of the work, a chemical analysis of the insoluble residue obtained after acid extraction of the phosphorus of the Polpinsky deposit was carried out. The properties of alpha-quartz and the ways of its use in related industries were considered.***Keywords:** phosphorite, acid decomposition, insoluble residue, α -quartz, quartz glass

Развитие мировой экономики сопровождается прогрессивным ростом объемов используемых минеральных ресурсов, в том числе и высококремнеземистого сырья.

В зависимости от физико-химических свойств и текстурных характеристик кварц используется в различных отраслях промышленности: песчаники и кварциты - как строительный камень, а также в керамической промышленности при изготовлении кремнеземистых огнеупоров, при изготовлении специальной химической посуды, в стекольной промышленности используются чистые кварцевые пески, горный хрусталь, обладающий пьезооптическими свойствами (пьезокварц), применяется в радиотехнике и оптике, аметист (дымчатый кварц) - в ювелирном деле.

Диоксид кремния имеет несколько полиморфных модификаций, каждая из которых характеризуется определенными пределами устойчивости к температуре и давлению. Так, низкотемпературный β -кварц кристаллизуется при температуре менее 575°C , α -кварц устойчив до температуры $575-870^{\circ}\text{C}$, тридимит до $870-1470^{\circ}\text{C}$, к более высокотемпературным разновидностям кварца относятся кристобаллит, его интервал устойчивости $1470-1710^{\circ}\text{C}$. При высоких давлениях кристаллизуются стишовит и коэсит [1,2,3].

Наиболее распространенными полиморфными кристаллическими модификациями

диоксида кремния являются гексагональный β -кварц и тригональный α -кварц (рисунок 1).

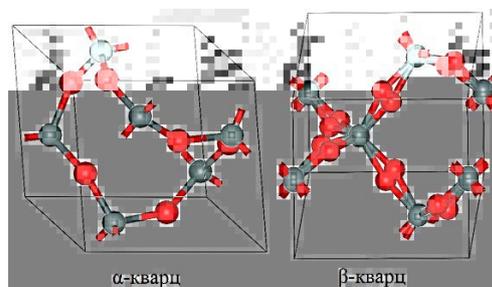


Рис.1. Полиморфные кристаллические модификации диоксида кремния

Отличительной особенностью α -кварца является склонность к образованию кристаллов переохлажденного расплава - стекла. Различают прозрачное (оптическое и техническое) и непрозрачное кварцевое стекло.

Прозрачное содержит $99.99\% \text{SiO}_2$, обладает наименьшим среди силикатных стекол показателем преломления ($n_D=1.4584$) и высокой прозрачностью в УФ, видимой и ИК областях спектра. Непрозрачное кварцевое стекло, содержащее большое количество растворенных в нем газовых пузырьков, получают сплавлением обогащенного кварцевого песка или жильного кварца. Оно содержит $\text{SiO}_2 \geq 96.6\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.6\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.025\%$, $\text{CaO} < 0.1\%$, $\text{MgO} < 0.06\%$. Элементы-примеси в кварце, т.е. определяющие его чистоту (O, Si, Al, Fe,

Mg, Ca, K), составляют около 99 % общей массы земной коры, поэтому в природе сложно найти чистый α -кварц несмотря на его распространенность в природе.

Многочисленные и разнообразные примеси, содержащиеся в кристаллах кварца вызывают их различную окраску. Количество примесей, влияющих на мутность и цвет альфа-кварца, используемого в силикатной промышленности, жестко регламентируется. Главными структурными примесями в природном кварце являются Al, Ti, Li и Na. Это основано, прежде всего, на их сравнительно высоком содержании в различных природных разновидностях, а также на безусловной близости атомных радиусов (для Al и Ti) в сравнении с Si или ионных радиусов (для Li и Na) в сравнении соответственно с размерами структурных каналов (рисунок 2) [4].

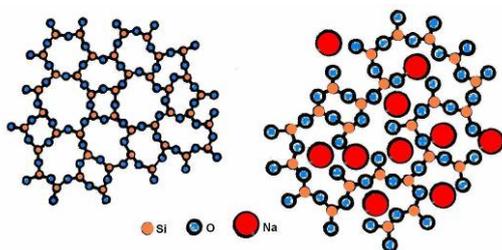


Рис. 2 Структура стекла: а – кварцевое; б – щелочное

Таблица 1. Химический состав нерастворимого остатка (НО) и стекол различных марок и назначений

Вид продукта	Содержание, %масс							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃
Нерастворимый остаток	98.78	0.06	0.49	0.01	0.01	0.02	0.11	-
Листовое стекло	71.7-72.8	1.5-2	6.7-8.6	3.5-4.1	13.4-14.6	0.1-1.3	0.1-0.11	-
Светотехническое	71.5	0.2	8.0	2.3	17.0	1.0	-	-
Химико-лабораторное								
-типа пирекс	79.93	1.93	0.43	0.17	3.68	1.74	-	12.12
-высокотермостойкое	96.0	0.4	-	-	-	-	-	3.6
- С-5 (кварцевое)	99.5	-	-	-	-	-	-	-
Сортовое	73.0	0.2-0.5	6.4-7.5	2.0-2.2	13.5-14.5	1.0-2.0	-	-

К оксиду кремния, используемому в промышленном производстве кварцевого стекла, предъявляют следующие требования:

1. содержание SiO₂ не менее 99,5 %масс
2. отсутствие молочно-белой окраски кусков сырья;
3. минимальное количество инородных твердых и жидких включений, камней, минеральных корок, бесцветных и окрашенных мелкопузырных завес [7].

Ориентируясь на вышеуказанные требования [7], представляется целесообразным исследовать возможность дополнительной очистки нерастворимого остатка (альфа-кварца), полученного после кислотной экстракции фосфорита полпинского месторождения с целью использования его в качестве сырья для производства кварцевого стекла.

Фосфорит Полпинского месторождения является высококремнистым фосфатным сырьем, с содержанием α -кварца 31-37%масс. Результаты ряда исследований [5, 6] показали неэффективность первичного обогащения полпинского фосфорита ситовым методом отсева, в силу равномерного распределения компонентов по фракциям, что характерно для фосфатного сырья осадочного происхождения. Поэтому по достижении заданного значения коэффициента разложения фосфорита (98%) предполагается выделение инертной примеси α -кварца из кислотной вытяжки.

Учитывая, что исследуемое сырье относится к высококремнистому, своевременный вывод α -кварца из технологического процесса кислотной экстракции позволит получать попутный продукт, который может использоваться в смежных отраслях промышленности. Рассматривая нерастворимый остаток ПФ как потенциальное сырье для производства стекла, был определен химический состав нерастворимого остатка (таблица 1).

Список литературы

1. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т.2: Даффа-Меди/Редкол.: Кнунянц И. Л. (гл. ред.) и др. – М.: Сов. энцикл., 1990. – 671 с.
2. Ерошкина Н. А., Коровкин М. О., Чамурлиев М. Ю. // Молодежный научный вестник. 2017. №5. с. 93-98.
3. Хинт И.А. Основы производства силикальцитных изделий. Л.: Госстрой, 1962. 642 с.
4. Исаев В.А. // ГИАБ, 2006. № 9. С. 11–23
5. Почиталкина И.А., Петропавловский И.А., Филенко И.А., Кондаков Д.Ф. // Химическая технология. 2015. Т. 16. № 3. С. 136-138.
6. Почиталкина И. А., Кондаков Д. Ф., Артамонова О. А., Винокурова О. В. // Журнал неорганической химии. 2017. Т. 62. № 11. С. 1503-1506.
7. Зверев В.А., Е.В. Кривоустова, Т.В. Точилина. Оптические материалы. Часть 2. Учебное пособие. – СПб: СПб НИУ ИТМО, 2013. – 248 с.

УДК 666.11.01.113.2:543.421/424

Кривобородова С.Ю., Никитин А.С., Степанова И.В., Петрова О.Б.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДА ВИСМУТА И УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИСМУТГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ**Кривобородова Светлана Юрьевна**, студентка 4 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;**Никитин Андрей Сергеевич**, студент 4 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;**Степанова Ирина Владимировна**, ассистент кафедры химии и технологии кристаллов, e-mail: stir@inbox.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 стёкла применяют как материалы для волоконно-оптических лазеров и нелинейной оптики. В настоящей работе проанализированы спектры поглощения висмутгерманатных стёкол в широком диапазоне концентраций оксида висмута. Оценен вклад общего содержания висмута в формирование висмутовых центров.***Ключевые слова:** висмутгерманатное стекло, оксид висмута, оксид германия, висмутовые центры**THE INFLUENCE OF BISMUTH OXIDE CONCENTRATION AND SYNTHESIS CONDITIONS ON BISMUTH-GERMANATE GLASSES OPTICAL PROPERTIES**

Krivoborodova S.Yu., Nikitin A.S., Stepanova I.V., Petrova O.B.

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

*Bismuth-containing glasses are used as materials for fiber optic lasers and nonlinear optics. In the present work, the absorption spectra of bismuth-germanate glasses in a wide range of concentrates of bismuth oxide were analyzed. The contribution of bismuth total content to the formation of bismuth centers was estimated.***Keywords:** bismuth-germanate glass, bismuth oxide, germanium oxide, bismuth centers

Висмутсодержащие стекла представляют значительный интерес как активная среда лазеров ближнего ИК-диапазона [1-2] и как нелинейно-оптические материалы [3]. Целью данной работы был синтез стёкол с различным соотношением оксидов висмута и германия и исследование влияния концентрации оксида висмута на спектральные характеристики стёкол.

Для синтеза были выбраны составы $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (100-x)\text{GeO}_2$ (где $x = 10-40$ мол.%). Для удобства описания результатов стекла обозначены в статье как $x-(100-x)$, например, стекло 15-85 содержит 15 мол.% Bi_2O_3 и 85 мол.% GeO_2 . Стекла получали плавлением смеси предварительно измельченных и спеченных исходных оксидов при температуре 1100°C на воздухе и последующим отливом на охлажденную подложку. Часть стёкол получали охлаждением расплава непосредственно в тигле до температуры 700°C со скоростью $\sim 450^\circ\text{C}/\text{час}$, далее в режиме охлаждения выключенной печи. Готовые стёкла подвергали отжигу при температурах $350-370^\circ\text{C}$ для уменьшения термических напряжений. Образцы для спектральных исследований готовили в виде плоскопараллельных пластин толщиной ~ 2 мм. Спектры поглощения стёкол снимали на спектрофотометре UNICO 2800 (UV/VIS) в диапазоне длин волн 190-1100 нм.

Все полученные образцы имеют характерное плечо поглощения в области 500 нм, связанное с поглощением сложных оптических центров на основе висмута (рис.1). Структура этих центров является предметом научных дискуссий, в разные годы исследователями были предложены следующие версии: ионы Bi^{5+} [1], кластеры металлического Bi [2], ионы Bi^+ [4], ионы Bi^{3+} и Bi^{2+} , разделенные кислородной вакансией [5, 6] и т.д.

Несмотря на расхождения в интерпретации структуры центров, все авторы однозначно связывают поглощение в области 500 нм с висмутом. Усиление поглощения в данной области обеспечивает постепенное изменение окраски висмутгерманатных стёкол от желтой до интенсивно красной по мере увеличения содержания оксида висмута. Аналогичное изменение окраски висмутсодержащих стёкол было также отмечено в [7].

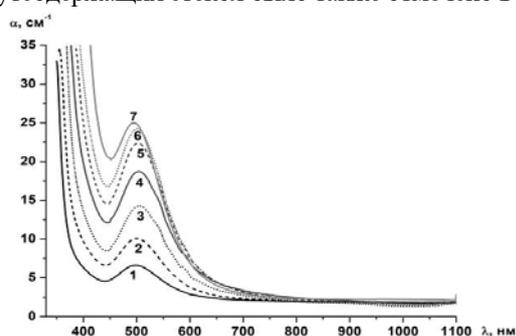


Рис.1. Спектры поглощения стёкол с различным мольным соотношением $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$: 1 – 10-90, 2 – 15-85, 3 – 20-80, 4 – 25-75, 5 – 30-70, 6 – 35-65, 7 – 40-60.

На рисунке 2 представлена зависимость коэффициента поглощения стёкол от концентрации введенного оксида висмута в билогарифмических координатах, построенная с использованием результатов, полученных в данной работе и в [8]. Как видно, зависимость носит линейный характер, однако для концентраций оксида висмута до 10 мол.% и свыше 10 мол.% угол наклона зависимости изменяется. Полагаем, что линейное изменение коэффициента поглощения при существенном увеличении концентрации оксида висмута в составе стекла связано с тем, что в процессе синтеза стекла лишь часть висмута образует висмутовые центры, и доля таких центров

возрастает пропорционально общей концентрации висмута. В области концентраций свыше 10 мол.% вследствие большой общей концентрации оксида висмута и снижения вязкости стекломассы окислительно-восстановительные реакции в расплаве протекают с участием большого количества ионов висмута, что может влиять на скорость образования и распада висмутовых центров, и в конечном итоге приводит к увеличению их количества.

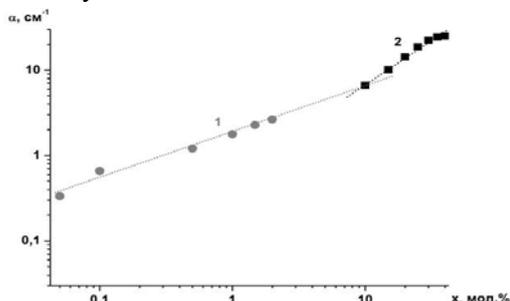


Рис.2. Зависимость коэффициента поглощения от концентрации $x(\text{Bi}_2\text{O}_3)$. Область 1 – данные [8], область 2 – наши данные.

Коротковолновый край поглощения стекла 10:90 лежит в УФ-области на длине волны 350 нм и сдвигается в длинноволновую область с увеличением количества оксида висмута (рис. 3). Для состава 40-60 край поглощения лежит в видимой области на длине волны 410 нм. Такое смещение связано с тем, что оптическая ширина запрещенной зоны оксида висмута (III) значительно больше, чем оксида германия, и составляет от 2,5 до 3,2 эВ для разных полиморфных модификаций [9, 10].

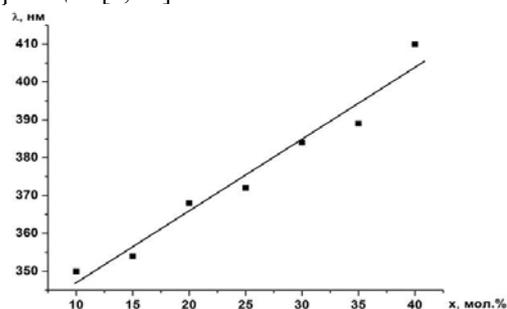


Рис.3. Зависимость положения коротковолнового края поглощения от концентрации $x(\text{Bi}_2\text{O}_3)$.

На рисунке 4 приведены спектры поглощения стекла 40-60, полученного двумя разными способами: отливом расплава на охлажденную подложку (спектр 1) и остыванием в тигле в печи со скоростью $\sim 450^\circ\text{C}/\text{час}$ (спектр 2). Как видно из рисунка, наблюдается существенное отличие спектров в области 500 нм. Известно [6, 11], что увеличение температуры и времени синтеза висмутсодержащих стекол приводит к увеличению числа висмутовых центров из-за перехода висмута в низкие степени окисления. Очевидно, что быстрый отлив стекла на холодную подложку сохраняет висмут в стекле в восстановленном состоянии (Bi^{3+} и ниже), что приводит к образованию висмутовых центров и характерному поглощению в области 500 нм. Относительно медленное охлаждение расплава способствует постепенному окислению висмута, что приводит к разрушению висмутовых центров и практически полностью нивелирует поглощение в области 500 нм.

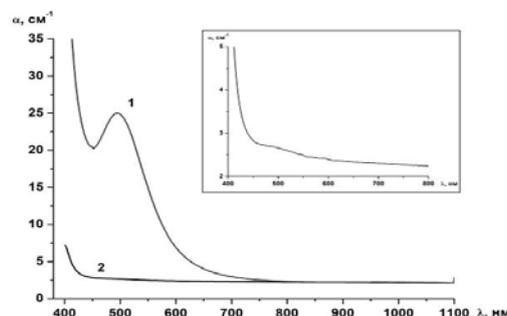


Рис.4. Спектры поглощения стекла 40-60, полученного отливом расплава на подложку (1) и охлаждением в печи (2). На вставке показан увеличенный фрагмент спектра (2).

Аналогичный эффект осветления достигается термической обработкой стекол при температурах, близких к температурам стеклования и связан с разрушением висмутовых центров вследствие диффузии кислорода [12]. Таким образом, изменяя концентрацию оксида висмута, а также условия получения или последующей обработки висмутгерманатных стекол, возможно регулировать количество оптических висмутовых центров.

Список литературы

- Fujimoto Y., Nakatsuka M. Infrared luminescence from bismuth-doped silica glass // Jpn. J. Appl. Phys. – 2001. - Part 2. Lett 40. – L. 279–L281
- Superbroadband 1310 nm emission from bismuth and tantalum codoped germanium oxide glasses / M. Peng et al. // Opt. Lett. – 2005. – Vol. 30(18). – P. 2433–2435.
- Raman study of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ glasses/ Bersani D. et al. // J. Non-Cryst. Solids. — 1995. - Vol. 192-193. — P. 258-262.
- Infrared broadband emission of bismuth-doped barium-aluminum-borate glasses / Meng X. G. et al. // Opt. Express. – 2005. – Vol. 13(5). – P. 1635–1642.
- Дианов Е.М. О природе Bi -центров в стекле, излучающих в ближней ИК-области спектра // Квантовая электроника. – 2010. – Т. 40. – № 4. – С. 283–285.
- The IR emitting centers in Bi-doped Mg-Al-Si oxide glasses / Denker B. et al. // Laser Phys. – 2009. – Vol. 19(5). – P. 1105–1111.
- 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. – Vol. 352. – P. 761–768.
- On the analogy between photoluminescence and carrier-type reversal in Bi- and Pb-doped glasses / Hughes M.A. et al. // OSA. Optics Express. – 2013. - Vol. 21, N. 7. – P. 8101-8115.
- Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках висмута / Суrowой Э.П. и др. // Журн. физ. химии. - 2012. - Т. 86. № 4. - С. 702–709.
- Электронная структура и химическая связь в полиморфных модификациях оксида висмута / Жуков В.П. и др. // Журн. структ. хим. – 1999. – Т. 40, № 6. – стр.1029-1036
- Hughes M. A., Suzuki T., Ohishi Y. Compositional dependence of the optical properties of bismuth doped lead-aluminum-germanate glass // Opt. Mater. – 2010. – Vol. 32(9). – P. 1028–1034.
- Влияние термической обработки на свойства стекол в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ / Колобкова Е.М. и др. // Успехи в химии и хим. технологии. — 2017. — Т. 31, № 6 (187). — С. 113–114.

УДК 666.266.6.016.2: 535.372

Сологуб А.С., Зыкова М.П., Петрова О.Б.

СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В СВИНЦОВЫХ ФТОРОБОРАТНЫХ И ФТОРОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ СОАКТИВИРОВАННЫЕ La/Nd**Сологуб Анна Сергеевна**, студент 4-ого курса кафедры химии и технологии кристаллов;**Зыкова Марина Павловна**, ведущий инженер кафедры химии и технологии кристаллов;**Петрова Ольга Борисовна**, к.х.н, доцент кафедры химии и технологии кристаллов, e-mail: petrova@proriv.ru.Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, дом 9*Исследованы свойства и проведена контролируемая кристаллизация свинцовых фтороборатных и фторосиликатных стекол, соактивированных фторидами лантана и неодима. Установлено, что увеличение концентрации редкоземельных металлов способствует стабилизации кубической фазы твердого раствора на основе фторида свинца с эффективным вхождением неодима в кристаллическую фазу.***Ключевые слова:** стеклокристаллические материалы, оксофторидные стекла, кристаллизация, неодим, люминесценция**GLASS-CERAMICS IN LEAD FLUOROBORATE AND FLUOROSILICATE SYSTEMS CODOPED La/Nd**

Sologub A.S., Zyкова M.P., Petrova O.B.

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

*Properties and controlled crystallization of lead fluoroborate and fluorosilicate glasses, co-activated by lanthanum and neodymium fluorides, were studied. It is established that an increase in the concentration of rare-earth metals contributes to the stabilization of the cubic phase of a solid solution based on lead fluoride with an effective occurrence of neodymium into the crystalline phase.***Keywords:** glass-ceramic, oxyfluoride glass, crystallization, neodymium, luminescence

Оксифторидные стеклокерамические материалы (СКМ) объединяют лучшие свойства кристаллических фторидов и оксидных стекол, которые делают их перспективными для легирования ионами редкоземельных металлов (RE) и создания новых лазерных материалов [1]. Оксифторидные свинцовые стекла, состав которых может варьироваться в широких пределах, являются хорошими прекурсорами для СКМ. В большинстве случаев в силикатных [2-3] и боратных [4-6] стеклянных системах получается высокотемпературная кубическая фаза β -PbF₂ (*Fm3m*, тип флюорит), в которую эффективно входят ионы RE. Однако иногда при попытках получения СКМ с большой долей кристаллической фазы выпадает низкотемпературная ромбическая фаза α -PbF₂ (*Pnma*, тип котуннит), в который RE не встраиваются [4]. Эта фаза резко ухудшает оптические свойства СКМ, вызывая светорассеяние и препятствуя лазерной генерации.

Показано, что RE активаторы стабилизируют кубическую фазу, образуя твердые растворы с β -PbF₂, как при контролируемой кристаллизации стекла путем термообработки при температурах выше температуры стеклования T_g, так и при соосаждении из водных растворов даже в области температур много ниже фазового перехода β -PbF₂ → α -PbF₂ (350°C). Около 7-13 ат.% (в зависимости от RE и температуры) фторида RE достаточно для стабилизации кубической фазы [7]. Таким образом, 1 мол.% концентрации RE в исходном стекле позволяет стабилизировать около 10 мол.% кубического твердого раствора на основе PbF₂, при

последующей кристаллизации начинает выделяться паразитная ромбическая фаза PbF₂. Этим объясняются противоречия в литературных данных о кристаллизации PbF₂-содержащих стекол и плохая воспроизводимость результатов кристаллизации при варьировании времени и температуры термообработки. При получении СКМ, содержащий одну кубическую кристаллическую фазу, эта фаза будет представлять собой твердый раствор с концентрацией RE 10-13 ат.%, что слишком велико для большинства лазерных и люминесцентных применений, поскольку это приводит к концентрационному тушению люминесценции и кооперативным процессам (ап-конверсия, кросс-релаксация и т. д.). В данном исследовании мы попытались решить эту проблему, одновременно увеличив общую концентрацию ионов RE в стекле, чтобы стабилизировать большую долю PbF₂ и уменьшить концентрацию люминесцентного агента. Для этого мы легировали исходные стекла парой RE с близкими ионными радиусами, один из которых не имел люминесцирующих f-f переходов (La, ионный радиус 0,103 нм) и выполнял только функцию стабилизатора кубической фазы, а другой (Nd, ионный радиус 0,098 нм) играл роль центра люминесценции.

Стекла в системах 67 PbF₂ - 33 SiO₃ ((B₂O₃)_{0,5}), соактивированные (3 мол.% LaF₃ + 0,5 мол.% NdF₃), синтезированы в закрытых корундовых тиглях при температуре 950-980°C во фторирующей атмосфере в течение 0,25-0,3 ч. Для сравнения в тех же условиях синтезированы стекла, активированные только NdF₃ в концентрации 1 мол.%. СКМ

получены контролируемой кристаллизацией стекол в различных температурно-временных условиях. Характеристические температуры стекол определялись дифференциальным термическим анализом (ДТА) на дериватографе Setaram со скоростью подъема температуры 10°C/мин. Структура СКМ определялась с помощью рентгеновской дифракции (РФА), на дифрактометре D2 Phaser (Bruker AXS Ltd.) с излучением $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2θ 10-70°, при шаге сканирования 0.01° и экспозиции 2 с/шаг, обработку данных проводили с помощью программного пакета EVA и TOPAS v.4.2. Спектры люминесценции Nd^{3+} измеряли при комнатной температуре на спектрометре QE65000 (Ocean Optics) в диапазоне 800-940 нм при возбуждении 785 нм.

Из сравнения кривых ДТА (рис. 1) видно, что незначительное изменение концентрации RE примеси (с 1 мол.% до 3,5 мол.%) существенно увеличивает температуру стеклования (от 244 до 300°C) и изменяет характер кристаллизации (увеличивается температура начала кристаллизации, пик кристаллизации расщепляется на два). Начало кристаллизации в стекле, активированном 1 мол.% NdF_3 лежит ниже температуры ниже фазового перехода $\beta\text{-PbF}_2 \rightarrow \alpha\text{-PbF}_2$, а в стекле, соактивированном 3 мол.% $\text{LaF}_3 + 0,5 \text{ мол.}\% \text{NdF}_3$ – выше. Таким образом, в соактивированном стекле можно предположить более вероятную кристаллизацию высокотемпературной кубической фазы.

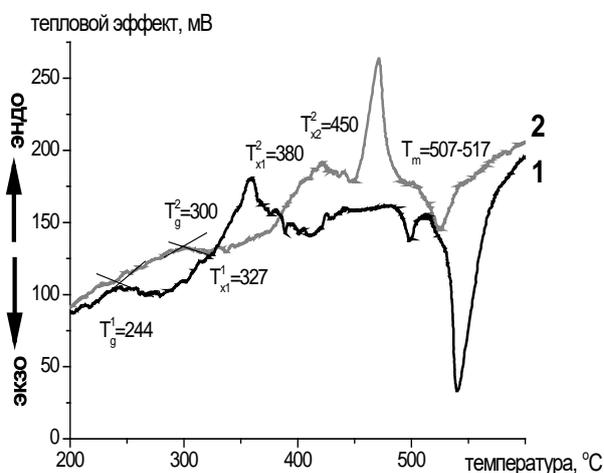


Рис. 1. Кривые ДТА стекол:
1 – $66\text{PbF}_2\text{-}33(\text{B}_2\text{O}_3)_{0,5}\text{-}1 \text{NdF}_3$;
2 – $63,5\text{PbF}_2\text{-}33(\text{B}_2\text{O}_3)_{0,5}\text{-}3\text{LaF}_3\text{-}0,5\text{NdF}_3$.

Проведена термообработка исходных стекол при 380°C в течение 2 ч., полученные СКМ исследованы РФА (рис.2). В СКМ на основе стекла, активированного 1 мол.% NdF_3 выделяются две кристаллические фазы: твердый раствор на основе $\beta\text{-PbF}_2$ и $\alpha\text{-PbF}_2$ (рис. 2 линия 1). В соактивированных СКМ наблюдается только одна фаза - твердый раствор на основе кубического PbF_2 (рис. 2 линии 2 и 3). Общая концентрация RE в кубической кристаллической фазе рассчитана из параметра

ячейки – $5.922(5) \text{ \AA}$, что соответствует 12 ат.% ($\text{Pb}_{0,88}\text{La/Nd}_{0,12}\text{F}_{2,12}$) [8].

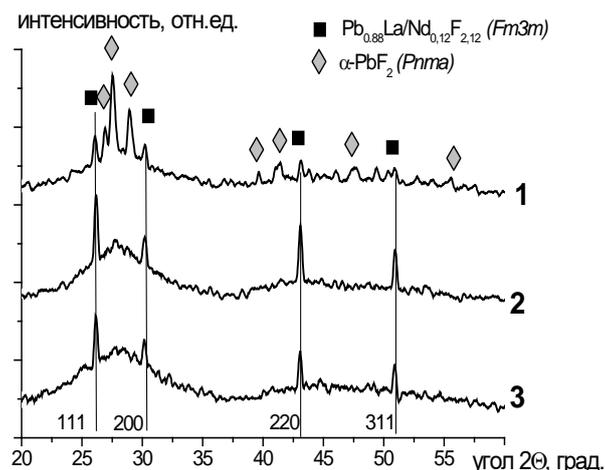


Рис. 2. Рентгенограммы СКМ (термообработка 380°C, 2 ч.):

- 1 – $66\text{PbF}_2\text{-}33(\text{B}_2\text{O}_3)_{0,5}\text{-}1 \text{NdF}_3$;
2 – $63,5\text{PbF}_2\text{-}33\text{SiO}_2\text{-}3\text{LaF}_3\text{-}0,5\text{NdF}_3$;
3 – $63,5\text{PbF}_2\text{-}33(\text{B}_2\text{O}_3)_{0,5}\text{-}3\text{LaF}_3\text{-}0,5\text{NdF}_3$.

Анализ рентгенограмм стекла, активированного 1 мол.% NdF_3 при термообработке с меньшим временем выдержки (1 ч, 1,5 ч.) показал, что сначала выделяется фаза кубического твердого раствора, затем по истечению стабилизирующего фторида неодима начинает кристаллизоваться фаза ромбического фторида свинца. Таким образом, применение повышенных концентраций RE-стабилизатора позволяет избежать кристаллизации паразитной фазы.

Объемная доля кристаллической фазы в СКМ на основе соактивированных стекол составляла более 25 об.%, что было намного больше, чем в СКМ на основе исходного стекла, легированных 1 мол.% NdF_3 (8-10 об.%) до начала выделения ромбической фазы.

Исследование спектров люминесценции стекол, СКМ и кристаллических образцов (рис. 3) показало, что для СКМ на основе соактивированных стекол на переходе ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ наблюдается расщепление линии «0-0» межштарковского перехода (рис.3. линии 3 и 4), характерное для кристаллов (рис. 3 линия 5). Тогда как для СКМ на основе стекла, активированного 1 мол.% NdF_3 , расщепления не наблюдается, а только смещение и уширение линии (рис.3. линия 2).

Список литературы

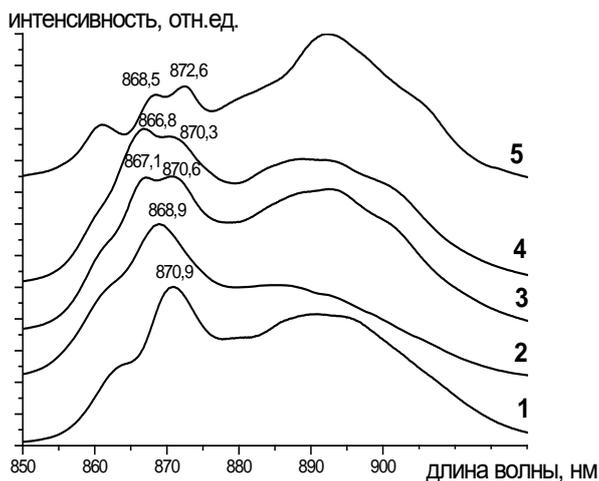


Рис. 3. Спектры люминесценции Nd^{3+} на переходе ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ в материалах:

- 1 – стекло $63,5\text{PbF}_2\text{-}33(\text{B}_2\text{O}_3)_{0,5}\text{-}3\text{LaF}_3\text{-}0,5\text{NdF}_3$;
- 2 – СКМ $66\text{PbF}_2\text{-}33(\text{B}_2\text{O}_3)_{0,5}\text{-}1\text{NdF}_3$;
- 3 – СКМ $63,5\text{PbF}_2\text{-}33(\text{B}_2\text{O}_3)_{0,5}\text{-}3\text{LaF}_3\text{-}0,5\text{NdF}_3$;
- 4 – СКМ $63,5\text{PbF}_2\text{-}33\text{SiO}_2\text{-}3\text{LaF}_3\text{-}0,5\text{NdF}_3$;
- 5 – поликристалл $\text{Pb}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{F}_{2,1}$

Таким образом, было продемонстрировано, что удалось стабилизировать кубическую фазу на основе PbF_2 одновременно двумя легирующими добавками RE и получить СКМ с одной кубической кристаллической фазой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ грант № 14-13-01074 П.

1. Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I. Transparent oxyfluoride glass ceramics // Journal of Fluorine Chemistry – 2015. V. 172 – P. 22–50.

2. Асеев В.А., Колобкова Е.В., Москалева К.С. Люминесцентные свойства иттербий-эрбиевой наноструктурированной свинцовофторосиликатной стеклокерамики при низкой температуре // Оптика и спектроскопия – 2013. Т. 114, № 5 – С. 818-823.

3. Петрова О.Б., Хомяков А.В. Свинцово-фторосиликатные стеклокристаллические материалы, активированные Nd^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+} // Оптика и спектроскопия – 2013. Т. 114, № 6 – С. 962–966.

4. Петрова О.Б., Попов А.В., Шукшин В.Е. Активированные ионами Nd^{3+} свинцовоборатные оксифторидные стекла и прозрачные стеклокристаллические материалы на их основе // Оптический журнал – 2011. Т. 78, №10 – С. 30-35.

5. Pisarska J., Ryba-Romanowski W., Dominiak-Dzik G. Nd-doped oxyfluoroborate glasses and glass-ceramics for NIR laser applications // Journal of Alloys and Compounds – 2008. V.451 – P. 223–225.

6. Petrova O., Sevostjanova T., Khomyakov A. Luminescent glass-ceramics based on nanoparticles of $\text{Ba}_x\text{RE}_{1-x}\text{F}_{2+x}$ and $\text{Pb}_x\text{RE}_{1-x}\text{F}_{2+x}$ solid solutions into fluoroborate // Phys. Status Solidi A – 2018. P. 1700446.

7. Петрова О.Б., Севостьянова Т.С., Хомяков А.В., Маякова М.Н. Люминесцентные свойства твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$ и свинцовых фтороборатных стеклокристаллических материалов, активированных ионами Eu^{3+} // Оптика и спектроскопия – 2017. Т. 123, № 5 – С. 734–744.

8. Бучинская И.И., Федоров П.П. Дифторид свинца и системы с его участием // Успехи химии – 2004. Т. 73, № 4 – С. 404-434.

УДК 547.1'13: 535.372: 666.11.002.34

Рунина К.И., Шмелёва В.А., Зыкова М.П., Петрова О.Б.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ**Рунина Кристина Игоревна**, студент магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов, runinakristina@mail.ru;**Шмелёва Виктория Анатольевна**, студент 4-ого курса кафедры химии и технологии кристаллов;**Зыкова Марина Павловна**, ведущий инженер кафедры химии и технологии кристаллов;**Петрова Ольга Борисовна**, к.х.н, доцент кафедры химии и технологии кристаллов.Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

Гибридные органо-неорганические материалы синтезировали путем высокотемпературной реакции, в качестве стеклянной матрицы использовали легкоплавкие оксифторидные стекла, в качестве органического компонента устойчивые электролюминофоры – 8-оксихиноляты европия, лития и цинка. Исследованы спектры фотолюминесценции полученных гибридных материалов и спектры возбуждения люминесценции. Структура гибридного материала исследована ИК-спектроскопией на материалах с рабочей и повышенной концентрацией органического компонента.

Ключевые слова: гибридные материалы, металлоорганические комплексы, люминесценция, ИК-спектроскопия

STRUCTURE AND PROPERTIES OF HYBRID MATERIALS BASED ON LUMINESCENT METAL-ORGANIC COMPLEXES

Runina K.I., Shmeleva V.A., Zykova M.P., Petrova O.B.

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

Hybrid organo-inorganic materials were synthesized by high-temperature reaction, low-melting oxyfluoride glasses were used as the glass matrix, stable electro phosphors - complexes 8-hydroxyquinolinol of europium, lithium and zinc as organic component. The photoluminescence spectra of the hybrid materials and luminescence excitation spectra were studied. The structure of the hybrid material was studied by IR spectroscopy on materials with a working and elevated concentration of the organic component.

Keywords: hybrid materials, organometallic complexes, luminescence, IR spectroscopy

Гибридные материалы (ГМ) на основе органических люминофоров β -дикетонатов редкоземельных металлов [1] и 8-оксихинолятов металлов I, II и III групп Периодической таблицы [2], 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 [3] позволяет рассматривать их как перспективный материал для изготовления источников света с высокой цветопередачей. Проблемой для дальнейшего проектирования таких ГМ является отсутствие сведений о структуре связей между органическими и неорганическими группами. Предположения о полученных продуктах и механизмах обменных реакций строились на основе литературных данных о свойствах металлоорганических комплексов и по аналогии с полностью описанной обменной реакцией в расплаве между три-(8-оксихинолятом) алюминия (Alq_3) и оксидом бора с образованием три-(8-оксихинолята) бора (Bq_3) [4].

В настоящем исследовании были получены новые ГМ на основе трех легкоплавких стеклянных матриц: $M1 = 80PbF_2-20B_2O_3$, $M2 = 62PbF_2-26B_2O_3-$

$12SiO_2$ и $M3 = 55PbF_2-30B_2O_3-10SiO_2-5ZnO$ [5] и органических люминофоров: 8-оксихинолят лития (Liq), ди-(8-оксихинолят) цинка (Znq_2) и (1,10-фенантролин)-три-(8-оксихинолят) европия (III) (Euq_3Phen_2) [6]. Сложности определения структуры ГМ методами колебательной спектроскопии связаны, по-видимому, с тем, что для получения оптически качественных ГМ оптимально использовать около 0,1 масс.% люминофора относительно стеклянной матрицы (рабочая концентрация). Такие маленькие концентрации не фиксируются на фоне интенсивных полос колебаний материала матрицы. В настоящем исследовании мы синтезировали образцы ГМ с повышенной в 5 раз концентрацией люминофора (повышенная концентрация), что привело к ухудшению оптического качества, появлению в образцах микропузырьков и включений. Структуру исследовали методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье-спектрометре Tensor 28 (Bruker) с диапазоном измерений 400-8000 cm^{-1} . Пробу в виде порошка (люминофора, матрицы, ГМ с концентрацией 0,1 масс.%, ГМ с концентрацией 0,5 масс.%) запрессовывали в осушенный КВг.

На спектре ИК-поглощения матриц (рис.1) видны полосы типичные для боратных и бооросиликатных стекол.

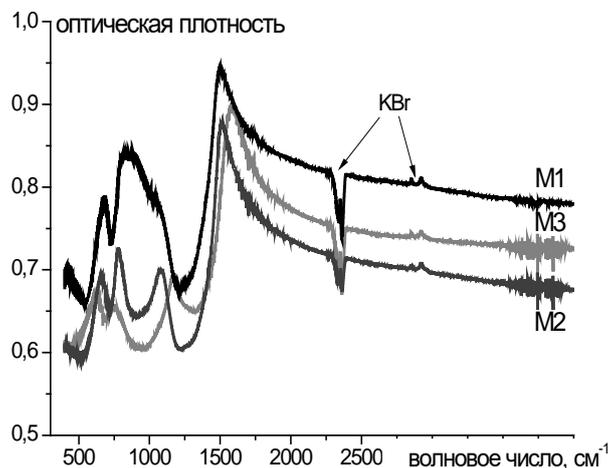


Рис. 1. Спектры ИК-поглощения стеклянных матриц

Спектры ГМ с рабочей концентрацией органических люминофоров не отличаются от приведенного выше. Отнесение полос к колебаниям группировок стекла показано в таблице 1.

Таблица 1. Частоты ИК-поглощения и их соотношение с колебаниями группировок в стеклянных матрицах

Линии, см^{-1}	Матрицы	Колебания [7-10]	Комментарий
640-675	M1, M2, M3	Симметричные колебания В-О-В	С увеличением концентрации V_2O_5 линия смещается в область больших частот
750-800	M1, M2, M3	Деформационные колебания В-О в треугольниках VO_3	С увеличением концентрации V_2O_5 линия смещается в область больших частот
880	M1	Валентные колебания В-О в VO_4 с участием мостикового кислорода	-
1060-1080	M1, M2	Валентные колебания В-О в VO_4	-
1160	M3	Колебания цепочки -Si-O-Si-	-
1500-1580	M1, M2, M3	Валентные колебания В-О-В в треугольниках VO_3	С увеличением концентрации V_2O_5 линия смещается в область меньших частот

Для ГМ с повышенной концентрацией люминофоров на всех спектрах (рис.2.) видно, что добавление органического компонента не влияет на основные полосы поглощения матриц. Однако, в области 3440 см^{-1} появляется широкая полоса (отмечена на рис. 2 стрелками), которой нет в исходных матрицах. При исследовании ИК-спектров использованных люминофоров обнаружена полоса в диапазоне от 3200 до 3440 см^{-1} . Такая полоса наблюдается в органических люминофорах и некоторых неорганических стеклах, и может быть приписана колебаниям водородных связей [11], связей между ароматическими кольцами и ОН-группами [12-13], колебаниям N-H [14], а в стеклах – колебаниям воды [6] и связи В-ОН [7].

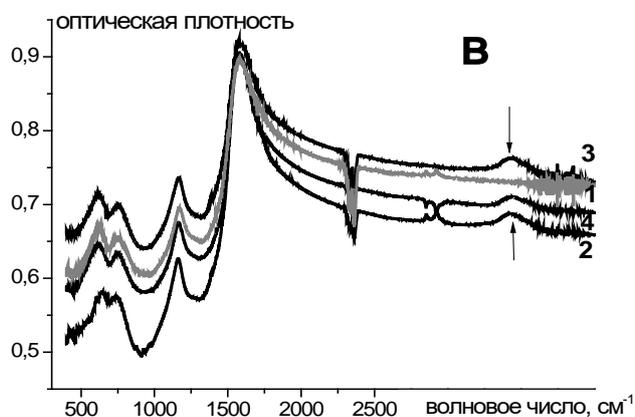
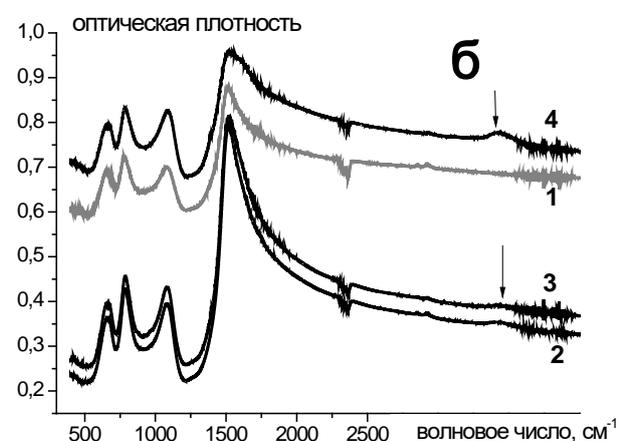
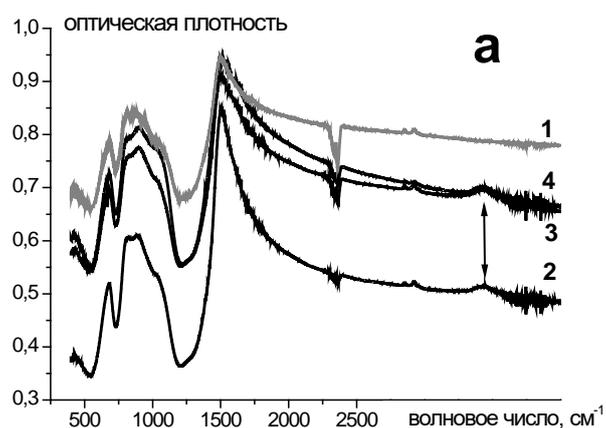


Рис.2. Спектры ИК-поглощения ГМ: а) М1, б) М2, в) М3.

1 – исходная матрица, 2 – ГМ матрица + Liq; 3 – ГМ матрица + Znq_2 ; 4 – ГМ матрица + $\text{Euq}_3\text{Phen}_2$. Стрелками показаны изменения в области 3440 см^{-1}

Таким образом, в люминесцентных ГМ с повышенной концентрацией люминофоров обнаружена полоса поглощения в ИК-области, которая может свидетельствовать о наличии в структуре ГМ новых связей, отсутствующих в исходных стеклах. Полоса была обнаружена благодаря тому, что в матричных стеклах в этой области отсутствуют какие-либо полосы, тогда как узкие полосы колебаний в лигандах люминофоров в области 400-1750 см⁻¹ маскируются интенсивными полосами колебаний боратной или боро-силикатной матрицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ грант № 14-13-01074 П.

Список литературы

- 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.
- 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.
- Анурова М.О., Тайдаков И.В., Петрова О.Б. Устойчивость гибридных материалов на основе металлорганических комплексов Eu и боратных стеклянных матриц. // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии» — 2015. Т. XXIX. № 3(162) — С. 61-63.
- Petrova O.B., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., et al. Prospective Electroluminescent Hybrid Materials// Eur. J. Inorg. Chem. – 2015 – P. 1269–1274.
- Анурова М.О., Рунина К.И., Петрова О.Б. Исследование и подбор легкоплавких стеклянных матриц для получения гибридных материалов на основе органических люминофоров. // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии» – 2017. Т. XXXI. № 6 (187) – С. 99-101.
- Белозерова О.А., Чередниченко А.Г. Изучение процесса деградации (1,10-фенатролин)-три-(8-оксихинолятов) европия (III) и самария (III) // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии» — 2015. Т. XXIX. № 3(162) — С. 100-101.
- Selvi S., Marimuthu K., Muralidharan G. Effect of PbO on the B₂O₃-TeO₂-P₂O₅-BaO-CdO-Sm₂O₃ glasses -structural and optical investigations //Journal of Non-Crystalline Solids – 2017. V.461 – P. 35–46.
- Rao D. R., Baskaran G. S., Kumar V. R. Influence of sesquioxides on fluorescence emission of Yb³⁺ ions in PbO-PbF₂-B₂O₃ glass system // Journal of Non-Crystalline Solids – 2013. V. 378 – P. 265–272.
- Ванина Е.А., Киселева А.Н., Голубева И.А. Исследование структурообразования пористых стекол на основе натриевоборосиликатной системы // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 3.; URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=6407> (дата обращения: 15.05.2018).
- Boev V.I., Soloviev A., Silva C.J.R., et al. Highly transparent sol-gel derived ureasilicate monoliths exhibiting long-term optical stability // Journal of Sol-Gel Science and Technology – 2007. V.41, № 3. – P.223-229.
- Luo F., Huang S., Xiong X. Synthesis and characterization of Hg(II)-ion-imprinted polymer and its application for the determination of mercury in water samples // The Royal Society of Chemistry Advances – 2015. V.5 – P. 67365-67371.
- Akbar R., Baral M., Kanungo B.K. Design, synthesis and photophysical properties of 8-hydroxyquinoline-functionalized tripodal molecular switch as a highly selective sequential pH sensor in aqueous solution // The Royal Society of Chemistry Advances – 2015. V.5 – P. 16207-16222.
- Gao Y., Shu J., Zhang C., Zhang X. A fluorescence on-off sensor for Cu²⁺ and its resultant complex as off-on sensor for Cr³⁺ in aqueous media // The Royal Society of Chemistry Advances – 2015. V.5 – P. 74629-74637.
- Bahgat K., Raghe A.G. Analysis of vibrational spectra of 8-hydroxyquinoline and its 5,7-dichloro, 5,7-dibromo, 5,7-diiodo and 5,7-dinitro derivatives based on density functional theory calculations // Central European Journal of Chemistry – 2007. V. 5, № 1 – P. 201–220.

