

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIV

№ 4

Москва
2020

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 XXXIV,
У78 № 4 (227). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. – 156 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XVI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2020», XXXIV Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2020», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

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

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Андреева С.В., Фидченко М.М., Алехина М.Б.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДОМ..... 9

Артюшенко М.Н., Хохлов Н.А., Садовский А.П., Аветисов И.Х.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ГРАДИЕНТОВ НА РОСТ КРИСТАЛЛОВ $ВРO_4$ 11

Безносюк А.Н., Фидченко М.М., Алехина М.Б.

КОЛЛОИДНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЧАСТИЦ УГЛЕРОДОМИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДОМ 14

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

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ НА НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДОМ..... 16

Васильев А.С., Морозов А.Н.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛА В ВОДНОЙ СРЕДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И РУТЕНИЯ 19

Казмина К.В., Воронина Е.Н., Зыкова М.П., Аветисов И.Х.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ Li_2MoO_4 22

Королев Г.М., Гуслистов М.И., Степанова И.В.

СИНТЕЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В СИСТЕМЕ «ВИСМУТ – ГЕРМАНИЙ - КИСЛОРОД» 25

Крюков А.Ю., Шумянцев А.В., Потапова К.А., Морозов А.Н., Десятов А.В.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ДИСПЕРГИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПРОЧНОСТЬ КОМПОЗИТА «ГИПС+УНТ»..... 28

Крюков А.Ю., Шумянцев А.В., Потапова К.А., Морозов А.Н., Десятов А.В.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА «ЭПОКСИДНАЯ СМОЛА – УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ» 31

Лопатина М.М., Кошелева К.А., Ханмурзина Е.А., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМОЛИЗА НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА КАЛИЯ 34

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

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНЫХ ТОКОПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК..... 37

Перунова Е.Ю., Морозов А.Н.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СОЛЬВОТЕРМАЛЬНОГО ПРОЦЕССА НА МОРФОЛОГИЮ ПОЛУЧАЕМЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА..... 40

Попов И.О., Кисель А.А., Нефедова Н.В.

СИНТЕЗ АЛКИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ 43

Филенко И.А., Почиталкина И.А.

СОВРЕМЕННЫЙ УНИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОБРАБОТКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ 46

Коваленко А.Э., Почиталкина И.А.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ 49

Белкина И.С., Морозов В.М., Конькова Т.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В РЕАКЦИИ ФЕНТОНА 51

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

РЕЦИРКУЛЯЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ, КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ..... 54

Мальгинова А.М., Почиталкина И.А.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФОСФАТНЫХ РУД С МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ..... 57

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

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ, НАПРАВЛЕННЫХ НА ЗАЩИТУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПУТЕМ СНИЖЕНИЯ ОБЪЕМОВ ВЫБРОСОВ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА ЭФК И ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ПЕРЕРАБОТКИ..... 59

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

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА НАКОПЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} В РЕЦИРКУЛЯЦИОННОМ РАСТВОРЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТА 61

Почиталкина И.А., Ле Ф.Х.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПУЛЬП В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ НРК-УДОБРЕНИЙ..... 63

Головнева В.В., Кулемина А.Е., Почиталкина И.А., Шубабко О.Э.

СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА 65

Лихошерст А. Е., Почиталкина И. А.

ПЕРЕРАБОТКА ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ..... 68

Рысев А.П., Смирнова И.С., Зуева С.А., Конькова Т.В. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНТМОРИЛЛОНИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕТАСИЛИКАТОМ НАТРИЯ	71
Чинь Нгуен Куинь, Конькова Т.В., Власова Т.Г. СОРБЦИЯ ЛАНТАНА И КАЛЬЦИЯ ИЗ РАСТВОРА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ МАКРОПОРИСТЫМ СУЛЬФОКАТИОНИТОМ	74
Рогачевская А.В., Ахметшин Э.А. ИМПРЕГНИРОВАНИЕ ТЕХУТСКОЙ БИРЮЗЫ	77
Рунина К.И., Секачева А.Ю., Петрова О.Б. СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТВЕРДОФАЗНЫМ МЕТОДОМ	80
Семенов А.Ф., Либерман Е.Ю., Колесников В.А. ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ	83
Серкина К.С., Савенко Л.М., Степанова И.В., Петрова О.Б. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $Vi_2O_3 - GeO_2 - CeO_2$...	86
Симакина Е.А., Либерман Е.Ю. НАНОДИСПЕРСНЫЙ CeO_2: ПОЛУЧЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	89
Смирнов В.А., Рунина К.И., Маякова М.Н., Петрова О.Б. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $PbF_2 - ErF_3$	91
Тихоненко О.Ю., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В., Степко А.А. ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ И КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ	94
Тхант Зин Пью, Морозов А.Н. ТЕКСТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО МЕДЬЮ И ФТОРОМ	97
Фидченко М.М., Варнавская А.Д., Алехина М.Б., Милютин В.В., Некрасова Н.А. СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОЙ МОНТМОРИЛЛОНИТОВОЙ ГЛИНЫ И ШИННОЙ КРОШКИ ПО ОТНОШЕНИЮ К РАДИОНУКЛИДУ ^{137}CS	100
Хаджи-Мурадова Л.Х., Дудололадов А.О., Алехина М.Б., Цыганков П.Ю. АДСОРБЦИЯ МАКРОКОМПОНЕНТОВ ВОЗДУХА НА НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ	103
Ханмурзина Е.А., Лопатина М.М., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В. ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ В СИНТЕЗЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ИХ АКТИВНОСТЬ	106
Шелепин И.В., Загайнов И.В., Либерман Е.Ю. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cu-Mn-Sm(Nd)-Ce-O$	109

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Щербакова Л.А., Колесников А.В., Колесников В.А.

**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО – АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И КОАГУЛЯНТОВ НА
ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ
АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ОУ-Б ИЗ СТОЧНЫХ ВОД..... 113**

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

**ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛИГАНДА NH₄OH НА СОВМЕСТНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ
ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ, НИКЕЛЯ И ЦИНКА В
ПРИСУТСТВИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПАВ 116**

Кондратьева Е.С., Губин А.Ф. Колесников В.А.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭКСТРАГЕНТА ДХ-510А ДЛЯ
ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ..... 119**

Аунг Пьяе, Колесников А.В., Стоянова А.Д.

**ВЛИЯНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО КАТИОННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО
ВЕЩЕСТВА НА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СМЕСИ МЕТАЛЛОВ ИЗ
ВОДНОГО РАСТВОРА 122**

Стоянова А.Д., Колесников В.А., Владимирская З.С.

**ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СМЕСИ МЕТАЛЛОВ Cu, Ni, Zn, Cr, Fe
ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА В ПРИСУТСТВИИ СЫРЫХ ТАЛЛЫХ МАСЕЛ..... 125**

Щербакова Г.А., Колесников А.В., Колесников В.А.

**ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПОЛИОКСИХЛОРИДА
АЛЮМИНИЯ..... 128**

Васильев А.С., Журавлев В.И., Жиркова Ю.Н., Голубина Е.Н.

**ПРОЦЕССЫ НА ТВЕРДОМ И ЖИДКИХ КАТОДАХ В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ
ХЛОРИДА ЛИТИЯ 130**

Максимов И.С., Журавлев В.И., Жиркова Ю.Н., Голубина Е.Н.

**ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЖИДКИХ КАТОДОВ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ И
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ 135**

Беспрозванная Р., Царькова Т.Г., Горончаровская И.В., Евсеев А.К., Крюков А.Ю.,
Шабанов А.К.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ НИТРИТА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ
ПАСТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК 138**

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

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ДЛЯ
ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА LI-O₂ АККУМУЛЯТОРА 141**

Липовая А.С., Царькова Т.Г., Евсеев А.К., Горончаровская И.В., Шабанов А.К.,
Кондратьева Е.С.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИКАЦИНА С ПОМОЩЬЮ ЦИКЛИЧЕСКОЙ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ 144**

Ненашева А.С., Гайдукова А.М., Напреева А.Д.

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ УГЛЕЙ ИЗ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННЫМ МЕТОДОМ В
ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК..... 147**

Тураев Д.Ю.

**НОВЫЙ МЕТОД РЕГЕНЕРАЦИИ СОЛЯНОКИСЛЫХ МЕДНО-ХЛОРИДНЫХ
РАСТВОРОВ ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ..... 150**

Тхан Зо Хтай, Колесников В.А., Хейн Тху Аунг., Колесников А.В.

**ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МАГНИЯ КАЛЬЦИЯ БАРИЯ НА ПРОЦЕСС
ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ
ВЕЩЕСТВ..... 152**

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

УДК 661.183:546.125

Андреева С.В., Фидченко М.М., Алехина М.Б.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДОМ

Андреева Светлана Владимировна, обучающийся бакалавр 4 курса кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

e-mail: andreevasvetlana2299@gmail.com

Фидченко Михаил Михайлович, аспирант 2 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

e-mail: fidchenkomm@mail.ru

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

e-mail: mbalekhina@yandex.ru

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

125047, Москва, Миусская пл., 9

Углеродоминеральные материалы, полученные из природных минералов и органических веществ, модифицирующих их поверхность углеродом, могут использоваться в процессах очистки сточных вод от различных органических примесей как адсорбенты или катализаторы процессов их окислительной деструкции. Степень разложения окислителя составила 71% на лучшем образце.

Ключевые слова: углеродминеральные катализаторы, пероксид водорода, ПАВ, монтмориллонит, окисление.

CATALYTIC PROPERTIES OF MATERIALS BASED ON NATURAL ALUMINOSILICATES, MODIFIED BY CARBON

Andreeva S.V., Fidchenko M.M., Alekhina M.B.

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

Carbon-mineral materials emitting natural minerals and organic substances that modify their carbon structure, which can be used in wastewater treatment processes from various components that are adsorbents or catalysts for the processes of their oxidative destruction. The level of decomposition of the oxidant reaches 71% on the best sample

Keywords: carbon mineral catalysts, hydrogen peroxide, surfactant, montmorillonite, oxidation

Повсеместное использование моющих средств неизбежно приводит к повышению загрязнений поверхностно активными-веществами (ПАВ) сточных вод прачечных, текстильных предприятий, предприятий химической и добывающей промышленности. НПАВ является устойчивым к разложению веществом, что приводит к необходимости поиска новых материалов и способов очистки сточных вод [1].

Сорбционные и окислительные методы очистки на данный момент являются самыми эффективными способами извлечения органических примесей из сточных вод. Одними из часто используемых и эффективных адсорбентов и компонентов катализаторов окисления ПАВ являются активированные угли, однако их дороговизна и частая невозможность регенерации подталкивает к использованию дешевых материалов, или даже бросовых.

Одним из таких материалов может служить природный алюмосиликат и шинная крошка.

Углеродоминеральные материалы (УММ), на их основе, могут быть использованы как эффективные катализаторы в процессах очистки сточных вод от различных органических примесей. Для их глубокой деструкции целесообразно использовать сильные окислители. Среди них предпочтителен выбор еще и веществ, безопасных для окружающей среды. Одним из перспективных окислителей НПАВ является пероксид водорода, необходимую концентрацию которого легко создать в очищаемой жидкости путем дозирования его раствора.

Образец монтмориллонитовой глины измельчали до фракции 0,25-1 мм. Источником углерода служила шинная крошка из переработанных автомобильных шин. Смесь глины и шинной крошки гранулировали, полученные гранулы подвергали карбонизации при 350-800°C.

Карбонизованные образцы исследовали в качестве катализаторов на основе реакции по разложению пероксида водорода в статических условиях. Результаты приведены в таблице 1.

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

($C_{\text{начH}_2\text{O}_2} = 150$ мг/л; pH раствора 10; $N_{\text{р-ра Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,0463$ г-экв/л;
 $V_{\text{пробы}} = 50$ мл; $m_{\text{сорбента}} = 0,1$ г; время контакта 1 ч, 70°C)

Температура пиролиза образца, °С	Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл	Остаточное количество H_2O_2 , мг/л	Степень разложения H_2O_2 , %
Исходная глина	5.1	80.3	46
350	6.8	116.4	22
400	5.9	100.3	33
450	5.5	93.5	37
500	4.7	79.9	46
550	5.1	86.7	42
600	5.2	88.4	41
650	4.8	81.6	45
700	2.8	47.6	68
750	2.5	42.5	71
800	2.6	44.2	70

Результаты опытов по разложению H_2O_2 на углеродминеральных материалах показали, что УММ могут применяться в качестве катализатора разложения пероксида водорода в процессах окислительной деструкции ПАВ в сточных водах. Для сравнения также представлена исходная глина [2]. Степень разложения H_2O_2 на лучших образцах составила 70% при начальной концентрации H_2O_2 150 мг/л и значения pH, равного 10; для активированного угля при тех же условиях значение степени разложения H_2O_2 составило 43% [3]. Образцы УММ использовались для очистки модельных растворов от НПВ (неонол АФ₉-10) путем окислительной деструкции органики пероксидом водорода, степень очистки на лучшем образце достигла 86%.

Список литературы

1. Тихова А. А. Коллоидно-химические эффекты в процессе окислительной деструкции неионогенных поверхностно-активных веществ в водных растворах, кандидатская диссертация, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 2015
2. Фидченко М.М., Отырба Г.Г., Каменчук И.Н., Клушин В.Н. Каталитическое разложение пероксида водорода на природных глинах калужской области и углеродминеральных адсорбентах, полученных с их использованием. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXII, № 12 (208). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. С. 76-78.
3. Морозов А.И., Родионов А.И., Каменчук И.Н.. Кинетика разложение пероксида водорода в воде. // Успехи в химии и химической технологии: сб. научн. тр., том XXVIII, №5. М.:, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014.- с.46-49

УДК 548.4, 546.05

Артюшенко М.Н., Хохлов Н.А., Садовский А.П., Аветисов И.Х.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ГРАДИЕНТОВ НА РОСТ КРИСТАЛЛОВ ВР_О₄**Артюшенко Максим Николаевич**, аспирант 4 курса кафедры химии и технологии кристаллов. Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева;**Хохлов Николай Александрович**, магистр 2 курса кафедры химии и технологии кристаллов. Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева;**Садовский Андрей Павлович**, к.х.н., начальник отдела разработки оптических материалов. ООО «НТО ИРЭ-Полус»;**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

В статье уточнены условия синтеза поликристаллического ВР_О₄. В направлении роста [010] получены монокристаллы ВР_О₄ массой до 1,5 г. Рост осуществлялся из раствор-расплава в условиях низких температурных градиентов. В качестве ростового состава использовалась смесь ВР_О₄-Li₂O-MoO₃ взятая в мольных соотношения 2,3/1/1,3. По результатам опытов было определено критическое влияние флуктуаций температуры более 5 °С/мин. способствующее росту друз пластинчатых кристаллов. Определена величина температурного градиента в раствор – расплаве приводящая к формированию включений в кристаллах. Было выполнено измерение спектров поглощения и оптической однородности полученных кристаллов, методом ICP-MS были выполнены исследования химического состава поликристаллического ВР_О₄.