УДК 54-165.2: 535.372

Галушкина А.В., Петрова О.Б., Маякова М.Н., Воронов В.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ PbF_2 - EuF_3 ПРИ СООСАЖДЕНИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И ТВЕРДОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ**Галушкина Арина Владимировна**, студент 4-ого курса бакалавриата кафедры химии и технологии кристаллов, malish_dogy@mail.ru;**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**Маякова Мария Николаевна**, научный сотрудник Лаборатории технологии наноматериалов для фотоники Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия;**Воронов Валерий Вениаминович**, к.ф.-м.н., заведующий Лабораторией рентгено-дифракционных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия.*Исследовано фазообразование в системе PbF_2 - EuF_3 двумя методами: соосаждением из водных растворов при комнатной температуре и твердофазным синтезом при температуре 550°C. Были получены образцы материалов с концентрацией EuF_3 от 10 до 90 мол. % с шагом в 10%. Независимо от метода в растворах с концентрацией EuF_3 до 40 мол. % включительно наблюдается твёрдая фаза флюоритового типа.***Ключевые слова:** фторид европия, фторид свинца, твёрдые растворы, соосаждение.**RESEARCH OF PHASE FORMATION IN THE PbF_2 - EuF_3 SYSTEM UPON CO-PRECIPIATION FROM AQUEOUS SOLUTIONS AND SOLID-PHASE SYNTHESIS**

Galushkina A. V., Petrova O. B., Mayakova M. N.*, Voronov V.V.*

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

* Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russia

*The phase formation in the system PbF_2 - EuF_3 system is investigated by two methods: a coprecipitation from aqueous solutions at the room temperature and solid-phase synthesis at a temperature of 550 °C. Samples of materials with concentration of EuF_3 from 10 to 90 mol. % have been received with a step to 10%. Irrespective of a method a firm phase of fluorite type was observed in solutions with concentration of EuF_3 to the 40 mol. % is inclusive.***Keywords:** europium fluoride, lead fluoride, solid solutions, coprecipitation.

В настоящее время предметом интенсивного изучения является дифторид свинца, а также фторид-ионные проводники – композиционные материалы и стёкла на его основе [1]. Свинцовые оксофторидные стёкла, имеющие широкий диапазон составов, являются отличными материалами для создания стеклокристаллических материалов. Стёкла и стеклокристаллические материалы, полученные в системе PbF_2 - EuF_3 , используются в качестве люминофоров и лазерных материалов с красным свечением и узкими линиями спектра [2]. Высокотемпературная кубическая модификация дифторида свинца кристаллизуется в кубической структуре тип флюорита ($Fm\bar{3}m$). Для таких структур характерен фазовый переход, открытый Фарадеем в 1834 году: при массовом смещении анионов со своих кристаллографических позиций (разупорядочении анионной подрешётки) симметрия кристалла остаётся неизменной, в результате чего возникает высокая ионная проводимость [1]. Эти свойства делают фторид свинца и соединения на его основе превосходными фторид-ионными проводниками по сравнению с другими фторидами флюоритового типа, например, щелочно-земельными фторидами.

Целью данной работы было установить, какие фазы образуются в системе PbF_2 - EuF_3 , и сравнить их при разных методах синтеза. Были исследованы образцы с содержанием Eu от 10 до 90 мол. %.

Исходными веществами для проведения твердофазного синтеза были фториды свинца и европия. Синтез проходил при температуре 550°C в течение 2 часов, фторирующая атмосфера создавалась пиролизом фторопласта-4. При этом за 2 часа фторопласт улетучивался полностью, после синтеза не наблюдалось желтой окраски порошков, свидетельствующей об окислении и образовании оксифторидов и оксидов свинца, также не наблюдалось адгезии порошков к корундовому тиглю. После чего спёкшийся порошок перетирали, снова ставили в печь (температура и время те же) и снова перетирали.

Рентгенофазовый анализ проводился с помощью дифрактометра BRUKER D8 (скорость съёмки 1°/мин, шаг 0,0204°, интервал углов $2\Theta = 15-85$ (излучение $CuK\alpha$ с длиной волны $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), точность определения параметров решётки $\pm 1\% \cdot d$, чувствительность - до 1% примесной фазы). Рентгенограммы расшифровывали в программном обеспечении TOPAS (электронный каталог PCPDFWIN и база JCPDS-ICDD).

На рис. 1 приведены полученные рентгенограммы. Ранее [2-3] было установлено, что при температуре 550°C стабильна кубическая фаза фторида свинца, а при концентрациях до 15 мол.% кристаллизуются твердые растворы на основе кубической модификации фторида свинца с общей формулой $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$. Как

видно из данной работы, при содержании фторида европия до примерно 40 мол.% также выпадает кубическая фаза (*Fm3m*) твердого раствора на основе PbF_2 . Начиная с 50 мол.%, появляется ещё одна фаза – ромбическая фаза (*Pnma*) трифторида европия.

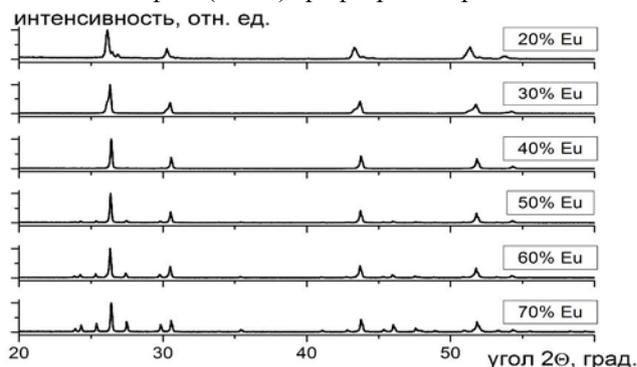


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, полученных твердофазным синтезом в системе $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$

В методе соосаждения были приготовлены водные растворы нитратов свинца и европия. Далее раствор нитратов по капельно добавлялся к раствору плавиковой кислоты при комнатной температуре. В результате образовывался белый осадок, который после отстаивания несколько раз промывался бидистиллятом от ионов NO_3^- (качественная реакция на нитраты – дифениламин), а затем высушивался под лампой. На рентгенограмме образцов, полученных методом соосаждения (рис. 2), также хорошо различается однофазный твёрдый раствор

Таблица 1. Кристаллографические параметры образцов, полученных методом соосаждения из водных растворов

№	Номинальный состав	<i>Fm3m</i>		<i>Pnma</i>	
		a, Å	D, нм	a; b; c, Å	D, нм
1	$\text{Pb}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{F}_{2.2}$	5,8867(3)	20±1	–	–
2	$\text{Pb}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{F}_{2.3}$	5,8660(2)	30±2	–	–
3	$\text{Pb}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{F}_{2.4}$	5,8475(2)	78±4	–	–
4	$\text{Pb}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{F}_{2.5}$	5,8315(2)	93±6	–	–
5	$\text{Pb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{F}_{2.6}$	5,8258(5)	42±3	6,272(1); 7,017(2); 4,471(1)	–
6	$\text{Pb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}\text{F}_{2.7}$	5,8231(4)	90±12	6,271(1); 7,014(1); 4,466(1)	33±6
7	$\text{Pb}_{0.2}\text{Eu}_{0.8}\text{F}_{2.8}$	8,8287(4)	>200	6,260(1); 7,003(1); 4,458(1)	33±3
8	$\text{Pb}_{0.1}\text{Eu}_{0.9}\text{F}_{2.9}$	–	–	6,232(1); 6,986(1); 4,444(1)	–

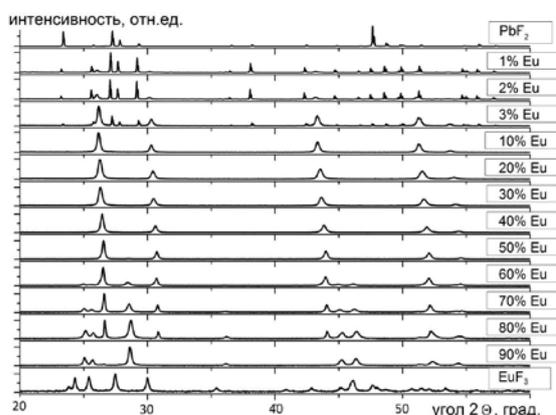


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, полученных методом соосаждения из водных растворов нитратов в системе $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$

Таким образом, в области от 7 до 50 мол.% EuF_3 методом соосаждения из водных растворов возможно получение однофазных твердых растворов со структурой флюорита. Причем в остальных областях

флюоритового типа на основе дифторида свинца. Из ранних исследований [2] установлено, что для стабилизации высокотемпературной фазы свинца потребуется около 7 мол. % фторида европия. Исходя из полученных данных, мы получили однофазный твердый раствор флюоритового типа при 10, 20, 30 и 40 мол.% содержания EuF_3 . При дальнейшем увеличении содержания европия в растворе совместно с твёрдым раствором на основе фторида свинца осаждается твёрдый раствор на основе фторида европия. Однако, однофазный образец твёрдого раствора на основе фторида европия получен из раствора с номинальным содержанием европия 90 мол.%.

В таблице 1 приведены данные расчётов параметров решетки при осаждении из водных растворов.

Для всех образцов рассчитаны области когерентного рассеяния. Ширина пиков на рентгенограмме материалов, полученных твердофазным синтезом, меньше, у образцов, полученных соосаждением. Это свидетельствует о разности размеров частиц и степени интенсивности при разных методах синтеза: частицы полученные методом соосаждения из водных растворов меньшего размера, от 20 до 100 нм. Более узкие пики на рентгенограммах образцов, синтезированных твердофазным синтезом соответствуют частицам микронных размеров.

эта фаза тоже присутствует, но дополняется – в области до 7 мол.% EuF_3 фазой ромбического фторида свинца, а в области более 50 мол.% EuF_3 фазой ромбического фторида европия. Твердофазный синтез позволяет получать однофазные образцы в более узком диапазоне соотношений в исходной смеси : от 1 до 40 мол.% свинца.

Список литературы

- Бучинская И.И., Федоров П.П. Дифторид свинца и системы с его участием // Успехи химии – 2004. Т. 73, № 4 – С. 404-434.
- Севостьянова Т.С., Хомяков А.В., Маякова М.Н., Воронов В.В., Петрова О.Б. Люминесцентные свойства твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$ и свинцовых фтороборатных стеклокристаллических материалов, активированных ионами Eu^{3+} // Оптика и спектроскопия – 2017, Т. 123, № 5 – С. 734–744.
- Tyagi A.K., Patwe S.J., Achary S.N., Mallia M.V. Phase relation studies in $\text{Pb}1\text{-xM}'\text{xF}2\text{+x}$ systems (0.0 ≤ x ≤ 1.0; $\text{M}'=\text{Nd}^{3+}$, Eu^{3+} and Er^{3+}) // J. Solid State Chem. – 2004. V. 177. № 4–5 – P. 1746-1754.

УДК 544.421.42:536.755

Долотова Е.П., Сайфутяров Р.Р., Барканов А.Д., Тайдаков И.В., Аветисов И.Х.

НОВЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ (II) С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДНЫХ СТРУКТУР**Долотова Екатерина Павловна**, магистр 2 года факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;**Сайфутяров Расим Рамилевич** ведущий инженер кафедры химии и технологии кристаллов;**Барканов Артем Денисович** бакалавр 4 года факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;**Тайдаков Илья Викторович**, д.х.н., главный специалист 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.

В настоящее время органические полупроводниковые материалы считаются альтернативой неорганическим полупроводникам. Однако существует ряд проблем, связанных с получением таких веществ и оптимизацией органических светоизлучающих диодных (ОСИД) структур на их основе. Одними из самых востребованных и перспективных электролюминофоров являются комплексы на основе платины Pt(II). Предложен метод синтеза 6 новых комплексов типа Pt(C^N)(O^O), являющихся высокоэффективными эмиттерами для ОСИД-технологии. Изменяя тип лигандов, можно варьировать физические и фотофизические свойства материала.

Ключевые слова: люминофоры, органические полупроводники, комплексы платины (II), ОСИД, пиразол, циклометаллирование

NEW PHOSPHORES BASED ON PLATINUM(II) AND HETEROCYCLIC LIGNADS FOR OLED TECHNOLOGY

Dolotova E.P., Safutyarov R.R., Barkanov A.D., Taydakov I.V., Avetissov I. Ch.

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

Nowdays, organic semiconductor materials are considered an alternative to inorganic semiconductors. However, there are a number of problems associated with producing such substances and optimizing the organic light-emitting diode (OLED) structures on their basis. One of the most popular and promising electroluminophors are complexes based on Pt(II). Synthesis technique for 6 new complexes of the Pt (C^N) (O^O) type, which are highly efficient emitters for the OLED technology, has been proposed. Changing the type of ligands, it is possible to vary the physical and photophysical properties of the material.

Keywords: luminophores, organic semiconductors, platinum (II) complexes, OLED, pyrazole, cyclometallation

Введение

Среди светоизлучающих материалов нового поколения комплексы платины Pt(II) являются наиболее перспективными, уступая лишь комплексам иридия Ir(III). Несмотря на поразительные успехи в области конструирования органических светоизлучающих диодов (ОСИД) актуальной остается задача поиска и создания новых высокоэффективных материалов. Многие компании и исследовательские центры активно работают над получением более стабильных и дешевых органических материалов. Молекулярный дизайн гетеролептических комплексов платины Pt(N^C)(O^O) (где O^O -β-дикетонаты) дает возможность получать высокоэффективные эмиттеры с заданными параметрами. Внедряя определенный тип лиганда в комплекс, можно варьировать фотофизические и физические (летучесть, растворимость и т.д.) свойства вещества: Целью работы является создание новых светоизлучающих «настраиваемых» материалов на основе платины Pt(II) (C^N) (O^O) из доступных прекурсоров и их исследование.

Методика проведения эксперимента

Синтез циклометаллированных комплексов происходил в соответствии с методикой Бу [1]. Схема получения комплексов платины Pt(II) приведена на Рисунке 1. В колбе Шленка в атмосфере аргона растворяют 2 ммоль 4-метил-1-фенилпиразола (или его производные) и 1 ммоль K₂PtCl₄ в 6 мл водной смеси 2-этоксиэтанола (1:3). Нагреваем смесь при перемешивании в течение 12ч при температуре 100°C. После охлаждения добавляем 10 мл дистиллированной воды, отфильтровываем осадок комплекса димера, промываем его водой и высушиваем при 80°C и 0.1 Торр. К Полученному веществу прибавляем к 4 мл 2-этоксиэтанола вместе с 0.6 ммоль β-дикетоната и 3.8 ммоль Na₂CO₃. Образовавшуюся суспензию нагреваем при перемешивании в течение 15ч при 100°C, охлаждаем и осаждаем 12 мл дистиллированной воды. Отфильтровываем твердый осадок темного цвета, промываем дистиллированной водой, высушиваем при 80°C и 0.1 Торр и очищаем с помощью колоночной хроматографии (силикагель/CH₂Cl₂). Используя данную схему, было синтезировано 6 различных комплексов, структура которых приведена в таблице 1.

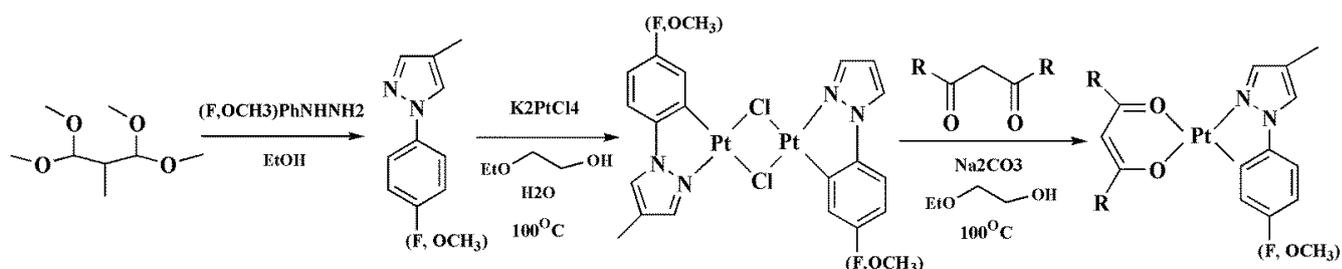


Рисунок 1. Схема синтеза комплексов на основе платины Pt(II)(Pt(C^N)(O^O))

Таблица 1. Структуры люминесцентных комплексов на основе Pt(N^C)(O^O) (где O^O -β-дикетонаты)

Название	Аббревиатура	Структурная формула
(2-(4-метилпиразол-1-ил) фенил) дибензоилметан платины (II)	DMB MPP	
(2-(4-метилпиразол-1-ил) фенил) пентан-2,4-дион платины (II)	AcAc MPP	
((1-(метоксифенил))-4-метилпиразол) дибензоилметан платины (II)	DMB OMR	
(2-(4-метилпиразол-1-ил) фенил) (4,4,4-фтор-1-фенилбутан-1,3-дион) платины (II)	PhCF3 MPP	
(2-(4-метилпиразол-1-ил) фенил) (1,3-бис(4-метил-1-пиразол-3-ил) пропан -1,3-дион) платины (II)	Pyq MPP	
((1-(фторфенил))-4-метилпиразол) дибензоилметан платины (II)	DBM F	

Вследствие высоких требований к чистоте материала в ОСИД-технологии полученные вещества после очистки хроматографией перекристаллизуют из н-гексана. Спектры оптического поглощения измеряли при температуре окружающей среды с использованием спектрофотометра Specord, спектры возбуждения и люминесценции измеряли

на спектрофлуориметре Perkin Elmer 45 в диапазоне длин волн 400-700 нм.

Результаты и обсуждение

Спектры поглощения снимали с комплексов, растворенных в CH_2Cl_2 и дегазированных.

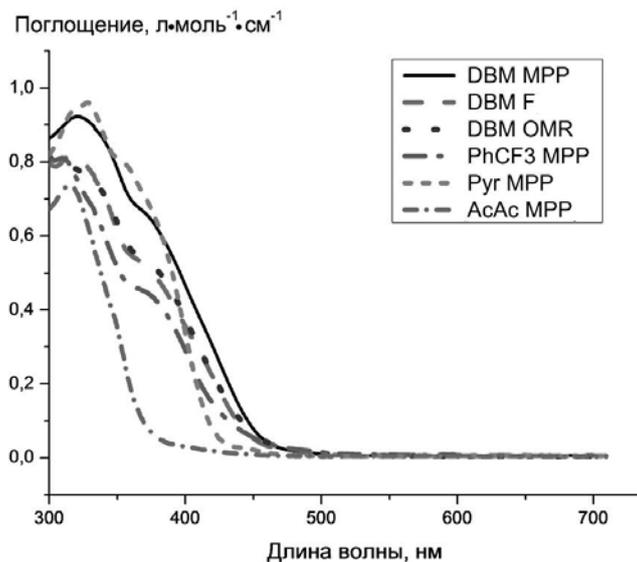


Рисунок 2. Спектры поглощения комплексов на основе платины Pt(II).

Из спектра эмиссии (Рисунок 3) можно сделать вывод, что изменяя тип лиганда, можно получить комплексы различного цвета свечения. Например, в материалах с 4-метил-1-фенилпиразолом (MPP) при замене β -дикетоната происходит смещение спектра от 345 нм до 540 нм. Причем при введении арильных заместителей спектр сдвигается в красную область (дибензоилметан – DBM), чему также способствует внедрение CF_3 группы.

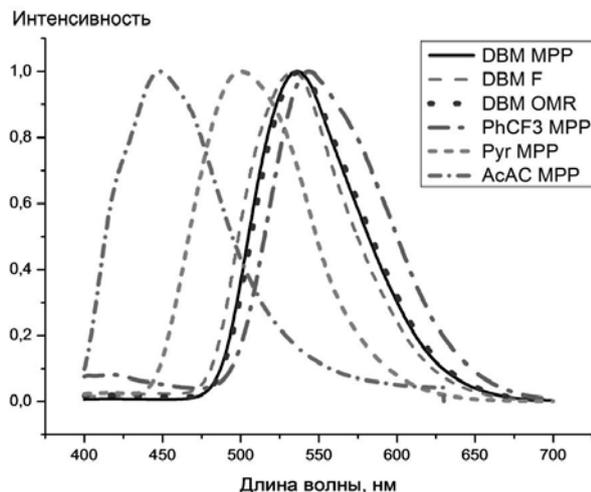


Рисунок 3. Спектры эмиссии комплексов на основе платины Pt(II)

Заключение

Выполнен синтез 6 новых высокоэффективных комплексов платины Pt(II) с помощью доступных прекурсоров, которые могут использоваться в качестве эмиссионного материала в ОСИД-устройствах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-13-01074П.

Список литературы

1. Wu W. et al. Long-lived room temperature deep-red/near-IR emissive intraligand triplet excited state (3IL) of naphthalimide in cyclometalated platinum (II) complexes and its application in upconversion // *Inorganic chemistry*. – 2011. – Т. 50. – №. 22. – С. 11446-11460.

УДК 661.783/.789:661.143

Сайфутяров Р.Р., Тайдаков И.В., Долотова Е.П., Барканов А.Д., Аветисов И.Х.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ВЫСОКОЧИСТЫХ ОКСИХИНОЛЯТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pt(II)

Сайфутяров Расим Рамилевич, ведущий инженер кафедры химии и технологии кристаллов;
Тайдаков Илья Викторович, д.х.н., главный специалист кафедры химии и технологии кристаллов;
Долотова Екатерина Павловна, магистр 2 года факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

Барканов Артем, бакалавр 4 года факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

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.

Технология органических светодиодов является одной из наиболее успешно развивающихся технологий, используемых при производстве устройств отображения информации. Наиболее успешные результаты получены с использованием органических металлокомплексов с элементами платиновой группы. Однако есть ряд проблем с получением высокочистых органических полупроводниковых материалов и оптимизацией тонкопленочных структур с их использованием. В данной работе показана влияние чистоты материала на характеристики многослойных тонкопленочных структур.

Ключевые слова: ОСИД, Pt(II), органические полупроводники, люминофоры, высокочистые материалы.

RESEARCH OF ELECTROLUMINESCENCE PROPERTIES OF HIGH- PURE OXYQUINOLINE COMPLEXES

Sayfutyarov R.R., Taydakov I.V., Dolotova E.P., Barkanov A.D., Avetissov I. Ch.

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

The technology of organic light-emitting diodes is one of the most successfully developing technologies used in the production of information display devices. The most successful results were obtained using organic metal complexes with elements of the platinum group. However, there are a number of problems with obtaining high-purity organic semiconductor materials and optimizing thin-film structures with their use. In this paper we show the effect of material purity on the characteristics of multilayer thin-film structures.

Keywords: OLED, Pt(II), high-pure materials, phosphors, organic semiconductors.

Введение

В технологии OLED наиболее эффективными являются органические металлокомплексы с элементами платиновой группы (Pt(II) и Ir(III)). Ведущие позиции комплексы с этими металлами занимают благодаря короткому времени жизни триплетных состояний, высокому теоретическому квантовому выходу и возможности [1]. Однако, реализовать в практике все достоинства используемых соединений удаётся редко, что связано с рядом проблем. Особо важной является проблема чистоты используемых препаратов. В современной электронике предъявляются высокие требования по чистоте используемых материалов, и минимальной чистотой считается 99,999 мас.%. Целью данной работы было получение высокочистых препаратов металлокомплексов Pt(II) и исследование люминесцентных и электрофизических свойств многослойных структур на основе полученных препаратов.

Методика проведения эксперимента

Высокочистые препараты комплексов 8-гидроксихинолина и 2-метил-8-гидроксихинолина платины (PtQ и Pt(2-MeQ)), структуры которых

указаны на рис. 1, были очищены методом вакуумной сублимации.

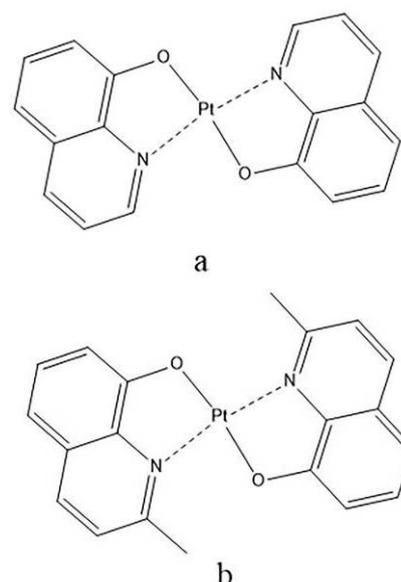


Рис. 1. Структуры исследуемых материалов: а) - PtQ, б) – Pt(2-MeQ)

Процесс сублимации производилась в установке, представленной на рис. 2.

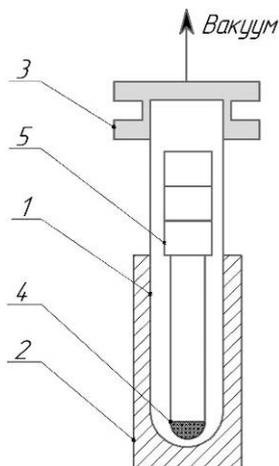


Рис.2. Схема установки для вакуумной сублимационной очистки органических полупроводниковых материалов, где 1 - кварцевый реактор, 2 - резистивная печь, 3 – грибовидный фланец, 4 – кварцевый куб с препаратом для сублимации, 5- кварцевый сегментированный приемник.

Все кварцевые детали установке очищались перед использованием в несколько этапов: травление в горячей азотной кислоте, промывка бидистиллированной водой, очистка в УЗВ с деионизированной водой. Исходные препараты металлокомплексов помещались в куб, который после помещался в реактор. Реактор подключался к вакуумной системе и откачивался до давления остаточных газов менее 10^{-3} торр. После, реактор нагревался резистивной печью до температуры, при котором давление насыщенного пара очищаемого комплекса превышало 10^{-2} торр. Осаждение препарата происходило на сегментированный кварцевый приемник. После окончания сублимации, реактор охлаждался, и в него напускался сухой азот. Выгрузка сублимата производилась в перчаточном боксе с атмосферой сухого азота, с разделением на фракции. Концентрацию примесей во фракциях определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (NexION 300D, Perkin Elmer). Фракции с чистотой не ниже 99,997% отбирались для изготовления тестовых тонкопленочных структур.

Из исходных и очищенных препаратов методом вакуумного термического напыления были изготовлены тонкопленочные многослойные светоизлучающие структуры. Напыления структур производилось в модернизированной системе УВН-78. Для органических материалов использовались кварцевые испарители. Давление остаточных газов в системе при напылении не превышало 2×10^{-5} торр., скорость напыления органических слоев была в пределе 0,02-0,025 нм/с. Топология полученных тестовых OLED структур приведена на рис. 3.

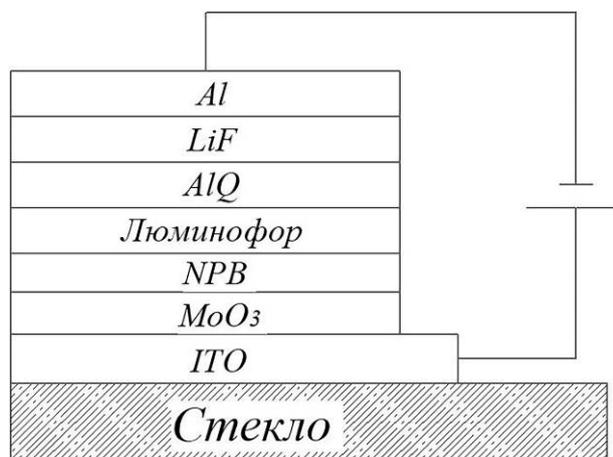


Рис.3. Топология напыленных OLED структур: слой исследуемого люминофора может быть как с матрицей, так и без нее.

На полученных структурах снимались электрофизические и люминесцентные характеристики. Яркости и координаты спектра определялись с помощью LumiCam 1300, спектры электролюминесценции снимались с помощью спектрофотометра Ocean Optics 65000 в диапазоне длин волн 300-1200 нм.

Результаты и обсуждение.

Экспериментально установлено, что однократной вакуумной сублимационной очисткой возможно повышение чистоты металлокомплексов платины с 99,94 мас.% до 99,9993 мас.% по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Лимитирующим элементом по концентрации примеси является кремний, который внедряется в сублимат из кварцевого приемника. При формировании структур без матричного материала, в которых в качестве эмиссионного слоя использовали исследуемые материалы, проявляли электролюминесцентные свойства только при использовании сублимированных препаратов. При напылении неочищенного материала электролюминесценцию получить не удалось. При этом максимальная яркость свечения составила 388 кд/м² при 15 В для PtQ и 206 кд/м² при 18 В для Pt(2-MeQ). При напылении очищенного Pt(2-MeQ) в матрице СВР, при концентрации люминофора в 10%, яркость свечения возросла почти в 5 раз достигнув 900 Кд/м² (рис. 4), а цвет свечения смещался в красную область и отличался высокой цветовой чистотой ($x = 0,5389$; $y = 0,3842$) (рис.5).

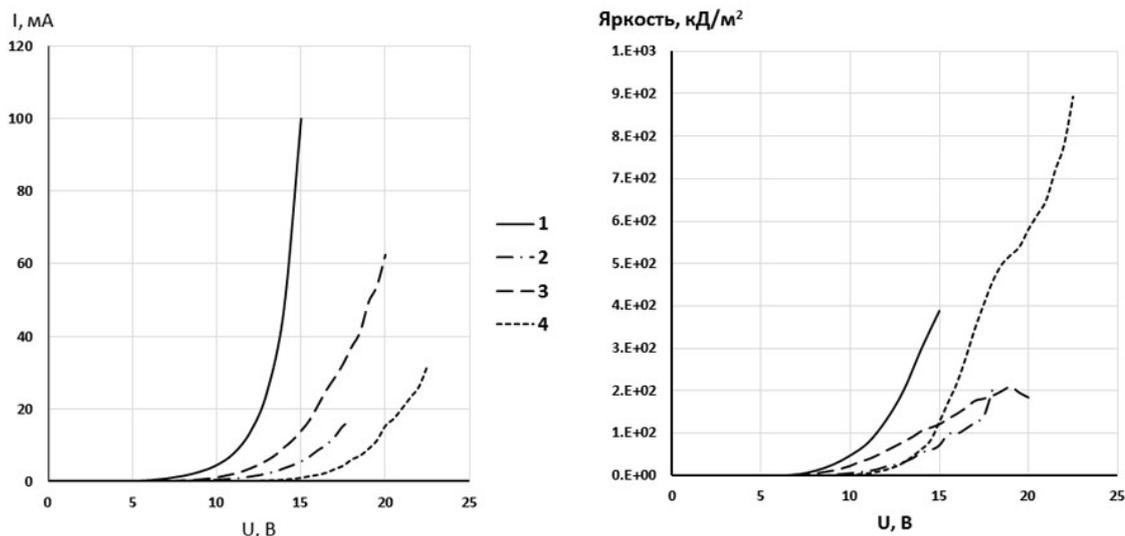


Рис.4. Вольт-амперные и вольт яркостные характеристики тонкопленочных структур где эмиссионные слои 1 - очищенный PtQ, 2 - очищенный Pt(2-MeQ), 3 – неочищенный Pt(2-MeQ) в матрице CBP, 4 – очищенный Pt(2-MeQ) в матрице CBP

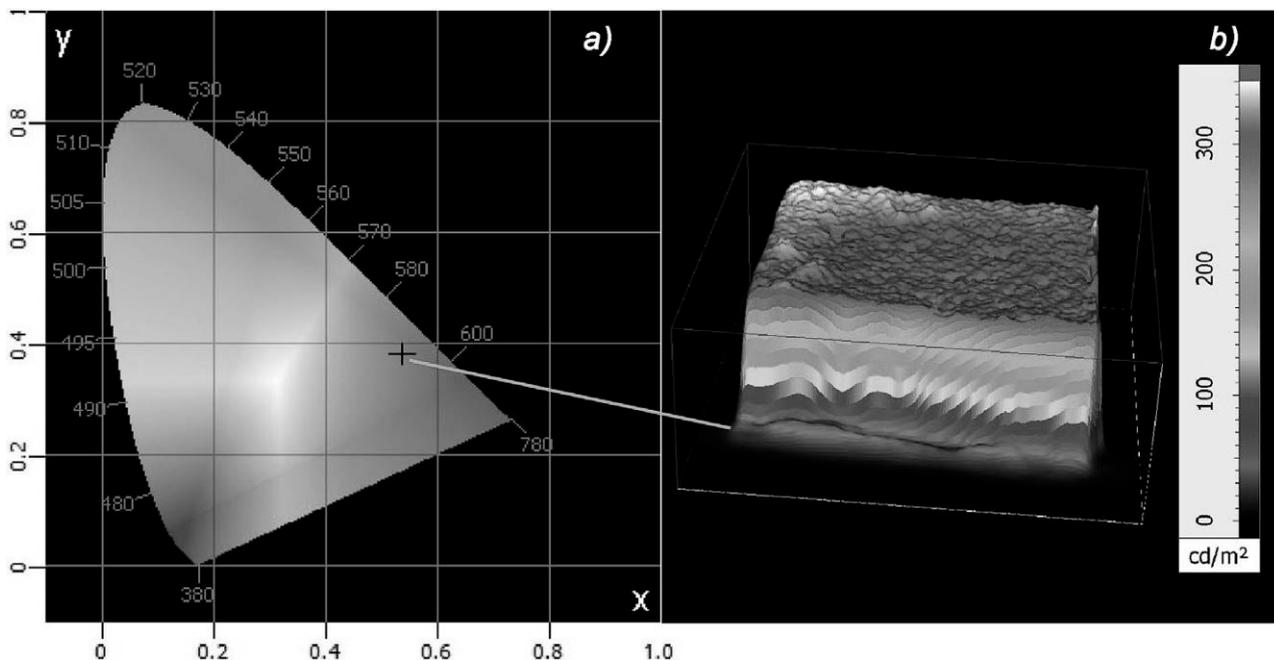


Рис.5. Координаты цветности (а) и распределение яркости по поверхности (b) в структуре ITO/MoO₃ (1 nm)/NPB (40 nm)/CBP:PtQ2-complex (10%) (20 nm)/Alq₃(40 nm)/LiF (1.2 nm)/Al (100 nm)

Заключение

В работе показано влияние примесной чистоты органических люминофоров на свойства изготовленных OLED структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда 14-13-01074П.

Список литературы

1. H. Yersin, Highly efficient OLEDs with phosphorescent materials, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2008
<http://dx.doi.org/10.1002/9783527621309.fmatter>

УДК 546.24:54-482:54-31

Ислам А.А., Гришечкин М.Б., Хомяков А.В., Можевитина Е.Н., Зыкова М.П., Аветисов И.Х.

ВЫСОКОЧИСТЫЙ ОКСИД ТЕЛЛУРА (IV) ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ПАРАТЕЛЛУРИТА

Ислам Аника Ашраф, магистр 2 года факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

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

Хомяков Андрей Владимирович, ведущий инженер кафедры химии и технологии кристаллов;

Можевитина Елена Николаевна, к.х.н., старший научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов;

Зыкова Марина Павловна, 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.

Оксид теллура (IV) является исходным веществом для производства монокристаллов парателлурита, востребованных в оптоэлектронике. К шихте для выращивания монокристаллов предъявляют высокие требования по примесной и фазовой чистоте. Предложена методика получения высокочистого оксида теллура (IV) прямым синтезом без использования жидких окислителей, исключая стадии перекристаллизации. Примесная и фазовая чистота полученных образцов 99,9997 мас.% удовлетворяют требованиям, предъявляемым к шихте для выращивания высококачественных монокристаллов парателлурита.

Ключевые слова: оксид теллура (IV), монокристалл парателлурита, прямой синтез, выращивание кристаллов.

HIGH PURE TELLURIUM OXIDE (IV) FOR PARATELLURITE CRYSTAL GROWTH

Islam A.A., Grishechkin M.B., Khomyakov A.V., Mozhevitina E.N., Zykova M.P., Avetissov I. Ch.

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

The tellurium oxide (IV) is the starting material for the production of paratellurite single crystals demanded in optoelectronics. High requirements are imposed for impurity and phase purity to the raw material for the single crystals growth. A technique for obtaining high-purity tellurium (IV) oxide by direct synthesis without the use of liquid oxidants is proposed, which excludes the stages of recrystallization. The impurity and phase purity of the obtained samples 99.9997% by weight satisfy the requirements for the charge for growing high-quality paratellurite single crystals.

Keywords: tellurium oxide (IV); paratellurite single crystal; direct synthesis; crystal growth.

Введение

Оксид теллура (IV) является востребованным материалом в технологии оптоэлектроники, акустооптических и электрооптических преобразователей. Выращивание кристаллов достаточного размера с высоким структурным совершенством и заданными свойствами требует использования в качестве исходной шихты высокочистого TeO_2 (с примесной чистотой не хуже 99,999 мас.%), не содержащего примеси элементарного теллура. Получение материала с такими характеристиками осуществляют в настоящее время окислением элементарного теллура азотной кислотой с переводом с раствор и последующей перекристаллизацией из соляной кислоты. При этом наличие примеси селена в конечном продукте в значительной степени зависит от ее присутствия в исходном высокочистом теллуре. Получение, в свою очередь, высокочистого теллура с содержанием остаточного селена менее 10-3 мас.% является довольно непростой задачей [1].

Такой способ получения высокочистого оксида теллура (IV) трудоемок и сопряжен с расходом большого количества высокочистых минеральных кислот и образованием эквивалентных количеств жидких отходов, требующих утилизации. Целью

работы явилась разработка методики синтеза TeO_2 без использования жидких окислителей и исключая стадии перекристаллизации.

Методика проведения эксперимента

Концепция предложенной методики состоит в окислении элементарного теллура кислородом воздуха при контролируемых условиях тепло- и массопереноса. Процесс окисления проводили в кварцевом реакторе, запаянном с одного конца, помещенном в двухзонную резистивную печь. Схема установки приведена на рисунке 1. Подготовка кварцевых деталей установки сводилась к травлению последовательно в азотной и плавиковой кислотах и последующей многократной промывке бидистиллированной водой. Исходный теллур марки Т0, предварительно подвергнутый вакуумной сублимационной очистке [1], помещали в лодочку, которую затем устанавливали в реактор. Вплотную к лодочке помещали кварцевую трубку-приемник для сбора продукта синтеза. На открытый конец реактора устанавливали грибковое уплотнение с пористым фильтром. Назначение фильтра состояло в регулировании потока кислорода, поступающего в зону реакции, и его очистка от взвешенных твердых частиц. Реактор

нагревали и выдерживали в течение времени, необходимого для испарения 90% загруженного исходного теллура. Температуры нагревателей подбирали таким образом, чтобы, с одной стороны, обеспечить наибольшую скорость испарения исходного теллура, с другой — не допустить взаимодействия TeO_2 с материалом реактора и оснастки.

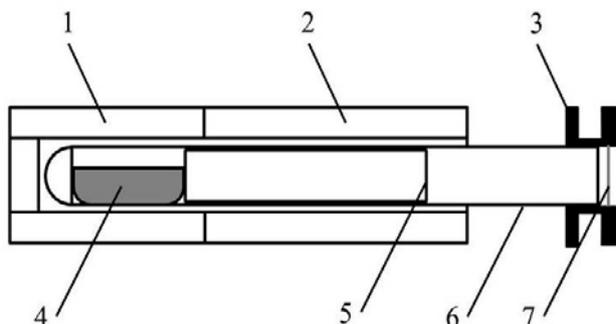


Рисунок 1. Схема установки для проведения синтеза TeO_2 : 1 – нагреватель исходного вещества; 2 – нагреватель зоны реакции; 3 – грибовый фланец; 4 – лодочка с исходным теллуrom; 5 – приемник продукта; 6 – реактор; 7 – фильтр.

После окончания процесса реактор охлаждали, извлекали приемник с синтезированным препаратом и отбирали пробы для исследования примесной и фазовой чистоты. Рентгенофазовое исследование проводили на рентгеновском дифрактометре Equinox 2000, концентрацию примесей определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, используя KED режим для устранения полиатомных интерференций (NexION 300d, Perkin Elmer).

Результаты и их обсуждение.

Экспериментально установлено, что при проведении синтеза при температуре, превышающей 690°C , образующийся TeO_2 начинает взаимодействовать с кварцевым стеклом, что приводит к загрязнению продукта кремнием и быстрому разрушению реактора. Поэтому в дальнейшем процесс синтеза проводили при температуре зоны реакции, не превышающей 650°C . Полученный оксид теллура (IV) представлял собой смесь мелкодисперсного порошка и более крупных дендритных кристаллов с характерной огранкой (рис. 2). Согласно данным рентгенофазового анализа содержание фазы элементарного теллура в образцах оксида теллура (IV) было ниже предела обнаружения (0,5 мас.%).

Исследования примесной чистоты исходного теллура и синтезированного TeO_2 (рис. 3) показали, что в процессе синтеза происходит снижение концентрации примеси селена на порядок. Такое снижение можно объяснить существенным различием в давлении паров TeO_2 и SeO_2 : диоксид селена имеет гораздо более высокое давление пара, поэтому он в процессе синтеза удалялся из целевого продукта. При этом наблюдается незначительное загрязнение препарата примесями железа, кобальта и никеля, что можно объяснить использованием в процессе загрузки и выгрузки препаратов шпателя из нержавеющей стали. Использование шпателя из тефлона (или из нержавеющей стали с тефлонированным покрытием) может улучшить примесную чистоту препарата, как это было показано при получении высокочистых металл-органических люминофоров [2]. Примесная чистота полученного препарата составила 99,9997 мас.% по 67 примесям.

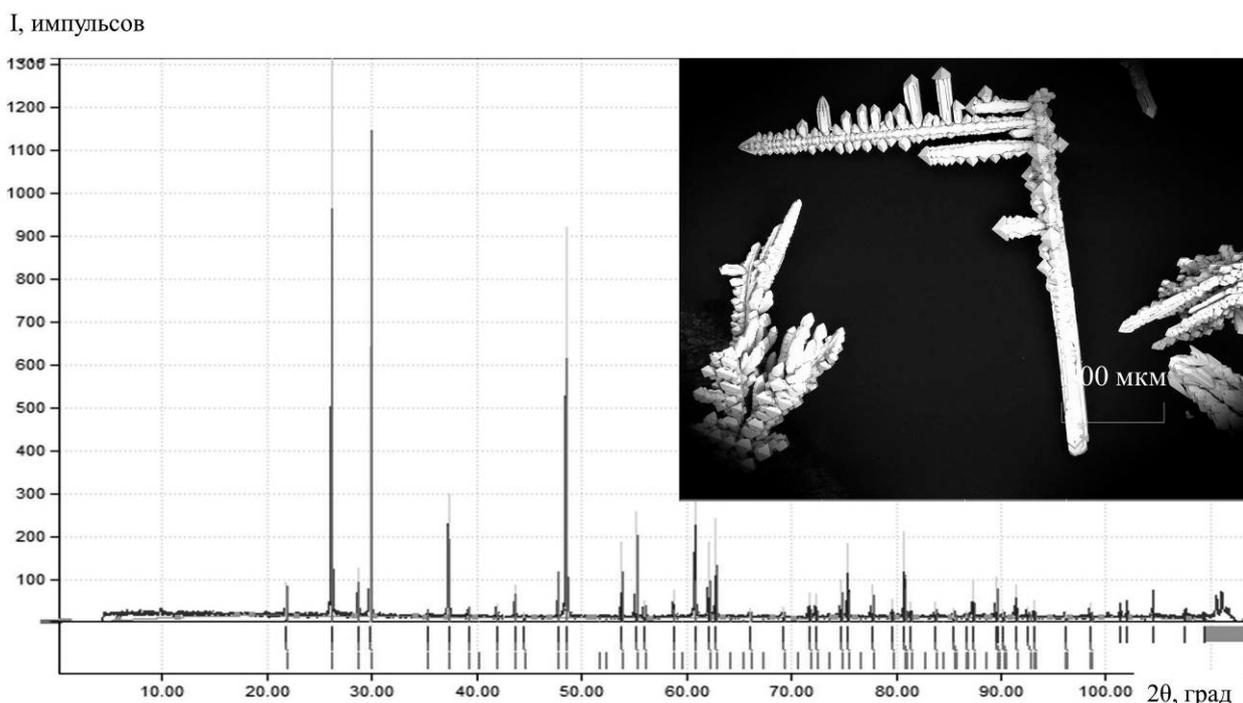


Рисунок 2. Рентгеновская дифрактограмма и СЭМ-изображение препарата TeO_2 , полученного прямым синтезом.