Ключевые слова: Монокристаллы, фосфат бора, низкие градиенты температуры, раствор-расплавные методы роста, синтез реактивов.

INFLUENCE OF TEMPERATURE GRADIENTS ON ВР_О₄ CRYSTAL GROWTH

Artyushenko Maxim Nikolaevich, Khokhlov Nikolai Alexandrovich, Sadovskiy Andrey Pavlovich, Avetisov Igor Christophorovich.

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

In this paper the conditions for the synthesis of polycrystalline ВР_О₄ were specified. In the growth direction [010], ВР_О₄ single crystals with a mass of up to 1.5 g were obtained. The growth was carried out from a solution-melt under low temperature gradients. The growth composition was a mixture of ВР_О₄-Li₂O-MoO₃ taken in molar ratios 2,3/1/1,3. The critical influence of temperature fluctuations of more than 5 °C/min. which contributes to the growth of druze plate crystals was determined. The value of the temperature gradient in the solution – melt resulting in the formation of inclusions in crystals is determined. The absorption spectra and optical uniformity of the obtained crystals were measured, and the chemical composition of polycrystalline ВР_О₄ was studied using ICP-MS.

Keywords: Single crystals, boron phosphate, low temperature gradients, flux growth methods, synthesis of reagents.

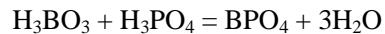
Введение

По литературным данным ВР_О₄ имеет самое низкое из известных материалов значение края поглощения в области глубокого ультрафиолета [1], монокристалл отличается высокой лучевой прочностью, высокой оптической однородностью, неплохими механическими свойствами, хорошей теплопроводностью. Комплекс полезных свойств указывает на наличие потенциала использования данного материала в качестве монокристаллической матрицы для активных сред мощных твердотельных лазеров. Кристалл в процессе выращивания проявляет склонность к образованию включений растворителя, что сильно снижает качество материала. В литературе [3] была продемонстрирована возможность воспроизводимого получения оптически качественных кристаллов в ростовом направлении [101], однако получаемые були несимметричны относительно оси вращения затравки, что может существенно ограничивать их максимальную массу.

Экспериментальная часть

За основу предложенной схемы получения фазы ВР_О₄ была взята известная методика [2]

Поликристаллический порошок ВР_О₄ был синтезирован путем смешения поликристаллического Н₃В_О₃ с водным раствором Н₃Р_О₄ взятом в избытке 10% по массе. Массовая доля основного вещества в водном растворе Н₃Р_О₄ составляла 85% масс. Схема химической реакции представлена ниже.



Перемешивание реактивов велось до получения вязкой пастообразной массы, после чего полученную смесь прокаливали в муфельной печи в течение 24 часов при температуре 170 °С. По завершению прокаливания смесь перетиралась в агатовой ступке и прокаливалась во второй раз в течение 24 часов уже при температуре 860 °С. Методом ICP-MS был проведен анализ примесного состава синтезированного порошка (табл. 1). Для выращивания кристаллов ВР_О₄ был использован флюсовый метод с применением растворителя на основе Li₂O-MoO₃ ранее описанного в [3]. В платиновый тигель D = 40мм была помещена смесь поликристаллических ВР_О₄, Li₂CO₃, MoO₃ взятая в мольных соотношениях 2,3-1-1,3. Чистота исходных реактивов была не менее 99,99 % масс.

Табл. 1. Примесная чистота синтезированного поликристаллического порошка BPO_4 , определенная методом ICP-MS

мас.%		мас.%		мас.%		мас.%				
Li	$1,7\text{E}^{-05}$	Sn	<	$2,3\text{E}^{-05}$	Cu	$1,5\text{E}^{-06}$	In	<	$3,1\text{E}^{-08}$	
Be	$1,3\text{E}^{-06}$	Sb	<	$8,4\text{E}^{-04}$	Zn	$2,0\text{E}^{-05}$	Yb	<	$1,6\text{E}^{-08}$	
B	matrix	Te	<	$4,3\text{E}^{-05}$	Ga	<	$2,4\text{E}^{-05}$	Lu	<	$6,3\text{E}^{-06}$
Na	$4,4\text{E}^{-04}$	Cs	<	$5,1\text{E}^{-07}$	Ge	<	$1,9\text{E}^{-06}$	Hf	<	$4,5\text{E}^{-07}$
Mg	$1,1\text{E}^{-04}$	Ba	<	$5,5\text{E}^{-06}$	As	<	$1,2\text{E}^{-04}$	Ta	<	$6,6\text{E}^{-07}$
Al	$9,1\text{E}^{-04}$	La	<	$2,2\text{E}^{-07}$	Se	<	$2,7\text{E}^{-04}$	W	<	$1,0\text{E}^{-06}$
Si	$8,9\text{E}^{-04}$	Ce	<	$6,0\text{E}^{-07}$	Rb	<	$1,5\text{E}^{-06}$	Re	<	$2,6\text{E}^{-08}$
K	$7,9\text{E}^{-04}$	Pr	<	$1,0\text{E}^{-07}$	Sr	<	$4,0\text{E}^{-06}$	Os	<	$7,7\text{E}^{-09}$
Ca	$1,5\text{E}^{-03}$	Nd	<	$4,3\text{E}^{-06}$	Y	<	$2,1\text{E}^{-05}$	Ir	<	$5,5\text{E}^{-08}$
Sc	$1,0\text{E}^{-04}$	Sm	<	$5,2\text{E}^{-08}$	Zr	<	$5,2\text{E}^{-06}$	Pt	<	$2,6\text{E}^{-04}$
Ti	<	Eu	<	$3,5\text{E}^{-08}$	Nb	<	$3,7\text{E}^{-07}$	Au	<	$7,7\text{E}^{-09}$
V	<	Gd	<	$8,5\text{E}^{-07}$	Mo	<	$6,2\text{E}^{-05}$	Hg	<	$4,4\text{E}^{-05}$
Cr	$2,1\text{E}^{-04}$	Tb	<	$4,1\text{E}^{-05}$	Ru	<	$1,7\text{E}^{-07}$	Tl	<	$2,8\text{E}^{-08}$
Mn	$1,9\text{E}^{-05}$	Dy	<	$7,7\text{E}^{-09}$	Rh	<	$4,6\text{E}^{-08}$	Pb	<	$7,8\text{E}^{-07}$
Fe	$7,3\text{E}^{-04}$	Ho	<	$7,7\text{E}^{-09}$	Pd	<	$8,0\text{E}^{-08}$	Bi	<	$1,2\text{E}^{-07}$
Co	$2,1\text{E}^{-06}$	Er	<	$7,7\text{E}^{-09}$	Ag	<	$3,6\text{E}^{-07}$	Th	<	$3,4\text{E}^{-07}$
Ni	$9,6\text{E}^{-05}$	Tm	<	$1,2\text{E}^{-08}$	Cd	<	$4,7\text{E}^{-07}$	U	<	$4,4\text{E}^{-07}$
$\Sigma = 99,994$										

Тигель с шихтой был помещен в вертикальную двухзонную трубную печь и разогрет до $1050\text{ }^\circ\text{C}$. Расплав был гомогенизирован методом механического перемешивания при использовании платиновой мешалки. После завершения процесса гомогенизации печь охлаждали до $980\text{ }^\circ\text{C}$ для проведения измерения температурных градиентов.

Измерение температурных флуктуаций и температурных градиентов осуществлялось платино-платинородиевой термопарой с точностью не менее $\pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$. В ходе измерений термопара перемещалась вдоль центральной оси тигля от точки на расстоянии 20 мм над зеркалом расплава и до точки на глубине 20 мм ниже зеркала расплава. Управление градиентами осуществлялось как посредством изменения задания на терморегуляторах, так и посредством изменения ростовой оснастки. При использовании ростовой установки в конфигурации №1 рис. 1 температурные флуктуации в раствор – расплаве достигали величины $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. При использовании ростовой установки в конфигурации №2 удалось подавить температурные флуктуации и получить в раствор-расплаве осевые градиенты, величиной от $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$ до $3,6\text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$ рис. 1.

В процессе проведения ростовых опытов заправку вращали со скоростью от 30 до 10 об/мин. Ростовые программы представляли собой управляемое охлаждение раствор-расплава от $900\text{ }^\circ\text{C}$ до $860\text{ }^\circ\text{C}$. Скорости снижения температуры лежали в диапазоне от $0,05\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$ до $0,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$.

При использовании ростовой конфигурации №1 в ростовом направлении $[105]$ были получены

образцы полупрозрачных друз пластинчатых кристаллов BPO_4 массой около $1,0$ грамма рис. 3а; 3б.

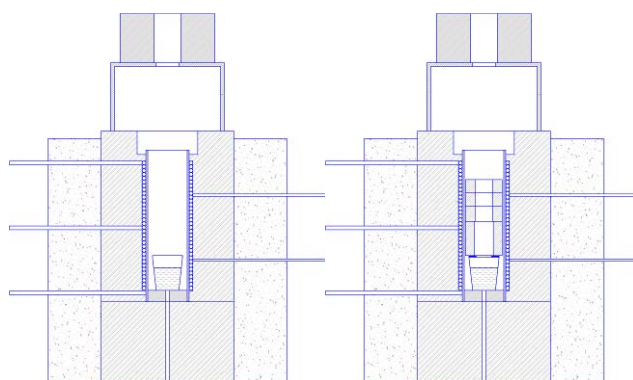


Рис. 1. Схемы трубной печи для роста кристаллов BPO_4 . Слева конфигурация №1, справа конфигурация №2

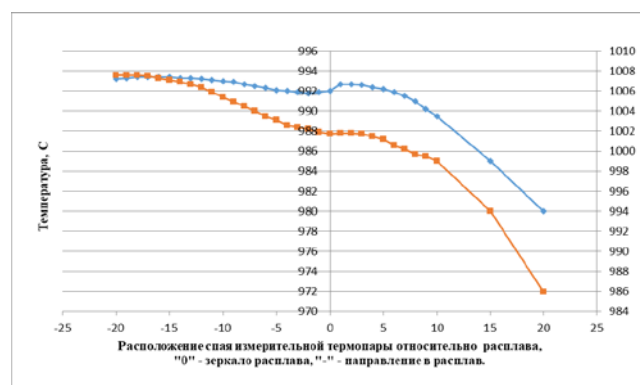


Рис. 2. Температурные профили, полученные в ростовой конфигурации №2.

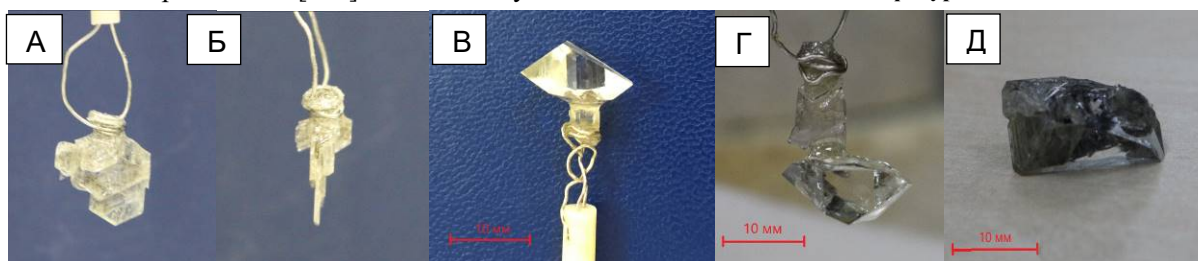


Рис. 3. Результаты ростовых опытов: А, Б - Полупрозрачные друзы пластинчатых кристаллов, полученные в условиях температурных флуктуаций величиной до $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$; В, Г - Монокристаллы, выращенные в температурном градиенте не, превышающем $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$; Д - Монокристалл выращенный в температурном градиенте, превышающем $3,6\text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$

При использовании ростовой конфигурации №2 и ростового направления [010] в условиях температурного градиента не превышающего $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$ были получены визуально прозрачные монокристаллы массой до 1,5 грамма рис. 3в; 3г. При увеличении градиента до значений более $3,6\text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$ качество получаемых кристаллов заметно ухудшилось. В булях наблюдалось большое количество включений растворителя рис. 3 д. По результатам РФА состав всех полученных образцов соответствовал BPO_4 рис. 4. Для визуально прозрачных кристаллов в диапазоне от 200 до 3300 нм было выполнено измерение спектров поглощения рис. 5.

Измерения оптической однородности проведены при помощи интерферометра Маха-Цендера рис 6а; 6б. Анализ локальных неоднородностей рис. 6в показал величины порядка $\pm 0,05\lambda$, что соответствует $\Delta n \approx 1,5 \cdot 10^{-5}$.

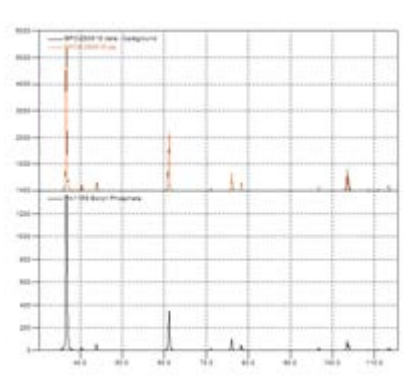
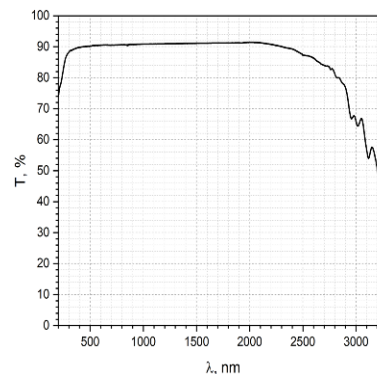
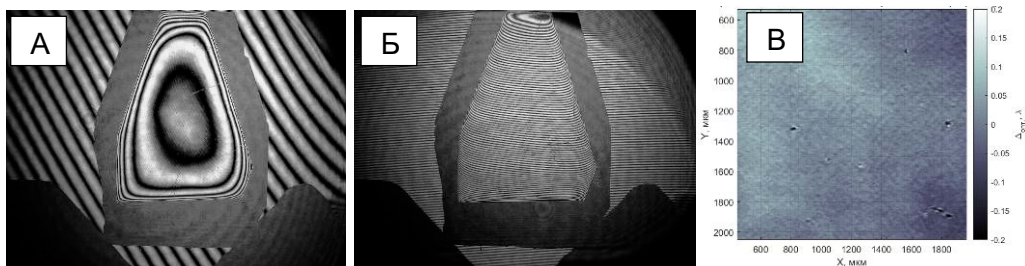
Рис. 4. Результаты РФА кристаллов BPO_4 Рис. 5. Спектр поглощения монокристалла BPO_4 

Рис. 6. Интерферограммы образца BPO_4 , полученные на интерферометре Маха-Цендера: А - режим полос бесконечной ширины; Б - интерференционные полосы расположены горизонтально; В - результат расшифровки фрагмента интерферограммы.