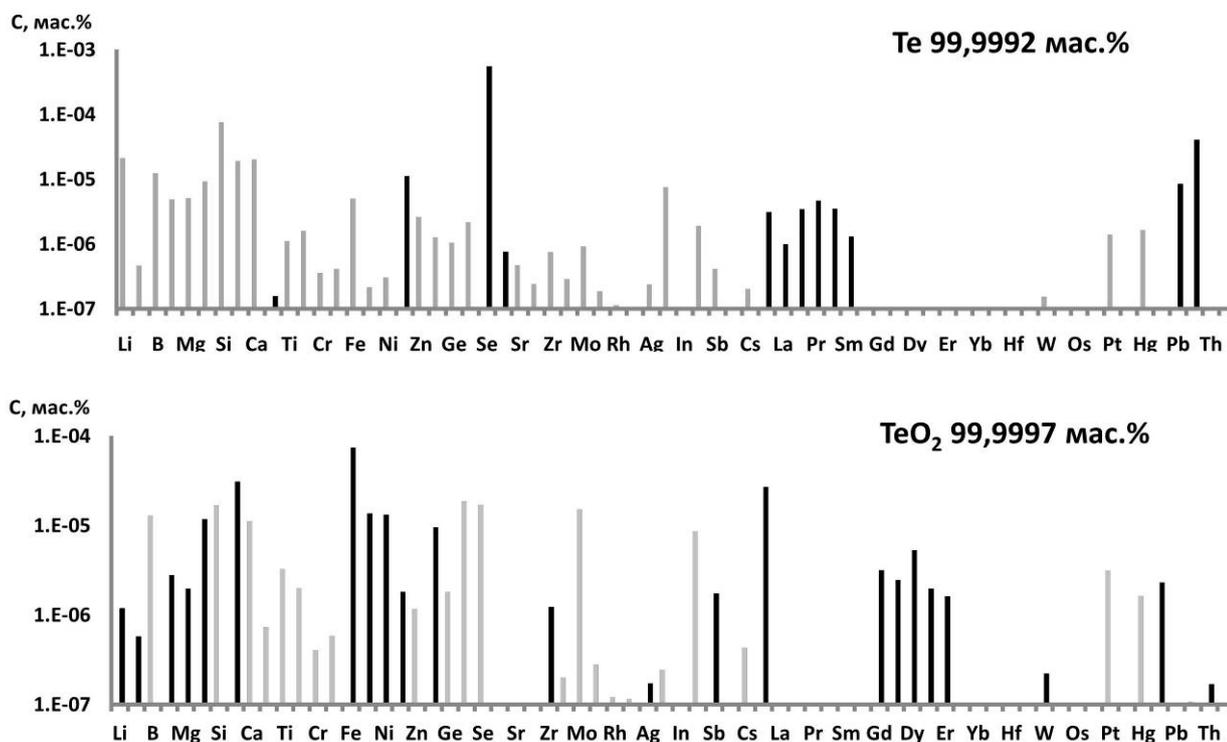


Рисунок 3. Результаты примесного анализа образцов исходного теллура (а) и синтезированного TeO₂ (б). Белыми барами обозначены пределы обнаружения, черными — измеренные концентрации.

При этом содержания примеси селена оказалось ниже предела ($1,6 \times 10^{-5}$ мас.%), что в ~ 30 раз меньше ($5,6 \times 10^{-4}$ мас.%) его содержания в исходном высокочистом теллуре. Таким образом, можно утверждать, что разработанная методика синтеза оксида теллура (IV) позволяет получать препарат с примесной чистотой не хуже 99,999 мас.% при использовании в качестве источника сырья теллур с содержанием примеси селена порядка 1×10^{-2} мас.%, что соответствует примесной чистоте 99,99 мас.%.

Синтезированный высокочистый оксид теллура (IV) был использован для выращивания кристаллов парателлурифта методом Чохральского, которым традиционно получают данные монокристаллы с высоким структурным совершенством и оптическим качеством [3]. Предварительные ростовые эксперименты показали, что возможно получение монокристаллических буль со структурным совершенством, оцениваемым по плотности дислокаций и кривым качания, не хуже, чем у лучших образцов, описанных в литературе.

Заключение

Предложенная методика позволяет получать оксид теллура (IV) с чистотой 99,9997 мас.%, пригодный

для выращивания монокристаллов парателлурифта оптического качества.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по Соглашению о предоставлении субсидии 14.21.577.0218, уникальный идентификатор RFMEFI57716X0218.

Список литературы

1. М.В. Grishechkin et al., Deep Tellurium Purification for the Production of Electronic and Photonic Materials // *Rus. Microelectronics*, 2017, V. 46, №. 8, P. 551–556.
2. Р.И. Аветисов, Высокочистые комплексы 8-оксихинолина с алюминием, галлием и индием для органических светоизлучающих структур : автореферат дис. ... кандидата химических наук, Москва, РХТУ им.Д.И.Менделеева. 2013.
3. V.M. Holovey et al., Paratellurite Single Crystal Growth at Low Gradient Conditions // *Materials Science Forum*, 1996, V. 215-216, P. 119-122.

УДК 54-165.2: 535.372

Сотникова С.С., Петрова О.Б., Маякова М.Н., Воронов В.В.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ PbF_2 - BaF_2 ПРИ СООСАЖДЕНИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И ТВЕРДОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ**Сотникова Светлана Сергеевна**, студент 4-ого курса кафедры химии и технологии кристаллов; e-mail: t2132747@yandex.ru;**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**Маякова Мария Николаевна**, научный сотрудник Лаборатории технологии наноматериалов для фотоники Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия;**Воронов Валерий Вениаминович**, к.ф.-м.н., заведующий Лабораторией рентгено-дифракционных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия.*Проведено исследование фазообразования в системе фторидов свинца и бария в области температур ниже распада твердых растворов. Методами твердофазного синтеза (при температуре 400 °С) и соосаждения из водных растворов нитратов (при комнатной температуре) получены образцы материалов в диапазоне концентраций от 10 до 90 мол.% фторида бария шагом в 10%.***Ключевые слова:** фторид бария, фторид свинца, твердые растворы, соосаждение.**PECULIARITIES OF PHASE FORMATION IN THE PbF_2 - BaF_2 SYSTEM UPON CO-PRECIPIATION FROM AQUEOUS SOLUTIONS AND SOLID-PHASE SYNTHESIS**

Sotnikova S.S., Petrova O.B., Mayakova M.N.*, Voronov V.V.*

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

* Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russia

*A phase formation study has been carried out in the lead and barium fluoride system in the temperature range below the decay of solid fumes. Methods of solid phase synthesis (at a temperature of 400 °C) and coprecipitation from aqueous solutions of nitrates (at room temperature) produced samples in the concentration range from 10 to 90 mol.% of barium fluoride in 10% increments.***Keywords:** barium fluoride, lead fluoride, solid solutions, coprecipitation.

Среди суперионных (твердотельных) проводников особый интерес представляют твердые вещества с высокой фтор-ионной упорядоченностью решетки и соответственно с высокой проводимостью ионов фтора в твердой фазе. Существование таких соединений послужило импульсом в развитии исследований в области твердотельных источников тока на их основе. Токообразующая реакция с участием анионов фтора теоретически является наиболее эффективной для получения электрической энергии в электрохимических источниках тока с высокой удельной энергией [1]. Известны предложения использовать твердые фтор-ионные проводники в химических источниках тока с различными анод/электролит/катодными композициями. В частности, в [2, 3] предлагаются устройства твердотельных источников тока, где в качестве анода используются редкоземельные металлы или их сплавы, в качестве твердого электролита - ионные проводники на основе фторидов редкоземельных металлов, а в качестве катода - различные фториды с относительно низким изобарным потенциалом образования (AgF , AgF_2 , PbF_2 , BiF_3 , HgF_2 , CuF_2 , CoF_3 , $RbBiF_4$ и др.) [4].

Система PbF_2 - BaF_2 была подробно изучена [5] в области высоких температур (выше 600 °С), где наблюдается бесконечный ряд твердых растворов типа флюорита ($Fm3m$). Область низких температур в доступной нам литературе не описана, однако

известно, что в области 335-360 °С фторид свинца подвергается фазовому переходу в низкотемпературную ромбическую модификацию (тип коннугит $Pnma$), а критическая точка купола распада твердого раствора в системе PbF_2 - BaF_2 лежит около 450 °С. Кубические твердые растворы в системе PbF_2 - BaF_2 характеризуются высокой фтор-ионной проводимостью.

Целью данной работы было получение сведений о фазообразовании в области температур ниже 600 °С. Твердофазный синтез порошков твердых растворов в системе PbF_2 - BaF_2 был проведен в печи ПМ-12М1 при температуре 400 °С. Для предотвращения пирогидролитического разложения порошки помещали в закрытые корундовые тигли объемом 3 мл, затем тигли собирали в большие тигли, а между маленькими тиглями прокладывали фторопластовые пластины. При температурах синтеза фторопласт подвергался пиролизу и создавал фторирующую атмосферу [6]. В результате были получены слабоспекшиеся продукты белого цвета. Затем спекшийся порошок тщательно перетирали в ступке и снова ставили в печь при той же температуре еще на 6 часов. После извлечения образцов из печи образцы повторно перетирали. От полученных образцов отобрали пробы на РФА. Оставшиеся порошки подвергли синтезу еще раз в течение 18 часов (9 часов – перетирание – 9 часов).

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре BRUKER D8 со скоростью съёмки $1^\circ/\text{мин}$ и шагом $0,0204^\circ$. Съёмка проводилась в интервале углов $2\Theta = 15 \div 85$ (излучение $\text{CuK}\alpha$ с длиной волны $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Точность определения параметров решётки $\pm 1\% \cdot d$. Чувствительность - до 1% примесной фазы. Полученные рентгенограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения TOPAS. Использованы электронный каталог PCPDFWIN и база JCPDS-ICDD.

При твердофазном синтезе даже после 30 часов системы не однофазны. Можно выделить, по крайней мере, три фазы – на основе фторида свинца, на основе фторида бария и смешанную (рис.1.).

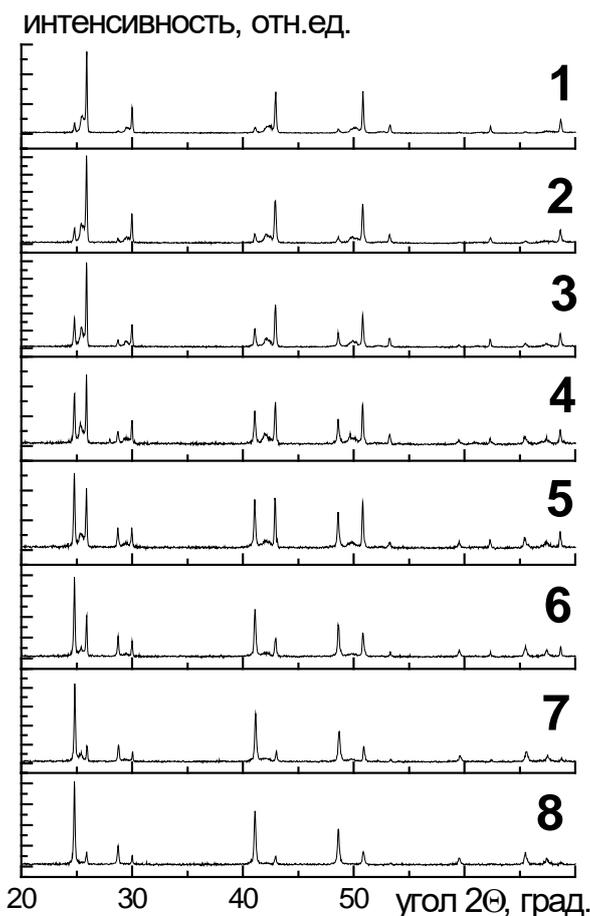


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, полученных в ходе твердофазного синтеза в системе $\text{BaF}_2\text{-PbF}_2$ (400°C , 30 ч.): 1 – 20 мол. % BaF_2 ; 2 – 30 мол. % BaF_2 ; 3 – 40 мол. % BaF_2 ; 4 – 50 мол. % BaF_2 ; 5 – 60 мол. % BaF_2 ; 6 – 70 мол. % BaF_2 ; 7 – 80 мол. % BaF_2 ; 8 – 90 мол. % BaF_2

Образцы фторидов при комнатной температуре синтезировали методом соосаждения из водных растворов по методике описанной в [7-8] в полипропиленовых реакторах. В первую очередь готовили растворы нитратов бария и свинца в бидистиллированной воде (0,2 моль/л), затем растворы смешивали и покапельно добавляли в раствор фтороводородной кислоты (2-кратный избыток 5 об. % HF) при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. Полученный осадок декантировали, промывали бидистиллированной водой до отрицательной реакции дифениламина на нитрат ионы и высушивали на воздухе при

температуре $40\text{-}50^\circ\text{C}$. Рентгенограммы полученных продуктов представлены на рис. 2.

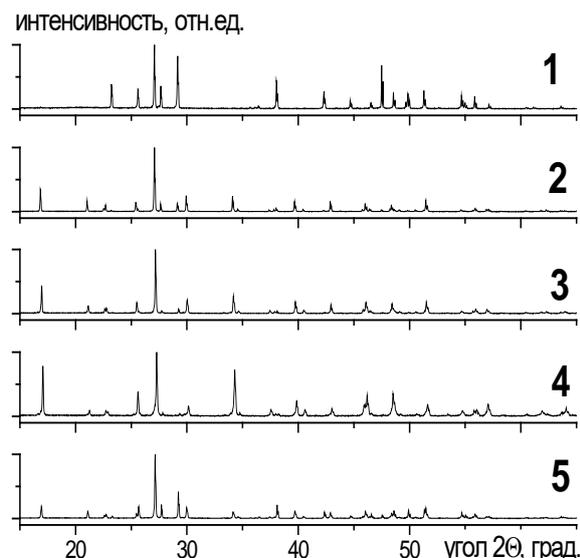


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, соосажденных в системе $\text{BaF}_2\text{-PbF}_2$: 1 – 10 мол. % BaF_2 ; 2 – 30 мол. % BaF_2 ; 3 – 50 мол. % BaF_2 ; 4 – 70 мол. % BaF_2 ; 5 – 90 мол. % BaF_2

При осаждении из нитратных растворов возникает проблема адекватной оценки соотношения синтезируемых фаз. Очевидно, что в процессе синтеза осаждаются не однофазные образцы, а именно низкотемпературная фаза фторида свинца, а так же гидрофторид бария, который растворяется при дальнейших промывках бидистиллированной водой [9].

Список литературы

1. Ардашникова Е. И. Неорганические фториды. // Соросовский образовательный журнал – 2000. Т. 6, №8 – С. 54 – 60.
2. Евр. патент №0055135, 1985.
3. Патент США №4352869, 1982.
4. Потанин А. А. Твердотельный химический источник тока на основе ионного проводника типа трифторида лантана. Рос.хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2001, т. XLV, № 5-6.
5. Бучинская И.И., Федоров П.П. Дифторид свинца и системы с его участием // Успехи химии – 2004. Т. 73, № 4 – С. 404-434.
6. Бучинская И.И., Федоров П.П., Сорокин Н.И. Исследование разреза $\text{Pb}_{0,67}\text{Cd}_{0,33}\text{F}_2\text{-NaF}$ и электропроводности композиционных материалов. // Журнал неорганической химии – 1996. Т. 41, № 1 – С. 172-176.
7. Федоров П.П., Кузнецов С.В., Маякова М.Н., и др. Синтез бинарных фторидов методом соосаждения из водных растворов // Журнал неорганической химии – 2011. Т. 56, № 10 – С. 160-161.
8. Mayakova M.N., Voronov V.V., Iskhakova L.D., и др. Low-temperature phase formation in the $\text{BaF}_2\text{-CeF}_3$ system // J. Fluorine Chemistry – 2016. V. 187 – P.33-39.
9. А.А. Лугинина, П.П. Федоров, С.В. Кузнецов, М.Н. Маякова, В.В. Воронов, А.Е. Баранчиков. Особенности синтеза гидрофторида и фторида бария из нитратных растворов // Наносистемы: физика, химия, математика – 2012. Т. 3(5) -. С. 125-137.

УДК 628.161.2

Бессолова Ю.А., Торочков Е.Л., Почиталкина И.А.

МОДЕРНИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД В ПРОИЗВОДСТВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ**Бессолова Юлия Александровна**, аспирантка кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.**Торочков Евгений Леонидович**, начальник отдела промышленной экологии и фтористых солей, АО «НИУИФ», Череповец, Россия**Почиталкина Ирина Александровна**, доцент кафедры технологий неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: pochitalkina@list.ru;Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Для повышения качества очистки сточных вод в производстве фосфорсодержащих минеральных удобрений предложена схема с рециклом осажденного шлама, полученного при нейтрализации сточных вод известковым молоком.

Ключевые слова: очистка сточных вод, нейтрализация, осадок, рециркуляция

THE MODERNIZATION OF WASTE WATER TREATMENT SYSTEM AT THE MINERAL FERTILIZER PRODUCTION PLANT

For improving of waste water treatment process at the phosphorus containing fertilizers plant the technology of neutralization by lime with recirculation of precipitated solids was proposed.

Keywords: waste water treatment, neutralization, precipitation, recirculation

Особенностью сточных вод предприятий по производству фосфорсодержащих минеральных удобрений является содержание фтористых и фосфорсодержащих соединений. Объем и состав кислых стоков, поступающих на нейтрализацию, в основном определяется составом фосфатного сырья, способом его разложения, наличием и параметрами отделения концентрирования экстракционной фосфорной кислоты [1-3].

Традиционной технологией очистки кислых сточных вод крупнотоннажных промышленных предприятий является нейтрализация их известковым молоком и осаждением малорастворимых примесей. Применение данного способа очистки сточных вод сопровождается образованием шлама, который размещают на полигоне. Удаление шлама влечет за собой потерю целевого компонента – фосфора и определяет

необходимость внесения платы за размещение отходов [2].

Цели работы: разработка эффективной технологии нейтрализации кислых сточных вод с рециркуляцией осажденного шлама в производстве фосфорсодержащих минеральных удобрений и определение зависимости коэффициента рециркуляции осадка на его физико-химические свойства и характеристики очищенной воды.

Лабораторные эксперименты по нейтрализации фосфор- и фторсодержащих стоков заключались в выборе коэффициента рециркуляции нейтрализованного шлама для достижения оптимальных технологических параметров осветленной воды и получаемого шлама.

Лабораторная установка состояла из каскада термостатированных реакторов с перемешивающими устройствами и сгустителя осажденного шлама (рис. 1).

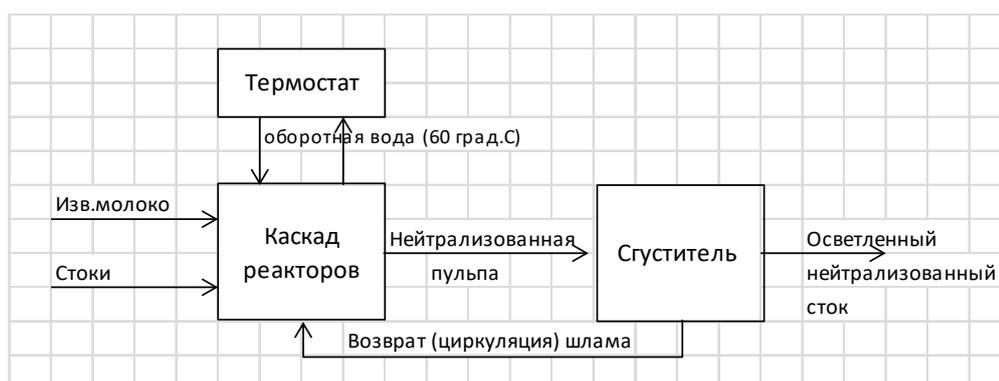


Рис. 1. Блок-схема установки очистки сточных вод в производстве минеральных удобрений

Дозирование известкового молока на стадию нейтрализации, а также циркуляция осадка после сгустителя обеспечивались при помощи перистальтических насосов.

Исследования проводили на трех группах модельных растворов:

I - раствор, идентичный по составу фторсодержащим стокам, образующимся в результате абсорбции отходящих газов производства экстракционной фосфорной кислоты (содержание F = 12,40 г/дм, P₂O₅ = 2,64 г/дм³)

II - раствор, идентичный составу стокам, поступающим на нейтрализацию из аккумулирующих емкостей отвала фосфогипса и производства минеральных солей (содержание F = 1,95 г/дм, P₂O₅ = 9,77 г/дм³);

III - раствор, с пятикратным превышением определяемых компонентов в реальных стоках, поступающих на участок нейтрализации (содержание F = 47,35 г/дм, P₂O₅ = 23,08 г/дм³).

Состав растворов (I-III) корректировали введением добавок фосфорной и кремнефтористоводородной кислот для соответствия реальным сточным водам.

Нейтрализацию модельных растворов сточных вод осуществляли известковым молоком, концентрация Ca(OH)₂ составляла 6-7 % масс. pH суспензии поддерживали в интервале 7-8, коэффициент рециркуляции осадочного шлама (массовое отношение количества твердой фазы, вводимое в процессе нейтрализации в виде заправки к массе твердой фазы, образующейся в результате реакции) варьировали от 0 до 8,81.

В ходе эксперимента определяли технологические показатели процесса нейтрализации: остаточное содержание P₂O₅ [4] и F [5] в очищенной воде, скорость осветления нейтрализованной пульпы, устанавливали зависимость определяемых параметров от коэффициента циркуляции осадка и исходных концентраций растворов, а также химический состав, размер и форму частиц образующегося осадка.

Экспериментальным путем выявлено, что увеличение коэффициента рециркуляции шлама способствует снижению концентрации фосфатов в осветленной воде. В интервале значений коэффициента рециркуляции 7-12 отмечали увеличение концентрации фосфатов в растворе до 40-80 мг/дм³.

Представляется целесообразным возврат шлама в стуженном виде, так как это не приводит к дополнительному разбавлению системы. При достижении значения pH=7,5, отмечено снижение остаточного содержания P₂O₅ и F в очищенной воде в 1,5-2 раза, что удовлетворяет требованиям технологического процесса.

Размер частиц полученного осадка анализировали методом седиментации на приборе «Analysette-22», химический состав осадка определяли с использованием EDX-системы

Quantax-70, а также методом сканирующей электронной микроскопии ТМ-3030 (НИТАСНИ).

Результаты анализа осадочной фазы показали, что наиболее крупные частицы отличаются повышенным содержанием соединений кремния, частицы 10-20 мкм - содержанием фтора, распределение фосфора по объему образца носит равномерный характер.

Размеры частиц осадков, определенные в процессе седиментации, изменяются в пределах 0,05-70 мкм, среднее значение размера частиц 15,1-20,1 мкм. На кривых интегрального распределения частиц по размерам отмечено три пика с характерными размерами частиц менее 0,1; 2,0 и 16-20 мкм. Следует отметить, что с увеличением коэффициента рециркуляции укрупнение частиц осадка не происходит.

Микрофотографии осадка позволяют выделить частицы кремнегеля 10-50 мкм, сrostки и агломераты частиц фторида кальция с размерами 5-20 мкм, состоящие из первичных частиц размером менее 2 мкм. Частицы фосфатов кальция не идентифицируются, из чего мы предполагаем, что фазы кремнегеля, фосфатов и гидроксида кальция, находятся в рентгеноаморфном состоянии.

Предложена рециркуляционная технология очистки сточных вод. Экспериментальным путем выявлено, что поддержание pH нейтрализованной суспензии в интервале 7-8 без добавления избытка извести обеспечивает регламентируемые значения загрязняющих компонентов P₂O₅ и F в очищенной воде (C (P₂O₅) = 60 мг/дм³ и C (F) = 50 мг/дм³, снижение которых, зависит от коэффициента рециркуляции шлама, при этом влияние коэффициента циркуляции шлама на размер частиц осадка не установлено.

Список литературы:

1. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под ред. С.Д. Эвенчика и А.А. Бродского. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
2. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 47-2017 «Системы обработки (обращения) со сточными водами и отходящими газами в химической промышленности»
3. Дормешкин О.Б. Особенности образования и старения осадков в процессе нейтрализации в системе CaO - H₃PO₄ - H₂SiF₆ - H₂O // ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ. – 2016. - №1. - с.94-99.
4. ПНД Ф ПНД Ф 14.1:2:4.248-07 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций ортофосфатов, полифосфатов и фосфора общего в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом. – М., 2007 (изд.2016 г.).
5. ПНД Ф 14.1:2:4.270-2012 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации фторид-ионов в питьевых, природных и сточных водах потенциометрическим методом. – М., 2012.

УДК 546.654

Быкова А.В., Дубовикова Е.М., Кочурихин В.Е.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛИ И ОСАДИТЕЛЯ НА УДЕЛЬНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ И ПОРИСТОСТЬ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ ГИДРОКСИДА ИТТРИЯ

Быкова Анастасия Владимировна, студентка 4 курса факультета ТНВ и ВМ;

Дубовикова Елизавета Михайловна, студентка 1 курса магистратуры факультета ТНВ и ВМ;

Кочурихин Владимир Ефимович, к.х.н., профессор кафедры химии и технологии кристаллов, e-mail: koch@muctr.ru;

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

В работе изучено влияние начальной концентрации раствора сульфата иттрия и осадителя гидроксида аммония на удельную поверхность и пористость гидроксида иттрия при химическом осаждении его из раствора сульфата иттрия раствором гидроксида аммония.

Ключевые слова: гидроксид иттрия; оксид иттрия; удельная поверхность; распределение пор по размерам; пористость.

INFLUENCE OF SALT AND PRECIPITATOR CONCENTRATION TO THE SPECIFIC SURFACE AREA AND POROSITY VIA CHEMICAL PRECIPITATION OF YTTRIUM HYDROXIDE

Bykova A.V., Dubovikova E.M., Kochurikhin V.E.

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

The authors studied the effect of the initial concentration of the solution of yttrium sulphate and ammonium hydroxide precipitator to the specific surface area and porosity of yttrium hydroxide in the course of its chemical precipitation from the solution of yttrium sulfate by the solution of ammonium hydroxide.

Key words: yttrium hydroxide; yttrium oxide; specific surface area; the distribution of the pore size; porosity.

Оксид иттрия Y_2O_3 находит широкое применение в современной технике. Он является компонентом высокотемпературной керамики [1], катализаторов, многих реакций нефтепереработки и органического синтеза [2]. Важной областью использования оксида иттрия является то, что он является компонентом для синтеза широко применяемого лазерного материала иттрий алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$. [3]. Каждая из областей применения оксида иттрия предъявляет свои требования к размеру и пористости частиц используемого материала. Наиболее широко используемым методом получения оксида иттрия является разложение гидроксида иттрия при температуре $800-1000^{\circ}$, при этом размер частиц и наличие микро- и мезопор определяются свойствами исходного гидроксида иттрия. Свойства исходного гидроксида иттрия определяются условиями его химического разложения из растворов солей. Однако, несмотря на широкое использование метода осаждения $Y(OH)_3$, условия получения осадка с заданной величиной удельной поверхности и

пористости не установлены и определяются эмпирически для каждой конкретной области использования. Целью настоящей работы является изучение влияния параметров осаждения - величины концентрации соли иттрия и времени пребывания осадка в растворе, на величину удельной поверхности, определяемой размером частиц осадка и объем микро- и мезопор, присутствующих в осажденном гидроксида иттрия.

Образцы, осажденного $Y(OH)_3$, получали следующим образом. К 100 мл раствора сульфата иттрия $Y_2(SO_4)_3$ с разной концентрацией соли при непрерывном перемешивании по каплям добавляли раствор гидроксида аммония с концентрацией 2М или 7,5М до достижения величины $pH=9$. В зависимости от условий осаждения через 3-5 часов образовывался гель, который либо фильтровали, либо оставляли в растворе на заданное время и затем фильтровали. Отфильтрованный осадок трижды промывали дважды дистиллированной водой и сушили в течение 6 часов при $80^{\circ}C$. Условия приготовления образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства полученных образцов гидроксида иттрия при разных условиях осаждения.

№	Концентрация $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, М	Время выдержки осадке в растворе, t, час	Концентрация NH_4OH , М	Удельная поверхность, $A_{уд}$, м ² /г	Константа уравнения БЭТ, С	Объем мезопор, V_m , см ³ /г	Объем микропор V_0 , см ³ /г
1	0,2	48	2	16,2	85	0,0626	0
2	0,1	24	2	42,4	135	0,319	0,00136
3	0,02	48	2	54,8	163	0,405	0,00129
4	0,15	48	2	21,5	128	0,0871	0
5	0,2	24	7,5	2,3	115	0,016	0
6	0,1	24	7,5	99,31	112	0,451	0,0025
6	0,1	24	7,5	90,1	106	0,411	0,0013
7	0,02	48	7,5	119,2	167	0,628	0,00981
7	0,02	24	7,5	86,1	151	0,454	0,00488
7	0,02	1	7,5	69,2	200	0,327	0,00328

Измерения адсорбции азота проводили на приборе ASAP 2020 фирмы Micromeritics в интервале относительных давлений 10^{-4} – 1. Перед измерением адсорбции образцы подвергали откачке при температуре 270°C и давлении 0,02-0,04 мм рт. ст. в течении 12 часов. Удельную поверхность определяли по уравнению БЭТ в интервале относительных давлений 0.05-0.20, распределение пор по размерам определяли по методу Баррета, Джайнера, Халенды (ВЖН) [4],

Примеры изотерм адсорбции приведены на рис 1. На всех образцах изотермы адсорбции имеют петли гистерезиса различной ширины, заканчивающиеся при относительных давлениях 0,5-0,8. Изотермы адсорбции азота на образцах №1-4 имеют узкие петли гистерезиса, соответствующие рис.1 а, относятся ко II-му типу по классификации Брунауэра, но не имеют характерного для этого типа асимптотического приближения к оси ординат при приближении значений относительных давлений к 1. Несмотря на относительно небольшую величину удельной поверхности у образца №5, изотерма адсорбции азота на нем имеет такой же вид, что и на других образцах, но с более широкой петлей гистерезиса. Изотерма адсорбции азота на образце №7, в отличие от других образцов,

относится к IV-му типу, с характерным для него насыщением при приближении относительных давлений к 1, и петлей гистерезиса, замыкающейся при более высоком относительном давлении 0,76. Анализ вида изотерм адсорбции азота на всех образцах, позволил установить, что II-й тип характерен для образцов, осажденных гидроксидом аммония с концентрацией 2М, а IV-й тип – осажденных гидроксидом аммония с концентрацией 7,5М. Эти образцы имеют и более высокую удельную поверхность от 69,2 до 119,2 м²/г.

Анализ представленных в таблице 1 значений показывает, что величина удельной поверхности осадка гидроксида иттрия возрастает с уменьшением концентрации соли и увеличением концентрации гидроксида аммония. Наибольшие значения получены для образцов, осажденных концентрированным раствором гидроксида аммония при минимальных концентрациях соли иттрия 0,02М.

Для анализа пористости адсорбентов используют сравнительные методы. Среди них наиболее часто применяемым и входящим в программное обеспечение прибора ASAP 2020, является t-метод де Бура. [5]. Примеры t-кривых приведены на рис. 2.

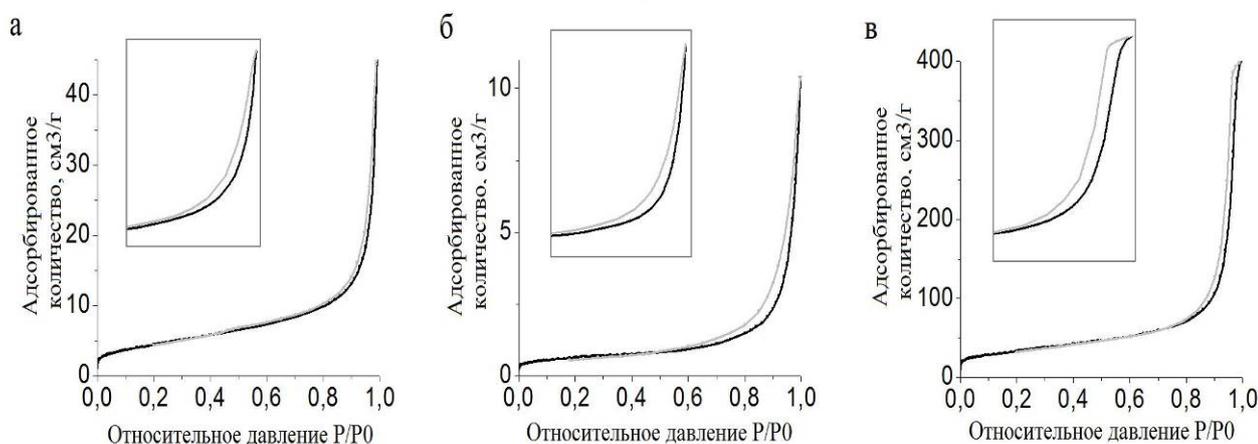


Рис.1 изотермы адсорбции азота на образцах гидроксида иттрия: а –образец №1; б - образец №5; в - №7, с выдержкой t=48часов.

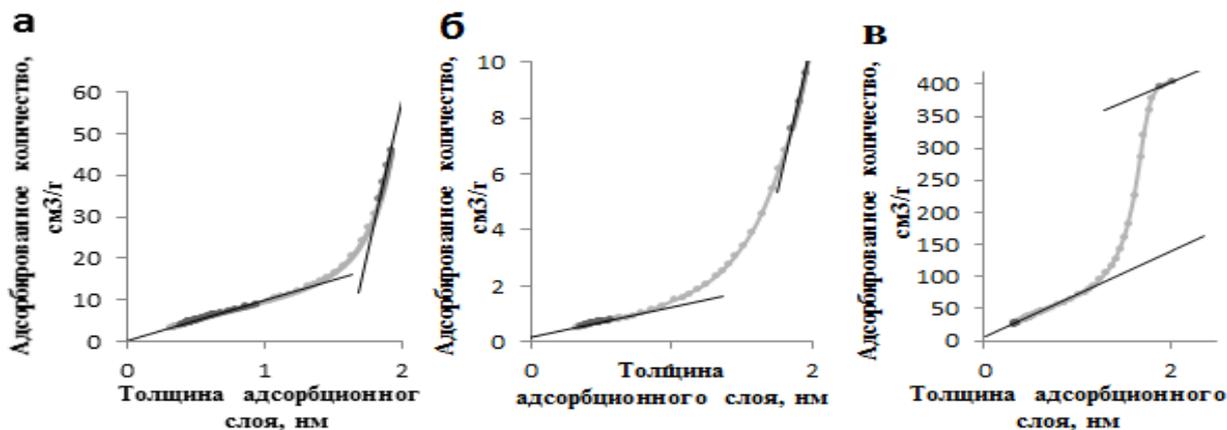


Рис.2 t- кривые азота на образцах гидроксида иттрия: а – образец №1; б- образец №5; в- образца №7, t=48 часов.

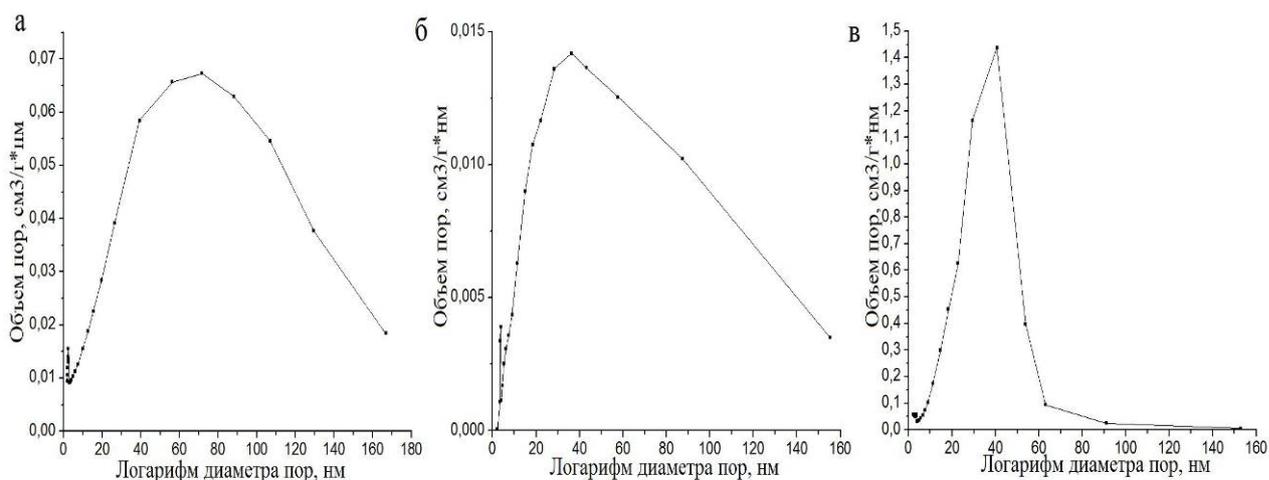


Рис.3 –кривые распределения пор по размерам для изученных образцов гидроксида иттрия: а – образец №1; б - образца №5; в -№7, t=48 часов.

Данные таблицы 1 показывают, что осажденный гидроксид иттрия не является микропористым материалом, т – графики проходят через начало координат или отсекают незначительный объем на оси ординат. Незначительный объем пор обнаружен у образцов №2,3,6,7, а максимальный объем микропор получен у образца №7, осажденного концентрированным раствором гидроксида аммония из раствора с минимальной концентрацией соли.

Наличие петли гистерезиса на изотерме адсорбции указывает на присутствие в образцах мезопор. Распределение пор по логарифму размера, вычисленное по методу ВЖН, представлено на рис. 3

Мезопоры имеют размеры в пределах от 10 до 40 нм. Минимальные размеры микропор наблюдаются у образца №7, полученного осаждением из раствора с минимальной концентрацией соли.

Основные выводы можно сформулировать следующим образом:

1. При осаждении гидроксидом аммония из растворов сульфата иттрия имеют удельные поверхности от 2 до 120 м²/г. Максимальные значения получены для образцов, осажденных концентрированным раствором гидроксида аммония из растворов с малой концентрацией соли иттрия.

2. Эти же образцы обладают минимальным объемом мезопор, имеющих размеры от 10 до 40 нм.

Список литературы

1. Khajelakzay M., Synthesis of Yttria Nanopowders by Two Precipitation Methods and Investigation of Synthesis Conditions // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2016. Vol. 13. №1. P. 209–218.
2. Mao Le Van, Thermal stability of alumina aerogel doped with yttrium oxide, used as a catalyst support for the thermocatalytic cracking (TCC) process: An investigation of its textural and structural properties // Applied Catalysis. 2007. Vol. 317. P. 275–283.
3. Chandra K.S., Preparation of YAG nanopowder by different routes and evaluation of their characteristics including transparency after sintering // J. Aust. Ceram. Soc. 2017.
4. Barrett E. P. et al. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. Computations from nitrogen isotherms // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 373–380.
5. Lippens B.C., de Boer J.H., J. Catalysis, 1965, v.4., 310.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ**

УДК 546.56;546.47

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ И ЦИНКА**Аунг Пьяе**, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Д.И. Менделеева**Хейн Тху Аунг**, к.т.н., докторант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Д.И. Менделеева**Колесников Артем Владимирович**, к.т.н., старший научный сотрудник Технопарка «Экохимбизнес 2000+» РХТУ имени Д.И. Менделеева**Колесников Владимир Александрович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Д.И. Менделеева

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

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

8(916)107-66-24 aungpyae05@gmail.com

Для совместного извлечения труднорастворимых ионов меди и цинка методом электрофлотации и фильтрации были определены оптимальные значения pH среды. Установлено влияние катионного поверхностно-активного вещества дидецилдиметиламмоний хлорид (СептаПАВ) на электрофлотационный процесс совместного извлечения ионов меди и цинка. Показана принципиальная возможность и эффективность последующего удаления соединений меди и цинка с помощью фильтрации.

Ключевые слова: электрофлотация, фильтрация, сточные воды, медь, цинк.**INVESTIGATION OF THE PROCESS OF JOINT ELECTROFLotation EXTRACTION OF COPPER AND ZINC IONS**

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

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

For the joint extraction of soluble of copper and zinc ions by the method of electro-flotation and filtration was determined the optimal pH environment. The influence of cationic surfactants didecyl-dimethylammonium chloride (DDAC) (Septopal) on flotation process of joint extraction of copper and zinc ions. Demonstrated the possibility and the efficiency of the subsequent removal of copper and zinc compounds by filtration.

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

Одной из важнейших задач охраны окружающей среды является обезвреживание токсичных отходов, которые образуются на производственных предприятиях.

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 [1]. Извлечение загрязнения происходит путем прилипания коллоидных частиц к пузырькам газа H_2 и O_2 , всплытие которых обеспечивает высокий эффект удаления загрязнения.

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

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

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

где $C_{исх}$, $C_{ост}$ - соответственно исходная и остаточная концентрация дисперсной фазы в водной среде, $г/м^3$ (мг/л).

Схема лабораторной электрофлотационной установки описана в литературе. Дополнительную фильтрацию проб осуществляли с помощью фильтровальной бумаги.

Используемое катионное поверхностно-активное вещество дидецилдиметиламмоний хлорид didecyl-dimethylammonium chloride) – прозрачная жидкость светло-желтого цвета с массовой долей основного вещества 48-52%, растворителем которого является низкомолекулярный спирт и вода.

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

В таблице 1 представлены экспериментальные результаты, показывающие влияние поверхностно-активного вещества (дидецилдиметиламмоний хлорид) и флокулянта (Zefag 8160) на кинетику процесса электрофлотационного извлечения гидроксидов меди и цинка в слабощелочном диапазоне pH (8 – 11).

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

Время, мин	$\alpha\%$							
	8		9		10		11	
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
Без ПАВ								
5	88	65	67	90	87	88	56	59
10	93	83	66	94	94	92	45	50
20	97	87	66	95	90	92	22	26
30+фильтрация	99	96	99	96	97	96	99	96
С ПАВ(Септапав)								
5	91	96	92	95	42	19	36	27
10	95	97	97	99	62	60	63	64
20	96	97	97	99	94	96	95	96
30+фильтрация	86	97	97	99	97	99	95	99
Флок (Zefag 8160)								
5	38	95	59	94	93	96	13	38
10	93	95	62	98	91	98	15	77
20	95	96	57	92	92	95	53	78
30+фильтрация	92	97	62	98	95	99	84	96

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

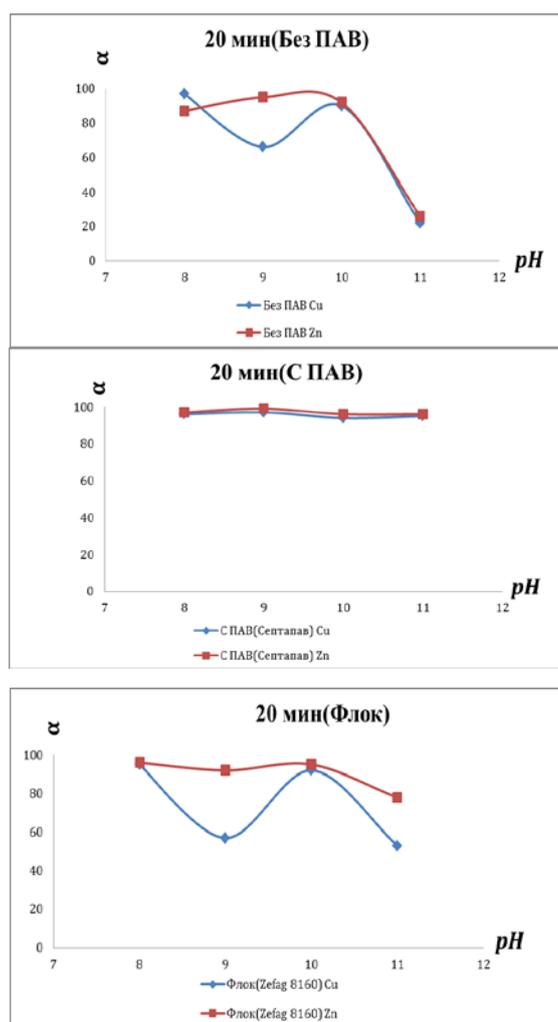
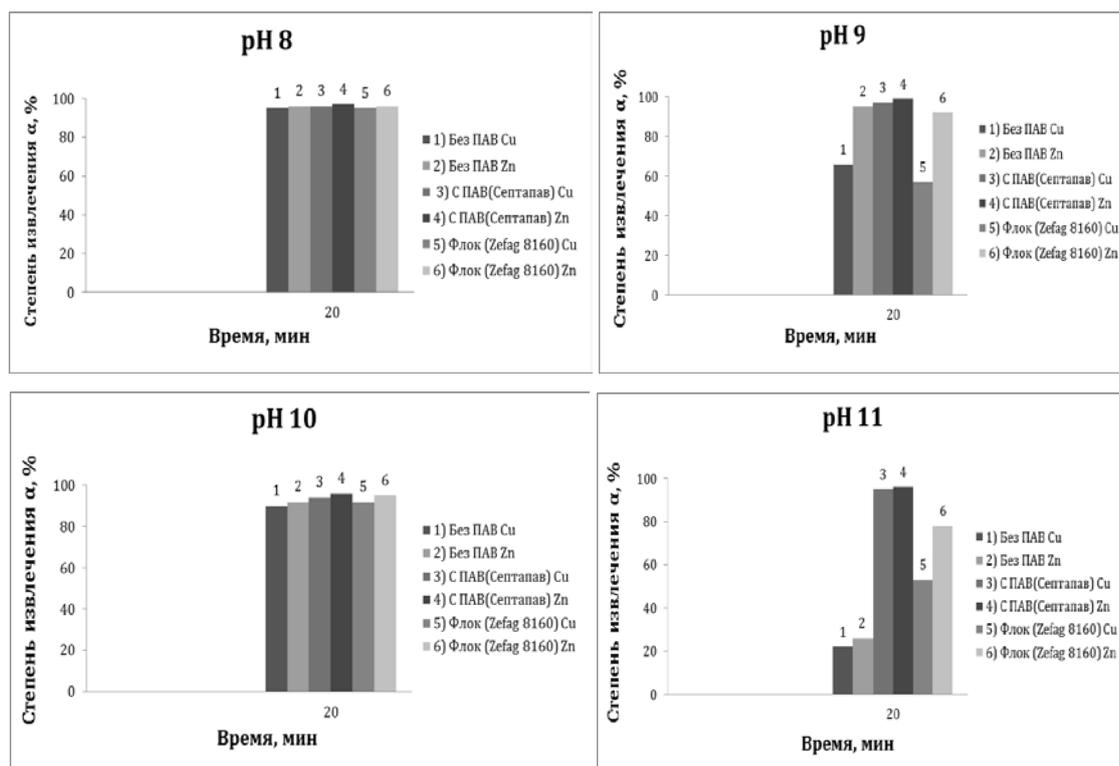


Рис. 1. Кинетика совместного ЭФ извлечения гидроксидов меди и цинка в присутствии СептаПАВ (дидецилдиметиламмоний хлорид)

Из представленных экспериментальных результатов отметим положительное влияние СептаПАВ во всём изученном диапазоне pH. Исследуемое поверхностно-активное вещество (СептаПАВ) способствует стабилизации процесса извлечения, что подтверждают данные на стадии 20 минут (рис.1).