Заключение

Уточнена методика получения поликристаллического порошка BPO_4 , чистотой не менее 99,99 % масс. Определена величина температурного градиента в раствор – расплаве, способствующая росту в направлении [010] прозрачных монокристаллов BPO_4 . Определено критическое влияние флуктуаций температуры более $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. способствующее росту друз пластинчатых кристаллов. Определена величина температурного градиента в раствор – расплаве приводящая к формированию включений в кристаллах. Было выполнено измерение спектров поглощения и оптической однородности полученных кристаллов. Локальное изменение Δn составило не более $1,5 \cdot 10^{-5}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM-2020-0003

Список литературы

1. Zhang, X., Wang, L., Zhang, S., Wang, G., Zhao, S., Zhu, Y. & Chen. Optical properties of the vacuum-ultraviolet nonlinear optical crystal— BPO_4 //JOSA B. – 2011. – Т. 28. – №. 9. – С. 2236-2239.
2. Печковский В.В, Пинаев Г.Ф, Габалов Е.В, Горностаева Л.В. Способ получения фосфата бора //Патент СССР №882924.1981.
3. Zhao, S., Zhang, G., Feng, K., Lu, J., & Wu, Y. Growth, thermophysical and electrical properties of the nonlinear optical crystal BPO_4 //Crystal Research and Technology. – 2012. – Т. 47. – №. 4. – С. 391-396

УДК 544.77.032.12

Безносюк А.Н., Фидченко М.М., Алехина М.Б.

КОЛЛОИДНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЧАСТИЦ УГЛЕРОДОМИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДОМ

Безносюк Анастасия Николаевна, обучающийся магистр 1 курса кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

e-mail: beznanas@gmail.com

Фидченко Михаил Михайлович, аспирант 2 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

e-mail: fidchenkomm@mail.ru

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

e-mail: mbalekhina@yandex.ru

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

В данной работе изучено влияние условий синтеза, а именно – температуры пиролиза, на ζ -потенциал образцов углеродно-минеральных материалов на основе природной монтмориллонитовой глины и шинной крошки с целью идентификации заряда поверхности исследуемого адсорбента и выявления лучших условий процесса.

Ключевые слова: углеродминеральные материалы, ζ -потенциал, коллоидная устойчивость.

COLLOID STABILITY OF PARTICLES OF CARBON-MINERAL MATERIALS BASED ON NATURAL ALUMINOSILICATES, MODIFIED BY CARBON

Beznosyuk A.N., Fidchenko M.M., Alekhina M.B.

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

In this paper, we studied the influence of the synthesis conditions, namely, the pyrolysis temperature, on the ζ potential of samples of carbon-mineral materials based on natural montmorillonite clay and tire chips in order to identify the surface charge of the adsorbent under study and identify the best process conditions.

Keywords: carbon mineral materials, ζ -potential, colloidal stability.

Синтезированы образцы углеродно-минерального материала (УММ) для очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ. Минеральной составляющей выступает глина Борщевского месторождения Калужской области с содержанием монтмориллонита 75-80 мас. %. Источник углерода представлен шинной крошкой - продукт переработки автомобильных шин. Смесь частиц глины и шинной крошки гранулировали, полученные гранулы подвергали пиролизу в интервале температур от 350 до 800 °С [1].

Для испытаний использовали десять образцов, пиролизованных при различной температуре.

Определение значений ζ -потенциала поверхности образцов углеродно-минерального адсорбента в дистиллированной воде производили с помощью прибора Malvern Zetasizer Nano ZS ("Malvern Instruments Ltd.", Великобритания) при температуре 25 °С. Определение основано на

измерении электрофоретической подвижности частиц с использованием эффекта Доплера. Раствор молекул или дисперсию частиц помещают в электрическое поле, под воздействием которого они перемещаются со скоростью, зависящей от их ζ -потенциала. Эту скорость измеряют с помощью запатентованной технологии МЗ-PALS (рассеяние света с фазовым анализом). Она позволяет рассчитать электрофоретическую подвижность, а из нее – ζ -потенциал [2].

Перед анализом гранулы измельчали в ступке и просеивали на лабораторных ситах, размер фракций составил 0,1 – 0,05 мм и менее 0,05 мм. Затем получали суспензии с концентрацией 1 г/л. Перед началом экспериментов растворы выдерживали в течении суток для установления фазового равновесия. Измерения проводили 3-6 раз до получения сходящихся результатов, полученные данные представлены в таблице.

Таблица 1 – Значения ζ -потенциала образцов углеродно-минерального материала в зависимости от температуры пиролиза

Фракция УММ, мм	Значение ζ -потенциала, мВ									
	Температура пиролиза гранул УММ, °С									
	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800
0,1-0,05	-11,33	-8,65	-6,55	-6,43	-16,90	-24,60	-33,97	-3,68	-6,79	-8,05
<0,05	-9,51	-8,17	-8,20	-6,85	-13,20	-21,80	-29,23	-4,93	-8,63	-11,02

Представленные результаты показывают, что влияние размера частиц УММ на значение ζ -потенциала исследуемого материала незначительно. На рисунке представлены данные зависимости в координатах $\zeta = f(t)$.

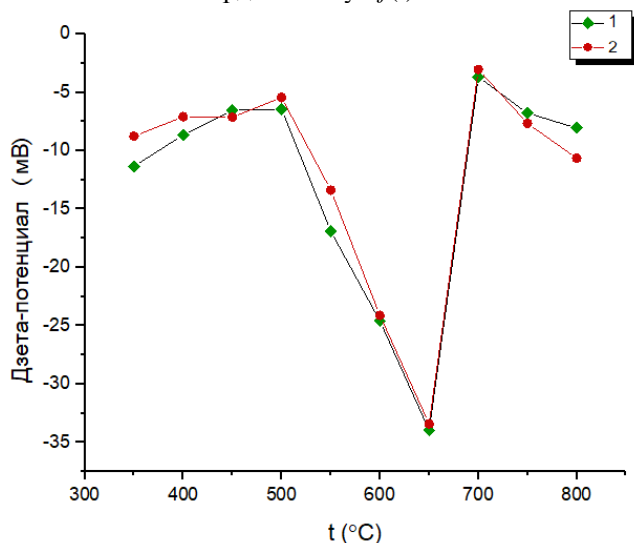


Рис.1 Зависимость дзета-потенциала исследуемого материала от температуры пиролиза образцов углеродно-минерального материала:
1 – размер частиц 0,1-0,05 мм; 2 – размер частиц <0,05 мм.