На рисунке 1 видно, что без добавления ПАВ и с добавлением флокулянта (Zefag 8160) при разных значениях pH степень извлечения α ухудшается. Однако, с добавлением СептаПАВ при исследуемых значениях pH степень извлечения α достигает 99% и остается неизменной.



Условия эксперимента: $Cu^{2+} = 50 \text{ мг/л}$, $Zn^{2+} = 50 \text{ мг/л}$, $Na_2SO_4 = 1 \text{ г/л}$, $Org = 5 \text{ мг/л}$, $I = 0.2 \text{ А/л}$, $pH = 8, 9, 10, 11$

Впервые установлено, что дидецилдиметиламмоний хлорид (СептаПАВ) улучшает электрофлотационный процесс при исследуемых рН, эффективность очистки увеличивается до 99% для данных металлов.

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

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

На следующих этапах исследований планируется установить влияние СептаПАВ (дидецилдиметиламмоний хлорида) на физико-химические свойства (заряд и размер частиц) дисперсной фазы гидроксидов меди и цинка в любом диапазоне рН для подтверждения или опровержения выдвинутых предположений.

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

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

УДК 546.56;546.47

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

ВЛИЯНИЕ ФЛОКУЛЯНТ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ В СОСТАВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

Хейн Тху Аунг, к.т.н., докторант кафедры электрофлотационной технологии очистки сточных вод промышленных предприятий РХТУ имени Менделеева

Аунг Пьяе, аспирант кафедры электрофлотационной технологии очистки сточных вод промышленных предприятий РХТУ имени Менделеева

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

Колесников Владимир Александрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой электрофлотационной технологии очистки сточных вод промышленных предприятий РХТУ имени Менделеева

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

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

+7(915)332-2-318 spiritlay@yandex.ru

Изучено влияние флокулянт марка, природы на степени электрофлотационного извлечения цветных металлов железа, никеля, цинка, кобальта и меди при концентрации 100 мг/л. Изучена роль флокулянт веществ анионной, катионной и неионогенной природы в зависимости от состава фонового электролита. Определена эффективность их электрофлотационного извлечения цветных металлов. Установлено, что процесс электрофлотационного извлечения цветных металлов проходит эффективно, степень извлечения при оптимальных условия доходят до 98%.

Ключевые слова: электрофлотация, фильтрация, сточные воды, железо, никель, цинк, кобальт и медь, катионные флокулянт, анионный флокулянт, неионогенные флокулянт.

The EFFECT OF CONCENTRATION ON EFFICIENCY OF FLOTATION PROCESS OF NON-FERROUS METALS Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} IN THE COMPOSITION OF MULTICOMPONENT SYSTEMS

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

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

The influence of the flocculant grade, of nature on the degree of electroflotation extraction of non-ferrous metals of iron, nickel, zinc, cobalt and copper at a concentration 100 mg/l was studied. The role of flocculants of anionic, cationic and non-ionic substances depending on the composition of the background electrolyte has been studied. The efficiency of their electroflotation extraction of non-ferrous metals is determined. It has been established that the process of electro-flotation extraction of non-ferrous metals passes efficiently, the recovery rate under optimal conditions reaches 98%.

Keywords: electroflotation, filtration, wastewater, iron, nickel, zinc, cobalt and copper, cationic flocculant, anionic flocculant, nonionic flocculant.

Электрофлотационный (ЭФ) метод исключает вторичное загрязнение воды, что позволяет эффективно использовать его в локальных системах водоочистки. В литературе отсутствуют сведения о факторах, влияющих на кинетику и эффективность извлечения труднорастворимых соединений тяжёлых металлов (ИТМ) из многокомпонентных систем, содержащих флокулянт. Ранее не исследовались физико-химические параметры электрофлотируемой частицы (заряд и размер) для цветных металлов (железо, никель, цинк, кобальт и медь) в присутствии органических веществ и флокулянтов в процессах водоочистки. Вместе с тем органические флокулянты за счёт своих специфических свойств нашли широкое применение в качестве основных компонентов моющих средств, в гальванических процессах в операциях нанесения покрытий, растворах обезжиривания, в лакокрасочной и бумажной промышленности и часто встречаются в сточных водах. На практике электрофлотационный метод часто применяют для очистки сточных вод гальванических производств от

цветных металлов, в том числе от соединений хрома, не только в РФ, но и за рубежом [1].

Изучение эффективности электрофлотационного извлечения соединений цветных металлов на примере железа, никеля, цинка, кобальта и меди в присутствии флокулянтов, а также установление физико-химических параметров извлекаемых частиц является актуальной задачей.

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

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

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

Лабораторная электрофлотационная установка изготовлена из стекла, площадь поперечного сечения 10.2 см², что соответствует рабочей поверхности анода. Высота аппарата 800 мм, объём раствора в аппарате 0.5 дм³. Питание электрофлотатора и контроль напряжения

осуществлялось с помощью источника постоянного питания НУ-3005. Дополнительную фильтрацию проб осуществляли с помощью фильтровальной бумаги.

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

В таблице 1 представлены экспериментальные результаты, полученные в лаборатории «Новые электрохимические технологии и материалы», показывающие влияние α на эффективность электрофлотационного извлечения цветных металлов железа, никеля, цинка, кобальта и меди из многокомпонентного раствора при pH=10 и времени электрофлотации 20 минут.

Исследование процесса электрофлотационного извлечения цветных металлов (железо, никель, цинк, кобальт и медь) из многокомпонентного раствора проводилось в присутствии флокулянтов различной природы. Влияние α без добавок, с катионным флокулянтом, анионным флокулянтом и неионогенным флокулянтом на электрофлотационное извлечение цветных металлов изучено при значении pH=10. Электрофлотационный процесс при концентрации поверхностно-активных веществ 20 мг/л. (Рис 1. 1.)

Таблица 1. Степень электрофлотационного извлечения цветных металлов из многокомпонентного раствора при pH=10.

Время 20 мин, pH 10, α %	Fe	Ni	Zn	Co	Cu
Без Добавок	75	96	94	97	95
Катионный Флокулянт (PRAESTOL 859)	85	96	93	96	96
Анионный Флокулянт (PRAESTOL 2503)	64	75	78	78	76
Неионогенный Флокулянт (FERROCUYL 8737)	76	96	94	98	89
Неионогенный Флокулянт (PRAESTOL 2500)	51	59	76	62	67

Условия Эксперимента: Fe^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} 20 мг/л, ΣMe 100 мг/л; Na_2SO_4 1 г/л; pH = 10; $i_v = 0.4$ А/л, $C_{флок}$ 5мл/г.

На рисунке 1.1. видно, что без добавок и с добавлением анионного флокулянта (PRAESTOL 2503) и неионогенного флокулянта (PRAESTOL 2500) при pH=10 степень извлечения α ухудшается. Однако, с добавлением неионогенного флокулянта (FERROCUYL 8737) и катионного флокулянта (PRAESTOL 859) при исследуемых значениях pH=10 и времени электрофлотации 20 минут степень извлечения α возрастает.

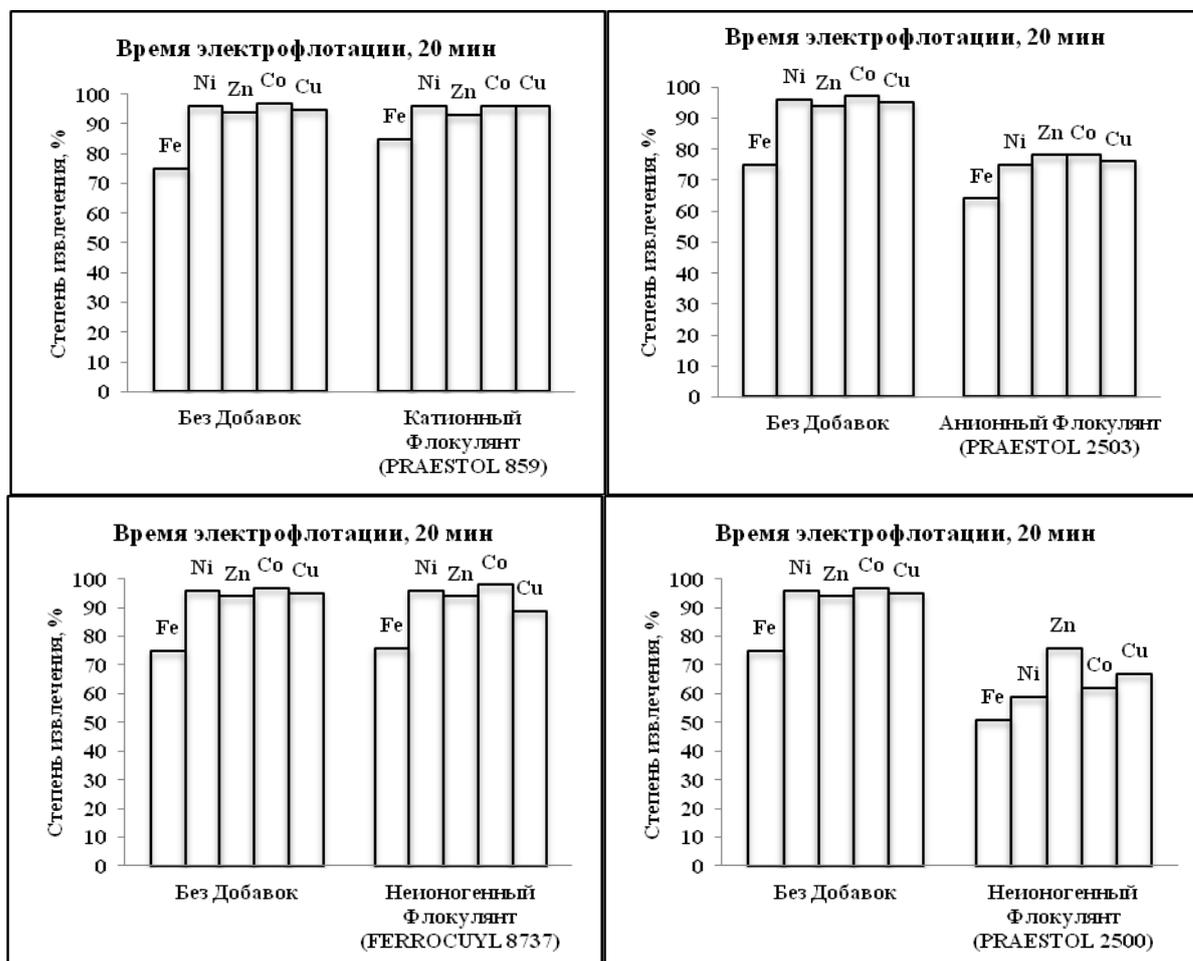


Рис. 1.1. Кинетика совместного ЭФ извлечения цветных металлов многокомпонентного раствора в присутствии катионный, анионный и неионогенный флокулянт

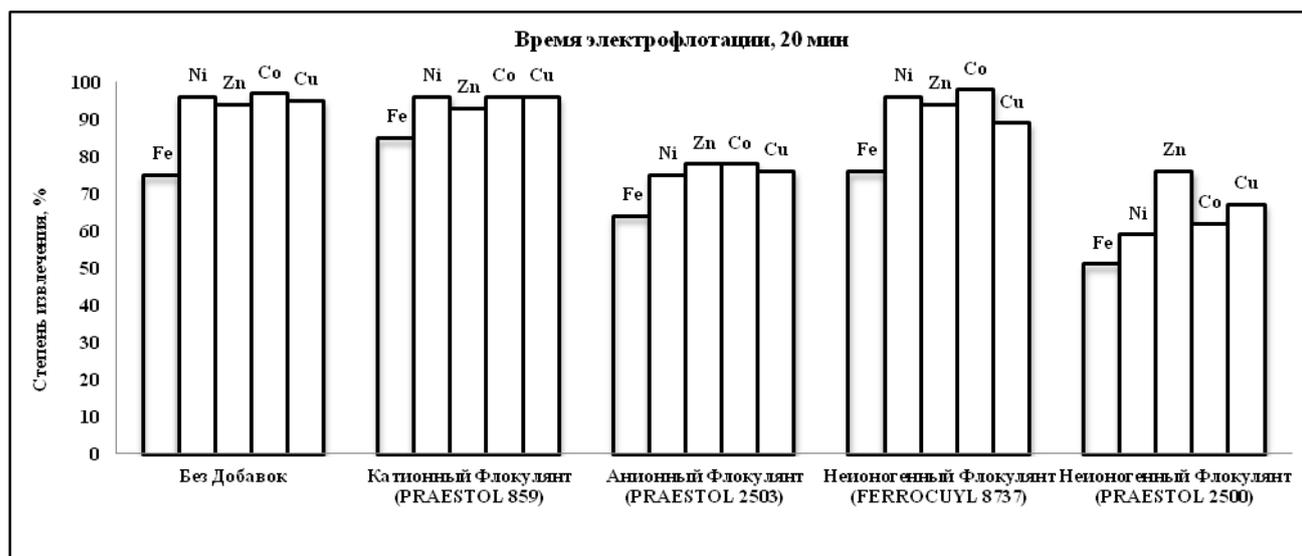


Рис 1. 2. Влияние степень на эффективность электрофлотационного извлечения цветных металлов железа, никель, цинк, кобальт и медь многокомпонентного раствора, время электрофлотации 20 минут.

Впервые установлено, что катионный флокулянт (PRAESTOL 859) улучшает электрофлотационный процесс при исследуемых рН=10, эффективность очистки увеличивается до 85-96% и неионогенный флокулянт (FERROCUYL 8737) показывает эффективность очистки 76-98% для данных металлов. Установлено, что при анионном флокулянте (PRAESTOL 2503) наблюдается эффективность очистки 64-76% и при неионогенном флокулянте (PRAESTOL 2500) – 51-76%. Это показывает ухудшение процесса. Без добавления флокулянтов эффективность очистки увеличивается до 75-97% и в дальнейшем не оказывает никакого влияния на последующую фильтрацию, что свидетельствует о практически полном извлечении дисперсной фазы смеси цветных металлов в ходе ЭФ процесса.

На следующих этапах исследований планируется установить влияние α на эффективность извлечения каждого цветного металла (железо, никель, цинк, кобальт и медь), на физико-химические свойства (заряд и размер частиц) дисперсной фазы при рН=10 с добавлением ПАВ для проверки выдвинутых теорий.

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

УДК 541.13

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

Юдин Владимир Сергеевич, студент 4 курса химико-технологического факультета;

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

Жиркова Юлия Николаевна, старший преподаватель кафедры «Технология неорганических, керамических, электрохимических производств»,
e-mail: Zhirkovyunsk@rambler.ru

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.

*Рассмотрены и уточнены данные о коэффициентах диффузии и коэффициентах активности ионов кальция в хлоридных, хлоридно-фторидных и оксидно-галогенидных расплавах на основе эквимольного расплава хлоридов калия и натрия при 973 К. На основании расчетов по уравнению Стокса–Эйнштейна, с применением величин приведенных радиусов комплексных анионов кальция, обосновано предположение о коллективном механизме диффузии в расплавах, содержащих анионы фтора и кислорода.**Ключевые слова:* коэффициент диффузии, коэффициент активности, расплавленная соль, кальций, комплексные ионы, анионы фтора, кислорода, уравнение Стокса–Эйнштейна, прогнозные расчеты.**DIFFUSION COEFFICIENTS OF CALCIUM IONS IN THE MIXED MELTS OF CHLORIDES OF POTASSIUM AND SODIUM CONTAINING ANIONS OF FLUORINE AND OXYGEN**

Yudin V.S., Zhuravlev V.I., Zhirkova Yu.N.

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

*Information on the diffusion coefficients and activity coefficients of calcium ions in chloride, chloride-fluoride and oxide-halide melts on the basis of equimolar melt of potassium and sodium chlorides at 973 K was reviewed and updated. On the basis of calculations according to the equation of Stokes–Einstein, using the values of the «radii» of complex anions of calcium, assumption of the collective mechanism of diffusion in melts, containing anions of fluorine and oxygen, was estimated.**Keywords:* diffusion coefficient, activity coefficient, molten salt, calcium, complex ions, fluorine, oxygen anions, Stokes–Einstein equation, predictive calculations

Процессы получения сплавов щелочноземельных металлов, в том числе кальция, электролизом расплавов вида $MCl - X CaCl_2$ (где $M - Na, K$), на жидких металлических катодах (Ml) имеют ряд особенностей. Так, разряду Ca^{2+} до $Ca(Ml)$ с деполяризацией за счет сплавообразования всегда предшествует перезаряд Ca^{2+} до Ca^+ . В расплаве, за счет взаимодействия Ca^{2+} со следами влаги и кислорода, образуются и растворяются оксиды CaO [1]. Для депассивации катодного металла в такие расплавы может вводиться NaF . Другой особенностью электролиза расплавов является протекание процессов, сопровождающихся только концентрационной поляризацией в обеих жидких фазах [1,2]. Это обстоятельство подчеркивает важность данных о коэффициентах диффузии кальция в жидких металлах и его ионов в расплавах с различным анионным составом. При этом высокая химическая активность кальция и его отрицательные потенциалы в расплавах значительно затрудняют экспериментальную оценку коэффициентов диффузии хронопотенциометрическим методом, а в присутствии F^- и O^{2-} в расплавах, делают ее невозможной.

Влияние комплексообразования в хлоридно-фторидных (ХФР), оксидно-хлоридных (ОХР) и оксидно-хлоридно-фторидных (ОХФР) расплавах $(K-Na)Cl_{экр}$, содержащих соответственно анионы F^- , O^{2-} , и $(F + O^{2-})$, на механизм и величину коэффициента диффузии – D для Ca^{2+} мало изучено [1,3]. Моделирование таких процессов представляет как практический, так и теоретический интерес, в том числе из-за ограниченности возможностей экспериментальных измерений по методикам, описанным в [2–5]. Исходя из модели трансляционного механизма диффузии катионов отклонения экспериментальных данных о D от рассчитанных по уравнению Стокса–Эйнштейна (С.-Э.) могут быть формально связаны с изменением динамической вязкости расплава (η) или размера диффузанта (r_d) [2]

$$D^0 = RT/6\pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot r \quad (1)$$

При диффузии катионов Me^{n+} с радиусом r_{n+} в расплавах $(K-Na)Cl_{экр}$, уменьшение экспериментальных значений $D_{Me^{n+}}$ относительно рассчитанных по (1), $D_{Me^{n+}}^0$, связывается [2] с торможением за счет их электростатического взаимодействия с расплавом в «К» раз при $n \geq 2$

$$K = (2r_{Me^{2+}} / n^{1.5})^{0.5} \quad (2)$$

Поскольку основной вклад в энергию комплексообразования в галогенидных расплавах вносит электростатическое взаимодействие [1, 2, 6], то очевидна связь между коэффициентами активности Ca^{2+} ($\gamma_{Ca^{2+}}$) и диффузии ($D_{Ca^{2+}}$). Кроме данных о прочности комплексов кальция в расплавах со смешанным анионным составом, важна информация об их структуре, а так же о строении расплава – диффузионной среды. В работах [4, 5] показано, что уравнение С.-Э. удовлетворительно описывает значения D для Ba^{2+} , Sr^{2+} , а с учетом поправки «К» (2), так же для Ca^{2+} и Mg^{2+} в расплаве (K-Na)Cl. При этом данные о D для Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} в этом расплаве так же коррелируют [5] с известными значениями D [2] для других двухзарядных катионов.

Близость значений $D_{Me^{2+}}^0$, рассчитанных по (1), рассчитанных с поправкой (2) – $D_{Me^{2+}}^{0'}$ и экспериментальных коэффициентов диффузии ионов Ш.З.М., в расплаве (K-Na)Cl_{экв} [3-5], свидетельствует о диффузии практически «индивидуальных» ионов Me^{2+} . При этом кулоновское взаимодействие всех катионов расплава с анионами Cl⁻ характеризуется сопоставимыми величинами, которые возрастают в ряду от Ba^{2+} к Mg^{2+} . В то же время корреляционное уравнение, предложенное в [7] для оценки $D_{Me^{n+}}$ в расплавах (K-Na)Cl_{экв}, как показано в [5], не применимо для ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , а информации о модельных расчетах $D_{Ca^{2+}}$ в расплавах со смешанным анионным составом не обнаружено.

В работе [3] хронопотенциометрическим методом, с применением жидкого цинкового катода, определено значение коэффициента диффузии ионов кальция в хлоридно-фторидном расплаве (K-Na)Cl_{экв}+1,45 мол. % CaCl₂+5,8 мол. % NaF; (X F/X Ca²⁺ = 4). Полученное при 973 К значение коэффициента диффузии для Ca²⁺ составило $1,3 \cdot 10^{-9}$ м²/с. Эта величина, очевидно, значительно занижена из-за не учтенного вклада перезаряда Ca²⁺ до Ca⁺, аналогично ранее описанному в [5] для хлоридных расплавов. Для расчета поправочного коэффициента (K_{II}) к данным хронопотенциометрических измерений [3] была измерена поляризация жидкого цинкового катода импульсным гальваностатическим (коммутаторным) методом при 973 К в указанном расплаве. По данным катодной поляризации были установлены необходимые для расчета поправочного коэффициента значения предельных плотностей токов процессов: для коррозии цинка, $i_{кор.} = (3 \pm 1)$ мА/см²; для перезаряда Ca²⁺ до Ca⁺, $i_{пер.} = (10 \pm 2)$ мА/см²; для экспериментального предельного диффузионного тока разряда Ca²⁺, $i'_{пр.д.} = (90 \pm 10)$ мА/см². Поправочный коэффициент, как обосновано в [5], рассчитывается по формуле

$$K_I = \frac{D_{Me^{2+}}^j}{D_{Me^{2+}}} = \left(\frac{i_{ид.а.}}{i_{ид.а.} - 2i_{ид}} \right)^2 \cdot \left[1 - \left(\frac{i_{ид}}{i_{ид.а.}} \right)^2 \right] \quad (3)$$

При условии протекания процесса разряда Ca²⁺ только по двухэлектронной реакции величина предельного диффузионного тока этого процесса, $i_{пр.д.}$, должна составлять

$$i_{пр.д.} = i'_{пр.д.} + i_{пер.} - i_k \quad (4)$$

При 973 К значение $K_{II} = 1,55$, а скорректированное из [3] значение $D_{Ca^{2+}} \cdot K_{II} = 2,0 \cdot 10^{-9}$ м²/с.

Величины коэффициентов диффузии продуктов растворения CaO в кальцийсодержащих расплавах (K-Na)Cl + X CaCl₂ + (0-X)NaF рассчитаны при 973 К по данным о константах скорости растворения оксида кальция, приведенным в [1, 8]. Для сопоставимости данных о скоростях диффузии в расплавах с разным анионным составом значение коэффициента диффузии в оксидно-хлоридном расплаве получено экстраполяцией экспериментальной концентрационной зависимости D к предельно разбавленному по CaCl₂ расплаву. С учетом комплексообразования в хлоридных расплавах, а так же в расплавах со смешанным анионным составом, рассмотрены структуры комплексных анионов Ca²⁺ в изученных хлоридных, хлоридно-фторидных и оксидно-галогенидных расплавах и энергии их образования ($E_{обр.}$) по данным работы [6]. Данные о коэффициентах активности Ca²⁺ ($\gamma_{Ca^{2+}}$) в области Генри для указанных расплавов взяты из [1].

Для сравнения экспериментальных данных о коэффициентах диффузии Ca²⁺ с рассчитанными по уравнению С.-Э. (D^{0m}) приняли, что комплексные анионы, образуемые кальцием в перечисленных выше расплавах – [CaCl₄]²⁻, [CaF₄]²⁻, [CaOCl₆]⁴⁻, [Ca₂OF₆]⁴⁻, диффундируют «коллективно». Основанием для такого допущения является заметное уменьшение $\gamma_{Ca^{2+}}$ и увеличение $E_{обр.}$ [1, 6] при переходе от хлоридных к фторидным и оксидно-галогенидным комплексам кальция. Оценку «приведенных радиусов» тетраэдрических галогенидных комплексных анионов кальция (r_k) можно провести по выражению $r_k = r_{Ca^{2+}} + 2r_{A^-}$ [2]. Однако в [2] отмечается, что при использовании r_k в большинстве случаев, значения коэффициентов диффузии, рассчитанные по (1), занижены относительно экспериментальных. Так в хлоридном и хлоридно-фторидном (X F/X Ca²⁺ = 4) расплавах значения $D_{Ca^{2+}}^0$ при подстановке r_k в (1) составляют $9 \cdot 10^{-10}$ и $1 \cdot 10^{-9}$ м²/с соответственно при 973 К. Значения η расплавов приняты во всех расчетах по данным [10].

В работе [9] для расчета «приведенного радиуса» диффузантов – тетраэдрических ассоциатов-микрогруппировок вида CaAl₄, BaGa₄ в жидких металлах, предложено выражение, которое можно адаптировать к оценке значений r для комплексов тетраэдрической (r_k) и бипирамидальной (r'_k) структуры

$$r_k = (r_{Ca^{2+}}^2 + 2r_{F^-}^2)^{0.5} \quad \text{и} \quad r'_k = \sqrt{2} \cdot r_k \quad (5)$$

Результаты расчетов по (1, 2 и 5) и экспериментальные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1. Термодинамические характеристики [1, 6] и коэффициенты диффузии Ca^{2+} по экспериментальным (D) [1, 3, 5, 8] и расчетным (D^o , $D^{o'}$, $D^{o''}$) данным в расплавах на основе $(\text{K-Na})\text{Cl}_{\text{кв}}$, содержащих анионы фтора, кислорода при 973 К

Расплавы	Комплексный анион	$\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$	-E _{обр} , кДж/моль	$D_{\text{Ca}^{2+}}$	$D^o_{\text{Ca}^{2+}}$	$D^{o'}_{\text{Ca}^{2+}}$	$D^{o''}_{\text{Ca}^{2+}}$
				$\cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$			
(K-Na)Cl+1,45 мол. % CaCl ₂	[CaCl ₄] ²⁻	0,16	2542,2	3,1	3,8	3,3	1,4
(K-Na)Cl+1,45 мол. % CaCl ₂ + 5,8 мол. % NaF	[CaF ₄] ²⁻	0,002	2776,6	2,0	3,5	-	1,8
(K-Na)Cl+CaCl ₂ + CaO	[Ca ₂ OCl ₆] ⁴⁻	0,14*	3397,2	0,55*	-	-	1,0
(K-Na)Cl+12,6 мол. % CaCl ₂ + 2,6 мол. % NaF + CaO	[Ca ₂ OCl ₆] ⁴⁻ [Ca ₂ OF ₆] ⁴⁻	0,13	3440,6	2,0	3,1	-	1,1

* – Данные получены экстраполяцией для предельно разбавленного по CaCl₂ расплава.

Анализ данных, приведенных в табл. 1 показывает, что прочность комплексных анионов, образуемых ионами кальция возрастает при переходе от лигандов Cl к F и O²⁻. В этой же последовательности может возрастать и тенденция к «коллективной» диффузии ионов кальция в составе фторидных, оксидно-галогенидных комплексов. Диффузия Ca^{2+} в составе [CaCl₄]²⁻ маловероятна, о чем свидетельствует отношение величины $D_{\text{Ca}^{2+}}$ и $D^{o''}_{\text{Ca}^{2+}} > 2$. Величина $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$ свидетельствует о слабом взаимодействии в расплаве. Наоборот, при образовании анионов [CaF₄]²⁻ резко уменьшается $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$, весьма вероятен трансляционный дрейф Ca^{2+} в составе фторидного комплекса, о чем свидетельствуют значения $D_{\text{Ca}^{2+}}$ и $D^{o''}_{\text{Ca}^{2+}}$. Относительно диффузии продуктов растворения CaO можно констатировать, что проявляется коллективный механизм диффузии структур больших, чем CaO.

Список литературы

1. Волкович А.В., Журавлев В.И., Солодкова М.В. Электрохимия кальция, стронция, бария. Оксидно-галогенидные расплавы. – Новомосковск: ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И.Менделеева, Новомосковский институт (филиал), 2017. – 182 с.
2. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. – М.: Наука, 1976. – 280 с.
3. Волкович А.В. Коэффициенты диффузии ионов щелочноземельных металлов в расплаве эквимольной смеси хлоридов калия и натрия // Расплавы. – 1993. – № 2. – С. 43–46.
4. Мушкарин К.Г., Журавлев В.И., Волкович А.В. Коэффициенты диффузии катионов кальция, стронция, бария в эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия // Успехи в химии и химической

технологии: Сб.науч.тр. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2016. – Т. XXX. – № 4. – С. 478–482

5. Журавлев В.И., Волкович А.В., Жиркова Ю.Н., Мушкарин К.Г. Оценка коэффициентов диффузии катионов щелочно-земельных металлов в расплавах хлоридов натрия и калия // Первая междунар. конф. по интеллектуальным технологиям в энергетике. Сб.докладов, серия Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. – Екатеринбург: ООО «Издательский дом «Ажур».–2017. – С. 268-272.

6. Волкович А.В., Ермаков Д.С., Журавлев В.И. Квантово-химическое моделирование галогенидных и оксидно-галогенидных комплексных ионов кальция // Расплавы. – 1999. – № 1. – С. 49–54.

7. Комаров В.Е., Бородина Н.П., Пахнутов И.А. Корреляционное соотношение для оценки коэффициентов диффузии ионов в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Электрохимия. – Т. XXII. –вып. 4. – 1986. – С. 478–482.

8. Ермаков Д.С., Журавлев В.И., Волкович А.В. Закономерности растворения CaO в расплавах хлоридов щелочных металлов и кальция // Расплавы. – 2000. – № 2. – С. 35–40.

9. Волкович А.В., Журавлев В.И., Жиркова Ю.Н., Коновалов И.М. Коэффициенты диффузии бария в жидком свинце и галлии / Первая междунар. конф. по интеллектуальным технологиям в энергетике. Сб.докладов, серия Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. – Екатеринбург: ООО «Издательский дом «Ажур».–2017. – С. 151-155.

10. Смирнов М.В., Хохлов В.А., Антонов А.А. Вязкость расплавленных галогенидов щелочных металлов и их бинарных смесей. – М.: – Наука. – 1979. – 102 с.

УДК 628.3: 66.087.4

Давыдкова Т.В., Колесников В.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ АЛЮМИНИЯ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Давыдкова Татьяна Валерьевна, студент 1 курса магистратуры факультета инженерной химии, e-mail: tdavydkova@muctr.ru;

Колесников Владимир Александрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой ТНВ и ЭП; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

В работе представлены результаты исследований с использованием метода электрофлотации для снижения концентрации ионов алюминия в сточных водах гальванического производства. Определены оптимальные показатели процесса селективного выделения из сточных вод ионов алюминия с использованием электрофлотации. Представлены результаты электрофлотационного извлечения цинка и свинца в присутствии гидроксидов $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$.

Ключевые слова: сточные воды, гальваническое производство, электрофлотационное извлечение, ионы алюминия, свинца, цинка.

INVESTIGATION OF ELECTROFLOTATION PROCESS OF SELECTIVE EXTRACTION OF ALUMINUM IONS FROM WASTEWATER GALVANIC PRODUCTION

Davydkova T.V., Kolesnikov V.A.

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

The paper presents the results of studies using the method of electroflotation to reduce the concentration of aluminum ions in the waste water of galvanic production. Optimal parameters of the process of selective separation of aluminum ions from wastewater using electroflotation are determined. The results of electroflotation extraction of zinc and lead in the presence of $Fe(OH)_3$ and $Al(OH)_3$ hydroxides are presented.

Keywords: waste water, galvanic production, electroflotation extraction, ions of aluminum, lead, zinc.

Введение

Гальваническое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами, ввиду образования большого количества жидких отходов, содержащих компоненты технологических растворов и электролитов. В то же время гальваническое производство характеризуется невысоким коэффициентом полезного использования цветных металлов. Проблемы совершенствования технологий нанесения гальванических покрытий с целью минимизации отходов, а также создание современных экономических и экологических способов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов стоят очень остро [1]. Разнообразный ассортимент применяемых гальванических покрытий предполагает использование большого количества технологических растворов. Образующиеся сточные воды содержат широкий перечень примесей, что не позволяет их четко систематизировать, исходя из источников образования и последующего использования очищенных сточных вод и осадков [2].

Наиболее эффективным методом извлечения тонкодисперсных коллоидных систем гидроксидов металлов является электрофлотация [3]. Электрофлотация представляет собой физико-химический метод разделения твердой и жидкой фаз, в ходе которого при пропускании через раствор электрического тока образуются газовые пузырьки.

Всплывая в объеме жидкости, пузырьки газа взаимодействуют с частицами загрязнений, в результате чего происходит их взаимное слипание, обусловленное уменьшением поверхностной энергии флотируемой частицы и пузырька газа на границе раздела фаз «жидкость – газ».

Проведено изучение возможности использования метода электрофлотации для снижения концентрации металлов в сточных водах гальванического производства. Проведено изучение таких параметров, как плотность тока, pH, концентрация тяжелых металлов, природа электродов. Оптимизация метода позволяет снизить конечную концентрацию на примере меди и никеля до 1 мг/л, что соответствует стандартам Всемирной Организации Здравоохранения [4].

Экспериментальная часть

Одной из важнейших задач в гальваническом производстве является выделение из сточных вод ионов металлов с целью их утилизации. Исследования по селективному выделению ионов алюминия проводили в растворах, содержащих два иона металла Me_1 и Me_2 с различными значениями pH гидратообразования. В качестве иона металла Me_1 использовались ионы Al^{3+} , а в качестве иона металла Me_2 – ионы Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} . Очистке подвергались растворы, содержащие следующие пары металлов: $Al^{3+}-Zn^{2+}$, $Al^{3+}-Cu^{2+}$, $Al^{3+}-Ni^{2+}$. Исходная концентрация иона металла в растворе составляла 20 мг/л.

В рассматриваемом процессе различают две стадии: 1) исходный раствор, содержащий ионы металла Me_1 и Me_2 , нейтрализуют до величины pH, при которой не происходит образование гидроксида Me_2 и наиболее полно происходит образование гидроксида металла Me_1 , который извлекают из раствора электрофлотацией; 2) раствор нейтрализуют до величины pH, при которой наиболее полно происходит образование гидроксида металла Me_2 , который извлекают из раствора электрофлотацией. В таблице 1 приведены оптимальные показатели процесса селективного выделения из сточных вод ионов алюминия и железа с использованием электрофлотационного метода.

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

продукт в виде гидроксида и 85% извлечение алюминия.

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

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

Таблица 1. Оптимальные показатели процесса селективного выделения из сточных вод ионов алюминия с использованием электрофлотации

Me_1	Me_2	Первая стадия				Вторая стадия			
		pH	Степень извлечения Me_1 , %	Степень извлечения Me_2 , %	Состав флото-шлама $Me_1:Me_2$ % масс.	pH	Степень извлечения Me_2 , %	Степень извлечения Me_1 , %	Состав флото-шлама $Me_2:Me_1$ % масс.
Fe^{3+}	Zn^{2+}	7	97	0	100:0	10	90	99	96:4
	Cu^{2+}	5	96	0	100:0	9	95	99	96:4
	Ni^{2+}	6	93	0	100:0	10,5	94	99	94:6
Al^{3+}	Zn^{2+}	7	83	0	100:0	10	96	85	97:3
	Cu^{2+}	5	60	0	100:0	10	91	99	70:30
	Ni^{2+}	5	83	0	100:0	10,5	92	98	85:15

Извлечение ионов алюминия из 4-х компонентных смесей

Сточные воды гальванического производства содержат в своём составе от 5 до 10 различных загрязнений и, в первую очередь, ионы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и некоторые другие (Sn^{2+} , Pb^{2+} , Ti^{2+}). Поэтому, с практической точки зрения, для разработки технологии представляло интерес исследовать основные закономерности электрофлотационного извлечения многокомпонентных смесей, в частности 4-х компонентной Al-Zn-Cd-Pb, которые, как показал анализ, достаточно полно представляют основной состав загрязнений (60–80%) в сточных водах гальваники.

Исследования проводились с использованием в качестве осадителя гидроксида и фосфата натрия. Ниже представлены основные результаты исследования смеси гидроксидов Al-Cd-Zn-Pb при различном соотношении компонентов: (Zn, Cd, Al):Pb = 1:1; 1:2; 1:3 (группы I, II, III); (Zn, Cd, Al):Pb = 1:3 (группа IV).

Как показали экспериментальные результаты по электрофлотации указанных систем, наименьшей флотоактивностью обладает свинец, в избытке которого процесс значительно подавляется. Анализ показывает, что несмотря на то, что при pH=6–7

$Al(OH)_3$ обладает высокими сорбционными свойствами и флотоактивностью, остаточная концентрация изученных ионов (и в первую очередь – Cd^{2+}) достаточно высока – 15–18 мг/л. В случае, если в системе отсутствуют ионы Cd^{2+} наиболее эффективно процесс протекает при pH=8–9. Остаточные концентрации – 0,5–1 мг/л. При pH=10 вследствие высокой растворимости гидроксида алюминия концентрация алюминия возрастает в 5–10 раз и составляет 10–30 мг/л. Остаточные концентрации Cd, Zn, Pb находятся на уровне 0,1–0,4 мг/л.

Большое применение в очистке сточных вод от ионов металлов находят неорганические коагулянты, такие как $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$. Действие их основано на высоких адсорбционных свойствах, а также на соосаждении гидроксидов других металлов с образованием в некоторых случаях гомогенной фазы. Были проведены исследования по извлечению ионов Zn^{2+} и Pb^{2+} в присутствии $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ при pH=6. Данная величина pH соответствует минимальной растворимости гидроксида алюминия и железа и их высокой флотоактивности, но при ней существование гидроксида цинка и свинца в индивидуальном виде невозможно. Концентрация ионов алюминия и железа (III) составляла 100 мг/л,

$i_s=15$ мА/см², время обработки – 10 минут. Исходную концентрацию ионов цинка и свинца варьировали в пределах от 5 до 100 мг/л. Результаты электрофлотационного извлечения цинка в присутствии гидроксидов Fe(OH)₃ и Al(OH)₃ представлены в таблице 2.

Таблица 2. Зависимость степени извлечения α и остаточной концентрации ионов цинка $C_{ост Zn^{2+}}$ от их исходной концентрации $C_{исх Zn^{2+}}$ и природы флотоконцентрата

$C_{исх Zn^{2+}}$, мг/л	Fe(OH) ₃		Al(OH) ₃	
	α , %	$C_{ост Zn^{2+}}$, мг/л	α , %	$C_{ост Zn^{2+}}$, мг/л
5	10	4,5	16	4,2
10	61	3,9	35	6,5
20	51	9,8	68	6,4
50	39	30,5	87	6,5
100	15	85	84	16

Если в отсутствии Fe(OH)₃ и Al(OH)₃ ионы цинка при pH=6 не извлекаются, то в присутствии гидроксидов железа при соотношении 10:1 степень извлечения составляет 61%, в дальнейшем степень извлечения снижается. При соотношении $Zn^{2+}:Fe^{3+}=1:1$ и pH=6 степень извлечения не превышает 15%. Более высокими сорбционными свойствами обладает флотоконцентрат на основе Al(OH)₃. Степень извлечения при соотношении 1:1 достигает 84%. Невысокая степень извлечения ионов цинка связана с тем, что при данных концентрациях цинка и значении pH образование дисперсной фазы Zn(OH)₂ не происходит, а адсорбционная ёмкость гидроксидов металлов не велика.

Как показали дальнейшие исследования, эффект очистки значительно возрастает при увеличении pH до 7–10 в присутствии Fe(OH)₃, в то же время, для Al(OH)₃ в области pH=8–10 наблюдаются высокие остаточные концентрации ионов Al³⁺ вследствие растворения осадка и эффект очистки снижается.

Рассмотрим результаты экспериментов по электрофлотационному извлечению ионов свинца в присутствии гидроксида алюминия и железа, проведённых при различных исходных концентрациях ионов свинца. Концентрации ионов алюминия и железа 100 мг/л, $i_s=150$ А/м² и pH=6. Данная величина pH соответствует минимальной растворимости гидроксида алюминия и железа и высокой флотоактивности осадков. Следует отметить, что при данном значении pH гидроксид свинца в свободном виде не образуется. Извлечение, в данном случае, обуславливается сорбцией ионов свинца на гидроксидах алюминия или железа. В таблице 3 приведены результаты экспериментов по извлечению ионов свинца в присутствии гидроксида железа и алюминия.

Таблица 3. Зависимость степени извлечения α и остаточной концентрации ионов свинца $C_{ост Pb^{2+}}$ от их исходной концентрации $C_{исх Pb^{2+}}$ и природы флотоконцентрата

$C_{исх Pb^{2+}}$, мг/л	Fe(OH) ₃		Al(OH) ₃	
	α , %	$C_{ост Pb^{2+}}$, мг/л	α , %	$C_{ост Pb^{2+}}$, мг/л
5	54	2,3	59	2,9
10	73	2,7	59	2,7
20	85	3	64	7,2
40	90	4	72	11,2
50	92	4	72	14
100	94	6	76	24

Как уже отмечалось выше, pH=6 соответствует максимальной коагуляционной активности гидроксида железа, в то же время в этих условиях не происходит образования гидроксида свинца. Поэтому было исследовано влияние pH на эффективность электрофлотационного извлечения ионов свинца. Эксперименты проводили в растворах, содержащих ионы свинца в концентрации 10 и 25 мг/л в присутствии ионов железа (III) – 100 мг/л, плотность тока 150 А/м².

Результаты и их обсуждение

Установлено, что остаточная концентрация ионов свинца снижается с ростом pH. Это связано со снижением количества свинца, находящегося в ионном виде, и эффектом соосаждения гидроксидов. При pH=10 остаточная концентрация ионов свинца соответствует 1–1,5 мг/л. Вместе с тем, при различных исходных концентрациях ионов свинца (10 мг/л, 25 мг/л) его остаточные концентрации имеют близкие значения, что свидетельствует о том, что в обоих случаях присутствует значительный избыток флотоконцентрата Fe(OH)₃. Таким образом, установлено, что гидроксиды алюминия обладают высокой эффективностью извлечения в электрофлотационном процессе ($\alpha = 95 - 99$ %) и небольшим временем протекания процесса 5 – 10 минут. Установлены оптимальные значения pH = 6 – 8.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии N 14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.

Список литературы

1. С.С.Виноградов. Экологически безопасное гальваническое производство. / Под. Ред. Проф. Кудрявцева.-М.:ПИП «Глобус», 1998.-302 с.
2. Гарбер М.И. Экономика и технология гальванического производства.- М. Химия, 1986.-170с.
3. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И., Вараксин С.О., Кисиленко П.Н., Кокарев Г.А. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. - М.: Химия.2007.-175 с.
4. Khelifa A., Moulay S., Naceur A.W. Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique. // Desalination. -2005. -Vol. 181, № 1-3. P. 27 – 33.

УДК 546.26; 66.087.4

Милютина А.Д., Колесников В.А.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ УГЛЕРОДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПАВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Милютина Алёна Дмитриевна, аспирант, ведущий инженер кафедры ТНВ и ЭП,
e-mail: milyutina_alena_rhtu@mail.ru;

Колесников Владимир Александрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедры ТНВ и ЭП.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20

Проведены исследования по изучению характеристик углеродного материала в водных растворах в присутствии ПАВ и коагулянта $Al_2(SO_4)_3$. Показаны результаты исследований электрофлотационного извлечения частиц УНЧ в присутствии ПАВ различной природы и труднорастворимого гидроксида алюминия (III). Найдены оптимальные условия для интенсивного и эффективного извлечения углеродных частиц.

Ключевые слова: электрофлотация, ПАВ, углеродные наноматериалы, степень извлечения, коагулянт.

INTENSIFICATION OF ELECTROFLOTATION EXTRACTION OF CARBON NANOMATERIAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS CONTAINING SURFACTANTS OF DIFFERENT NATURE

Milyutina A.D., Kolesnikov V. A.

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

The studies of carbon nanomaterial characteristics in aqueous solutions in the presence of surfactants and coagulant $Al_2(SO_4)_3$ have been carried out. The results of electroflotation extraction of CNF particles in the presence of different surfactants and insoluble aluminum hydroxide (III) are shown. Optimal conditions for intensive and efficiency extraction of carbon particles are found.

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

В настоящее время одними из самых перспективных и популярных материалов являются различные углеродные наноматериалы (УНМ - наночешуйки, нанотрубки, нановолокна). Для решения технологических задач часто используют водные растворы коллоидно устойчивых суспензий углеродных наноматериалов, которые стабилизируют поверхностно-активными веществами (ПАВ). Золь-гель технологии позволяют вводить углеродные наноматериалы в состав различных материалов: в полимерные материалы, в керамику и различные неорганические материалы [1].

К сожалению, использование водных растворов суспензий углеродных наноматериалов приводит к образованию токсичных жидких техногенных отходов. Они образуются в процессах получения углеродных наноматериалов (на стадиях удаления примесей от катализаторов Mg, Co, W) и при сбросе растворов, не соответствующих условиям использования (технологический брак). Также водные растворы электролитов, образующиеся при промывке реакторов и емкостей, могут содержать углеродные наноматериалы. Поэтому извлечение УНМ из водных растворов с каждым днем становится все более актуальной задачей.

Одним из самых эффективных электрохимических методов очистки сточных вод является электрофлотация. Процесс электрофлотации заключается в извлечении коллоидных частиц в результате их адсорбции к пузырькам газа, которые образуются за счет

электролиза воды. Всплывая на поверхность раствора, пузырьки газа с частицами, образуют пенный слой [2]. Однако, в научной литературе данные об электрофлотации УНМ практически отсутствуют [3, 4].

Ранее опубликованные результаты [5] подтвердили возможность извлечения частиц УНМ из водных растворов методом электрофлотации. В связи с этим, в данной статье представлены данные по интенсификации и повышению эффективности процесса электрофлотационного извлечения УНМ из водных растворов в присутствии ПАВ различной природы.

Материалы и методика

В работе исследовался углеродный наноматериал «Чешуйки» (углеродные наночешуйки, УНЧ), разработанные в РХТУ им. Д.И. Менделеева. Для синтеза УНЧ был использован газофазный синтез из метана на катализаторе MgO при температуре 900°C с последующей отмывкой в растворе соляной или азотной кислоты при температуре 70-80°C с последующим отжигом в инертной среде или в вакууме при температуре 400°C.

Для электрофлотационного процесса были изготовлены суспензии УНЧ, стабилизированные 3 типами ПАВ: катионный – Катинол, анионный – додецилсульфат натрия (NaDDS) и неионогенный – Тритон X-100 (TX-100).

Лабораторные исследования эффективности процесса электрофлотационного извлечения

углеродных наночешуек (УНЧ) проводили в непроточном электрофлотаторе с нерастворимым анодом при постоянном значении pH. По окончании процесса очистки, осуществляли отбор проб с целью определения остаточной концентрации УНМ в обрабатываемом растворе.

Эффективность электрофлотационного процесса УНМ оценивали по формуле степени извлечения α (%):

$$\alpha = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\%,$$

где C_0 и C_1 – исходная и конечная концентрация частиц УНЧ в растворе, соответственно.

Анализ концентрации УНЧ в диапазоне 1-100 мг/л проводили по адаптированной методике количественного анализа (графический по калибровочному графику) на спектрофотометре ПРОМЭКОЛАБ ПЭ-5300В. Определение гидродинамического радиуса частиц и электрокинетического потенциала дисперсной фазы проводилось на установке PHOTOCOR Compact-Z при 25°C.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований электрокинетического потенциала и размера частиц УНЧ в водном растворе в присутствии ПАВ различной природы, а также в присутствии труднорастворимого $\text{Al}(\text{OH})_3$ приведены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние труднорастворимого гидроксида алюминия (III) на электрокинетический потенциал и средний гидродинамический радиус частиц УНЧ в водных растворах в присутствии ПАВ.

Тип ПАВ	Характеристики частиц УНЧ			
	Без добавок		$\text{Al}(\text{OH})_3$	
	ζ , мВ	R, нм	ζ , мВ	R, нм
NaDDS	-24	14	+7	57
Катинол	+1	11	+12	10
TX-100	-18	22	+12	69

Условия эксперимента: $C(\text{УНЧ}) = 100$ мг/л; $C(\text{ПАВ}) = 100$ мг/л; $C(\text{Al}^{3+}) = 100$ мг/л; $C(\text{NaNO}_3) = 10^{-3}$ М; pH = 7,0.

Наличие коагулянта в растворе приводит к увеличению размера частиц в 3-5 раз. Стоит отметить, что в водном растворе Катинола наблюдалось заметное укрупнение частиц: 17% от всей массы частиц имело средний размер 15 нм. Добавление частиц Al^{3+} в водных растворах NaDDS и TX-100 привело к смене знака ζ -потенциала частиц.

Результаты экспериментов по влиянию начальной концентрации соли алюминия (III) на эффективность процесса электрофлотационного извлечения УНЧ в присутствии ПАВ различной природы представлены в таблице 2.

По данным таблицы 2 видно, что максимальная степень извлечения УНЧ независимо от природы ПАВ достигается при концентрации ионов Al^{3+} 10 мг/л и равна 94-98%. При увеличении начальной концентрации ионов алюминия (III) до 100 мг/л эффективность электрофлотационного процесса снижается. Это связано с образованием большого

количества гидроксида алюминия (III) и преобладанием процесса коагуляции над флотацией. Пузырьки кислорода и водорода не способны адсорбировать укрупненные агломераты гидроксида алюминия (III) и УНЧ из-за чего они оседают на дно электрофлотационной установки. Процесс электрофлотации затрудняется, а степень извлечения достигает 4% в присутствии Катинола, 18% TX-100 и 80% NaDDS.

Таблица 2. Влияние начальной концентрации $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ на степень извлечения частиц УНЧ из водных растворов в присутствии ПАВ.

$C(\text{Al}^{3+})$, мг/л	Степень извлечения УНЧ α , %		
	NaDDS	Катинол	TX-100
0	5	5	4
1	30	37	40
10	94	98	98
100	80	4	18

Условия эксперимента: $C(\text{УНЧ}) = 100$ мг/л; $C(\text{ПАВ}) = 100$ мг/л; $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$ мг/л; $J_v = 0,2$ А/л; pH 7,0; $\tau = 30$ мин.

Кинетическая зависимость степени извлечения частиц УНЧ из водного раствора катионного ПАВ при различных начальных концентрациях Al^{3+} представлена на рисунке 1. Установлено, что наиболее интенсивно и эффективно протекает процесс в присутствии 10 мг/л ионов алюминия (III) – 89% частиц извлекаются за 5 минут; 98% за 10 минут. Тогда как при добавлении 5 мг/л Al^{3+} частицы УНЧ извлекаются только на 85% за 10 минут электрофлотации.

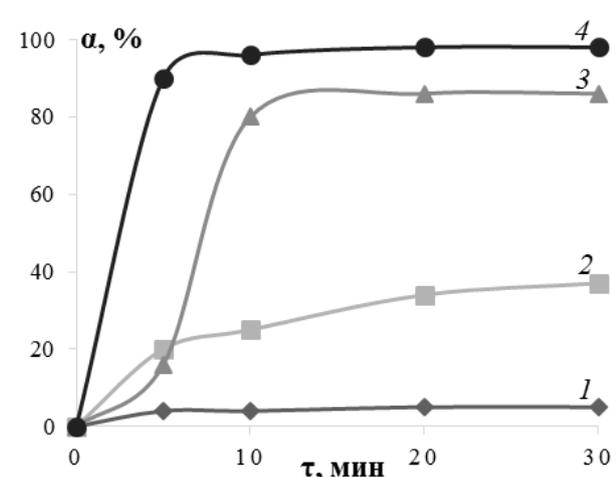


Рис. 1. Кинетическая зависимость степени извлечения УНЧ в присутствии Катинола при различных начальных концентрациях Al^{3+} в водном растворе: 1 – без $\text{Al}(\text{III})$; 2 – 1 мг/л; 3 – 5 мг/л; 4 – 10 мг/л. $C(\text{УНЧ}) = 100$ мг/л; $C(\text{Катинол}) = 100$ мг/л; $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$ мг/л; $J_v = 0,2$ А/л; pH 7,0

Влияние концентрации анионного ПАВ NaDDS на процесс электрофлотационного извлечения УНЧ представлено на рисунке 2.

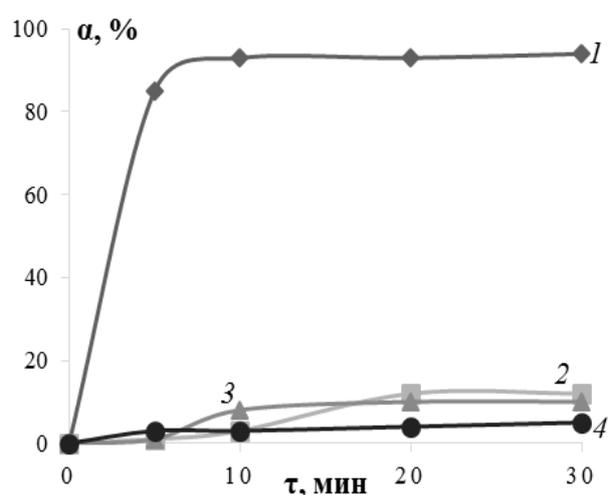


Рис. 2. Зависимость степени извлечения УНЧ в присутствии $Al(OH)_3$ при различных концентрациях NaDDS в водном растворе: 1 – 100 мг/л; 2 – 500 мг/л; 3 – 1000 мг/л; 4 – 5000 мг/л. $C(Al^{3+}) = 10$ мг/л; $C(УНЧ) = 100$ мг/л; $C(Na_2SO_4) = 50$ мг/л; $J_v = 0,2$ А/л; рН 7,0

Исследования приведены в широком диапазоне концентраций NaDDS 100-1000 мг/л. Было установлено, оптимальная концентрация анионного ПАВ равна 100 мг/л при извлечении 100 мг УНЧ. Увеличение концентрации NaDDS сильно снижает эффективность степени извлечения до 2-10%. В присутствии ионов Al^{3+} при высоких концентрациях NaDDS в растворе не образуется гидроксид $Al(OH)_3$ вследствие перехода ионов алюминия в растворимый комплекс $Al-NaDDS$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что при добавлении коагулянта размер частиц УНЧ увеличивается вне зависимости от природы поверхностно-активного вещества в водном растворе. Численное значение электрокинетического потенциала возрастает (Катинол) и меняет знак с отрицательного на положительный (NaDDS, ТХ-

100), вследствие чего частицы УНЧ эффективно извлекаются из водного раствора методом электрофлотации.

Наиболее эффективный процесс протекает в присутствии 10 мг/л коагулянта $Al_2(SO_4)_3$ и 100 мг/л ПАВ ($J_v = 0.2$ А/л; рН 7,0). В оптимальных условиях степень извлечения достигает 94-98%, время электрофлотации составляет не более 10 минут, а затраты электроэнергии 0.1-0.5 (кВт ч)/м³.

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

Список литературы

1. Электропроводящие покрытия на основе углеродных наноматериалов и SnO₂ на стеклах для фотопреобразователей энергии // Стекло и керамика. 2014. №12. С. 24-27.
2. Электрофлотация в процессах водоочистки и извлечения ценных компонентов из жидких техногенных отходов. Обзор // Теор. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 4. С. 1-16.
3. Separation of carbon fibers in water using microbubbles generated by hydrogen bubble method // Sep. Purif. Tech. 2018. V. 190. P. 190-194.
4. Characteristics of an electrocoagulation–electroflotation process in separating powdered activated carbon from urban wastewater effluent // Sep. Purif. Techn. 2014. V. 134. P. 196-203.
5. Исследование эффективности электрофлотационного метода извлечения высокодисперсных углеродных материалов из сточных вод и жидких техногенных отходов в присутствии поверхностно-активных веществ // Хим. пром. Сегодня. 2017. № 3. С. 46-51.

УДК 661.183.2; 66.087.4

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

ВЛИЯНИЕ ФЛОКУЛЯНТОВ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ «ОУ-Б» ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**Колесников Артем Владимирович**, к.т.н., с.н.с. технопарка «Экохимбизнес-2000+».**Милютин Алёна Дмитриевна**, аспирант, ведущий инженер кафедры ТНВ и ЭП.; 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 изучены межфазные характеристики частиц активированного угля «ОУ-Б». Рассмотрена возможность извлечения частиц угля методом электрофлотации. Показаны результаты процесса электрофлотационного извлечения частиц ОУ-Б в присутствии поверхностно-активных веществ (10-100 мг/л), флокулянтов различной природы (10 мг/л) и коагулянта $Fe_2(SO_4)_3$ (10 мг/л).

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

THE EFFECT OF FLOCCULANTS AND SURFACTANTS ON THE PROCESS OF ELECTROFLOTATION EXTRACTION OF ACTIVATED CARBON "OU-B" FROM AQUEOUS SOLUTIONS

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

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

The interfacial characteristics of activated carbon particles «OU-B» were experimentally studied. The extraction possibility of coal particles by the method of electroflotation was discussed. The results of electroflotation extraction of OU-B particles in the presence of surfactants (10-100 mg/l), flocculants of different nature (10 mg/l) and coagulant $Fe_2(SO_4)_3$ (10 mg/l) are shown.

Keywords: electroflotation, surfactant, activated carbon, zeta potential, hydrodynamic radius, the degree of extraction, flocculant.

Активированный уголь (АУ) – это высокодисперсный углеродный материал с развитой пористой структурой, состоящий на 87-97 массовых % из углерода [1]. Благодаря пористой поверхности угли обладают уникальными свойствами и продолжают внедряться в разных сферы науки и промышленности. Свое применение они находят в химической, пищевой, металлургической, нефтеперерабатывающей промышленности. В основном активированные угли используют как сорбенты для очистки газовых выбросов, сточных вод и как носители для катализаторов. Зачастую очень сложно контролировать процесс проникновения активных углей в сточные воды, особенно такой вид АУ как порошковые с размером частиц менее 100 мкм.

Для более эффективной очистки сточных вод от взвешенных и коллоидных частиц применяется метод электрофлотационного извлечения, в том числе и для очистки от высокодисперсных углеродных материалов [2, 3]. Суть данного метода заключается в извлечении частиц за счет их прилипания к пузырькам газа H_2 и O_2 , образующихся на электродах при пропускании постоянного электрического тока через сточную воду. Образующиеся в процессе электрофлотации пузырьки, поднимаясь к поверхности обрабатываемого раствора, соединяются с частицами с образованием флотокомплексов

«частица – пузырёк электролитического газа». Плотность флотокомплексов меньше плотности воды, что обуславливает их подъем на поверхность обрабатываемого раствора и последующее образование пенного слоя (флотошлама), состоящего из газовых пузырьков, воды и взвешенных частиц [4].

Цель проведенных исследований заключалась в изучении влияния флокулянтов и поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы на процесс электрофлотационного извлечения активированного угля «ОУ-Б» из водных растворов.

Материалы и методика

В работе был исследован и активированный уголь «ОУ-Б» (ГОСТ 4453-74). Ранее исследованные характеристики пористой структуры угля ОУ-Б приведены в таблице 1.

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

Образец	$S_{уд}, \frac{m^2}{г}$	$V_{\Sigma}, \frac{cm^3}{г}$	$V_{мезо}, \frac{cm^3}{г}$	$V_{микро}, \frac{cm^3}{г}$	$D_{ме}, \text{нм}$
ОУ-Б	825	0,654	0,293	0,408	4,0

АУ исследовали в водных растворах в присутствии различных типов ПАВ (анионный, катионный и неионогенный) с концентрацией 10-100

мг/л при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$): анионный – NaDDS, катионный – Катинол, неионогенные – Triton X-100 (TX-100), ОксипАВ А1218.30; а также в присутствии 10 мг/л флокулянтов марки SNF Floerger: анионный AN 905, катионный FO 4190, неионогенный FA 920. В качестве добавок использовались: фоновый электролит Na_2SO_4 ; коагулянт $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

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

Лабораторные исследования процесса электрофлотационного извлечения частиц ОУ-Б проводили в непроточном электрофлотаторе с нерастворимым анодом ОРТА. В процессе электрофлотации через каждые 5 мин осуществлялся отбор проб с целью определения остаточной концентрации ОУ-Б в водном растворе. Концентрация ОУ-Б определялась по адаптированной методике с использованием спектрофотометра ПРОМЭКОЛАБ ПЭ-5300В и портативного мутномера HI 98703 фирмы HANNA. Степень извлечения ОУ-Б α , % рассчитывали по формуле (1):

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

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

Результаты и их обсуждение

Были исследованы межфазные характеристики частиц угля ОУ-Б, влияющие на эффективность процесса их электрофлотационного извлечения из водных растворов в присутствии ПАВ различной природы (таблица 1).

Таблица 2. Влияние природы ПАВ на степень извлечения (α , %), электрокинетический потенциал (ζ , мВ) и средний гидродинамический радиус (R , мкм) частиц ОУ-Б в водных растворах.

Суспензии	NaDDS	Катинол	TX-100
α , %	2	52	4
ζ , мВ	-23	-6	-13
R , мкм	7	37	5

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

Определено, что небольшая величина ζ -потенциала (-6 мВ) и большой размер частиц (37 мкм) обуславливает более эффективное извлечение частиц ОУ-Б из водного раствора Катинола (52%) по сравнению с NaDDS и TX-100 (2-4%). Стоит отметить, что чем меньше размер частиц, тем больше отрицательное значение ζ -потенциала, и, следовательно, процесс электрофлотации протекает менее эффективно.

Изученная кинетика процесса электрофлотационного извлечения ОУ-Б из водного

раствора в присутствии различных типов ПАВ представлена на рисунке 1.

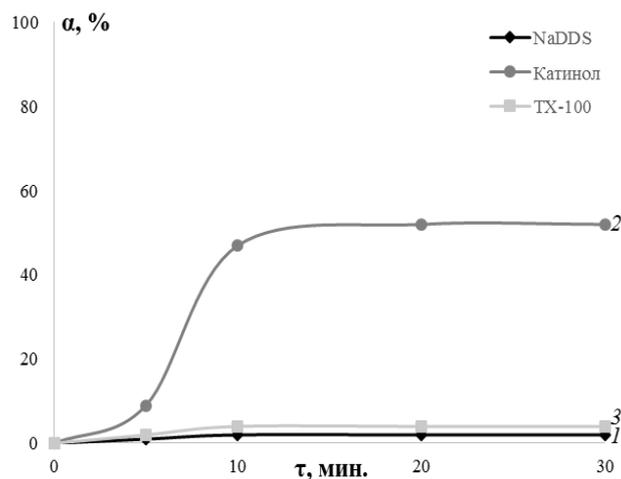


Рисунок 3. Зависимость степени извлечения активированного угля ОУ-Б в присутствии ПАВ: 1 – NaDDS; 2 – Катинол; 3 – TX-100. $C(\text{ОУ-Б}) = 100 \text{ мг/л}$; $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$; $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ г/л}$; $\text{pH} = 7,0$; $J_v = 0,2 \text{ А/л}$

Представленные результаты на рис. 1 показали, что максимальная степень извлечения частиц ОУ-Б из водного раствора Катинола достигалась в течении 10 минут процесса электрофлотации. В системах NaDDS и TX-100 частицы не извлекались на протяжении всего времени электрофлотации.

В таблице 3 представлено влияние ПАВ (10 мг/л) различной природы на степень извлечения высокодисперсного активированного угля марки ОУ-Б.

Таблица 3. Кинетическая зависимость степени извлечения активированного угля марки ОУ-Б при добавлении ПАВ разной природы.

τ, мин	Степень извлечения ОУ-Б α , %			
	Без добавок	Катинол	ОксипАВ	NaDDS
5	36	40	40	32
10	33	40	44	32
20	20	28	37	26

$C(\text{ОУ-Б}) = 100 \text{ мг/л}$; $C(\text{ПАВ}) = 10 \text{ мг/л}$; $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ г/л}$; $\text{pH} = 7,0$; $J_v = 0,4 \text{ А/л}$

Данные таблицы 3 показали, что наибольшая степень извлечения частиц ОУ-Б (40-44%) наблюдалась в водных растворах ПАВ катионной и неионогенной природы и достигалась после 10 минут процесса электрофлотации. Продолжительная флотация частиц приводила к ухудшению эффективности процесса за счет неустойчивости пенного слоя.

При добавлении коагулянта Fe^{3+} (табл. 4) эффективность процесса электрофлотационного извлечения значительно возрастает.

Таблица 4. Зависимость степени извлечения активированного угля марки ОУ-Б при добавлении ПАВ и коагулянта Fe^{3+}

τ , мин	Степень извлечения ОУ-Б α , %		
	NaDDS	Катинол	ТХ-100
5	15	71	58
10	18	98	77
20	19	98	92
30	20	98	97

$C(OU-B) = 100$ мг/л; $C(ПАВ) = 100$ мг/л; $C(Fe^{3+}) = 10$ мг/л;
 $C(Na_2SO_4) = 50$ мг/л; $J_v = 0,2$ А/л; рН 7,0

Степень извлечения частиц ОУ-Б в водных растворах Катинола или ТХ-100 в присутствии коагулянта достигает значений 97-98%. При этом в растворе с катионным ПАВ степень извлечения ОУ-Б достигает максимума уже через 5 минут электрофлотации. В присутствии ПАВ анионной природы частицы ОУ-Б практически не извлекаются методом электрофлотации. Это связано с тем, что в присутствии Fe^{3+} в растворе не происходит образования труднорастворимых осадков $Fe(OH)_3$ вследствие перехода ионов металлов в растворимые комплексы «Ме-анионный ПАВ».

В таблице 5 приведены экспериментальные данные по влиянию флокулянтов различной природы на степень извлечения частиц ОУ-Б.

Таблица 5. Кинетическая зависимость степени извлечения активированного угля марки ОУ-Б при добавлении флокулянтов разной природы.

τ , мин	Степень извлечения ОУ-Б α , %			
	Без добавок	FO 4190 (к)	FA 920 (н)	AN 905 (а)
5	36	11	26	42
10	33	6	22	60
20	20	6	23	60

$C(OU-B) = 100$ мг/л; $C(флок) = 10$ мг/л; $C(Na_2SO_4) = 1$ г/л; рН = 7,0; $J_v = 0,4$ А/л

Результаты показали, что высокая эффективность извлечения частиц ОУ-Б достигается при введении анионного флокулянта (60%). Стоит отметить, что введение катионного флокулянта сильно ухудшает процесс электрофлотации частиц – степень извлечения снижается до 6%.

Заключение

Таким образом, были исследованы межфазные характеристики частиц ОУ-Б, влияющие на процесс их электрофлотационного извлечения. Результаты показали, что частицы ОУ-Б эффективно извлекаются из водного раствора катионного ПАВ за счет большого размера частиц и малого отрицательного заряда. Кроме того, уменьшение концентрации ПАВ позволяет извлекать частицы ОУ-Б в равной степени как из раствора катионного, так и из раствора неионогенного ПАВ (40-44%).

Показано, что метод электрофлотационного извлечения частиц ОУ-Б наиболее эффективен в присутствии коагулянта Fe^{3+} – эффективность процесса повышается до 97-98% в присутствии катионного и неионогенного ПАВ.

Также установлено, что добавление 10 мг/л анионного флокулянта AN 905 позволяет флотировать 60% частиц ОУ-Б.

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. Мухин В.М. Производство и применение углеродных адсорбентов: учеб. пособие / Мухин В.М., Клушин В.Н. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.
2. Физико-химическая эффективность процесса электрофлотации высокодисперсного углеродного наноматериала из водных растворов с поверхностно-активными веществами // Доклады академии наук. 2017. Т. 476. № 2. Стр. 166-169.
3. Милютин А.Д., Крюков А.Ю., Колесников В.А. Электрофлотационный процесс извлечения высокодисперсных углеродных материалов из сточных вод в присутствии поверхностно-активных веществ // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. №6. С. 11-13.
4. Электрофлотация в процессах водоочистки и извлечения ценных компонентов из жидких техногенных отходов. Обзор // Теор. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 4. С. 1-16.

УДК 546.56; 544.6 546.74

Колесников В.А., Губин А.Ф., Колесникова О.Ю.

ОЧИСТКА ПРОМЫВНЫХ ВОД ПУТЕМ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ И ЛИГАНДОВ ЭДТА

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

Губин Александр Фёдорович, к.х.н., ведущий научный сотрудник технопарка «Экохимбизнес 2000+», Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Россия, Москва, Миусская пл., 9.

Колесникова Ольга Юрьевна, главный специалист кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Россия, Москва, Миусская пл., 9, tsukanovaolga1@gmail.com

Представлен анализ обезвреживания сточных вод, содержащих медь и ЭДТА - осуществляется в две стадии: деструкция ЭДТА и извлечение гидроксида меди. Исследовано извлечение ионов меди из системы H_2O-Cu^{2+} -ЭДТА-электролит при различных соотношениях металл-лиганд. Проанализировано влияние концентрации ЭДТА на электрофлотационный процесс извлечения гидроксида меди, рассмотрена кинетика электрофлотационного извлечения меди в присутствии двух комплексообразователей - NH_3 и ЭДТА. При соотношениях медь-ЭДТА 1:1,0-1,5 возможно электрофлотационное извлечение меди до 80%, при дополнительной сорбционной очистке до 99%.

Ключевые слова: электрофлотация, сточные воды, сорбция, ионы меди, ЭДТА, реагенты.

PURIFICATION OF WASH WATER BY FLOTATION EXTRACTION OF IONS OF COPPER AND LIGANDS EDTA

Kolesnikov V. A., Gubin A. F., Kolesnikova O. Yu.

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

The analysis of waste water neutralization containing copper and EDTA is carried out in two stages: EDTA destruction and copper hydroxide extraction. Investigated the extraction of copper ions from the system H_2O-Co^{2+} -IT-electrolyte with different ratios of metal-ligand. The influence of EDTA concentration on the electroflotation process of copper hydroxide extraction is analyzed, the kinetics of electroflotation copper extraction in the presence of two complexing agents NH_3 and EDTA is considered. At the ratio of copper-EDTA 1:1,0-1,5 possible electroflotation copper extraction up to 80%, with additional sorption purification up to 99%.

Keywords: electroflotation, wastewater, sorption, copper ions, EDTA, reagents.

Введение

В гальваническом производстве в процессах электрохимического и химического меднения широко используются электролиты, содержащие такие комплексообразователи как тартрат, пирофосфат, ЭДТА, аммиак и ряд других реагентов для получения продукции требуемого качества [1].

Опубликован ряд обзорных работ по электрохимической деструкции ЭДТА на различных анодных материалах. Основным окисляющим агентом является гидроксил радикал, образующийся в результате анодной реакции разложения воды.

Учитывая высокую устойчивость комплексов металл-ЭДТА наиболее эффективным методом считают их окислительное разрушение. Окислительные потенциалы для некоторых окислителей представлены в работе [2], а именно: фтор (3,6 В), гидроксил радикал (2,8 В), атомарный кислород (2,42 В), озон (2,07 В), перекись водорода (1,77 В), хлорноватистая кислота (1,49 В), хлор (1,36

В), диоксид хлора (0,95 В). Среди методов, наиболее часто используемых в промышленности – метод озонирования. Несмотря на высокую эффективность метода ему свойственны и недостатки:

- озонирующее оборудование является дорогим, сложным и требующим специального помещения;
- озон токсичен, пожаро- и взрывоопасен;
- процесс получения озона является энергозатратным;
- процесс разрушения озоном может протекать несколько часов.

Частью данной работы стало изучение влияния концентрации лиганда ЭДТА на кинетику электрофлотационного извлечения меди из промывных вод.

Методика исследования

Электрофлотационный процесс проводили согласно методике, опубликованной в статьях [1,2].

Равновесие ионного обмена данных соединений изучали методом переменных начальных концентраций (Cu 5-100 мг/л с тем же соотношением остальных компонентов). Доза анионитов во всех пробах $m_{\text{ионита}} / V_{\text{р-ра}}$ составляла 0,1 г/100 мл. Растворы привели в контакт с анионитами с периодическим встряхиванием. По результатам анализа исходного ($C_{\text{нач.}}$) и очищенного ($C_{\text{кон.}}$) растворов на медь находили статическую обменную ёмкость ионитов по меди:

$$COE = (C_{\text{нач.}} - C_{\text{кон.}}) \cdot V_{\text{р-ра}} / m_{\text{ионита}} \text{ (мг/г)}.$$

Анализ меди в заметно окрашенном трилонатном комплексе осуществляли прямой фотометрией (предел измерения 10 мг/л). Альтернативно задействовали атомно-абсорбционный анализ меди, выполненный на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева.

В таблице 1 представлены результаты определения остаточной концентрации ионов меди при различных соотношениях $Me:Y$ при $pH=8-10$ и исходной концентрации меди 100 мг/л.

Установлено, что при определенных значениях $Cu:Y > 2,5$ - 90-95% меди присутствуют в виде дисперсной фазы и могут быть извлечены фильтрацией, седиментацией, флотацией.

Таблица 1. Зависимость остаточной концентрации меди от pH и соотношения $Cu^{2+} : Y^4$

Исходная концентрация Y^4 , мг/л	$Cu^{2+} : Y^4$	Остаточная концентрация меди, мг/л				
		pH				
		8	8,5	9	9,5	10
50	9,1	10,9	4,8	4,5	4,5	7,8
75	6,8	7,3	4,5	3,5	4,3	7,3
100	4,5	7,1	3,5	3,2	3,7	6,5
125	3,6	4,2	3,2	2,9	3,5	4,3
150	3,1	4,4	3,0	3,3	3,4	3,8
200	2,3	4,8	4,2	3,6	3,2	3,1
250	2,1	82	80	75	70	61

$C_{\text{исх}} (Cu^{2+}) = 100 \text{ мг/л}$

Результаты эксперимента по электрофлотационному извлечению меди из трилонатной системы показали, что остаточные концентрации металла высоки и составляют в среднем 3-3,5 мг/л. Для повышения степени извлечения обычно используют коагулянты и флокулянты. При обработке сточных вод, содержащих трилонатные комплексы следует избегать добавления в раствор флокулянтов 6П, ПАА-66, 12П, ПАА-295, СААН, ПАА, 9П, 18П, ухудшающих процесс очистки [3].

На рисунке 1 представлена кинетика процесса электрофлотационного извлечения гидроксида меди в присутствии ЭДТА при разных значениях концентраций комплексообразователей.

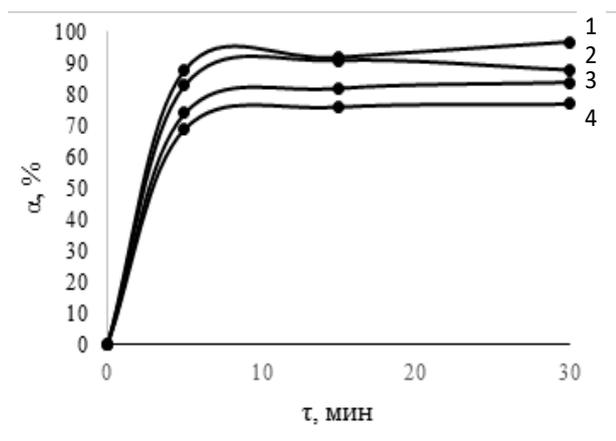


Рис. 1. Влияние концентрации ЭДТА на электрофлотационный процесс извлечения гидроксида меди.

Анализ показывает, что электрофлотация протекает достаточно быстро, стационарные значения достигаются за 10-15 минут. Эффект влияния концентрации комплексообразователя на скорость процесса практически отсутствует. Снижение степени извлечения при увеличении концентрации ЭДТА связано с переводом части ионов меди в растворимый комплекс. Как показывают данные по фильтрации при концентрации ЭДТА 150 мг/л - 23% ионов меди находится в растворимом виде при 100 мг/л - 15% и при 50 мг/л - 8%. Дисперсная фаза, содержащая гидроксид меди извлекается на 99%.

В табл. 2 представлены сравнительные данные по электрофлотационному извлечению меди в присутствии двух комплексообразователей в индивидуальных системах.

Таблица 2. Кинетика электрофлотационного извлечения меди в присутствии смеси двух комплексообразователей NH_3 и ЭДТА

τ	NH_3 250 мг/л	ЭДТА 50 мг/л	ЭДТА 100 мг/л	ЭДТА 150 мг/л	NH_3 +ЭДТА 50 мг/л	NH_3 +ЭДТА 100 мг/л	NH_3 +ЭДТА 150 мг/л
5	80	83	74	69	70	80	68
15	93	91	82	76	86	82	73
30	95	88	84	77	86	80	73
ЭФ+Ф	99	92	85	77	90	83	74

Условия эксперимента: $C(\text{Cu}^{2+}) = 100$ мг/л; $C(\text{NH}_3^+) = 250$ мг/л; $C(\text{ПАВк-Септанав}) = 10$ мг/л; $I=0,2$ А/л; $\text{pH}=10$; РК Cu-NH_3 4,7,10,12; РК ЭДТА=18,3

Анализ показывает, что несмотря на избыток NH_3 по сравнению с ЭДТА эффект снижения степени извлечения незначительный 3-5%. Высокую эффективность процесса электрофлотационного извлечения гидроксида меди в присутствии комплексообразователя обеспечивает катионный ПАВ или катионный флокулянт. Несмотря на то, что в данных условиях 70-80% меди удается извлечь в электрофлотационном процессе, в растворе остается 5-10 мг/л меди и 100-150 мг/л ЭДТА, что значительно превышает значения ПДК для водных объектов.

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. В.А. Колесников, А.Ф. Губин, О.Ю. Колесникова, Е.С. Кондратьева, Электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений меди из промывных вод производства печатных плат, ТОХТ, 2016, том 50, №4, С.-393-401.
2. 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.
3. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И., Варакин С.О., Кисиленко П.Н., Кокарев Г.А. Электрофлотационная очистка сточных вод промышленных предприятий. М.:Химия, 2007

УДК 541.135

Тураев Д.Ю.

РЕГЕНЕРАЦИЯ АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ, СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИД- ИЛИ СУЛЬФАТ-ИОНЫ, РЕАГЕНТНО-ЭЛЕКТРОЛИЗНЫМ МЕТОДОМ

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

Предложено осуществлять регенерацию отработанных медно-аммиачных растворов травления меди в два этапа. Для этого объем отработанного раствора травления меди делится на две необязательно равные части. В первой части объема отработанного раствора травления меди вначале действием металлического цинка концентрация ионов меди снижается практически до нуля. Очищенный от ионов меди раствор далее подвергают безмембранному электролизу с нерастворимым анодом. Выделившийся на катоде металлический цинк используют повторно. Очищенный от ионов цинка раствор смешивают с другой частью объема отработанного раствора травления меди, так, чтобы в полученном растворе суммарная концентрация ионов одно- и двухвалентной меди соответствовала номинальному значению для свежеприготовленного раствора травления меди. Далее для восстановления рабочих свойств полученного раствора его распыляют в камере травильной машины без загрузки печатных плат для окисления ионов одновалентной меди до ионов двухвалентной меди кислородом воздуха.

Ключевые слова: медно-аммиачный раствор травления меди, хлористо-аммонийное цинкование, контактное восстановление ионов меди металлическим цинком.

REGENERATION AMMONIA LIQUORS OF THE PICKLING COPPER, CONTAINING CHLORIDE - OR SULPHATES-IONS BY THE REAGENT-ELECTROLYSIS METHOD

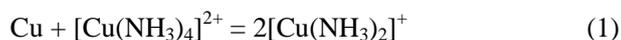
Turaev Dmitry Jurevich, scientist, candidate of science, doctoral candidate, department TNSandEP,
 e-mail: membr_electr@mail.ru

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
 125480, Moscow, street of Heroes Panfilovtsev, b. 20

It is offered to carry out regeneration of the fulfilled cuprammonium solutions of pickling of copper in two stages. For this purpose the volume of waste liquor of pickling of copper shares on two unessentially equal parts. In the first part of volume of waste liquor of pickling of copper in the beginning action of metal zinc ion density of copper drops practically to zero. Cleared of ions of copper a solution further subject without membranous electrolysis with the insoluble anode. The metal zinc precipitated out on the cathode use repeatedly. Cleared of ions of zinc a solution mix with other part of volume of waste liquor of pickling of copper so that in the received solution total ion density one-and bivalent copper corresponded to rating value for again prepared solution of pickling of copper. Further for restoration of working properties of the received solution it pulverise in the chamber of the pickling car without loading of printed-circuit boards for oxidation of ions of monovalent copper to ions of bivalent copper air oxygen.

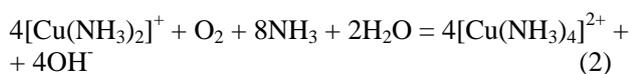
Keywords: cuprammonium solution of pickling of copper, ammonium-chloride zinc plating, contact restoration of ions of copper by metal zinc.

Аммиачные растворы травления меди широко используются в производстве печатных плат. Раствор готовят, действуя избытком концентрированного водного раствора аммиака на хлорид двухвалентной меди. Свежий раствор травления меди содержит 1-1,5 М ионов Cu(II). При замене хлорид ионов на сульфат-ионы скорость травления меди становится недостаточной, поэтому в сульфат содержащие аммиачные растворы травления меди вводят специальные добавки. Процесс травления меди идет по реакции:



По мере увеличения концентрации ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ скорость травления уменьшается.

Отработанный раствор травления меди содержит суммарную концентрацию ионов Cu(II)+Cu(I) 2-2,5 М. Для восстановления работоспособности раствора травления ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ окисляют кислородом воздуха, распыляя раствор травления в камере травильной машины без загрузки печатных плат. В этом случае идет реакция:



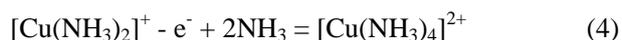
При существенном увеличении концентрации ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в растворе травящие и эксплуатационные свойства раствора ухудшаются, так как из-за увеличивающейся концентрации ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ для

предотвращения их гидролизного разрушения, которое протекает по реакции (3), требуется большая концентрация аммиака в растворе, что приводит к трудностям при работе с таким раствором из-за интенсивного испарения токсичного газообразного аммиака в атмосферу.



При существенном недостатке в растворе травления свободного аммиака выделяющийся осадок гидроксида меди может забить форсунки травильной машины или остаться на поверхности печатной платы.

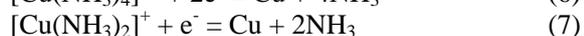
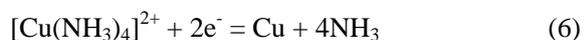
Регенерация аммиачного травильного раствора заключается в уменьшении суммарной концентрации ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Осуществление данного процесса с помощью электролиза с нерастворимым анодом без разделения катодного и анодного пространства известно, однако этот способ имеет много недостатков. Отсутствие разделения катодного и анодного пространства с помощью ионообменной мембраны приводит к окислению $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ в $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ на нерастворимом аноде (графит, платинированный титан или платинированный ниобий) по реакции:



Ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, в свою очередь, образуется при неполном восстановлении иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ на катоде (графит, титан) по реакции:



Кроме того, металлическая медь, выделившаяся на катоде при полном восстановлении иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ по реакции (6) и иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ по реакции (7), может вступить в реакцию с ионом $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ по уравнению (1) в случае потери электрического контакта с катодом из-за или при недостаточном значении величины катодного потенциала.



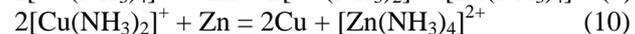
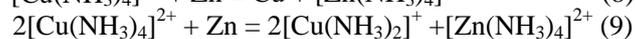
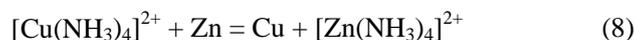
В процессе электролиза аммиачно-хлоридных растворов на нерастворимом аноде (графит) происходит реакция окисления аммиака до азота, что приводит к потерям аммиака. Осуществление регенерации аммиачного раствора травления меди по вышеупомятому способу возможно только при использовании высоких катодных и низких анодных плотностей тока.

Использование катионообменной мембраны для разделения катодного и анодного пространства предотвращает окисление (в том числе и преждевременное окисление) ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ на нерастворимом аноде. Однако, этот способ не отменяет протекание процесса неполного

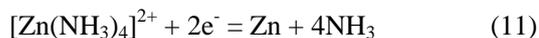
восстановления иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ по реакции (5) и взаимодействие выделившейся металлической меди с раствором по реакции (1). Более того, использование анодного пространства и нерастворимого анода для окисления ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ требует предварительного восстановления большей части имеющихся ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ до ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ (или до металлической меди) с обязательным последующим восстановлением большей части ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ до металлической меди. Такой же порядок действий необходим и при неиспользовании анодного пространства и нерастворимого анода для окисления ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ до ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; в этом случае для окисления ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ до ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ используется кислород воздуха или раствор перекиси водорода.

Основные недостатки безмембранного и мембранного электролиза: небольшой выход по току металлической меди (по крайней мере, в начале электролиза), необходимость регулирования режима электролиза и расхода регенерируемого раствора при проведении электролиза в проточном режиме, отсутствие или малая концентрация ионов $\text{Cu}(\text{I})$ в регенерируемом растворе при его контакте с нерастворимым анодом приводит к окислению аммиака.

Осуществить процесс регенерации аммиачных растворов травления меди (как содержащих хлорид-ионы, так и сульфат-ионы) можно совершенно иначе, полностью отказавшись от проведения процессов восстановления ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ и ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ на катоде и от контроля за этими процессами. Для этого объем подлежащего регенерации аммиачного раствора делится на две, в общем случае, неравные части, первая из которых останется без какой-либо обработки, а во второй суммарная концентрация ионов меди будет уменьшена практически до нуля, таким образом, чтобы при последующем их смешении суммарная концентрация ионов меди удовлетворяла техническим требованиям, предъявляемым к свежему раствору. Ко второй части аммиачного травильного раствора в герметичной пластиковой емкости добавляется металлический цинк в виде гранул и содержимое емкости периодически встряхивается для механического отделения непрочного осадка металлической меди с поверхности цинка для освобождения поверхности цинка для дальнейшего протекания реакции. Реакция металлического цинка с аммиачным травильным раствором, содержащем хлорид-ионы идет намного быстрее, чем с раствором, содержащим сульфат-ионы. Желательно дождаться полного восстановления ионов меди до металлической меди по уравнению реакции:



Полнота протекания реакций (8-10) контролируется периодическими анализами проб раствора. После завершения реакций (8) и (10) прозрачный бесцветный раствор декантируется с осадка металлической меди и отправляется на электролиз с нерастворимым анодом без разделения катодного и анодного пространства ионообменными мембранами. В процессе электролиза на нерастворимом аноде, кроме процесса выделения кислорода, идет процесс окисления аммиака, а на катоде идет процесс восстановления цинка:



который протекает аналогично происходящему при цинковании из аммиачных хлористо-аммонийных электролитов. В данном случае нет никакой необходимости получать плотный цинковый осадок гальванического качества, наоборот, нужно стремиться к получению слабо сцепленных с катодом шероховатых осадков цинка, обладающих большой удельной поверхностью для ускоренного протекания реакций (8-10). Нет необходимости вести электролиз до полного удаления ионов цинка, поскольку нет явных обоснованных признаков того, что небольшое (1-5 г/л) присутствие ионов цинка в травильном растворе как-то негативно повлияет на процесс травления меди. Металлический цинк, выделившийся на катоде, используется повторно, согласно реакциям (8-10). Небольшая примесь ионов меди в растворе перед его электролизом на удаление

ионов цинка не влияет, поскольку медь будет осаждена на катоде, в том числе соосаждена с цинком, и, при его использовании по реакциям (8-10), медь отделится от цинка и перейдет в осадок металлической меди. После смешения объемов необработанного и обработанного раствора травления меди полученный раствор распыляют в камере травильной машины для окисления ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ кислородом воздуха по реакции (2).

Предлагаемый способ имеет следующие достоинства: 1) реакция контактного вытеснения меди цинком идет непрерывно и не требует особого контроля, сложного оборудования или расхода электроэнергии, 2) скорость электролизной очистки обработанного раствора от ионов цинка не имеет явных ограничений, поскольку отсутствует необходимость тщательного контроля катодной и анодной плотности тока, 3) отсутствуют явные ограничения на конечную концентрацию ионов цинка в обрабатываемом растворе, 4) процесс регенерации использует повторно многократно ограниченное количество ионов цинка и металлического цинка.

Выводы

1. Предложен метод регенерации медно-аммиачных травильных растворов на основе хлорида или сульфата двухвалентной меди, позволяющий их регенерировать в широком диапазоне их первоначальных составов.

УДК 66.087.4.661.185.1

Маслянникова Д.В., Колесников А.В., Какуркин Н.П.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СУЛЬФАТА БАРИЯ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ

Маслянникова Дарья Валерьевна, студентка 1-го курса магистратуры факультета инженерной химии, инженер I категории технопарка «Экохимбизнес-2000+» Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, e-mail: dar_m_95@mail.ru;

Колесников Артем Владимирович, к.т.н., старший научный сотрудник технопарка «Экохимбизнес-2000+»;

Какуркин Николай Потапович, к.т.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов,

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

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

Электрофлотационное извлечение сульфата бария из сточных вод является перспективным методом очистки от сульфат-ионов. Исследовалось влияние коагулянтов и различных добавок на эффективность процесса. Установлено, что процесс электрофлотационного извлечения сульфата бария в присутствии коагулянтов и ПАВ проходит эффективно, степень извлечения при оптимальных условиях доходит до 98%.

Ключевые слова: сточные воды, гальванические производства, электрофлотация, сульфат бария, коагулянт.

EXTRACTION OF BARIUM SULPHATE FROM WASTEWATER OF GALVANOCHEMICAL PRODUCTION BY ELECTROFLOTATION METHOD

Maslyannikova D.V., Kolesnikov A.V., Kakurkin N.P.

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

Electroflotation extraction of barium sulphate from wastewater is a promising method of purification from sulphate ions. The effect of coagulants and various additives on the efficiency of the process was investigated. It is found that the process of electro-flotation extraction of barium sulfate in the presence of coagulants and surfactants is effective, the recovery rate reaches 98% under optimal conditions.