Как следует из представленных результатов, в температурном диапазоне 500 – 700 °С наблюдается резкий скачок дзета-потенциала. Данное явление может быть обусловлено образованием в процессе пиролиза на поверхности

монтмориллонита углеродных соединений, которые влияют на значение ζ -потенциала. Наличие аморфного углерода и графита в полученных сорбентах доказано результатами рентгенофазового анализа. Так же можно заметить, что с ростом температуры пиролиза образцы становятся более аморфными. Наряду с узкими кристаллическими рефлексами на рентгенограммах видны широкие гало в области малых углов для образцов УММ, пиролиз которых проводился при 750 и 800°. Из результатов также следует, что образец, пиролизованный при 650 °С образует стабильный коллоидный раствор (значение ζ -потенциала -33,97 мВ), частицы которого обладают высоко-заряженной поверхностью, а значит устойчивы к агрегации. Коллоидные системы, образованные другими образцами, не достигают значения ζ -потенциала, равного ± 30 мВ, что свидетельствует о низкой устойчивости к агрегации [3].

Список литературы

1. Фидченко М.М. Дипломная работа «Углеродминеральные адсорбенты-катализаторы для очистки сточных вод от ПАВ пероксидом водорода». М. РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. - С. 105
2. Патент UK, Mobility and Effects Arising from Surface Charge, no. 2361772В
3. ГОСТ Р 8.887-2015

УДК 661.183.4:544.723.212

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

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ НА НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДОМ

Варнавская Алика Дмитриевна, студент бакалавриата 4 курса кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

e-mail: alika.varnavskaya@mail.ru

Фидченко Михаил Михайлович, аспирант 2 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

e-mail: fidchenkomm@mail.ru

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

e-mail: mbalekhina@yandex.ru

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

Изучена адсорбция паров воды при 20 °С на углеродоминеральных материалах, полученных из природных алюмосиликатов и органических веществ, модифицирующих их поверхность углеродом для адсорбционных процессов очистки воды от различных органических примесей.

Ключевые слова: *углеродминеральные адсорбенты, адсорбция паров воды, наноккомпозиты на основе алюмосиликатов*

ADSORPTION OF WATER VAPORS ON NANOCOMPOSITES BASED ON NATURAL CARBON MODIFIED ALUMINOSILICATES

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

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

Adsorption of water vapor at 20 °C on carbon-carbon materials obtained from natural aluminosilicates and organic substances turn them into carbon adsorption processes of water purification from various organic compounds.

Key words: *carbon-mineral adsorbents, water vapor adsorption, aluminosilicate nanocomposites*

Одним из эффективных адсорбентов для процессов очистки воды от органических загрязняющих веществ являются активированные угли. На сегодняшний день активированные угли выпускаются в большом количестве и ассортименте, однако они являются дорогостоящими материалами. Наряду с активированными углями часто используют науглероженные материалы, полученные из более дешевого сырья и даже отходов производства.

В качестве пористой матрицы для такого рода адсорбентов и катализаторов могут являться природные глины, содержащие переходные металлы. Преимуществами глин, по сравнению с другими адсорбентами, являются их доступность, дешевизна, наличие достаточных сырьевых ресурсов, нетоксичность. В качестве модификаторов можно использовать различные углеродсодержащие материалы.

Образец монтмориллонитовой глины Борщевского месторождения (Калужская область) измельчали, отсеивали и отбирали фракцию 0,25-1 мм. В качестве источника углерода использовали шинную крошку – продукт переработки автомобильных шин. Для синтеза углеродно-минерального материала (УММ) была взята фракция

0,5 – 1 мм механически измельченной автомобильной резины. Массовая доля частиц заданной фракции не менее 95%. Смесь глины и шинной крошки гранулировали, полученные гранулы подвергали пиролизу в бескислородной среде при 350-800 °С с шагом в 50 °С.

Адсорбция водяного пара используется в качестве критерия по определению гидрофильности–гидрофобности внешней и внутренней поверхности углеродно–монтмориллонитовых адсорбентов.

Изучение адсорбционных свойств полученных сорбентов по парам воды эксикаторным методом при различной относительной влажности воздуха проводили согласно методике, изложенной в [1,2]. Ошибка определения величины адсорбции составила менее 5%.

Перед измерением образцы были дегидратированы при 105 °С до постоянной массы.

Изотермы адсорбции паров воды на пиролизованных при различных температурах образцах УММ приведены на рис. 1.

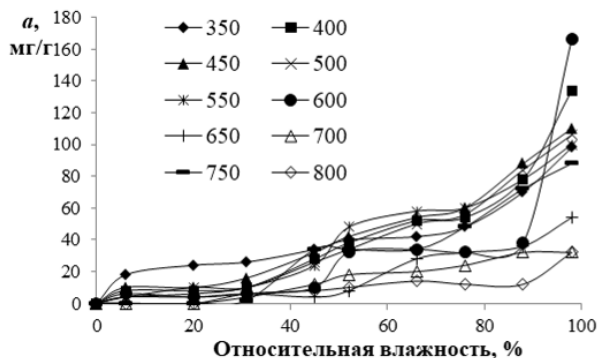


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров воды при 20 °С на образцах углеродно-минерального материала, пиролизованных при различных значениях температуры.

Как следует из результатов, образцы УММ показали общее снижение количества адсорбированной воды с ростом температуры пиролиза при синтезе материала, что связано с более полным покрытием внутренней поверхности монтмориллонита слоем углерода в результате проведения карбонизации. Разброс экспериментальных данных связан с ошибками измерения величины адсорбции. Образец глины до пиролиза показал значительно лучшие результаты по адсорбции паров воды. Максимальная величина

адсорбции, достигнутая на данном образце, составила 264 мг/г. Это практически в 1,5 раза больше, чем максимальное значение, полученное на пиролизованных УММ.

Все образцы были исследованы с помощью рентгенофазового анализа. Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют об увеличении количества образовавшегося в результате пиролиза углерода на поверхности образцов УММ с ростом температуры проведения процесса. Элементный анализ показал наибольшее содержание углерода в образце, пиролиз которого проводили при 800°С. Эти данные хорошо согласуются с результатами адсорбции паров воды на этом образце УММ, величина адсорбции на котором оказалась наименьшей. Данные текстурных характеристик, представленные в таблице 1, свидетельствуют об уменьшении удельной поверхности, суммарного объема сорбирующих пор и среднего диаметра пор с ростом температуры пиролиза. Совокупность всех вышеизложенных фактов говорит об увеличении покрытия внешней и внутренней поверхности монтмориллонита пиролитическим углеродом с повышением температуры карбонизации.

Таблица 1 Текстуальные характеристики некоторых образцов УМА

Образец УММ	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г	Объем пор V_p , см ³ /г			Средний диаметр пор d_p , нм
		Микро	Мезо	Суммарный	
Пиролиз при 500°С	61,7	0,026	0,328	0,354	2,18
Пиролиз при 750°С	15,6	0,007	0,039	0,046	1,85

Особенности адсорбции паров воды в области малых заполнений на углеродных адсорбентах описаны в [3]. На рис. 2 показаны начальные участки изотерм адсорбции паров воды различными образцами. Как видно из этого рисунка, изотермы адсорбции паров воды на образцах имеют более или менее явно выраженный выпуклый участок в области относительной влажности до 5-10 %.