Keywords: wastewater, electroflotation, galvanic production, barium sulfate, coagulant.

Введение

Гальванохимические производства являются одним из серьезных источников загрязнений окружающей среды. Сточные воды таких предприятий помимо цветных и тяжелых металлов содержат в большом количестве ионы сульфатов, хлоридов, фосфатов.

Кислотное травление алюминия и его сплавов широко применяется в процессах анодного окисления на гальванических производствах. В результате в сточных водах оказывается большое количество различных ионов, таких как SO_4^{2-} , Al^{3+} и другие.

В настоящий момент способы очистки сточных вод позволяют получить воду высокой степени чистоты, но это связано с огромными денежными и эксплуатационными затратами.

В последнее время российские химические заводы часто сталкиваются с трудностями в очистке сточных вод от сульфат-ионов (ПДК сульфатов в воде водоемов хозяйственно-питьевого назначения составляет 500 мг/л [1]). В реальных сточных водах гальванического производства их концентрация может достигать 1 г/л. Некоторые предприятия используют для очистки от таких примесей различные методы, в том числе и метод седиментации. В таком случае в сток добавляется какой-либо реагент для получения нерастворимого сульфата, после чего его направляют в отстойник

для осаждения. Но данный метод не всегда эффективен ввиду остаточной растворимости многих сульфатов (сульфаты кальция, магния). С другой стороны, сульфат бария, например, имеет низкий показатель остаточной растворимости (2,45 мг/л [2]), поэтому является удобным с точки зрения очистки сточной воды, однако осаждение чистого сульфата бария в отстойниках происходит довольно медленно (больше часа). Поэтому оказалось необходимым прибегнуть к другим способам выделения сульфата бария из сточных вод.

Существуют другие методы извлечения дисперсной фазы, а именно: фильтрация, флотация, электрофлотация [3]. При больших концентрациях сульфата бария (в районе 1 г/л) может применяться метод седиментации, однако для малых концентраций (менее 1 г/л) возможно использования метода электрофлотации, который получил развитие в последние 10 лет.

В процессе электрофлотации при электролитическом разложении воды образуются на катоде и аноде газовые пузырьки, которые, всплывая в объеме воды, взаимодействуют с частицами дисперсной и эмульгированной фаз. В результате происходит их взаимная коагуляция, обусловленная уменьшением поверхностной энергии между флолируемой частицей и газовым пузырьком на границе раздела фаз жидкость–газ. Плотность образовавшихся флококомплексов меньше

плотности воды, что обуславливает их всплытие на поверхность воды с образованием пенного слоя [4].

Методика проведения эксперимента

Лабораторная электрофлотационная установка (рис. 1) изготовлена из стекла, площадь поперечного сечения 10,2 см², что соответствует рабочей поверхности анода. Высота аппарата – 800 мм, объем обрабатываемого раствора – 500 мл. Вентиль отбора проб располагается на высоте 40 мм от электродного блока. Электродный блок (3) включает нерастворимый анод (6), выполненный из ОРТА (титановая основа с пленочным покрытием из оксидов кобальта и рутения, нанесенным термическим разложением смеси их солей) и катод (5), выполненный из сетки нержавеющей стали с размером ячеек 0,5×0,4мм, толщина проволоки 0,3 мм). Питание электрофлотатора и контроль напряжения осуществляется с помощью источника постоянного тока Б5-48 (2). Диапазон объемных плотностей тока 0,1-0,5 А/л. По окончании процесса очистки через вентиль (4) осуществляется отбор проб с целью определения остаточной концентрации загрязняющего вещества в обрабатываемом растворе. При изучении кинетики процесса отбор проб осуществляется через каждые 5 мин. Объем пробы 5-10 мл. Дополнительную фильтрацию проб осуществляли с помощью фильтровальной бумаги.

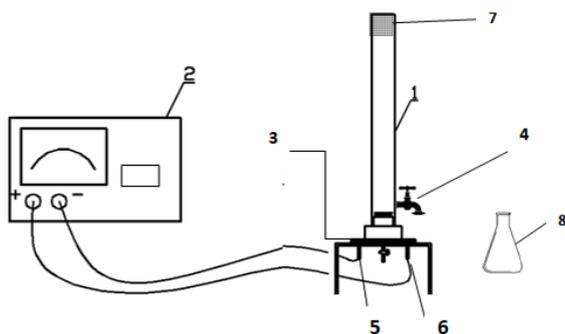


Рис. 1. Схема электрофлотационной установки: 1 - колонна электрофлотатора; 2 - источник постоянного тока; 3 - электродный блок; 4 - вентиль для отбора проб; 5 - катод; 6 - анод; 7 - флотоконцентрат; 8 - колба для отбора проб.

Основным параметром, определяющим эффективность электрофлотационного процесса, является степень извлечения дисперсной фазы α :

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

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

Концентрации рассчитывались через показатель мутности путем построения калибровочной кривой. Определение показателя мутности отобранных образцов проводили на мутномере HI 98703 Hanna.

Для исследования влияния ПАВ на электрофлотационную активность частиц были выбраны следующие поверхностно-активные вещества:

анионные ПАВ – додецилбензолсульфонат натрия (NaDBS);

катионные ПАВ – дидецилдиметиламмоний хлорид (Септапав);

неионогенный ПАВ – полиэтиленоксид (ПЭО-1500).

В экспериментах использовались стандартные растворы солей металлов и фоновых электролитов марок «ч», «х.ч.» и «ч.д.а.».

Экспериментальная часть

Чистый сульфат бария методом электрофлотации не извлекается, однако с введением в систему коагулянтов процесс начинает идти. Как видно из таблицы 1, добавление ионов Al^{3+} или Fe^{3+} существенно сказывается на процессе электрофлотации, добавление в систему анионного ПАВ максимально интенсифицирует процесс электрофлотации (до 97%).

В таблице 2 представлены результаты электрофлотационного извлечения сульфата бария в присутствии ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} и катионного ПАВ. Наличие этих добавок в системе повышает степень извлечения сульфата бария до 90%.

В таблице 3 представлено сравнение степени извлечения сульфата бария с помощью электрофлотации в присутствии ионов железа (III) и алюминия в зависимости от концентрации сульфата бария.

Изучив таблицу 4, видно, что с повышением концентрации сульфата бария лучше всего работает система с ионами меди и катионным ПАВ при pH=10.

Таблица 1. Сравнение степени извлечения сульфата бария с помощью ЭФ в присутствии ионов железа (III) и алюминия

	BaSO_4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{ПАВ а}$	Al^{3+}	$\text{Al}^{3+} + \text{ПАВ а}$
электролит	NaCl	NaCl	NaCl	Na_2SO_4	Na_2SO_4
α , %	0	84	97	57	96

Условия эксперимента: $C(\text{BaSO}_4) = 0,1$ г/л, $C(\text{коагулянта}) = 10$ мг/л, $C(\text{ПАВ}) = 10$ мг/л, $V(p-p) = 500$ мл, pH = 7, ПАВ а – NaDBS, $C(\text{NaCl}) = 0,5$ г/л.

Таблица 2. Сравнение степени извлечения сульфата бария с помощью ЭФ в присутствии ионов меди и цинка

	BaSO_4	Cu^{2+}	$\text{Cu}^{2+} + \text{ПАВ к}$	Zn^{2+}	$\text{Zn}^{2+} + \text{ПАВ к}$
электролит	NaCl	Na_2SO_4	Na_2SO_4	Na_2SO_4	Na_2SO_4
α , %	0	84	90	80	85

Условия эксперимента: $C(\text{BaSO}_4) = 0,1$ г/л, $C(\text{коагулянта}) = 10$ мг/л, $C(\text{ПАВ}) = 10$ мг/л, $V(p-p) = 500$ мл, ПАВ к – СептаПАВ, $C(\text{электролита}) = 0,5$ г/л, pH = 10.

Таблица 3. Сравнение степени извлечения сульфата бария с помощью ЭФ в присутствии ионов железа (III) и алюминия

электролит	α , %				
	BaSO ₄	Fe ³⁺ +ПАВ а	Fe ³⁺ +ПАВ к	Al ³⁺ +ПАВ а	Al ³⁺ +ПАВ н
C(BaSO ₄) = 0,1 г/л	NaCl	NaCl	NaCl	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
C(BaSO ₄) = 0,1 г/л	0	97	96	96	70
C(BaSO ₄) = 0,2 г/л	0	98	97	98	64

Условия эксперимента: C(коагулянта) = 20 мг/л, C(ПАВ) = 10 мг/л, V(p-ра) = 500 мл, pH = 7, ПАВ а – NaDBS, ПАВ н – ПЭО-1500, ПАВ к – СептаПАВ, C(электролита) = 0,5 г/л.

Таблица 4. Кинетика электрофлотационного процесса извлечения сульфата бария с различными коагулянтами в присутствии ПАВ

электролит	α , %			
	Fe ³⁺ +ПАВ а	Al ³⁺ +ПАВ а	Cu ²⁺ +ПАВ к	Zn ²⁺ +ПАВ к
pH	7	7	10	10
электролит	NaCl	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
время, мин	0	0	0	0
	5	82	25	58
	10	91	44	77
	15	95	58	79
	20	96	69	80
	30	97	86	88
	Ф	99	100	99

Условия эксперимента: C(BaSO₄) = 0,2 г/л, C(коагулянта) = 10 мг/л, C(ПАВ) = 5 мг/л, V(p-ра) = 500 мл, ПАВ а – NaDBS, ПАВ к – СептаПАВ, C(электролита) = 0,5 г/л.

Таким образом, установлено, что чистый сульфат бария в процессе электрофлотации не извлекается. Добавление в систему различных коагулянтов и ПАВ оказывают положительное влияние на извлечение дисперсной фазы. Наилучшие результаты показало введение ионов железа (III) и алюминия совместно с анионным ПАВ при pH=7, а также ионов меди с катионным ПАВ при pH=10. Дальнейшее фильтрование позволяет добиться почти 100%-ного извлечения нерастворимых соединений из модельных растворов. Комбинация этих методов может быть реализована на производстве для эффективной очистки от сульфат-ионов.

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. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, ГН 2.1.5.1315-03 с изменениями ГН 2.1.5.2280-07 и СанПиН 2.1.5.980-00. М: Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Министерства здравоохранения Российской Федерации, 2003.
2. Ю.Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. – 456 с.
3. Колесников В. А., Ильин В.И., Бродский В.А., Колесников А.В. Электрофлотация в процессах водоочистки и извлечения ценных компонентов из жидких техногенных отходов. Теоретические основы химической технологии. — 2017. — Т. 51, № 4. — С. 361–375.
4. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий / В. А. Колесников, В. И. Ильин, Ю. И. Капустин, др. – М.: Химия, 2007 – 304 с.

УДК 547.83+535.31

Федоров А.К., Соколов В.С., Новиков В.Т.

АДСОРБЦИЯ И ФОТОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНОГО ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА**Федоров Арсений Кириллович**, студент 3 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: arsniy@ya.ru;

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

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

Соколов Валерий Сергеевич, д.ф.-м.н., профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия;**Новиков Василий Тимофеевич**, к.х.н., профессор, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*Исследования молекул производных тетрафенилпорфирина имеют большое значение в области терапии раковых заболеваний. В настоящей работе исследованы свойства молекулы методом измерения разности граничных потенциалов бислоистой липидной мембраны.***Ключевые слова:** бислоистая липидная мембрана, фотосенсибилизатор, граничный потенциал, синглетный кислород, адсорбция.**ADSORPTION AND PHOTODINAMIC PROPERTIES OF TETRAPHENYLPORPHYRIN DERIVATIVE**

Fedorov A.K., Sokolov V.S.*, Novikov V.T.

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

*Institute of Physical chemistry and Electrochemistry Russian academy of sciences, Moscow, Russia

*Studies of molecules of tetraphenylporphyrin derivatives are of great importance in the field of cancer therapy. In this paper we investigate the properties of a molecule by measuring the difference in the boundary potentials of a bilayer lipid membrane.***Keywords:** bilayer lipid membrane, photosensitizer, boundary potential, singlet oxygen, adsorption.

В основе метода фотодинамической терапии рака лежит окисление жизненно важных структур раковой клетки активными формами кислорода (АФК), что приводит к её гибели. Активные формы кислорода генерируются при возбуждении связанных с клеткой фотосенсибилизаторов (ФС) [1]. Усовершенствование метода фотодинамической терапии включает в себя синтез и испытание новых ФС. Для этого используются различные экспериментальные подходы, от спектральных измерений в растворах до исследований воздействия ФС на живые клетки. Такие исследования можно проводить на системах, моделирующих клеточную мембрану. Удобной моделью клеточной мембраны является бислоистая липидная мембрана (БЛМ). Эксперименты на БЛМ позволяют изучать связывание ФС с мембраной. На БЛМ, сформированной из липидов, не имеющих двойных связей, можно оценивать эффективность ФС, измеряя скорость разрушения встроенных в мембрану молекул – мишеней АФК.

В работе был исследован фотосенсибилизатор In комплекс β-инидазол замещенного тетрафенилпорфирина, синтезированный в институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова. Его структура приведена на рис.1.

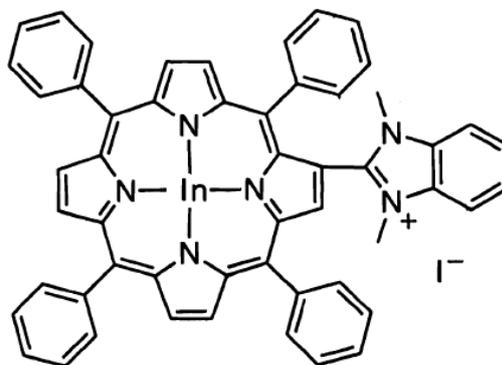


Рис. 1. Структурная формула фотосенсибилизатора In комплекса β-инидазол замещенного тетрафенилпорфирина

Исследования проводили с помощью разработанного в лаборатории биоэлектрохимии института физической химии и электрохимии метода измерения разности граничных потенциалов БЛМ путем компенсации внутреннего поля (КВП), регистрируемого по второй гармонике емкостного тока [2]. Метод КВП основан на эффекте электрострикции мембран, в результате которого ее емкость квадратично зависит от внутри мембранного потенциала. При сорбции заряженных молекул с одной из сторон мембраны может возникнуть внутри мембранный потенциал. Метод компенсации внутри мембранного поля основан на

измерении потенциала, требуемого для компенсации внутри мембранного потенциала – поиск условий минимума электрической емкости мембраны [3, 4]. Мембрана формировалась на круглом отверстии диаметром 0.8 мм в перегородке тefлоновой ячейки. Для освещения ячейки использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 405 нм и оптической мощностью 5 мВт. При добавлении порфирина в раствор с одной стороны БЛМ происходило изменение граничного потенциала, вызванное адсорбцией на мембране анионов молекул порфирина. Зависимость изменения граничного потенциала от концентрации порфирина в воде представлена на рис. 2.

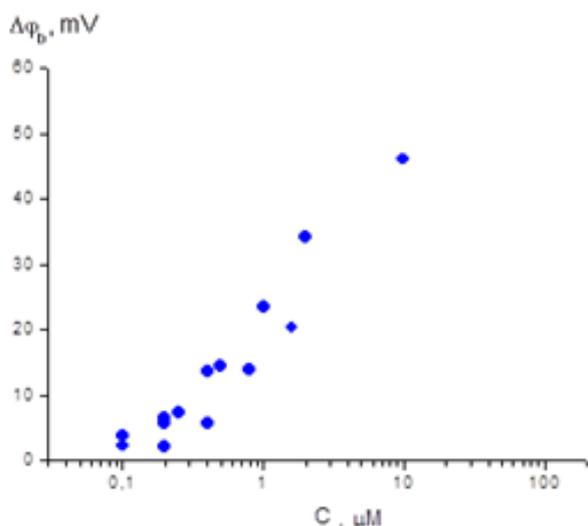


Рис 2. Зависимость разности граничных потенциалов от концентрации порфирина.

Фотодинамическая активность порфиринов определялась по скорости разрушения на поверхности мембраны молекул – мишеней синглетного кислорода, которыми служили стирильные красители аминафтилэтилпиридинсульфонаты (ANEPPS). Ранее было показано, что молекулы ANEPPS имеют дипольный момент, и способны адсорбироваться на

поверхности БЛМ, создавать на ней дипольный скачок потенциала. На БЛМ адсорбировали ANEPPS и порфирины, после чего мембрану освещали, что приводило к падению потенциала, вызванного адсорбцией ANEPPS. Скорость разрушения ANEPPS определяли по наклону относительного изменения потенциала в момент начала освещения [5]. Модель разрушения ANEPPS представлена следующим образом: молекула ФС адсорбируется на цис-стороне БЛМ. При поглощении света она переходит в возбужденное состояние и генерирует синглетный кислород. Далее синглетный кислород начинает взаимодействовать с молекулой мишени, адсорбированной либо на цис- либо на транс-стороне. В результате реакции образуются окисленные формы молекулы-мишени, которые десорбируются с поверхности мембраны [6]. Синглетный кислород реагирует с молекулой ANEPPS по механизму реакции Дильса-Альдера, окисляя двойные связи ненасыщенного углеводородного радикала и ароматические связи радикала нафтила, образуя при этом пероксосоединения [7]. В результате окисления происходит уменьшение регистрируемого в эксперименте дипольного потенциала, что может быть вызвано либо уменьшением дипольного момента молекулы, либо ее десорбцией [2].

Эксперименты проводили при добавлении ANEPPS в раствор либо с той же цис-стороны БЛМ, где был адсорбирован порфирин, либо с противоположной транс-стороны. Ранее, при использовании в качестве фотосенсибилизатора, сульфированного фталоцианина, был обнаружен странный эффект, когда скорость разрушения ANEPPS с цис-стороны оказалась меньше, чем с транс-стороны (рис. 3а). В данном исследовании было показано, что с производным тетрафенилпорфирина этот эффект отсутствует, и скорость разрушения ANEPPS с цис-стороны оказалась выше, чем с транс-стороны, хотя разница была и невелика (рис. 3б).

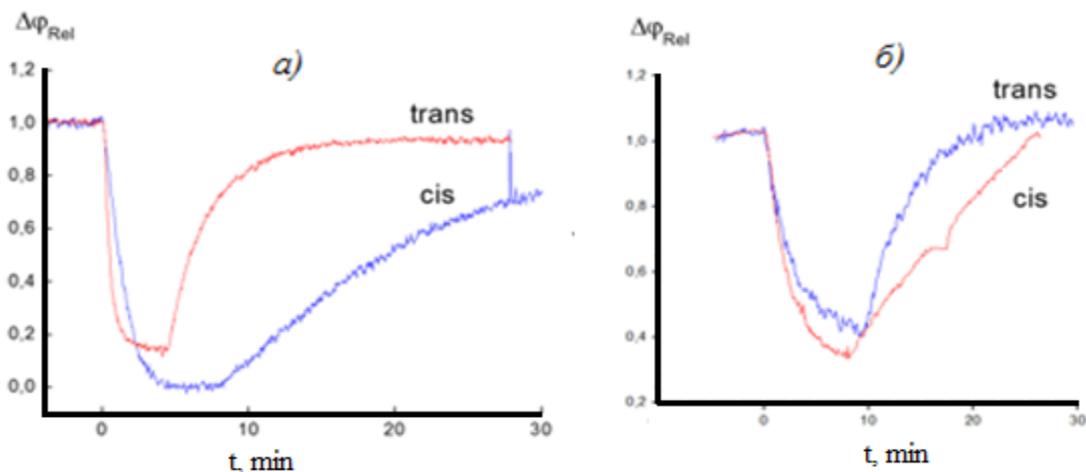


Рис. 3. Зависимости разности граничных потенциалов от времени для фталоцианина а) и для производного тетрафенилпорфирина б).

Для объяснения эффекта разрушения фталоцианина было предположено, что это вызвано эффектом тушения синглетного кислорода молекулами ANEPPS, который основан на переходе кислорода из возбужденного синглетного в основное триплетное состояние путем переноса энергии электронного возбуждения на молекулу тушителя [8]. Тушение было более эффективным, когда эти молекулы располагались с цис стороны по сравнению со случаем, когда они были с транс стороны. Возможно, в случае использования фталоцианина данный эффект был вызван либо прямым взаимодействием молекул ANEPPS и фотосенсибилизатора в случае их нахождения на одной поверхности БЛМ, из-за чего уменьшался квантовый выход синглетного кислорода, либо их взаимное положение в мембране приводило к эффективному тушению синглетного кислорода, и тогда отсутствие этого эффекта в случае порфирина вызвано тем, что его молекулы располагаются в мембране в другом положении по сравнению с фталоцианинами.

Список литературы

1. A.E.O'Connor, W.M.Gallagher, and A.T.Byrne. Porphyrin and nonporphyrin photosensitizers in oncology: preclinical and clinical advances in

photodynamic therapy //Photochem. Photobiol. – 2009. Vol. 85. № 5. P. 1053-1074

2. Mirsky V.M. Ultrathin Electrochemical Chemo- and Biosensors. Springer, Berlin, Heidelberg – 2004. P. 267-269

3. Ю.А. Ермаков. Биоэлектрохимия бислойных липидных мембран. //Рос. хим. ж. – 2005. Т. 49. № 5. С. 114-116

4. Чекашина К.В. Исследование упругих свойств многокомпонентной липидной мембраны при экстремальных изгибных деформациях: дис. канд. физ.-мат. наук. – М, 2018 – С. 49-50

5. V.S. Sokolov, A.N. Gavrilchik, A.O. Kulagina and others. Voltage-sensitive styryl dyes as singlet oxygen targets on the surface of bilayer lipid membrane //Photochem. Photobiol. – 2016. Vol. 161. № 18. P. 162-169

6. V.S. Sokolov, P. Pohl. Membrane transport of singlet oxygen monitored by dipole potential measurements //Biophys. J. – 2009. P. 77–85.

7. A. Ghogare, A. Greer. Using Singlet Oxygen to Synthesize Natural Products and Drugs //Chem. Rev. – 2015. Vol. 116 P. 9995-9996

8. В.Я. Шляпинтох, В.Б. Иванов. Тушение синглетного кислорода //Успехи химии – 1976. Т. 45 № 2. С. 213-214

УДК 66.087.7

Кабанова Е.С., Цупак Т.Е.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ СУЛЬФАТНО-ГЛИЦИНАТНО-ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ПРИСУТСТВИИ ИНДИФФЕРЕНТНЫХ КАТИОНОВ**Кабанова Екатерина Сергеевна**, магистр 1 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных металлов;**Цупак Татьяна Евгеньевна**, д.т.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

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

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

Впервые всесторонне было исследовано влияние различных катионных добавок на электроосаждение никеля из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита с пониженной концентрацией солей никеля (0,5М). Показано, что введение всех добавок повышает электропроводимость раствора. Установлено улучшение качества покрытий по внешнему виду, увеличение электропроводимости, получение беспористых покрытий при толщине 36 мкм в присутствии сульфата магния и сульфата натрия.

Ключевые слова: электроосаждение никеля, сульфатно-глицинатно-хлоридный электролит, катионные добавки.

ELECTRODEPOSITION OF NICKEL FROM SULFATE-GLYCINATE-CHLORIDE ELECTROLYTE IN THE PRESENCE OF INDIFFERENT CATIONS

Kabanova E.S., Tsupak T.E.

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

For the first time, the influence of various cationic additives on the electrodeposition of Nickel from sulphate-glycine-chloride electrolyte with a low concentration of Nickel salts (0.5 M) was comprehensively investigated. It is shown that the introduction of all additives increases electrical conductivity of electrolyte. The improvement of the quality of coatings in appearance, increase in conductivity, obtaining non-porous coatings at a thickness of 36 microns in the presence of magnesium sulfate and sodium sulfate.

Keywords: Nickel electrodeposition, sulphate-glycinate-chloride electrolyte, cationic additives.

Первое практическое применение процесса никелирования относится к 1860-1870г. Электролиты никелирования готовились на основе двойной соли $\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, имеющей ограниченную растворимость, что приводило к использованию низких скоростей (i_k) осаждения металла. Эти электролиты были впервые исследованы и разработаны И.А.Адамсом в 1866г, который отмечал, что процесс никелирования весьма чувствителен к примесям в анодах и в электролите, например, таким как сульфаты меди, цинка, железа и другим [1]. Указывалось, что в растворы не должны попадать катионы K^+ , Na^+ , Al^{3+} , и также, не должны содержаться «соли щелочных и щелочно-земельных металлов, так как иначе у катода будут накапливаться, повреждая осадок, продукты разложения этих солей». Данные выводы были сделаны об электролите на основе двойной соли. В дальнейшем электролит был усовершенствован, например, добавлением ионов хлора, решив тем самым, проблему улучшения растворимости анодов[2].

Позже было исследовано влияние катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , вводимых в ацетатно-хлоридный электролит никелирования, на выход по току никеля, катодную поляризацию, электропроводимость и рассеивающую способность. Установлено, что рассеивающая способность увеличивается в ряду Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ [3].

В данной работе изучался сульфатно-глицинатно-хлоридный электролит, в котором до этого опытов по влиянию индифферентных катионов на электролит никелирования не проводилось. Рассматривали такие свойства, как: электропроводимость, катодный выход по току, катодная поляризационная кривая, внешний вид покрытия, микротвёрдость и пористость никелевых покрытий.

Электроосаждение никеля производили из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов, содержащих различные катионные добавки (таблица 1).

Таблица 1. Составы электролитов никелирования

Номер электролита	Компоненты электролита М(г/л)					
	1	2	3	4	5	6
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	0,2(15)	0,2(15)	0,2(15)	0,2(15)	0,2(15)	0,2(15)
HCl	0,1(3,65)	0,1(3,65)	0,1(3,65)	0,1(3,65)	0,1(3,65)	0,1(3,65)
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	0,1(24,6)	-	-	-	-
Na_2SO_4	-	-	0,2(14,4)	-	-	-
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	0,03(19,8)	-	-
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-	-	-	-	0,1(13,2)	-
K_2SO_4	-	-	-	-	-	0,2(17,4)

Значение pH поддерживалось в интервале 2,65-2,75 (с алюминием 2,15-2,20). Температура растворов составляла $50 \pm 1^\circ\text{C}$. Катодный выход по току определяли гравиметрическим методом. Никель осаждали на медную основу, толщина покрытия 10 мкм. Качество никелевых покрытий оценивали по внешнему виду. Электропроводимость измеряли при температуре $50 \pm 1^\circ\text{C}$ с помощью кондуктометра "Эксперт-002". Суммарные поляризационные кривые выделения никеля и водорода снимали в потенциодинамическом (скорость развертки 2 мВ/с) и гальваностатическом режимах с помощью потенциостата Р-30 «Elins». Микротвёрдость измеряли на микротвёрдомере «HVS-1000» методом Виккерса. Пористость покрытий определяли методом Уокера. Все осажденные никелевые покрытия матовые, имеют питтинг.

Введение катионных добавок в электролит никелирования приводит к некоторому повышению электрической проводимости (таблица 2), особенно в присутствии MgSO_4 .

Таблица 2. Электропроводимость электролитов с различными катионными добавками

Номер электролита	pH	Электропроводимость, мСм/см	Температура электролита, $^\circ\text{C}$
1. Без добавок	2,67	49,38	50,2
2. Катион Mg^{2+}	2,66	62,90	50,1
3. Катион Na^+	2,65	61,01	50
4. Катион Al^{3+}	2,20	61,25	50,1
5. Катион NH_4^+	2,68	59,91	49,9
6. Катион K^+	2,65	60,13	49,8

Выход по току для исследованных электролитов в большинстве опытов составлял 86-96 % (в электролите с алюминием – 68%) и изменялся в зависимости от катодной плотности тока. Наблюдается общая закономерность роста выхода по току с увеличением катодной плотности тока осаждения (рисунок 1).

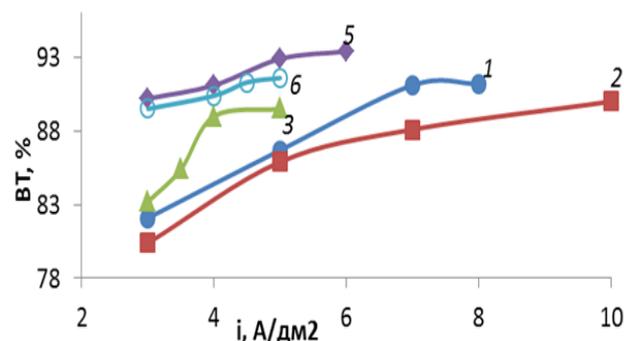


Рисунок 1. Зависимость выхода по току никеля от катодной плотности тока в различных электролитах.

1 - без индифферентных катионов; 2 - добавка MgSO_4 ; 3 - добавка Na_2SO_4 ; 4 - добавка $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 5 - добавка $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 6 - добавка K_2SO_4 .

Все катионные добавки к электролиту никелирования приводят к небольшому смещению поляризационной кривой в область более отрицательных значений потенциала (рис. 2). Данный эффект является положительным с точки зрения измельчения структуры осадка никеля и увеличения показателя рассеивающей способности по току.

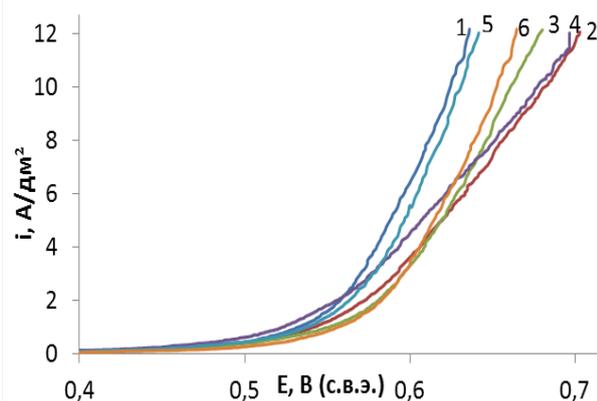


Рисунок 2. Суммарные катодные поляризационные кривые выделения никеля и водорода в различных электролитах.

1 - без индифферентных катионов; 2 - добавка MgSO_4 ; 3 - добавка Na_2SO_4 ; 4 - добавка $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 5 - добавка $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 6 - добавка K_2SO_4 .

Видно, что все катионные добавки повышают рассеивающую способность по току, это связано с увеличением электропроводимости электролитов и увеличением поляризуемости (таблица 3).

Таблица 3. Данные для расчета показателя рассеивающей способности электролитов R_i

Номер электролита	i , А/дм ²	$\frac{\Delta E}{\Delta i}$, (В·см ²)/А	α , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	$R_i \cdot 10^3$, см
1. Без добавок	3	0,25	0,0494	12,3
	5	0,2		9,9
	8	0,15		7,41
2. Катион Mg^{2+}	3	0,31	0,0690	21,39
	5	0,24		16,56
	10	0,17		11,73
3. Катион Na^+	3	0,26	0,0620	16,12
	5	0,14		8,68

Микротвёрдость никелевых покрытий, полученных из электролитов с различными катионными добавками находится в интервале 2,8 – 3,7 ГПа (рис. 3). Матовые покрытия всегда более эластичны и имеют более низкую микротвёрдость. Все катионные добавки повышают микротвёрдость, что является важной характеристикой для покрытия.

Покрытия, полученные при толщине 36 мкм из электролита без индифферентных катионов, с добавкой сульфата аммония и сульфата калия малопористые, в то время, как из электролитов, содержащих сульфат магния и сульфат натрия, получены беспористые никелевые покрытия при толщине 36 мкм (таблица 4).

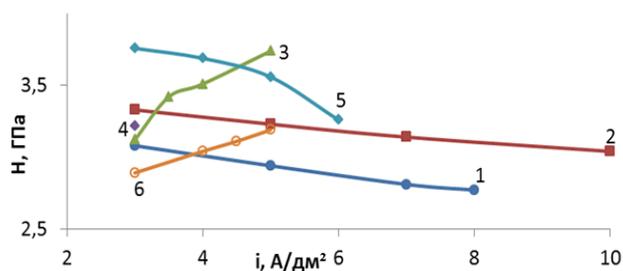


Рисунок 3. Зависимость микротвёрдости покрытия от катодной плотности тока в различных электролитах.

1 - без индифферентных катионов; 2 - добавка MgSO_4 ; 3 - добавка Na_2SO_4 ; 5 - добавка $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 6 - добавка K_2SO_4 .

Таблица 4. Влияние катионных добавок и толщины покрытия на пористость осадков никеля, полученных при катодной плотности тока 5 А/дм²

Номер электролита	1. Без добавок	2. Катион Mg^{2+}	3. Катион Na^+	5. Катион $(\text{NH}_4)^+$	6. Катион K^+
Толщина 12 мкм					
Толщина 24 мкм					
Толщина 36 мкм					

Установлено, что все катионные добавки повышают электропроводимость раствора на 25%.

При увеличении катодной плотности тока выход по току стабильно растет, и составляет 86 – 96%.

Из рассмотренных добавок на катодную поляризацию практически не влияет только сульфат алюминия.

При введении сульфатов: магния, натрия, алюминия, аммония и калия увеличивается микротвёрдость никелевых покрытий на 0,1 - 0,2 ГПа.

При толщине покрытия 36 мкм в электролитах с добавками сульфата магния и сульфата натрия получены беспористые никелевые покрытия.

Список литературы

1. Лайнер В.И. Современная гальванотехника. М.: Металлургия, 1967. – 384 с.
2. Будрейко Е.Н. История никелирования// Гальванотехника и обработка поверхности.-2018.- XXVI, №1.-С.36-44.
3. Злотник В.К., Цупак Т.Е., Ключков Б.Я.; Моск. хим.-технол. ин-т. М., 1986. – 11с., (Рукопись деп. в ВИНТИ, 04.07.86 №1871-В)

УДК 544.6.076.324.1

Гончарова Л.А., Исаев М.К., Колесников А.В.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Гончарова Людмила Алексеевна, магистрантка кафедры ИМ и ЗК;

Исаев Максим Константинович, аспирант кафедры ТНВ и ЭП;

Колесников Артем Владимирович, к.т.н., с.н.с. Технопарк РХТУ «Экохимбизнес 2000+», e-mail: artkoles@list.ru;

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

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

Электроды на основе оксидов редкоземельных элементов применяют в различных отраслях химической промышленности. В данной работе изучено влияние примесей оксидов редкоземельных элементов, а также органических добавок на физико-химические свойства оксидных рутениево-титановых анодов. Сняты электрохимические характеристики полученных электродов. Оценено влияние n-бутанола на морфологию поверхности образцов.

Ключевые слова: оксид, редкоземельные элементы, электрод, выделение хлора, выделение кислорода.

EFFECT OF ORGANIC ADDITIVES ON PROPERTIES OF OXIDE ELECTRODES

Goncharova L.A., Isaev M.K., Kolesnikov A.V.

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

Electrodes based on rare earth oxides are used widely in the chemical industry. In this work, the effect of rare earth oxides admixtures and organic additives on the physico-chemical properties of ruthenium-titanium oxide anodes is studied. The electrochemical characteristics of the electrodes are measured. The effect of n-butanol on the surface morphology of the samples was evaluated.

Keywords: oxide, rare earth elements, electrode, chlorine evolution, oxygen evolution.

Введение

Оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) находят широкое применение в качестве материалов электродов. Это обусловлено их высокой электропроводностью, химической стойкостью в водных электролитах, а также электрокаталитической активностью [1-3]. По некоторым причинам [4], на практике зачастую РЗЭ заменяют на более доступные и менее дорогие аналоги, особенно в процессах с менее агрессивными средами и меньшими токами. Таковыми аналогами оказались оксиды свинца, олова, кобальта, марганца [5]. Однако оксиды РЗЭ остаются крайне востребованными за счет своих уникальных свойств. Исходным раствором для получения оксидов РЗЭ может служить раствор смеси солей этих элементов (карбонаты РЗЭ, г. Соликамск).

В данной работе представлены результаты электрохимических и физико-химических исследований электродов, содержащих оксиды Ru, Ir, Ti и редкоземельных элементов.

Методика получения образцов

Лабораторные образцы изготавливались из титановых пластин марки ВТ-1-0 размером 10x50x1 мм³. На первом этапе проводилась предварительная подготовка поверхности: обезжиривание в растворе NaOH с концентрацией 80 г/л, затем травление в HCl с концентрацией 18% по массе.

На втором этапе титановые заготовки промывались дистиллированной водой и покрывались кроющими растворами, представляющими собой смеси хлоридов титана, рутения, иридия и солей РЗЭ в различных соотношениях.

Исходный раствор был приготовлен из карбонатов РЗЭ, растворенных в 18% соляной кислоте при длительном нагревании. Концентрация полученного раствора – 520 г/л. Кроющие растворы смешивались из исходных TiCl₄ (1,66 М), RuCl₃ (0,9 М), IrCl₃ (0,9 М) и солей РЗЭ в рассчитанных пропорциях. К тому же к готовым кроющим растворам прибавляли n-бутанол (BuOH) и полиэтиленгликоль (ПЭГ) в количестве 6% об.

Далее будущие электроды запекались при 350°C в течение получаса в муфельной печи – первые четыре слоя, при 430°C в течение 45 мин – финишный слой.

Методики исследования

Электрохимические исследования проводились в трехэлектродной электрохимической ячейке на потенциостате-гальваностате Elins P-20X. Все потенциалы даны по отношению к стандартному водородному электроду.

Микрофотографии поверхности выполнены на сканирующем электронном микроскопе JEOL1610LV в Центре коллективного пользования им. Д. И. Менделеева.

Экспериментальные результаты и обсуждение

В таблице 1 указан рассчитанный состав покрытия изученных образцов. Добавление органических компонентов не влияет на мольное содержание оксидов металлов. Для изготовления образцов № 1-3 использовался один кроющий раствор, поделенный на 3 части: без органики, с бутанолом, с ПЭГ. Кроющий раствор для образцов № 4-5 содержал соль иридия и был разделен на 2 части: с бутанолом и без.

В ходе работы изготовлено по 3 электрода каждого состава. Точное элементное содержание металлов в смеси солей РЗЭ был измерен на ICP-МС в ЦКП им. Д. И. Менделеева. Концентрация металлов в порядке уменьшения мольных долей: Се, La, Nd, Pr, Gd и остальные (в таблице обозначены как TR).

Таблица 1. Состав исследованных образцов, рассчитанный по основным компонентам

№	TiO ₂ , %	RuO ₂ , %	IrO ₂ , %	TR ₂ O ₃ , %	Орг. доб.	Назв.
1	58	16	-	26	-	РЗМ
2	58	16	-	26	BuOH	РЗМ+BuOH
3	58	16	-	26	ПЭГ	РЗМ+ПЭГ
4	57	9	4	29	-	РЗМ+Ir
5	57	9	4	29	BuOH	РЗМ+Ir+BuOH

В столбце «Название» отображены особенности состава поверхности электрода. Это сделано для

На рисунке 1 представлены микрофотографии образцов «РЗМ» (а) и «РЗМ+BuOH» (б) с увеличением в 5000 крат. Для образцов можно наблюдать характерную для ОРТА морфологию поверхности – множество перекрещивающихся трещин [7]. Это свидетельствует о том, что поверхность развита.

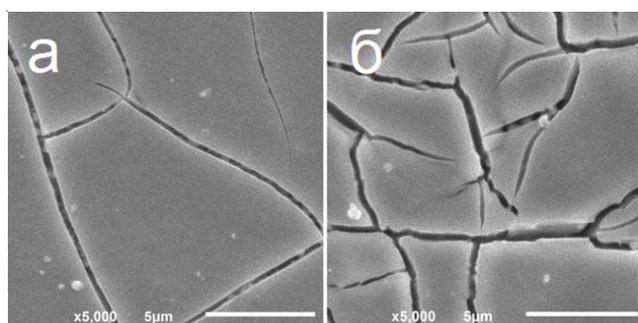


Рис. 1. Микрофотографии поверхности образцов № 1 (а) и № 2 (б) с увеличением в 5000 раз

Можно заметить, что у образца с бутанолом трещины глубже, а их количество больше. Вероятно, такое явление происходит благодаря испарению бутанола с поверхности во время термической

обработки. На рисунке 2 показаны микрофотографии поверхности образцов № 1 (а) и № 2 (б) с увеличением в 10000 раз.

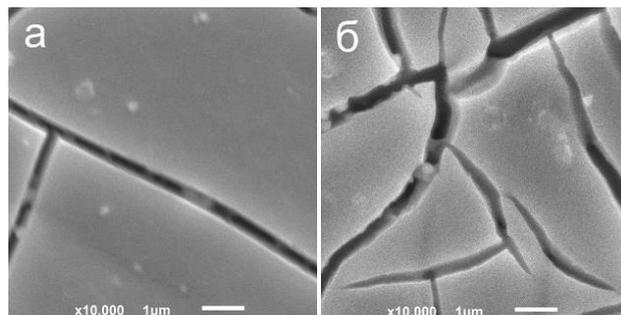


Рис. 2. Микрофотографии поверхности образцов № 1 (а) и № 2 (б) с увеличением в 10000 раз

Рисунок 3 демонстрирует поверхность образца «РЗМ+BuOH» более детально. При таком увеличении становятся более заметны включения, находящиеся внутри трещин. Следует подчеркнуть, что н-бутанол в составе кроющего раствора повлиял на качество и внешний вид покрытия.

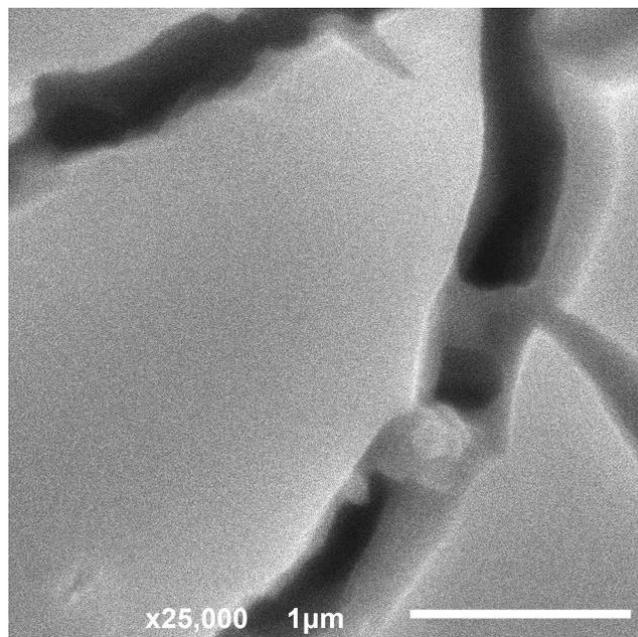


Рис. 3. Микрофотография образца № 2 с увеличением 25000 раз

Чтобы установить, влияет ли добавление органических веществ на электрохимические свойства, были проведены ряд электрохимических испытаний.

Электрохимические исследования

В таблице 2 представлены значения плотности тока при достижении потенциала 1,4 В. Данные получены в результате анализа образцов методом вольтамперометрии, скорость развертки – 4 мВ/с, рН растворов – 6.

Таблица 2. Плотность тока в растворах электролитов

№	Название	i при 1,4 В, мА/см ² , 1 М NaCl	i при 1,4 В, мА/см ² , 1 М Na ₂ SO ₄
1	РЗМ	0,9	0,2
		1,0	0,3
		1,4	0,3
2	РЗМ+ BuOH	10	1,1
		8,9	1,1
		10	1,0
3	РЗМ+ ПЭГ	1,9	1,0
		4,4	1,3
		4,4	1,3
4	РЗМ+Ir	0,8	1,3
		0,3	0,3
		0,1	0,8
5	РЗМ+Ir+ BuOH	16	2,8
		12	1,6
		14	2,0

Выше указывалось, что было изготовлено по 3 образца каждой серии. В связи с этим в таблице приведены по 3 значения для каждой группы электродов. Из полученных данных можно увидеть, что электроды с оксидами РЗЭ без органических добавок показали сравнительно невысокую электрокаталитическую активность при потенциале 1,4 В.

Полиэтиленгликоль в кроющем растворе повысил ток на полученных электродах примерно в 4 раза по сравнению с электродами без органики. Однако наиболее благоприятно на значения плотности тока повлияло прибавление *n*-бутанола. Как и ожидалось, более глубокие трещины в поверхности способствовали увеличению поверхностной активности – плотность тока возросла в 10 раз.

С целью еще большего повышения электрохимической активности образцов в кроющие растворы была добавлена соль иридия. Содержание соли рутения уменьшено для того, чтобы себестоимость полученных электродов не отличалась значительно. Наличие диоксида иридия в образце без органики немного повысило плотность тока в сульфатной среде, что можно объяснить увеличением скорости реакции выделения кислорода [8].

Наибольшие значения плотностей тока показали образцы с IrO₂, модифицированные бутанолом. Скорость протекания реакций на этих электродах выше более чем в 10 раз по сравнению с образцами «РЗМ».

Резюмируя выше сказанное, органические добавки положительно влияют на электрохимическую активность поверхности образцов. Оксиды редкоземельных элементов не обеспечивают достаточной каталитической активности, но прибавление небольшого количества хлорида иридия и *n*-бутанола позволило достичь наилучших результатов в проведенных электрохимических исследованиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы». Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58317X0068.