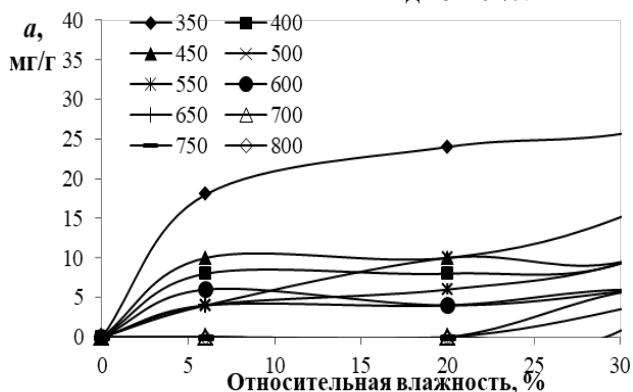


Рис. 2. Начальные участки изотерм адсорбции паров воды образцами, пиролизованными при различных значениях температуры.

Наличие выпуклого участка на изотерме адсорбции паров воды образцами свидетельствует о том, что в области малых относительных давлений адсорбция происходит преимущественно на первичных адсорбционных центрах, которыми являются катионы металлов и протоны гидроксильных групп монтмориллонита. Если допустить, что они энергетически однородны, то для описания начальных участков изотерм адсорбции паров воды пиролизованными образцами и определения числа первичных адсорбционных центров (ПАЦ) можно применить уравнение Ленгмюра. На рис. 3 приведена зависимость числа ПАЦ, рассчитанных по уравнению Ленгмюра (a_m , мг/г), от температуры пиролиза образцов.

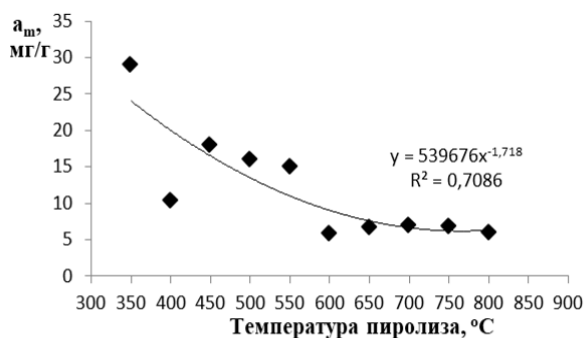


Рис. 3. Зависимость количества поверхностных адсорбционных центров паров воды на поверхности образцов углеродно-минерального материала в зависимости от температуры пиролиза.

Как видно из рис. 3, зависимость количества ПАЦ сорбции паров воды от температуры пиролиза представляет собой степенную функцию (величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0,7086$). Величина a_m имеет ясный физический смысл, поскольку она определена из начального участка изотермы адсорбции, характер которого обусловлен взаимодействием адсорбированных молекул воды с ПАЦ [3].

Величина a_m снижается с ростом температуры пиролиза гранул материала. Таким образом, значительная часть ПАЦ разрушается или экранируется углеродом в процессе карбонизации материала.

Список литературы

1. Экспериментальные методы исследования адсорбции. Лабораторные работы: учебное пособие /М.Б. Алехина, Т.В. Конькова, Е.Ю. Либерман, А.Г. Кошкин. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 88 с.
2. ГОСТ 24816-81. «Материалы строительные.Метод определения сорбционной влажности. Дата введения 1982.01.01, переиздание - апрель 1988.
3. Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М., «Механизм адсорбции молекул воды на углеродных адсорбентах», Успехи химии. 1995. Т. 64. № 11, С. 1055–1072.

УДК 546.824-31:546.96:544.526.2

Васильев А.С., Морозов А.Н.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛА В ВОДНОЙ СРЕДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И РУТЕНИЯ

Васильев Александр Сергеевич, студент 1 курса магистратуры кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: alexandr.s.vasilyev@gmail.com;

Морозов Александр Николаевич, к.х.н., старший преподаватель кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева; Федеральное государственное бюджетное общеобразовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева", Россия, Москва 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

В настоящей работе представлены результаты исследования фотокаatalитической активности высокоорганизованных пленок из нанотрубок диоксида титана (НТ TiO₂), легированных оксидом рутения (RuO₂). Установлено влияние условий проведения гетерогенного фотокаatalитического процесса на степень деструкции фенола. Определена взаимосвязь между количеством добавки оксида рутения и фотокаatalитической активностью полученных пленок. Показано, что максимальная скорость деструкции фенола (100% за 30 минут) наблюдается на поверхности композитных пленок с содержанием оксида рутения 0.87 мас.% и с добавлением 10 мМ пероксида водорода.

Ключевые слова: нанотрубки, наноструктурированные покрытия, диоксид титана, оксид рутения, окисление фенола, фотокаализ

PHOTOCATALYTIC PHENOL OXIDATION IN AN AQUEOUS MEDIUM USING TITANIUM AND RUTHENIUM OXIDES BASED CATALYST

Vasilyev Alexandr Sergeevich, Morozov Alexandr Nikolaevich

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

In present work results of the study of photocatalytic activity of highly ordered films of ruthenium oxide (RuO₂) doped TiO₂ nanotube arrays (NT TiO₂) are shown. The effect of the heterogenic photocatalytic process conditions on the degree of phenol oxidation was investigated. Correlation between the amount of deposited ruthenium oxide and the photocatalytic activity was determined. It was shown that the maximum rate of phenol oxidation (100% in 30 minutes) is achieved using composite films with 0.87 wt.% of ruthenium oxide and with the addition of 10 mM of hydrogen peroxide.

Keywords: nanotubes, nanostructured coatings, titanium dioxide, ruthenium dioxide, phenol oxidation, photocatalysis

В настоящее время одной из самых перспективных и быстроразвивающихся областей научных исследований является изучение свойств и способов получения наноструктурированных материалов [1]. Прогрессивные окислительные процессы (Advanced Oxidation Processes, AOP) представляют собой методы, основу которых составляет окисление органических загрязнителей посредством реакции с гидроксильным радикалом (ОН). Данные процессы наиболее часто протекают с участием озона (O₃), пероксида водорода (H₂O₂) и/или ультрафиолетового излучения [2]. Наиболее перспективными являются процессы с участием светового излучения называемые фотокаализмом. Фотокаализм - это явление протекания химических превращений под действием света на системы, содержащие химические соединения, называемые фотокаализаторами, которые многократно вступают в реакции при поглощении света и регенерируют свой состав после каждого цикла промежуточных взаимодействий [3]. К основным преимуществам прогрессивных окислительных процессов относят [4]:

- Высокие скорости протекания реакций.
- Полную минерализацию органических веществ и снижение токсичности.

- Минимизацию или полное отсутствие образующихся вторичных загрязнений.

- Неселективностью процессов - возможность одновременного удаления нескольких загрязнителей.

Благодаря высокому значению удельной поверхности и уникальным физическим и химическим свойствам нанотрубчатые покрытия (НТП) диоксида титана (TiO₂) зарекомендовали себя в качестве перспективного фотокаализатора. Для улучшения фотокаализмических свойств НТП TiO₂ применяют различные легирующие агенты, такие как платина, серебро, золото, вольфрам, рутений и азот. Особый интерес при легировании TiO₂ представляют соединения металлов с переменной валентностью. Полагается, что благодаря высокой активности таких нанокмозитов в фотокаализме и системах типа Фентона удастся совместить эти два процесса и создать высокоэффективную фотокаализмическую систему очистки воды от органических токсикантов [5].