Список литературы

1. Бродский, В. А. Электроповерхностные свойства оксидов и гидроксидов металлов в водных растворах // Стекло и керамика. – 2015. – № 6. – С. 39-43.
2. Гайдукова, А. М. Очистка водных растворов от металлов переменной валентности с использованием оксидных рутениево-титановых электродов / В. А. Бродский, В. А. Колесников // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, вып. 9. – С. 1221-1226.
3. Годулян, Л. В. Сферы инновационного применения редкоземельных металлов (РЗМ) / Л. В. Годулян, Л. К. Авдеева // Инновационные технологии производства и хранения материальных ценностей для государственных нужд. – 2016. – № 6. – С. 32-41.
4. Кондратьев, В. Б. Глобальный рынок редкоземельных металлов / В. Б. Кондратьев // Горная промышленность. – 2017. – № 4 (134). – С. 48.
5. Колесников, В. А. Исследование электродов с активным слоем смеси оксидов TiO₂, RuO₂, SnO₂ / В. А. Колесников, В. Т. Новиков, М. К. Исаев, Т. В. Алексеева, А. В. Колесников // Стекло и керамика. – 2018. – № 4. – С. 26-32.
6. De Pauli, C. H. Composite materials for electrocatalysis of O₂ evolution: IrO₂+SnO₂ in acid solution / C. H. De Pauli, S. Trasatti // Journal of electroanalytical Chemistry. – 2002. – Vol. 538. – P. 145-151.

УДК 66.087.4

Мошкина Д.С., Гайдукова А.М., Колесников В.А.

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Мошкина Дарья Сергеевна магистр 1 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: s-elektral@yandex.ru

Гайдукова Анастасия Михайловна к.т.н., научный сотрудник кафедры «Технология неорганических веществ и электрохимических процессов»

Колесников Владимир Александрович д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Технология неорганических веществ и электрохимических процессов»;

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

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

Были проведены экспериментальные исследования по извлечению малорастворимых соединений меди в присутствии комплексобразователя тартрат-иона и органических добавок (Zestron и Vigon), используемых на производстве печатных плат. Установлено, что при pH = 9 максимальная степень извлечения комплексных соединений меди не превышает 12% после 20 мин электрофлотации. Однако, присутствие в растворе смывки Vigon позволяет повысить степень извлечения соединений меди в 2 раза ($\alpha(\text{Cu}^{2+}) = 25\%$). Установлено, что максимальная степень извлечения меди из тартратных систем достигается при введении в раствор 0,2 г/л СептаПАВ ($\alpha(\text{Cu}^{2+}) = 89\%$ при $\tau = 20$ мин), а органические добавки Zestron и Vigon способствуют подавлению процесса электрофлотационного извлечения соединений меди.

Ключевые слова: электрофлотация, комплексные соединения меди, тартрат-ион, печатные платы, органические смывки

ELECTROFLOTATION EXTRACTION OF POORLY SOLUBLE COPPER COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF ORGANIC COMPLEXING AGENTS

Moshkina D.S., Gaydukova A.M., Kolesnikov V.A.

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

In the course of the work a number of experimental examinations were carried out, concerning the extraction of poorly soluble copper compound in the presence of complexing agent tartrate-ion and of the organic additives (Zestron u Vigon), which are used in the PCB production. It was established that at pH = 9 the maximum degree of the copper compounds extraction doesn't exceed 12% after 20 minutes of electroflotation. Nevertheless, the presence of cleaning agents Vigon in the solution permits to increase the efficiency of the process by 2 times ($\alpha(\text{Cu}^{2+}) = 25\%$). It was also established that the maximum degree of extraction of copper from tartrate systems is reached by adding 0,2 g/l Septapav ($\alpha(\text{Cu}^{2+}) = 89\%$ at $\tau = 20$ min) to the solution, and organic additives Zestron u Vigon contribute to the suppression of the electroflotation extraction of copper compound.

Keywords: electroflotation, complex copper compounds, tartrat ion, circuit boards, cleaning agents

В настоящее время актуальной проблемой промышленных предприятий является загрязнение окружающей среды токсичными отходами сточных вод. Гальванические цеха, имеющиеся почти на всех машиностроительных и приборостроительных предприятиях, а также горнодобывающая промышленность являются основными источниками появления ионов меди и ее соединений в сточных водах. Проблемы совершенствования технологий нанесения гальванических покрытий с целью минимизации отходов, а также создание современных экономических и экологических способов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов стоят очень остро [1].

Нанесение медных покрытий химическим способом является неотъемлемой частью производства печатных плат. Использование для этой цели водных тартратно-трилонатных электролитов позволяет соединить достоинства

трилонатных и тартратных растворов: высокую скорость металлизации, низкую шероховатость и большую толщину покрытий, стабильность раствора. Недостатком промышленного использования тартратно-трилонатных растворов являются большие объемы жидких отходов в виде отработанных электролитов и промывочных растворов [2]. Так как ПДК меди составляет всего 1 мг/л [3], то такой концентрации при очистке стоков химического меднения очень сложно достичь, так как в данных сточных водах ионы меди прочно связаны в комплексы с различными лигандами. Одним из наиболее перспективных методов извлечения малорастворимых соединений различных металлов, в том числе и меди, является электрофлотация.

В настоящее время электрофлотация, как один из наиболее эффективных и прогрессивных методов, получила развитие в технологии очистки воды.

Сущность этого процесса заключается в образовании при пропускании постоянного электрического тока через водный раствор мелкодисперсных пузырьков газа (водорода и кислорода), равномерно распределяемых в объеме обрабатываемой воды. Газовые пузырьки, поднимаясь вверх, сталкиваются с дисперсными частицами загрязнений, прилипают к ним и затем поднимают их на поверхность воды, образуя устойчивый пенный слой – флотошлам. Сюда же выносятся отдельные растворимые загрязнения, физически адсорбирующиеся на дисперсных частицах [2].

Помимо ионов цветных и тяжелых металлов стоки промышленных предприятий могут также содержать различные органические добавки, которые могут оказывать влияние на эффективность электрофлотационного процесса.

В данной работе был исследован процесс электрофлотационного извлечения соединений меди из растворов, содержащих комплексообразователь (тарtrat-ион) и органические добавки, применяемые в производстве печатных плат (Zestron и Vigon).

Исследования проводили в водных растворах CuSO_4 , с концентрацией по ионам меди 50 мг/л в присутствии $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с мольным соотношением M : L равным 1 : 1 при комнатной

температуре (20 ± 2 °C) в стеклянном непроточном электрофлотаторе с площадью поперечного сечения аппарата 10 см² и объемом 500 мл. Электродный блок электрофлотатора состоял из оксидного рутениево-титанового анода (ОРТА) и катода в виде сетки из нержавеющей стали. Объемная плотность тока в аппарате не превышала 0,4 А/л.

Эффективность процесса извлечения ионов Cu^{2+} из раствора оценивали по степени извлечения α (%). Степень извлечения рассчитывали как отношение разности исходной ($c_{\text{исх}}$, мг/л) и конечной ($c_{\text{кон}}$, мг/л) концентрации ионов меди в растворе к исходной концентрации ионов меди (уравнение 1):

$$\alpha = [(c_{\text{исх}} - c_{\text{кон}})/c_{\text{исх}}] \cdot 100\%. \quad (1)$$

Массовую концентрацию меди измеряли по стандартизированной методике на спектрометре СФ-2000.

Одним из основных критериев проведения процесса является выбор pH среды, при котором наблюдается минимальная растворимость частиц дисперсной фазы, что способствует максимально полному извлечению ионов металлов из сточных вод. Поэтому первоначально было исследовано влияние pH на процесс образования дисперсной фазы. В таблице 1 показана зависимость остаточной концентрации ионов меди в фильтрате от pH раствора.

Таблица 1. Зависимость остаточной концентрации ионов меди от pH раствора после фильтрации

pH	Остаточная концентрация ионов меди ($c_{\text{ост}}$, мг/л) из растворов:				
	CuSO_4	$\text{CuSO}_4 +$ 0,5 мл/л Zestron	CuL	$\text{CuL} +$ 0,5 мл/л Zestron	$\text{CuL} +$ 0,5 мл/л Vigon
5	42	39	46	48	43
6	39	37	45	47	48
7	3	2	47	48	46
8	7	4	46,5	47	48
9	6	4	46	47	47
10	3	3	47	45	47
11	3	3	43	43	46
12	2	1	43	48	47

Условия эксперимента: $c_{\text{исх}}(\text{Cu}^{2+}) = 50$ мг/л

Из экспериментальных данных видно, что в отсутствие тарtrat-иона при значениях pH = 7 – 12 наблюдается минимальная остаточная концентрация ионов меди в растворе. Также следует отметить, что органическая смывка Zestron не оказывает существенного влияния на процесс образования дисперсной фазы.

Установлено, что после фильтрации остаточная концентрация ионов меди в растворе, содержащем тарtrat-ионы и органические добавки, существенно не отличается от исходной концентрации. Можно предположить, что частицы малорастворимых комплексных соединений меди настолько малы, что не задерживаются на фильтре.

В таблице 2 представлены результаты исследований процесса сорбции растворов, содержащих ионы меди и органические добавки, на активированных углях.

Таблица 2. Влияние смывок Zestron и Vigon на степень извлечения меди и значения ХПК в тарtratных системах после процесса адсорбции

Показатель	Процесс сорбции растворов $\text{Cu} : \text{T} = 1 : 1$, содержащих добавки:			
	Без добавок	0,5 мл/л Zestron	2 мл/л Zestron	0,5 мл/л Vigon
Степень извлечения меди α , %	14	5	4	2
Степень извлечения органических примесей α , %	-	14	11	8

Условия эксперимента: $c_{\text{исх}}(\text{Cu}^{2+}) = 50$ мг/л, $\tau = 30$ мин, pH = 9, $c(\text{угля}) = 100$ мг/л

Из экспериментальных данных видно, что степень извлечения соединений меди и органических добавок после сорбции не превышает 14 %. Можно предположить, что для повышения эффективности процесса сорбции необходимо значительно увеличить концентрацию угля.

Также был исследован процесс электрофлотационного извлечения соединений меди из водных растворов, содержащих тартрат-ион и органические добавки. Экспериментальные данные приведены в таблице 3.

Таблица 3. Зависимость степени извлечения соединений меди из тартратных систем (Cu : T = 1 : 1) от продолжительности процесса электрофлотации в присутствии органических добавок

Водный раствор	Степень извлечения соединений меди $\alpha_{эф}$, %		
	5 мин	10 мин	20 мин
Без добавок	9	9	12
0,25 мл/л Zestron	2	6	7
0,5 мл/л Zestron	3	9	12
2 мл/л Zestron	4	8	11
0,5 мл/л Vigon	13	24	25
1 мл/л Vigon	14	21	24

Условия эксперимента: $c_{исх}(Cu^{2+}) = 50 \text{ мг/л}$, $\tau = 20 \text{ мин}$, $pH = 9$, $I_V = 0,4 \text{ А/л}$.

Установлено, что при $pH = 9$ максимальная степень извлечения комплексных соединений меди не превышает 12% после 20 мин электрофлотации. Следует отметить, что введение в раствор органической добавки Zestron и увеличение ее концентрации существенно не влияет на эффективность процесса. Однако, присутствие в растворе смывки Vigon позволяет повысить степень извлечения соединений меди в 2 раза ($\alpha(Cu^{2+}) = 25 \%$).

Из литературных данных известно, что введение в раствор ПАВ приводит к росту эффективности электрофлотационного процесса. Поэтому далее было исследовано влияние катионного поверхностно-активного вещества СептаПАВ на степень извлечения комплексных соединений меди (таблица 4).

Из экспериментальных данных видно, что при добавлении 200 мг/л катионного поверхностно-активного вещества степень извлечения комплексных соединений меди значительно возрастает ($\alpha(Cu^{2+}) = 89 \%$ при $\tau = 20 \text{ мин}$). Также

установлено, что в присутствии органических добавок 0,5 мл/л Zestron и Vigon эффективность электрофлотационного извлечения соединений меди падает.

Таблица 4. Зависимость степени извлечения соединений меди из тартратных систем (Cu : T = 1 : 1) от продолжительности процесса электрофлотации в присутствии органических добавок и ПАВ

Водный раствор	Степень извлечения соединений меди $\alpha_{эф}$, %		
	5 мин	10 мин	20 мин
Без добавок	9	9	12
0,2 г/л СептаПАВ	76	84	89
0,5 мл/л Zestron 0,2 г/л СептаПАВ	52	55	57
0,5 мл/л Vigon 0,2 г/л СептаПАВ	48	52	54

Условия эксперимента: $c_{исх}(Cu^{2+}) = 50 \text{ мг/л}$, $\tau = 20 \text{ мин}$, $pH = 9$, $I_V = 0,4 \text{ А/л}$

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных установлено, что природа дисперсной фазы оказывает существенное влияние на эффективность очистки. Максимальная степень извлечения меди из тартратных систем достигается при введении в раствор 0,2 г/л СептаПАВ. Органические добавки Zestron и Vigon, используемые в производстве печатных плат, способствуют подавлению процесса электрофлотационного извлечения соединений меди.

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. С.С. Виноградов. Экологически безопасное гальваническое производство./ Под. Ред. Проф. Кудрявцева.-М.:ПИП «Глобус», 1998.-302 с.
2. 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.
3. ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде, водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

УДК 544.6;546.72

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

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ Fe В ПРИСУТСТВИИ МОЮЩЕГО СРЕДСТВА DECORRDAL

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

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

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

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

Проведены исследования направленные на повышения эффективности электрофлотационного процесса извлечения железа в присутствии моющего средства Decorrdal, применяемого при мойки высоким давлением крупногабаритных стальных металлоконструкций после механической обработки. Входящие в состав компоненты фосфорная кислота, куменсульфонат натрия и алкоксилат жирного спирта подавляют процесс извлечения железа.

Ключевые слова: электрофлотация, фильтрация, сточные воды, железо, Decorrdal.

THE EFFECT OF THE ACIDITY OF THE MEDIUM ON THE KINETICS OF THE ELECTROFLOTATION EXTRACTION PROCESS Fe IN THE PRESENCE OF DETERGENT DECORRDAL

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

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

Research has been conducted to improve the efficiency of the electroflotation process of iron recovery in the presence of Decorrdal detergent used for high pressure washing of large-dimension steel structures after machining. Included in the components of phosphoric acid, sodium cumene sulfonate and fatty alcohol alkoxylate suppress the process of iron recovery.

Keywords: electroflotation, filtration, wastewater, iron, Decorrdal.

После механической обработки крупногабаритные стальные металлоконструкции проходят мойку высоким давлением, при температуре около 60 – 80 °С кислым фосфатирующим составом (исходные химические составы приведены в таблице 1).

Таблица 1. Основные действующие вещества моющего средств Decorrdal 40-80-2.

Компонент	Содержание		
	В концентрате	Концентрата в рабочем растворе	Компонента в рабочем растворе
Decorrdal 40-80-2			
Фосфорная кислота	5-10%	3,0%	0,30%
Куменсульфонат натрия (C ₉ H ₁₁ NaO ₃ S) - АПАВ	>1<5%		0,15%
Алкоксилат жирного спирта	>1<5%		0,15%

Основными компонентами являются органические примеси анионных и неионогенных ПАВ - куменсульфонат натрия и алкоксилатов жирных спиртов.

Отработанный моющий раствор с небольшим содержанием масел, сож, металлической пыли и механических примесей сливается с систему канализации предприятия, как правило в резервуар

под моечной кабиной. После дополнительной специальной очистки раствор можно вернуть в насос высокого давления для повторного использования, при необходимости откорректировав добавкой необходимого количества свежего концентрата исходного моющего средства. Состав сточной воды представлен в таблице 2.

Таблица 2. Состав воды после обработки деталей

Параметр	Значение
pH	2,3 ед - 2,5 ед
ХПК	530 мг/дм ³ - 550 мг/дм ³
БПК ₅	250 мг/дм ³ - 252 мг/дм ³
Фосфат –ион (P)	45 мг/дм ³ - 47 мг/дм ³
Железо	0,24 мг/дм ³ - 0,27 мг/дм ³
АПАВ	2,2 мг/дм ³ - 2,6 мг/дм ³

Из анализа данных представленных в таблице 2 отметим, что основным компонентом, от которого следует проводить очистку для возврата части моющего раствора в технологический процесс, являются ионы Fe(II).

Известна высокоэффективная электрофлотационная технология (ЭФ) удаления моющего средства [1] и железа [2] из водных растворов, однако до конца не понятна роль моющей композиции Decorrdal, содержащей композиции

ПАВ, а также фосфорную кислоту в процессе очистки.

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

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

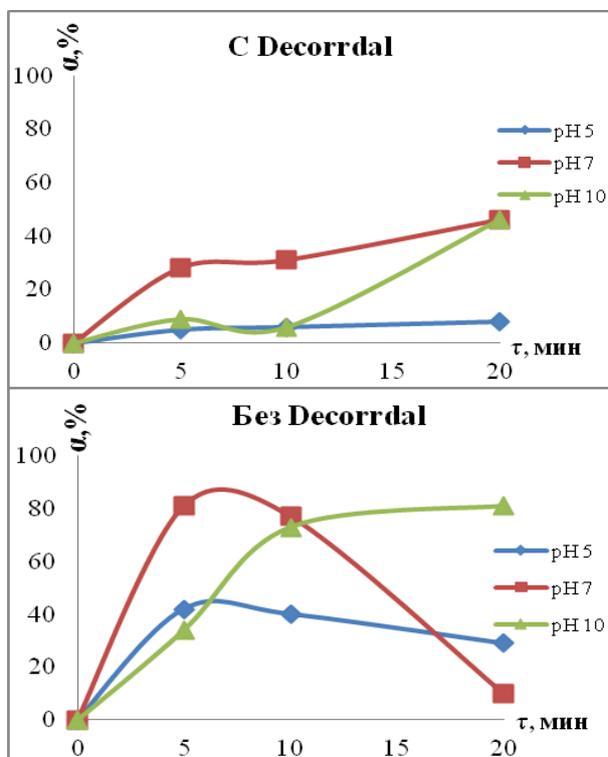
где $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{ост}}$ - соответственно исходная и остаточная концентрация дисперсной фазы в водной среде, г/м³(мг/л).

В таблице 3 и на рисунке 1 представлены экспериментальные результаты, характеризующие эффективность процесса электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений железа в присутствии моющего средства Decorr dal.

Таблица 3. - Степень электрофлотационного извлечения гидроксидов железа в зависимости от pH, α %

Время, мин	α %					
	pH-5		pH-7		pH-10	
	С Decorr dal	Без Decorr dal	С Decorr dal	Без Decorr dal	С Decorr dal	Без Decorr dal
5	5	42	28	81	9	34
10	6	40	31	77	6	73
20	8	29	46	10	6	81
Фильтрация	82	97	88	98	90	92

Условия эксперимента: $Fe^{2+} = 50 \text{ мг/л}$, Decorr dal = 1 мл/л, $I_v = 0,2 \text{ А/л}$



Условия эксперимента: $Fe^{2+} = 50 \text{ мг/л}$, Decorr dal = 1 мл/л, $I_v = 0,2 \text{ А/л}$

Показано, что процесс электрофлотационного извлечения двух валентного железа при попадании в сточную воду моющей композиции Decorr dal подавляется, степень извлечения снижается с 80% до 20%.

Последующая фильтрация проб позволяет достичь увеличение эффективности процесса очистки до 96%, что свидетельствует о наличии дисперсной фазы и недостаточно высокой эффективности процесса ее электрофлотационного извлечения.

На граф. 1 представлены экспериментальные результаты, показывающие влияние Decorr dal на кинетику процесса электрофлотации гидроксидов железа в слабощелочном диапазоне pH (5, 7, 10).

Как видно из экспериментальных данных эффективность извлечения ионов Fe(железа) в первые 5 минут очистки при pH-7 без моющего средства Decorr dal высока и составляет 81%, конечная степень извлечения 98% за 30 минут.

Введение в раствор Decorr dal понижает степень извлечения на 5 минутах на 28%, а на 30 минутах 88%.

Без Decorr dal при pH 5-7 образующаяся дисперсная фаза неустойчива и через 20 минут электрофлотации опадает в аппарате. Последующая фильтрация позволяет достичь высокой эффективности процесса, что говорит о наличии дисперсной фазы. Введение в систему Decorr dal подавляет процесс в первые 5 минут, что вероятнее всего связано с наличием в системе фосфат-аниона $[PO_4^{3-}]$, особенность электрофлотации которого описана в монографии.[4]

Экспериментально установлено, что присутствие в системе композиции Decorr dal при смещении pH в щелочную область, снижает долю железа, находящегося в ионной форме, что способствует процессу электрофлотационной очистки.

Результат получен при финансовой поддержке Министерства науки и образования науки РФ в ходе выполнения работ по соглашению о предоставлении субсидии № 14.583.21.0068 от 22.11.2017 г. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI58317X0068.

Список литературы

- 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 49. № 1. — С. 3-11.
- 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.
- Колесников А.В., Кисиленко П.Н., Графов Д.Ю., Ильин В.И. Анализ эффективности работы электрохимической, мембранной и сорбционной технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и органических примесей. // Гальванотехника и обработка поверхности № 3, 2014 г.
- Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И., Варакин С.О., Кисиленко П.Н., Кокарев Г.А. Электрофлотационная технология очистки вод промышленных предприятий: Под ред. Колесников В.А. — М.: Химия, 2007. — С.304.

УДК 544.6;546.47;546.56

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ И ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ КАТИОННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

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

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

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

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

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

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

8(916)107-66-24 aungpyae05@gmail.com

Для совместного извлечения труднорастворимых ионов меди и цинка методом электрофлотации и фильтрации были определены оптимальные значения pH среды. Установлено положительное влияние катионного поверхностно-активного вещества дидецилдиметиламмоний хлорид (СептаПАВ) и катионного флокулянта (Zetag-8160) на электрофлотационный процесс совместного извлечения ионов меди и цинка. Показана принципиальная возможность и эффективность последующего удаления соединений меди и цинка с помощью фильтрации.

Ключевые слова: электрофлотация, фильтрация, сточные воды, медь, цинк, катионный пав, катионный флокулянт.

INVESTIGATION OF THE PROCESS OF JOINT ELECTROFLOTATION EXTRACTION OF COPPER AND ZINC IONS IN THE PRESENCE OF CATIONIC ORGANIC IMPURITIES

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

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

For the joint extraction of soluble of copper and zinc ions by the method of electro-flotation and filtration was determined the optimal pH environment. The influence of cationic surfactants didecyl-dimethylammonium chloride (DDAC) (Septopal) and cationic flocculant (Zetag-8160) on flotation process of joint extraction of copper and zinc ions. Demonstrated the possibility and the efficiency of the subsequent removal of copper and zinc compounds by filtration.

Keywords: electroflotation, filtration, wastewater, copper, zinc, cationic surfactant, cationic flocculant.

Сегодня важной задачей охраны окружающей среды является обезвреживание токсичных отходов, которые образуются на производственных предприятиях.

Достаточно эффективным методом для очистки промышленных сточных вод является метод электрофлотации (ЭФ). Его главными преимуществами являются высокая скорость электрофлотационного процесса и интенсивное выделение дисперсной фазы в пенный продукт [1]. Извлечение загрязнения происходит путем прилипания коллоидных частиц к пузырькам газа H_2 и O_2 , всплывание которых обеспечивает высокий эффект удаления загрязнения. С точки зрения экологии, важной задачей является обезвреживания стоков, содержащих ионы тяжёлых металлов (ИТМ) [2].

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

Главным параметром эффективности ЭФ процесса является степень извлечения α дисперсной фазы:

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

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

Схема лабораторной электрофлотационной установки описана в литературе [1]. Дополнительную фильтрацию проб проводили с помощью фильтровальной бумаги.

Исследуемое катионное поверхностно-активное вещество СептаПАВ – дидецилдиметиламмоний хлорид (didecyl-dimethylammonium chloride) и катионный флокулянт (Zetag-8160) применяемый для интенсификации электрофлотационного процесса.[2,3]

На рисунке 1 представлены сравнительные результаты извлечения в первые 5 минут электрофлотации, которые характеризуют интенсивность процесса.[2]

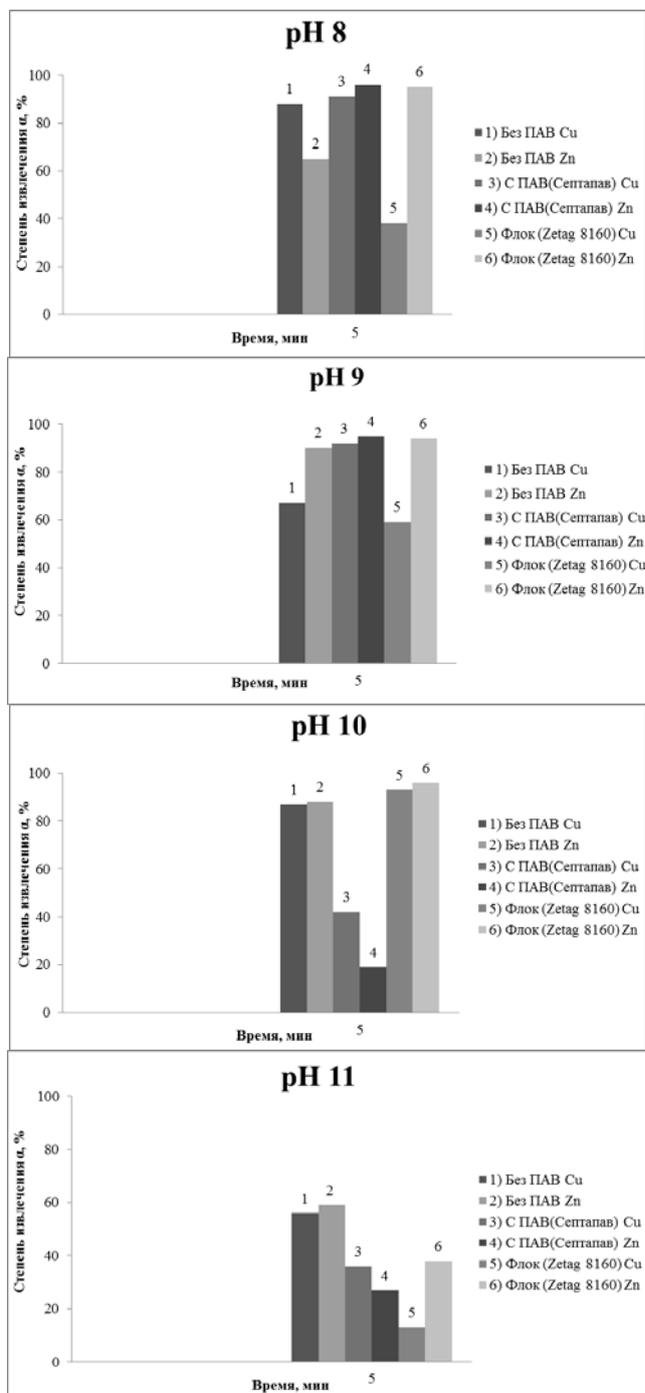


Рис 1. Влияние кислотности среды на интенсивность процесса электрофлотации в присутствии катионных добавок.

Условия эксперимента: $\text{Cu}^{2+} = 50\text{мг/л}$, $\text{Zn}^{2+} = 50\text{мг/л}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1\text{ г/л}$, $\text{Org} = 5\text{ мг/л}$, $I = 0.2\text{ А/л}$,

В работе впервые изучено влияние катионного флокулянта (Zetag-8160) на процесс электрофлотационного извлечения смеси Cu и Zn. Полученный результат сопоставляем с ранее полученным автором материалом.[2]

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

Отметим также, что дидецилдиметиламмоний хлорид оказывает влияние в стехиометрическом недостатке (1:0.1), поэтому можно сделать вывод,

что не образуется новое соединение, а влияние проявляется за счёт изменения поверхностных свойств (смещение заряда в более положительную область).

Из представленных экспериментальных результатов отметим положительное влияние СептаПАВ во всём изученном диапазоне рН. Исследуемое поверхностно-активное вещество (СептаПАВ) способствует стабилизации процесса извлечения, что подтверждают данные на стадии 20 минут (рис.2).

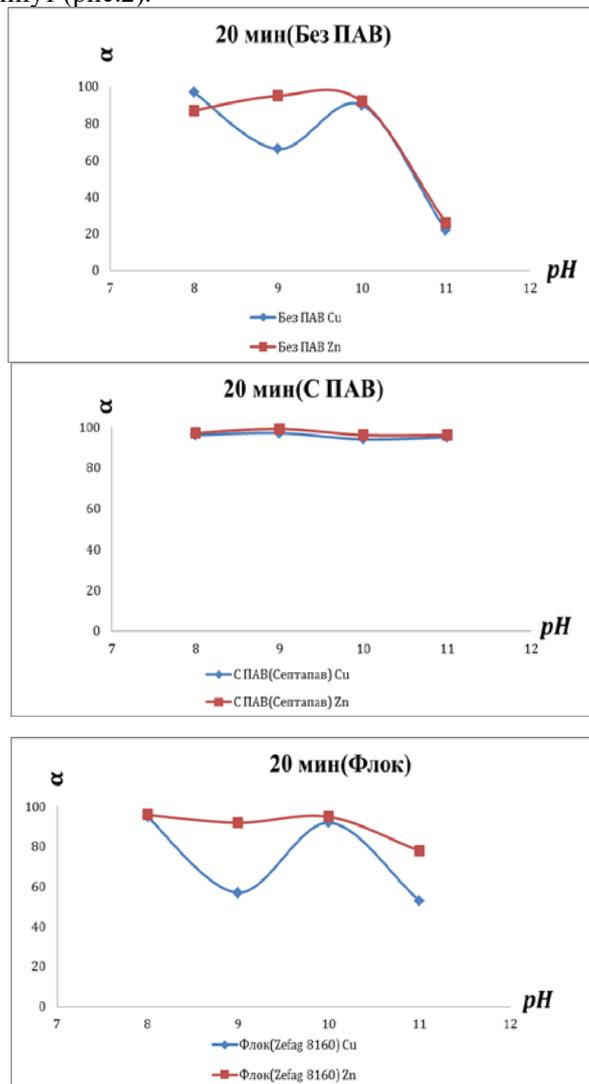


Рис. 2. Кинетика совместного ЭФ извлечения гидроксидов меди и цинка в присутствии СептаПАВ (дидецилдиметиламмоний хлорид)

На рисунке 2 видно, что без добавления ПАВ и с добавлением флокулянта (Zetag-8160) при разных значениях рН степень извлечения α ухудшается. Однако, с добавлением СептаПАВ при исследуемых значениях рН степень извлечения α достигает 99% и остается неизменной.

В таблице 1 представлены сводные экспериментальные результаты, показывающие влияние поверхностно-активного вещества (дидецилдиметиламмоний хлорид) и флокулянта (Zetag-8160) на кинетику процесса электрофлотационного извлечения гидроксидов меди и цинка в слабощелочном диапазоне рН (8 – 11).

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

Время, мин	$\alpha\%$							
	8		9		10		11	
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
Без ПАВ [2]								
5	88	65	67	90	87	88	56	59
10	93	83	66	94	94	92	45	50
20	97	87	66	95	90	92	22	26
30+фильтрация	99	96	99	96	97	96	99	96
С ПАВ(Септапав)								
5	91	96	92	95	42	19	36	27
10	95	97	97	99	62	60	63	64
20	96	97	97	99	94	96	95	96
30+фильтрация	86	97	97	99	97	99	95	99
Флок (Zetag-8160)								
5	38	95	59	94	93	96	13	38
10	93	95	62	98	91	98	15	77
20	95	96	57	92	92	95	53	78
30+фильтрация	92	97	62	98	95	99	84	96

Условия эксперимента: $\text{Cu}^{2+} = 50\text{мг/л}$, $\text{Zn}^{2+} = 50\text{мг/л}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1\text{ г/л}$, $\text{Org.} = 5\text{ мг/л}$, $I = 0.2\text{ А/л}$

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. З.М. Шульгина, В.В. Багров, А.В. Десятов, В.А. Колесников. Вода техногенная: проблемы, технологии, ресурсная ценность. // Москва: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. — 401с.

2. 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.

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.

УДК 543.552:543.554:612.1

Копейкина Ю.Д., Царькова Т.Г., Горончаровская И.В., Евсеев А.К.

ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ В ПЛАЗМЕ КРОВИ

Копейкина Юлия Дмитриевна, 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., научный сотрудник лаборатории клеточных и физико-химических медицинских технологий, e-mail: goririna22@gmail.com;

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

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 лаборатории клеточных и физико-химических медицинских технологий

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

В настоящей работе исследованы возможности метода циклической вольтамперометрии для оценки баланса про- и антиоксидантов в плазме крови. Установлено, что существуют значительные различия в циклических вольтамперных кривых в плазме крови здоровых людей и пациентов с тяжелой сочетанной травмой, выражающиеся в изменении высот волн окисления. Установлено также, что полученные данные коррелируют с данными измерений потенциала при разомкнутой цепи платинового электрода в плазме крови.

Ключевые слова: плазма крови, циклическая вольтамперометрия, платиновый электрод, потенциал при разомкнутой цепи, антиоксиданты

CYCLIC VOLTAMMETRY IN BLOOD PLASMA

Kopeikina Yu.D., Goroncharovskaya I.V.*, Tsarkova T.G., Evseev A.K.*

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

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

The possibilities of the cyclic voltammetry for estimating the balance of pro- and antioxidants in blood plasma are investigated. It was found that there are significant differences in cyclic voltammetric curves in blood plasma of apparently healthy people and patients with severe combined trauma, expressed in a change in the heights of oxidation waves. The correlation between measurements by cyclic voltammetry and by open circuit potential of platinum electrode in blood plasma was established.

Keywords: blood plasma, cyclic voltammetry, platinum electrode, open circuit potential, antioxidants

Введение

Внедрение электрохимических методов анализа для оценки состояния пациентов с различными патологическими состояниями является перспективным направлением в медицине, вследствие их простоты, чувствительности и относительно невысокой стоимости. В настоящее время одним из успешно зарекомендовавших себя электрохимических методов для оценки состояния пациентов является метод измерения потенциала платинового электрода при разомкнутой цепи (ПРЦ) в плазме крови. При своей простоте исполнения этот метод показал свою значительную информативность. Так, мониторинг ПРЦ в плазме крови пациентов с различными патологическими состояниями, например, после трансплантации

органов (почки, печени, и легкого) [1] позволил разработать прогностические критерии развития у пациентов осложнений, в том числе криза отторжения трансплантата. Однако значение ПРЦ в плазме крови является интегральной величиной, отражающей суммарное соотношение всех про- и антиоксидантов в организме человека. Поэтому разработка дополнительных количественных методов оценки баланса про-и антиоксидантов является актуальной задачей.

Одним из таких методов может являться метод циклической вольтамперометрии (ЦВА), который широко применяется в электроаналитической химии для количественного определения и исследования окислительно-восстановительных свойств молекул в растворе [2]. В плазме крови человека содержится

большое количество антиоксидантов, защищающих организм от воздействия свободных радикалов. Известно, что антиоксидантную систему плазмы крови составляют две большие группы антиоксидантов – антиоксидантные ферменты и низкомолекулярные антиоксиданты [2]. Поскольку количественная характеристика антиоксидантной активности плазмы крови может быть выражена концентрацией содержащихся в ней низкомолекулярных антиоксидантов, таких как аскорбиновая кислота, глутатион, мочева кислота, токоферол и др. [3], являющихся электроактивными веществами, то метод ЦВА может быть использован для их определения.

Известны немногочисленные работы, посвященные применению метода циклической вольтамперометрии для определения антиоксидантной активности плазмы крови пациентов с различными патологическими состояниями, например, пациентов с хроническим диабетом [3], пациентов после пересадки костного мозга [3] и пациентов с хронической почечной недостаточностью [4]. Эти работы показали, что величина антиоксидантной активности плазмы крови, измеренная с помощью метода ЦВА коррелировала с тяжестью состояния пациентов. Однако условия проведения измерений в этих работах разнятся, кроме того, отсутствует систематическое исследование состояния пациентов в динамике.

Таким образом, целью данной работы является исследование возможностей метода циклической вольтамперометрии для оценки баланса про- и антиоксидантов в плазме крови, на примере пациентов с тяжелой сочетанной травмой.

Методика исследования

Объектом исследования была плазма крови практически здоровых доноров-добровольцев и пациентов отделения общей реанимации НИИ СП им. Н.В. Склифосовского с тяжелой сочетанной травмой. Забор крови осуществляли путем венопункции в вакуумные пробирки Vacutainer® LH 102 I.U. (BD, Великобритания) с антикоагулянтом гепарином лития. Плазму крови отделяли от форменных элементов путем центрифугирования при 1500g в течение 15 минут в центрифуге CR 3.12 (Jouan, Франция). Объем образца плазмы крови для измерения составлял 2 мл.

Снятие ЦВА кривых проводили в неразбавленных образцах плазмы крови с помощью потенциостата IPC-Pro L (ЗАО «Кронас», Россия) в трехэлектродной электрохимической ячейке на платиновом электроде ЭПЛ-02 (ОАО «Гомельский завод измерительных приборов», Республика Беларусь), в качестве электрода сравнения выступал насыщенный Ag/AgCl электрод, вспомогательного электрода - Ti/Pt сетка.

ЦВА снимали в диапазоне потенциалов от 0 мВ до +1200 мВ со скоростью развертки потенциала 10 мВ/с. Перед каждым измерением в плазме крови проводились измерения в фоновом растворе (0,15 М

NaCl) при тех же условиях для оценки состояния электрода.

Измерение ПРЦ платинового электрода в плазме крови проводили в соответствии с методикой, описанной в [5].

Результаты и обсуждение

При проведении исследований в плазме крови практически здоровых людей на циклических вольтамперных кривых было обнаружено наличие двух волн окисления с пиками при потенциалах ~600 и ~900 мВ (рис. 1, пунктирные кривые). Было предположено, что данные пики могут соответствовать процессам окисления антиоксидантов, находящихся в плазме крови. Действительно, согласно литературным данным, считается, что первая волна отвечает окислению аскорбиновой и мочевой кислот, а вторая волна – окислению липоевой кислоты [3].

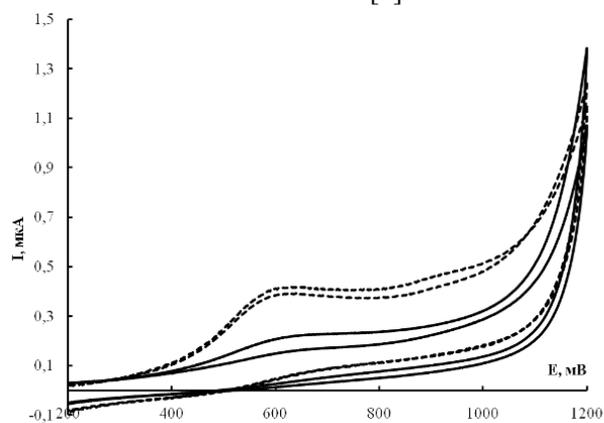


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы в плазме крови: пациент Б. (сплошные кривые), доноры (пунктирные кривые)

При мониторинге пациентов с тяжелой сочетанной травмой было обнаружено, что кривые ЦВА в плазме крови пациентов (рис.1, сплошные кривые), отличаются от кривых в плазме крови практически здоровых доноров. Так, на кривых ЦВА в плазме крови пациента Б. высоты обеих волн окисления оказались значительно ниже по сравнению с данными, полученными для здоровых людей. Данное обстоятельство может свидетельствовать о снижении концентрации антиоксидантов в плазме крови. Полученные результаты совпадают с литературными данными, указывающими на снижение антиоксидантной защиты организма и развитие окислительного стресса у пациентов, находящихся в критическом состоянии [6].

Для дополнительной оценки состояния баланса про- и антиоксидантной систем организма был проведен мониторинг ПРЦ платинового электрода в плазме крови пациентов, указанных выше.

Было обнаружено, что более низкими значениями высот волн на кривых ЦВА, полученных для пациента Б., соответствуют величины ПРЦ платинового электрода находящиеся в области положительных значений потенциалов (рис. 2), что отражает смещение баланса про- и антиоксидантов в

сторону преобладания прооксидантов. Подчеркнем, что столь высокие значения величин ПРЦ превышают значения, характерные для практически здоровых людей (от -11 до -56 мВ [1]), что в свою очередь так же совпадает со снижением высот пиков окисления у пациента по сравнению с данными для практически здоровых людей. Так, можно сделать вывод о схожем характере изменения данных величин.

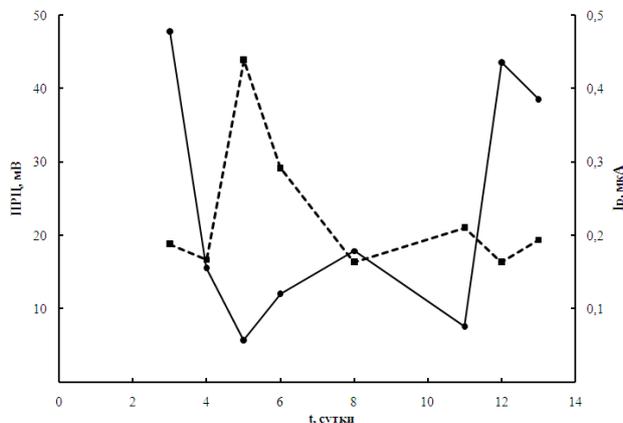


Рис. 2. Мониторинг пациента Б. с помощью метода измерения ПРЦ платинового электрода (—) и методом ЦВА (- -) в плазме крови.

Таким образом, метод ЦВА позволяет получить дополнительную информацию о балансе про- и антиоксидантов в организме. Необходимы дальнейшие исследования для выявления количественных критериев оценки состояния пациентов с различными патологиями. Комплексное использование электрохимических методов при мониторинге пациентов позволит получать больше информации для прогнозирования их состояния с целью повышения качества лечения.

Выводы

1. Показано, что метод циклической вольтамперометрии в плазме крови может служить

дополнительным критерием оценки состояния антиоксидантной системы организма.

2. Обнаружены взаимосвязь данных, полученных методами циклической вольтамперометрии и измерения ПРЦ платинового электрода в плазме крови у пациентов с тяжелой сочетанной травмой.

Список литературы

1. Goldin Michael M., Khubutiya M.Sh., Evseev A.K. [et al.] Noninvasive diagnosis of dysfunctions in patients after organ transplantation by monitoring the redox potential of blood serum // *Transplantation*. – 2015. – V. 99. - N 6. – PP. 1288-1292.
2. Sochor J., Dobes J., Krystofova O. [et al.] Electrochemistry as a tool for studying antioxidant properties // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2013. – V. 8. – PP. 8464-8489.
3. Chevion S., Roberts M.A., Chevion M. The use of cyclic voltammetry for the evaluation of antioxidant capacity // *Free Rad. Biol. Med.* – 2000. – V. 28. - PP. 860-870.
4. Psotova J., Zahalkova J., Hrbac J. [et al.] Determination of total antioxidant capacity in plasma by cyclic voltammetry. Two case reports // *Biomed. Papers.* – 2001. – V. 145. – PP. 81-83.
5. Хубутия М.Ш., Евсеев А.К., Колесников В.А. и др. Измерения потенциала платинового электрода в крови, плазме и сыворотке крови // *Электрохимия*. – 2010. – Т. 46, № 5. – С. 569-573.
6. Roth E., Manhart N., Wessner B. Assessing the oxidative status in critically ill patients // *Curr. Opin. Clin. Nutr. Metab. Care.* – 2004. – V. 7. – PP. 161-168.

УДК 543.55+ 612.1

Николенко К.В., Евсеев А.К., Царькова Т.Г., Горончаровская И.В.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА ПРИ РАЗОМКНУТОЙ ЦЕПИ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Николенко Кристина Владимировна, 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 лаборатории клеточных и физико-химических медицинских технологий, e-mail: anatolevseev@gmail.com

ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», Москва, Россия

129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3

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

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

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

Горончаровская Ирина Викторовна, к.х.н., научный сотрудник лаборатории клеточных и физико-химических медицинских технологий

ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», Москва, Россия

129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3

Разработан модифицированный метод измерения потенциала платинового электрода при разомкнутой цепи в биологических средах. Модифицирование методики предварительной обработки рабочего электрода позволило снизить время анализа, что повысило экспрессность предлагаемого метода. При проведении измерений потенциала платинового электрода при разомкнутой цепи в образцах плазмы крови практически здоровых людей была показана высокая эффективность модифицированного метода.

Ключевые слова: потенциал при разомкнутой цепи, платиновый электрод, плазма крови

MODIFIED METHOD OF OPEN CIRCUIT POTENTIAL MEASUREMENT IN BIOLOGICAL MEDIA

Nikolenko K.V., Evseev A.K.*, Tsarkova T.G., Goroncharovskaya I.V.*

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

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

A modified method for the platinum electrode open circuit potential measurement in biological media has been developed. Modification of the working electrode pretreatment procedure made it possible to reduce the analysis time, which increased the expressiveness of the proposed method. The high efficiency of the modified method for measuring of the platinum electrode open circuit potential in blood plasma samples of practically healthy people was shown.

Keywords: open circuit potential, platinum electrode, blood plasma

Введение

В последнее время в медицине отмечается рост исследований в области разработки новых и усовершенствовании существующих электрохимических методов анализа. Данное обстоятельство связано с тем, что электрохимические методы обладают рядом таких существенных преимуществ как быстрдействие, возможность анализировать окрашенные образцы и коллоидные среды перед широко распространенными в медицине методами спектрофотометрии и хроматографии.

Одним из электрохимических методов, применяемых для оценки состояния пациентов с различными заболеваниями, является измерение потенциала при разомкнутой цепи (ПРЦ) в биологических средах [1-3]. Несмотря на то, что первые работы по измерению ПРЦ в биологических

средах были проведены еще в 20-х годах прошлого века [4] метод до сих пор претерпевает изменения с целью повышения точности и воспроизводимости измерений. Основной проблемой является сильное влияние индивидуальных особенностей измерительного электрода (платина, золото) на величину потенциала при проведении измерений в слабых окислительно-восстановительных системах, которыми являются биологические среды (например, кровь, плазма и сыворотка крови) [4]. В связи с этим ведутся разработки в направлении минимизирования влияния особенностей электродного материала [5-7].

С одной стороны это может быть осуществлено с помощью изменения самого электродного материала, с другой стороны путем измерения методики измерения. Так, в работе [5] предложено использовать нанопористые золотые электроды

вместо гладкого золота, что, по мнению авторов, позволяет избежать загрязнения поверхности электрода компонентами биологических сред, приводящих к снижению точности измерений.

В работах направленных на изменения методики измерения, предлагается, например, проводить измерения потенциала в гальваностатическом режиме (при токе 1 нА) [6]. Однако измеряемая таким образом величина уже не является в прямом смысле потенциалом при разомкнутой цепи. Более эффективный способ описан в работе [7], где авторами было предложено проводить предварительную обработку измерительного электрода перед каждым измерением в биологической среде, что позволило повысить воспроизводимость результатов измерений. В данном случае стоит отметить достаточно длительную процедуру предварительной обработки измерительного электрода.

Целью данной работы является модифицирование методики измерения потенциала платинового электрода при разомкнутой цепи в биологических средах.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования использовали 0,14 М водный раствор Na_2SO_4 и плазму крови практически здоровых людей в качестве биологической среды. Забор цельной крови осуществляли с помощью вакуумной системы с использованием пробирок Vacutainer® LH 102 I.U. (BD, Великобритания) с антикоагулянтом гепарином лития. Плазму крови получали центрифугированием при 1500g в течение 15 мин на центрифуге CR 3.12 (Joan, Франция). Объем образцов полученной плазмы крови для исследования составлял 2 мл.

Измерение ПРЦ в водных и биологических средах проводили на платиновых электродах ЭПЛ-02 (ОАО «Гомельский завод измерительных приборов», Республика Беларусь), хлоридсеребряный электрод (насыщ. KCl) использовали в качестве электрода сравнения. Потенциостат ИРС-Сомраст (ЗАО «Кронас», Россия) использовали для измерения величины ПРЦ платинового электрода и записи зависимости изменения ПРЦ платинового электрода от времени. В качестве стандартной методики измерения ПРЦ в биологических средах использовали метод, описанный в [7].

Результаты и обсуждение

Как уже было отмечено выше, существует проблема измерения ПРЦ в слабых окислительно-восстановительных средах, к которым относят, в том числе, биологические среды, заключающаяся в различии показаний электродов из одного и того же материала, связанная с их индивидуальными особенностями.

Данное утверждение подтверждается тем, что одни и те же промышленно выпускаемые платиновые электроды могут обладать различной величиной потенциала в тестируемой среде, кроме того, наблюдается достаточно высокий разброс измеряемых значений, что делает невозможным

использование данных электродов для точных измерений.

Так, было обнаружено, что при измерении ПРЦ по стандартной методике [7] на двух платиновых электродах ЭПЛ-02 в 0,14 М водном растворе Na_2SO_4 стандартное отклонение значений ПРЦ для одного электрода составило 3,06, в то время как для другого электрода стандартное отклонение составило 9,59, что значительно превышает рекомендуемое значение ≤ 5 [7]. В связи с этим было предложено модифицировать стандартную методику измерения ПРЦ в биологических средах для получения более точных результатов. Во-первых, было сокращено с 50 до 20 количество циклов обработки в режиме циклической развертки потенциала в диапазоне от -600 до +600 мВ, а также вместо шага проверки в 0,14 М водном растворе Na_2SO_4 введен шаг потенциостатической обработки. Потенциостатическая обработка проводилась при области потенциалов от -50 до +150 мВ. Данная область соответствует началу образования на поверхности платины оксидов и изменяя режим обработки в данной области можно ожидать получения одного и того же состояния поверхности электрода. Время обработки варьировалось от 1 до 10 минут.

Результаты измерений величин ПРЦ платинового электрода в зависимости от режима предварительной обработки представлены на рис. 1.

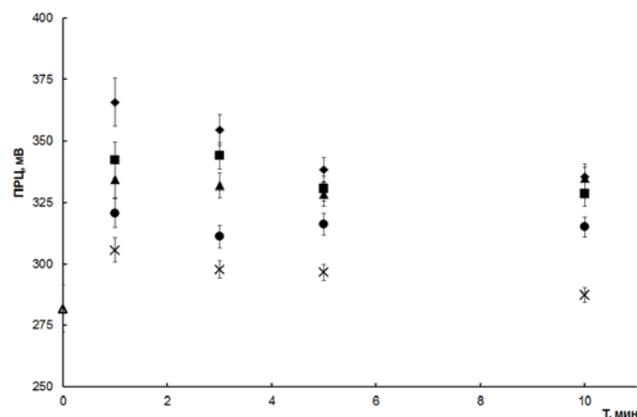


Рис. 1. Средние величины ПРЦ платинового электрода в 0,14 М водном растворе Na_2SO_4 в зависимости от режима потенциостатической обработки: Δ – без обработки, \blacklozenge - -50 мВ, \blacksquare - 0 мВ, \blacktriangle - +50 мВ, \bullet - +100 мВ, \times - +150 мВ.

Стандартные отклонения величин ПРЦ показаны в виде планок погрешностей

В ходе анализа полученных данных было обнаружено, что по мере смещения потенциала, при котором происходила потенциостатическая обработка, в область более положительных значений, а также увеличения времени обработки, снижалось значение стандартного отклонения величины ПРЦ платинового электрода. Наиболее воспроизводимые результаты были получены при значениях потенциала в диапазоне от +50 до +150 мВ при времени обработке не менее 3 минут. Отмечено также, что при указанных выше потенциалах увеличение времени обработки с 3 до 10 минут приводит к снижению стандартного

отклонения на величину от 0,44 до 0,53, т.е. увеличение времени обработки более 3 минут не приводит к заметному увеличению воспроизводимости метода.

Подчеркнем, что применение модифицированной методики за счет сокращения времени обработки электрода в режиме циклической развертки потенциала и замены шага проверки на обработку в потенциостатическом режиме позволяет снизить длительность предварительной обработки. Так, при проведении дополнительного шага предварительной обработки платинового электрода в потенциостатическом режиме в течение 5 минут общее время обработки снижается с 8,3 минут до 6,5 минут, а при обработке в течение 3 минут до 4,5 минут, т.е. практически в два раза по сравнению со стандартной методикой.

Для проведения исследований ПРЦ платинового электрода в биологических средах была выбрана обработка исходя из условия минимального соотношения времени обработки и воспроизводимости, в связи с этим был выбран режим с потенциостатированием при +150 мВ в течение 3 минут.

При исследовании эффективности предлагаемого модифицированного метода при проведении измерений в плазме крови были получены достаточно воспроизводимые результаты (рис. 2). Стандартное отклонение величины ПРЦ платинового электрода в плазме крови составляло не более 3,40, что соответствует результатам, полученным с применением данной методики в водных средах.

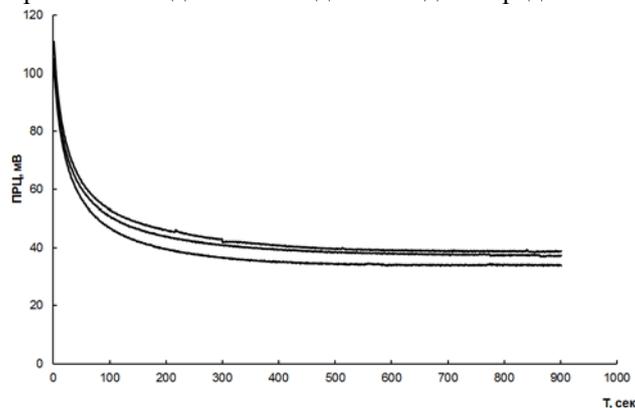


Рис. 2. Воспроизводимость ПРЦ платинового электрода в плазме крови.

Выводы

1. Предложен модифицированный метод измерения ПРЦ платинового электрода в водных и биологических средах, характеризующийся высокой воспроизводимостью результатов измерений (стандартное отклонение величины ПРЦ ≤ 5).

2. На примере измерений в плазме крови показана эффективность модифицированного метода измерения ПРЦ платинового электрода.

Список литературы

1. Rael L.R., Bar-Or R., Aumann R.M. et al. Oxidation-reduction potential and paraoxonase arylesterase activity in trauma patients // *Biochemical and Biophysical Research Communications*. – 2007. – Vol. 361, N 2. – P. 561–565.
2. Goldin Michael. M., M.S. Khubutiya, Evseev A.K. et al. Noninvasive diagnosis of dysfunctions in patients after organ transplantation by monitoring the redox potential of blood serum // *Transplantation*. – 2015. – Vol. 99, N 6. – P. 1288-1292.
3. Lee J.-H., Jang A., Bhadri P.R., Myers R.R. et al. Fabrication of microelectrode arrays for in situ sensing of oxidation reduction potentials // *Sensors and Actuators B*. – 2006. – Vol. 115. – P. 220–226
4. Михаэлис Л. Окислительно-восстановительные потенциалы и их физиологическое значение. М.: ГХТИ; 1932. – 160 с.
5. Farghaly A.A., Lam M., Freeman C.J. et al. Potentiometric measurements in biofouling solutions: comparison of nanoporous gold to planar gold // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2016. – Vol. 163, N 4. – P. H3083-H3087.
6. Rael L.T., Bar-Or R., Kelly M.T. et al. Assessment of Oxidative Stress in Patients with an Isolated Traumatic Brain Injury Using Disposable Electrochemical Test Strips // *Electroanalysis*. – 2015. – Vol. 27, N 11. – P. 2567-2573.
7. Хубутия М.Ш., Евсеев А.К., Колесников В.А. и др. Измерения потенциала платинового электрода в крови, плазме и сыворотке крови // *Электрохимия*. – 2010. – Т. 46, № 5. – С. 569-573.

УДК 66.087.4

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

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ КАРБОНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Родионова Анна Геннадьевна магистр 1 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: anya2795@gmail.com

Гайдукова Анастасия Михайловна к.т.н., научный сотрудник кафедры «Технология неорганических веществ и электрохимических процессов»

Колесников Владимир Александрович д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Технология неорганических веществ и электрохимических процессов»;

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

В ходе работы была изучена возможность использования электрофлотационного метода для извлечения остаточного содержания карбонатов редкоземельных металлов из концентрированных водных растворов, содержащих 100 г/л NaNO_3 . Установлено, что введение в раствор 5 мг/л катионных флокулянтов (SUPER FLOC C-498 и ZETAG 7565) позволяет повысить степень извлечения малорастворимых соединений редкоземельных металлов до 95 % уже после 5 минут электрофлотационного процесса.

Ключевые слова: электрофлотация, карбонаты редкоземельных металлов, катионные флокулянты

ELECTROFLOTATION EXTRACTION OF RARE-EARTH CARBONATES FROM PROCESSING SOLUTIONS OF MINERAL RAW MATERIALS

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

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

In the course of this work, the possibility of using the electroflotation method for extracting the residual content of rare earth carbonates from concentrated aqueous solutions containing 100 g/l NaNO_3 was studied. It has been established that the introduction of 5 mg/l of cationic flocculants (SUPER FLOC C-498 and ZETAG 7565) into the solution makes it possible to increase the recovery of slightly soluble metal compounds to 95% after 5 minutes of the electroflotation treatment.

Keywords: electroflotation, rare earth metal carbonates, cationic flocculants

В настоящее время спрос на редкоземельные металлы (РЗМ) растёт, в связи с этим и расширяется сфера использования как в традиционных отраслях промышленного производства (металлургия, создание керамических и композиционных материалов, электротехника и электроника, ядерная энергетика), так и в принципиально новых высокотехнологичных отраслях (инфракрасная, микроволновая и СВЧ-техника, телекоммуникационная и волоконнооптическая связь, новые сплавы, топливные элементы и источники электроэнергии, сверхпроводимость и т.д), без них не могут обойтись современные военные технологии [1].

Извлечение редкоземельных металлов из земли в чистом виде невозможно. Это связано с их высокой химической активностью. В природных условиях они образуют многоатомные сложные соединения, входящие в состав горных пород. Всего на сегодняшний день известно около 250 минералов, содержащих в составе редкоземельные элементы. При этом не более 60 из них имеют промышленное значение. В остальных доля чистого металла составляет менее 5% и их переработка не рентабельна.

В основном, минералы, где присутствуют редкоземельные элементы – это апатит, лопарит, минералы урана, монацит, ксенотим, бастнезит и

другие. На сегодняшний день в России есть только три руды, добыча которых полностью промышленно освоена и существует на практике. Это – лопарит, монацит и апатит. Считается, что отработанная промышленная технология переработки руды и концентрата есть только для лопарита [2].

Известен способ вскрытия лопаритового концентрата азотной кислотой (HNO_3). Лопаритовый концентрат является сложным комплексным сырьем, содержащим оксиды большого количества химических элементов. Используемый для переработки лопаритовый концентрат в соответствии с техническими условиями содержит: оксид тантала (Ta_2O_5), оксид ниобия (Nb_2O_5), оксид титана (TiO_2), оксиды редкоземельных металлов цериевой группы, в основном оксид лантана (La_2O_3), оксид церия (Ce_2O_3), оксид празеодима (Pr_2O_3), оксид неодима (Nd_2O_3), оксид натрия (Na_2O), оксид кальция (CaO), оксид стронция (SrO), оксид железа (Fe_2O_3), оксид кремния (SiO_2). Полученный при вскрытии концентрата гидратный кек окислов тугоплавких металлов отмывают водой с получением чистого гидратного кека и объединенного азотнокислого раствора редкоземельных элементов с примесями, который нейтрализуют и дезактивируют с переводом в осадок всех примесей, включая торий и мезоторий. Чистый нитратный раствор редкоземельных

элементов обрабатывают содой и осаждают сумму карбонатов редкоземельных элементов. Переработку фильтрата осуществляют упаркой и последующим гидролизом с получением элементарного азота, кислорода и двуокиси углерода в отходящих газах, а также соды, которую подают на нейтрализацию азотнокислого раствора и на осаждение карбонатов редкоземельных элементов [3]. Далее в процессе фильтрации образуется фильтрат, содержащий не прореагировавшие с Na_2CO_3 нитраты редкоземельных металлов, а также нитрат-ионы в достаточных концентрациях. Перед получением товарной продукции карбонаты РЗМ промывают подогретой водой через промежуточную фильтрацию для удаления остатков нитрат-ионов, а также нитратов РЗМ.

В связи с этим проведение исследований для обеспечения высоких показателей эффективности извлечения редкоземельных элементов, очистки и доочистки водных растворов, содержащих достаточное количество нитрат-ионов, показывает актуальность данной работы. Дополнительно, применение электрофлотационного метода имеет ряд достоинств: позволит сократить последующие стадии промывки, установки с высокой производительностью, компактность и управление процессом автоматизировано. Таким образом, данное направление стоит рассматривать, как приоритетное по развитию науки в стране.

В данной работе рассмотрен технологический процесс электрофлотационного извлечения редкоземельных металлов из водных растворов, имитирующих промывные воды после фильтрации осадка в виде карбонатов РЗМ.

Модельный раствор содержал следующие элементы: 146 мг/л Ce; 80,2 мг/л La; 41,8 мг/л Nd; 15,5 мг/л Pr; 3 мг/л Sm. Для образования малорастворимых карбонатов металлов в раствор вводили 1 г/л Na_2CO_3 . Для приближения к реальным условиям модельный раствор содержал 100 г/л NaNO_3 .

Эффективность процесса извлечения малорастворимых соединений цветных и

редкоземельных металлов из раствора оценивали по степени извлечения α (%). Степень извлечения рассчитывали как отношение разности исходной ($c_{\text{исх}}$, мг/л) и конечной ($c_{\text{кон}}$, мг/л) концентрации ионов РЗМ в растворе к исходной концентрации ионов РЗМ (уравнение 1):

$$\alpha = [(c_{\text{исх}} - c_{\text{кон}})/c_{\text{исх}}] \cdot 100\%. \quad (1)$$

Массовую концентрацию малорастворимых соединений редкоземельных металлов измеряли на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой XSeries II ICP-MS на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ имени Д. И. Менделеева.

Достижение максимального эффекта очистки требует обеспечения таких условий протекания процесса, при которых растворимость продуктов гидролиза была бы минимальной. Это достигается проведением процесса при оптимальном значении pH, соответствующему минимальной растворимости осадка [4]. Поэтому на первоначальном этапе исследований была изучена зависимость остаточной концентрации ионов металлов в фильтрате от pH раствора (таблица 1).

Из экспериментальных данных видно, что наибольший процент образования дисперсной фазы наблюдается при pH= 9 и при данном значении pH концентрация редкоземельных металлов в растворе минимальна.

В таблице 2 представлены экспериментальные данные зависимости степени извлечения малорастворимых соединений редкоземельных металлов от pH среды. Установлено, что с ростом значений pH до 9 степень извлечения малорастворимых соединений редкоземельных металлов растет.

По полученным данным видно, что максимальная степень извлечения по всем металлам достигается при pH=9, так для La составляет 89%, Ce – 90%, Pr – 86%, Nd – 88%, Sm – 91%.

Дальнейшие исследования электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений РЗМ проводили при значении pH = 9.

Таблица 1. Зависимость остаточной концентрации и процента дисперсной фазы редкоземельных металлов в фильтрате от pH раствора

pH	C, мг/л					Процент дисперсной фазы, %				
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	La	Ce	Pr	Nd	Sm
1	80	146	15	40	3	0	0	0	5	0
4	80	102	15	34	2	0	30	0	19	33
5	80	100	15	33	2	0	32	0	21	33
6	79	95	12	31	2	0	35	20	26	33
7	51	66	9	19	1	36	55	40	55	67
8	51	60	9	15	1	36	59	40	64	67
9	50	50	9	13	1	38	66	40	69	67
10	51	97	9	27	2	36	34	40	36	33

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

Таблица 2. Влияние pH раствора на электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений редкоземельных металлов в 100 г/л NaNO₃

pH	Степень извлечения, α %				
	La	Ce	Pr	Nd	Sm
5	0	3	2	3	3
7	13	22	26	28	60
9	89	90	86	88	91

Условия эксперимента: $c(\text{Ce}) = 146 \text{ мг/л}$; $c(\text{La}) = 80,2 \text{ мг/л}$; $c(\text{Nd}) = 41,8 \text{ мг/л}$; $c(\text{Pr}) = 15,5 \text{ мг/л}$; $c(\text{Sm}) = 3 \text{ мг/л}$; $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 \text{ г/л}$; $c(\text{NaNO}_3) = 100 \text{ г/л}$; $J_v = 0,4 \text{ А/л}$

Следующим шагом было проведение исследования по влиянию добавок (флокулянты) с целью интенсификации электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений РЗМ (табл.3).

Из литературных данных известно, что действие органических флокулянтов связано со следующими эффектами [4]:

1) Адсорбция органических веществ на гидрофильной поверхности труднорастворимых соединений металлов модифицирует поверхность,

делая её более гидрофобной, что облегчает процесс закрепления пузырька на частице. При этом возможно образование флокул большого размера с рыхлой структурой и, соответственно, малой плотностью. Увеличение размера флокул приводит к увеличению скорости флотационного процесса.

2) Присутствие флокулянтов обеспечивает условия для формирования устойчивых конгломератов с хлопьевидной структурой, выступая при этом в качестве связующего.

3) Наличие органических флокулянтов и увеличение их концентрации приводит к возрастанию их адсорбции на поверхности пузырьков, что значительно уменьшает эффективность коалесценции пузырьков, вызывает уменьшение среднего диаметра пузырьков и увеличение скорости флотации.

В таблице 3 представлены экспериментальные данные влияния флокулянтов (катионной природы) на степень извлечения малорастворимых соединений РЗМ.

Таблица 3. Влияние флокулянтов на степень извлечения соединений редкоземельных металлов

τ, мин	Степень извлечения, α, %														
	La			Ce			Nd			Pr			Sm		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
5	17	88	94	16	89	93	18	88	95	17	92	94	25	84	95
10	64	86	94	67	89	91	56	86	90	67	88	90	66	81	90
20	89	86	94	90	89	93	88	86	95	86	90	94	91	81	95

1 – без добавки, 2 – ZETAG 7565, 3 – SUPER FLOC C-498

Условия эксперимента: $\text{pH} = 9$; $J_v = 0,4 \text{ А/л}$; $c_0(\text{Ce}^{4+}) = 146 \text{ мг/л}$; $c_0(\text{La}^{3+}) = 80,2 \text{ мг/л}$; $c_0(\text{Nd}^{3+}) = 41,8 \text{ мг/л}$; $c_0(\text{Pr}^{3+}) = 15,5 \text{ мг/л}$; $c_0(\text{Sm}^{3+}) = 3 \text{ мг/л}$; $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 \text{ г/л}$; $c(\text{NaNO}_3) = 100 \text{ г/л}$; $c(\text{флок.}) = 5 \text{ мг/л}$

Установлено, что введение в раствор 5 мг/л катионных флокулянтов (SUPER FLOC C-498 и ZETAG 7565) позволяет повысить степень извлечения малорастворимых соединений металлов до 88 – 95 % уже после 5 минут электрофлотационного процесса. Следует также отметить, что максимальное значение степени извлечения достигается при добавлении в раствор флокулянта марки SUPER FLOC C-498.

Таким образом, проведенные исследования показывают эффективность и перспективность использования электрофлотационного метода для извлечения из водных растворов малорастворимых соединений редкоземельных металлов.

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

Список литературы

1. Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ -2017: Сб. материалов международной научно-практической конференции 21-22 июня 2017 г. – М.: ОАО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ», 2017. – 348 с.
2. Веселова Э.Ш., Самсонов Н.Ю. Российская РЗМ-индустрия: ренессанс или воссоздание с нуля? // ЭКО. – 2014. – №2 – С.5-21.
3. Зоц Н.В., Шестаков С.В. Способ переработки лопаритового концентрата // Патент России № 2145980.2000.
4. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий [Текст] / В.А. Колесников, В.И. Ильин, Ю.И. Капустин и др.: Под ред. В.А. Колесникова. – М.: Химия, 2007. – 304 с.

УДК 66.087.7

Макеев В.С., Цупак Т.Е.

ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НИКЕЛИРОВАНИЯ С БУФЕРИРУЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ – АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТОЙ**Макеев Владимир Сергеевич**, студент 2 курса магистратуры факультета технологии высокотемпературных материалов и электрохимических процессов, инженер-технолог АО «НПО ЭНЕРГОМАШ»;

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

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

Цупак Татьяна Евгеньевна, д.т.н., профессор кафедры электрохимических процессов Российской химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*Исследование внешнего вида, выхода по току никелевого покрытия, полученного из сульфатно-хлоридного электролита с добавлением буферизирующей добавки – аспарагиновой кислоты...***Ключевые слова:** Электрохимическое никелирование, аминокислоты, буферные свойства, аспарагиновая кислота.**RESEARCH OF SULPHATE-CHLORIDE ELECTROLYTE OF NICKEL PLATING WITH THE BUFFERING ADDITIVE – ASPARTIC ACID**

Makeev V.S., Tsupak T. E.

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

*Research of appearance, current efficiency, the nickel covering received from sulfate-chloride electrolyte about addition of the buffering additive – aspartic acid ...***Keywords:** Electrochemical nickel plating, amino acids, buffer properties, aspartic acid.**Введение**

Нанесение никелевого покрытия чаще всего преследует одну из двух целей: придать поверхности коррозионную стойкость или придать привлекательный внешний вид.

Важное значение для процесса нанесения никеля, не важно блестящего или матового, имеет величина pH электролита. Из сильно кислых электролитов никель практически не осаждается, а идет лишь выделение водорода, а при осаждении из нейтральных электролитов из-за подщелачивания прикатодного слоя может выделяться и включаться в покрытие гидроксид никеля. Включения гидроксида никеля в покрытие нарушают защитные механические и декоративные свойства, покрытие становится темным, хрупким и шероховатым. Для предотвращения чрезмерного подщелачивания прикатодного слоя используются буферизирующие добавки, такие как борная и аминокислоты. При $\text{pH} = \text{pK}_a$ слабой кислоты имеет место равенство долей протонированной и депротонированной форм, и ее буферное действие максимально [1]. Например, борная кислота имеет наилучшие буферные свойства при $\text{pH} = 9.2$ – ($\text{pK}_a = 9.24, 12.74, 13.80$), а аминокислотная кислота при $\text{pH} = 2,3$ – ($\text{pK}_a = 2,34, 9,58$).

Аспарагиновая кислота, представляющая собой дикарбоновую аминокислоту, содержащую две карбоксильные группы ($-\text{COOH}$) и одну аминогруппу ($-\text{NH}_2$) и образует комплексы: $[\text{NiAsp}]^0$ и $[\text{NiAsp}_2]^{2-}$. Она проявляет себя как тридентатный лиганд в комплексах с ионами никеля, что сказывается на величинах $\lg\beta[\text{NiAsp}_j]^{2-2j}$. Кроме того анион HAsp^- так же может выступать лигандом по отношению к ионам никеля (Рисунок 1 б). Координация при этом осуществляется по α - и β -карбоксильным группам аспарагиновой кислоты[2].

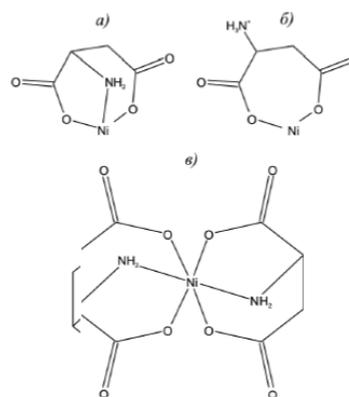


Рисунок – 1 Структура комплексов никеля с аспарагиновой кислотой а) $[\text{NiAsp}]^0$, б) $[\text{NiAsp}]^+$, в) $[\text{NiAsp}_2]^{2-}$ [3]

В данной работе приведено исследование внешнего вида, выхода по току никелевого покрытия, полученного из сульфатно-хлоридного электролита с добавлением буферизирующей добавки – аспарагиновой кислоты ($\text{pK}_a = 1.94, 3.70, 9.62$)[2]. В связи с плохой растворимостью аспарагиновой кислоты в воде (0,5г в 100г H_2O) рассматривалось и сравнивалось два способа введения аспарагиновой кислоты: растворение чистой аспарагиновой кислоты $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$ и образование аспарагиновой кислоты в растворе в результате гидролиза аспарагина $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$ в кислой среде на аспарагиновую кислоту и аммиак. Исследовались так же буферные свойства используемых электролитов.

Методики экспериментов**Методика снятия буферных кривых.**

Снятие буферных кривых проводили при температуре 50°C , при постоянном перемешивании магнитной мешалкой ММ 3М. Объем раствора

составлял 100 мл. Раствор заливали в ячейку объемом 200 мл с термостатирующей рубашкой. Нагрев осуществлялся с помощью термостата LT-TWC/11. Для титрования использовалась NaOH.

После прибавления очередной порции NaOH (0,2 мл) раствор перемешивали в течение 2 минут, затем фиксировали значение pH. Проводили 2 параллельных опыта.

Методика определения выхода по току.

Выход по току никеля определяли гравиметрическим методом. Электролиз проводили в стеклянной цилиндрической ячейке с рубашкой, вместимостью 0,4 л, объем электролита составлял 0,3 л. Электролиз вели при постоянной температуре $50 \pm 1^\circ\text{C}$, поддерживаемой с помощью термостата марки «LAVTEX» LT-TWC/11. В качестве анодов использовали пластины из металлургического никеля марки Н0, помещенные в чехлы из полипропиленовой ткани во избежание загрязнения электролита анодным шламом. При проведении электролиза использовали источник постоянного тока типа Б5-48 (I до 10 А).

Результаты и их обсуждения

В результате экспериментальных работ было установлено: электролит с буферизирующей добавкой аспарагина имеет большое сходство с электролитом с буферизирующей добавкой аминокислотной кислоты. Выход по току (Рисунок - 2), допустимая плотность тока (Рисунок - 3), буферная ёмкость на всем исследуемом интервале pH (Рисунок - 4, Таблица - 1) очень близки, но внешний вид покрытий существенно отличается. На покрытиях, полученных из сульфатно-хлоридного электролита с аспарагином присутствует питтинг, а сами покрытия являются матовыми. Для устранения питтинга в электролит вводили лаурилсульфат натрия, а для придания поверхности блеска сахарин. Введение в сульфатно-хлоридный-глицинатный электролит никелирования 0,05г/л лаурилсульфата натрия и 2г/л сахарина обеспечивает блестящие без питтинга покрытия во всем диапазоне плотностей тока, а введение в сульфатно-хлоридный электролит с аспарагином до 0,15г/л лаурил сульфата натрия и 4г/л сахарина не обеспечивало удаление питтинга и появления блеска, но снижало допустимую плотность тока.

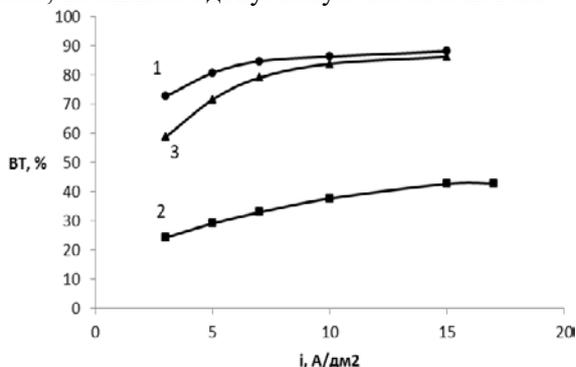


Рисунок - 2 Зависимость выхода по току никеля от природы буферизирующей добавки: 1. Аминокислотная кислота, 2. Аспарагиновая кислота, 3. Аспарагин

Сульфатно-хлоридный электролит никелирования с аспарагиновой кислотой имел крайне низкий выход по току (Рисунок - 2, кривая 2), немного большую

допустимую плотность тока и большую буферную емкость в рабочем интервале pH -1,5-3 (Рисунок - 4, Таблица -1). Покрытия, полученные из сульфатно-хлоридного электролита с аспарагиновой кислотой, имеют блестящий вид, но с присутствием питтинга, который не удаляется введением в электролит лаурилсульфата натрия до 0,15г/л.

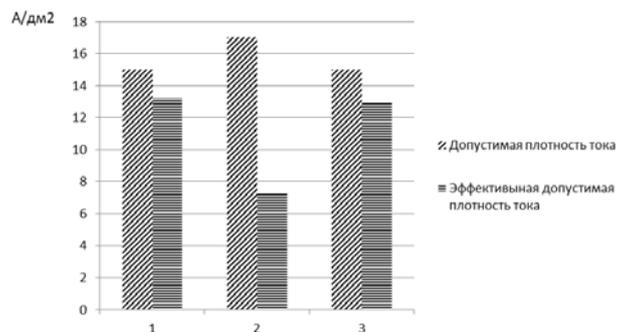


Рисунок - 3 Влияние буферизирующих добавок на катодную плотность тока: 1. Аминокислотная кислота, 2. Аспарагиновая кислота, 3. Аспарагин

Таблица 1 Буферная емкость электролитов никелирования

pH	Буферная емкость г-экв/л		
	Аспарагин	Аминокислотная кислота	Аспарагиновая кислота
1,5-2	0,11072	0,1245	0,16608
2-2,5	0,0692	0,0553	0,12456
2,5-3	0,0692	0,0415	0,1384
3-3,5	0,04152	0,0692	0,05536
3,5-4	0,02768	0,0415	0,04152
4-4,5	0,00692	0,0277	0,00692
4,5-5	0,02076	0,0277	0,00692

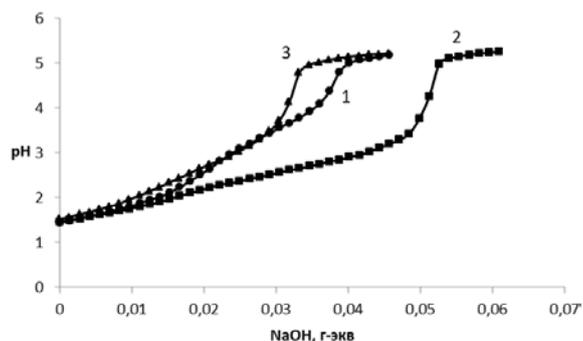


Рисунок - 4 Буферные кривые электролитов никелирования: 1. Аминокислотная кислота, 2. Аспарагиновая кислота, 3. Аспарагин

Список литературы:

1. Ву Тхи Зуен, Долгих О.В., Соцкая Н.В., Котлярова Е.А. Кинетика электроосаждения никеля из растворов различного анионного состава // Конденсированные среды и межфазные границы, Том 11, № 1, С. 37—46.
2. Сапронова, Л.В. Электроосаждение никеля из водных растворов, содержащих аминокислоты и карбоновые кислоты : дис. канд. хим. наук – Воронеж: 2016. – 170 с.
3. Agius, R. pH-sensitive binding of Nickel (II) ions to aspartic acid. 2004. Dissertation of the doctor degree of the Natural science (Dr. rer. nat.) at the University of Bielefeld, Germany. – 137 p.

УДК 546.56;546.47;546.72;546.6

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

ВЛИЯНИЕ МОЮЩЕГО РАСТВОРА DECORRDAL НА ОСНОВАНИИ КУМЕНСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ НА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ Al И Fe

Хейн Тху Аунг, к.т.н., докторант кафедры электрофлотационной технологии очистки сточных вод промышленных предприятий РХТУ имени Менделеева

Аунг Пьяе, аспирант кафедры электрофлотационной технологии очистки сточных вод промышленных предприятий РХТУ имени Менделеева

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

Колесников Владимир Александрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой электрофлотационной технологии очистки сточных вод промышленных предприятий РХТУ имени Менделеева

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

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

+7(915)332-2-318 spiritley@yandex.ru

Моющее средство decorr dal применяется при мойке высоким давлением крупногабаритных стальных металлоконструкций после механической обработки. Изучено влияние Decorr dal на степень электрофлотационного извлечения в процессе очистки гидроксидов железа и алюминия при концентрации 50 мг/л. Установлено, что процесс электрофлотационного извлечения гидроксидов железа и алюминия проходит эффективно, степени извлечения при оптимальных условиях достигают до 90% железа и 99% алюминия.

Ключевые слова: Электрофлотация, размер частиц, растворы электролитов, осадитель, Decorr dal.

THE INFLUENCE OF WASHING SOLUTION DECORRDAL BASED ON SODIUM CUMENESULFONATE ON ELECTROFLOTATION EXTRACTION OF Al AND Fe

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

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

Detergent decorr dal used in the high-pressure washing of large steel structures after machining. The influence Decorr dal on the degree of flotation extraction in the cleaning process of the hydroxides of iron and aluminum at a concentration of 50 mg/l. It is established that the process of flotation extraction of hydroxides of iron and aluminum are effective, the degree of extraction under optimum conditions reach 90% of iron and 99% aluminum.

Keywords: Electroflotation, particle size, electrolyte solutions, precipitator, Decorr dal.

Типичный процесс очистки сточных вод от ионов различных металлов (Al, Fe и др.) включает изменение pH посредством добавления различных химических растворов, что приводит к образованию взвешенных частиц дисперсной фазы труднорастворимых соединений, значительную часть которых составляют гидроксиды и оксиды соответствующих металлов, которые затем удаляются из сточных вод осаждением, фильтрованием или в результате электрофлотационной обработки. Для повышения эффективности процесса удаления коллоидных частиц дисперсной фазы в сточные воды добавляют различные органические или неорганические соединения или их смеси. Такая обработка меняет поверхностные свойства взвешенных частиц дисперсной фазы и, в частности, значение ξ -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 потенциал образующего слоя, т.е. все противоионы находятся в адсорбционном слое. В этом случае ξ -потенциал становится равным нулю, наблюдается

изоэлектрическая область, в которой возможно наиболее полное удаление частиц твёрдой фазы методом электрофлотации [1].

На практике используется моющий раствор Decorr dal 40-80-2 на основе фосфорной кислоты, куменсульфоната натрия и алкоксилатов жирных спиртов при pH 4-5, например, в мойке деталей для возврата их в технологический процесс или удаления механических примесей.

Одной из важнейших задач охраны окружающей среды является обезвреживание токсичных отходов, которые образуются на производственных предприятиях.

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 [2]. Извлечение загрязнения происходит путём «прилипания» коллоидных частиц к пузырькам газа H_2 и O_2 , всплывание которых обеспечивает высокую эффективность удаления загрязнения.

Важное значение в эффективности ЭФ процесса также имеет размер частицы. Так, для гидроксидов металлов Al и Fe радиус частицы заметно

увеличивается по сравнению с ионами металлов, что повышает и степень их извлечения. К большей по размеру частице ионов может присоединиться большее количество пузырьков, что суммарно повышает их подъёмную силу. Закрепление и удержание частицы на поверхности пузырьков является приоритетным параметром.

В работе рассмотрено выявление связи природы частиц дисперсной фазы, фонового электролита и используемых флокулянтов с эффективностью процесса электрофлотационного извлечения частиц дисперсной фазы на примере труднорастворимых соединений железа и алюминия, в присутствии моющего раствора Decorrda.

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

$$\alpha_{\text{ЭФ}} = ((C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}) / C_{\text{исх}}) * 100\%,$$

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

Схема лабораторной электрофлотационной установки описана в литературе. Дополнительную фильтрацию проб осуществляли с помощью фильтровальной бумаги [3].

Экспериментальные результаты показывают влияние Decorrda на кинетику процесса электрофлотационной экстракции гидроксидов металлов Al и Fe при значениях pH 5, 7 и 10. Исследуемый моющий раствор Decorrda способствует активному протеканию процесса извлечения, что подтверждают данные таблицы 1 после 30 минут процесса и последующего фильтрования.

Таблица 1. Степень электрофлотационного извлечения гидроксидов Al и Fe зависимости от pH-5, 7, 10, α %, Decorrda

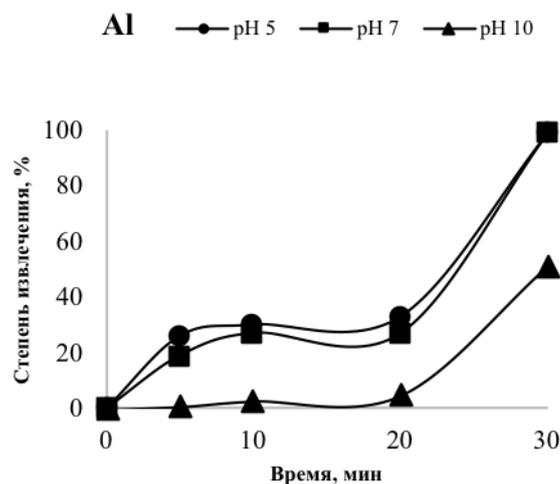
Время, мин	pH 5		pH 7		pH 10	
	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe
5	26	6	19	28	1	9
10	30	5	27	31	3	6
20	33	8	27	46	5	6
30+Фильтрация	99	82	99	88	51	90

Условия эксперимента : Al^{3+} , $Fe^{2+} = 50$ мг/л, Decorrda = 1 мл, $I = 0,2$ А/л

Из представленных экспериментальных результатов (Рис 1 и 2.) отметим, что в слабокислой области (pH 5) процесс извлечения железа ухудшается, процесс извлечения алюминия практически не ухудшается. Известно, что процесс электрофлотации идет не эффективно из-за отсутствия дисперсной фазы. В области pH 7 процесс электрофлотации гидроксида железа улучшается, а алюминия практически не изменился. Наличие в системе моющего компонента decorrda в небольших количествах подавляет процесс извлечения железа, но положительно влияет на

извлечение алюминия. При pH 10 процесса извлечения гидроксида железа наблюдается положительный эффект, а гидроксид алюминия заметно снижает степень протекания процесса извлечения.

На Рис. 1 представлены экспериментальные результаты, показывающие влияние Decorrda на кинетику процесса электрофлотации гидроксидов алюминия и железа в диапазоне pH (5, 7, 10). Условия эксперимента: Al^{3+} , $Fe^{2+} = 50$ мг/л,



Decorrda = 1 мл, $I = 0,2$ А/л.

Рис. 1. Кинетика процесса электрофлотационного извлечения гидроксидов металлов

На Рис. 2 представлены экспериментальные результаты, показывающие влияние Decorrda на кинетику процесса электрофлотации гидроксидов алюминия и железа в диапазоне pH (5, 7, 10). Условия эксперимента : Al^{3+} , $Fe^{2+} = 50$ мг/л, Decorrda = 1 мл, $I = 0,2$ А/л.

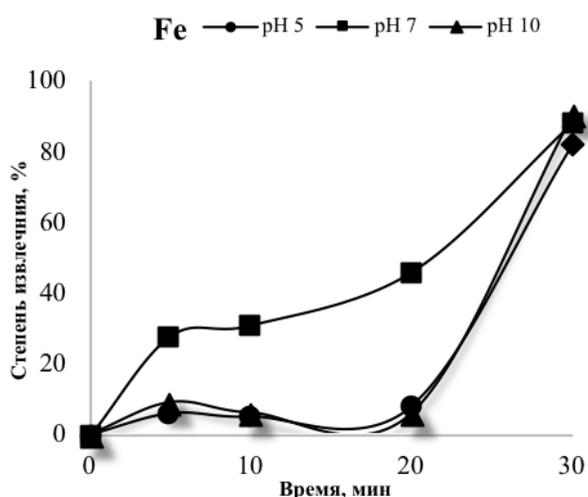


Рис. 2. Кинетика процесса электрофлотационного извлечения гидроксидов металлов

На Рис. 3 представлены экспериментальные результаты, показывающие влияние Decorrda на

кинетику процесса электрофлотации гидроксидов железа при pH 5,7,10, Время 30 минут.

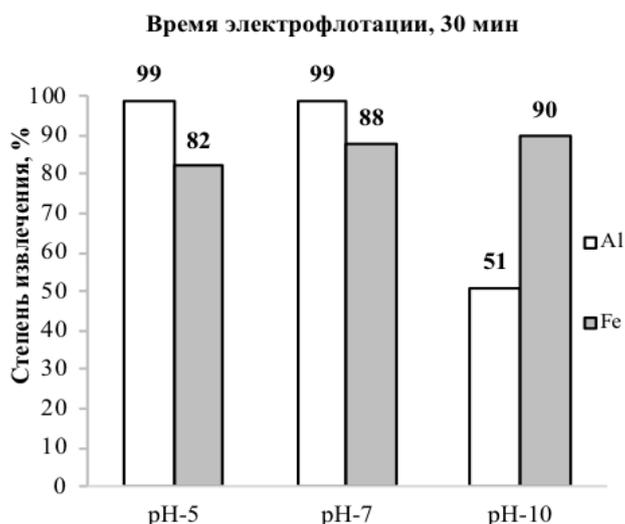


Рис. 3. Эффективность процесса электрофлотационного извлечения гидроксидов металлов

Из представленных экспериментальных результатов (Рис 3.), отметим положительное влияние Decordal при pH 5, 7 и 10. При извлечении гидроксида алюминия эффективность очистки увеличивается до 99% при pH равном 5 и 7. Для извлечения гидроксидов железа pH 5 и pH 7 достигнута эффективность очистки 82 и 88%, но рабочий раствор остаётся жёлтого цвета, что говорит о недостаточной полноте протекания процесса. В области pH 10 оказалось, что эффективность очистки раствора от железа улучшилась до 90%, а алюминия – уменьшилась до 51%. Последующая фильтрация не оказывает никакого влияния, что

свидетельствует о практически полном извлечении дисперсной фазы смеси гидроксидов металлов в ходе ЭФ процесса.

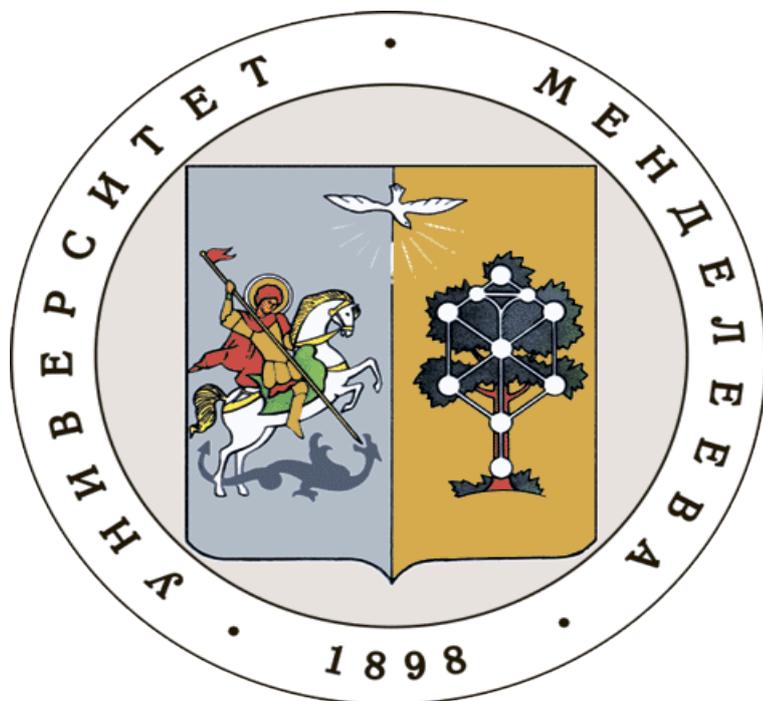
На следующих этапах исследований планируется установить эффективность извлечения гидроксидов металлов Al и Fe, а также физико-химические свойства (заряд и размер частиц) дисперсной фазы без Decordal для проверки выдвинутых теорий.

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. З.М. Шуленина, В.В. Багров, А.В. Десятов, В.А. Колесников. Вода техногенная: проблемы, технологии, ресурсная ценность. // Москва: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. — 401с.
2. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И., Вараксин С.О., Кисленко П.Н., Кокарев Г.А. Электрофлотационная технология очистки вод промышленных предприятий: Под ред. Колесников В.А. — М.: Химия, 2007. — С.304.
3. Влияние флокулянт различной природы на эффективность процесса электрофлотационного извлечения цветных металлов в составе многокомпонентных смесей [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. - 2017. — Т. 31, № 15. — С. 49 — 51.

**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 XXXII

№ 3 (199)

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