В данной работе представлены результаты исследования фотокаализмической активности (ФКА) композитных пленок на основе НТП TiO₂ и наночастиц (НЧ) RuO₂.

Получение НТП TiO_2 осуществляли методом анодирования титановых пластин $30 \times 10 \times 0.3$ мм (BT1-00) в электролите, состоящем из 95.5 мас.% этиленгликоля, 0.5 мас.% NH_4F и 4 мас.% H_2O . Анодирование титана проводили в потенциостатическом режиме при 60 В в электрохимической ячейке при температуре 25°C . Электролитический процесс получения НТП TiO_2 состоял из двух стадий:

1. Первичное анодирование в течение 1.5 часа с последующим отделением НТП в ультразвуке.
2. Повторное анодирование титановой пластины в течение 3 часов.

Кристаллизацию синтезированных пленок осуществляли путем термической обработки в трубчатой печи при температуре 450°C в потоке воздуха с постоянной скоростью нагревания и охлаждения $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Продолжительность термической обработки при 450°C составляла 1 ч.

Нанесение оксида рутения проводили методом ионного наплавления с последующей термической обработкой. В качестве источника рутения использовали раствор ацетилацетоната рутения в хлороформе с концентрацией 10 мг/л ($2.5 \cdot 10^{-5}\text{M}$). Время одного цикла нанесения составляло 10 минут, время отжига 3 часа. Количество циклов варьировали от 1 до 9. Температура отжига составляла 450°C .

Определение элементного состава образцов проводили методом рентгенофлуоресцентного микроанализа (РФА) с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора X-MAX (Oxford Instruments, Великобритания), установленном на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6510 LV (JEOL, Япония). Фотокаталитическую активность полученных образцов оценивали в реакции деструкции фенола. Процесс проводили в кварцевой кювете, содержащей 5 мл водного раствора фенола с начальной концентрацией 10 мг/л, при облучении лампой Ultra Vitalux (300 Вт). Показатель pH в процессе исследования варьировали в пределах от 2 до 10 единиц с помощью водных растворов HCl и NaOH. Концентрацию фенола в водной среде определяли с помощью газовой хроматографии на хроматографе TRACE 1310 (Thermo Scientific, США), оснащенном пламенно-ионизационным детектором. Для разделения компонентов использовали капиллярную кварцевую колонку TG-5MS. Обработку хроматограмм проводили с помощью программного обеспечения Chrom-card (Thermo Fisher Scientific).

Методом ионного наплавления получены композитные покрытия с пространственно упорядоченной структурой на основе НТ TiO_2 и НЧ RuO_2 . Покрытия представляют собой высокоупорядоченную матрицу из вертикально ориентированных НТ TiO_2 с внутренним диаметром 115 ± 10 нм, толщиной стенки 10 ± 2 нм и длиной $17,2 \pm 1,1$ мкм, на поверхность которых нанесены НЧ RuO_2 со средним размером 2,5 нм. Показано, что

кристаллы RuO_2 равномерно распределены по всей длине НТ TiO_2 . Согласно данным электронографического анализа, кристаллическая структура полученных образцов представлена одной фазой анатаза. Таким образом продемонстрирована возможность управляемого синтеза материала с контролируемым содержанием RuO_2 от 0 до 2,5 мас.%.

В реакции деструкции фенола исследована ФКА синтезированных образцов. Определены корреляционные зависимости между содержанием добавки RuO_2 и ФКА образцов. Установлено, что наибольшей активностью обладают пленки с содержанием RuO_2 равным 0.87%. Проведено исследование влияние pH, продолжительности процесса и концентрации пероксида водорода на степень деструкции фенола. Определено, что процесс деструкции фенола протекает с наибольшей скоростью при исходной концентрации пероксида водорода равной 10 мМ. Установлено, что уменьшение pH приводит к существенному увеличению степени деструкции фенола. Показано, использование разработанных металлооксидных пленок в фотокаталитических процессах гетерогенного фото-Фентона позволяет сократить расход пероксида водорода в 2-5 раз относительно стехиометрического количества, необходимого для полной минерализации фенола. Определено, что фотокаталитическая деструкция фенола на поверхности исходных и легированных НТП TiO_2 протекает до CO_2 и H_2O . С помощью биотестирования доказано, что вода после фотокаталитической очистки от фенола не является токсичной.

На рис. 1 представлены временные зависимости фотокаталитической деструкции фенола при pH равном 2 на поверхности исходных и легированных НТП TiO_2 при различных условиях. Из данных, представленных на рис. 1, следует, что добавка 0.87% оксида рутения способствует значительному увеличению ФКА исходных НТП TiO_2 . Стоит заметить, что положительный эффект наблюдается не только в классическом фотокатализе, но и в реакции гетерогенного фото-Фентона. Установлено, что полная деструкция фенола в процессе гетерогенного фото-Фентона достигается за 30 минут протекания процесса на поверхности композитного фотокатализатора при исходной концентрации пероксида водорода равной 10 мМ. В случае без добавления пероксида водорода этот же образец показал конверсию 93% фенола за 60 минут. Показано, что добавление H_2O_2 позволяет увеличить скорость фотокаталитической деструкции фенола. Как видно из рис. 1, при отсутствии освещения процесс окисления фенола практически не протекал. В основном изменения концентрации фенола было связано с его адсорбцией на поверхности образцов.

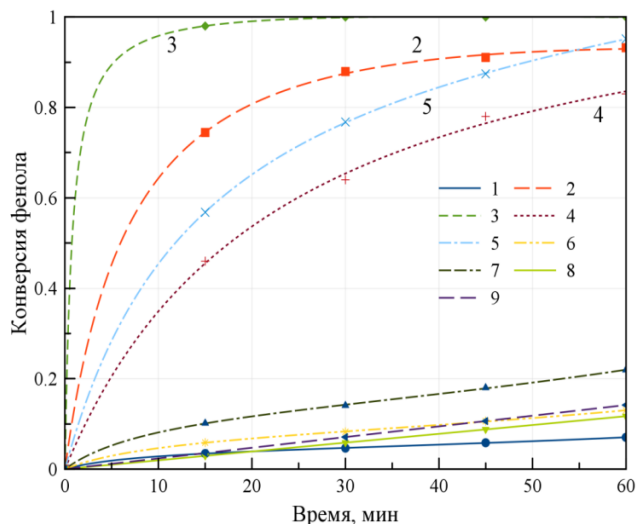


Рис. 1. Зависимость степени конверсии фенола от времени

- 1 - Фотолиз (10 мМ H_2O_2); 2 - НТП RuO_2/TiO_2 ;
 3 - НТП RuO_2/TiO_2 (10 мМ H_2O_2); 4 - НТП TiO_2 ; 5 - НТП TiO_2 (10 мМ H_2O_2);
 6 - НТП TiO_2 (без света, 10 мМ H_2O_2); 7 - НТП RuO_2/TiO_2 (без света, 10 мМ H_2O_2);
 8 - НТП TiO_2 (без света); 9 - НТП TiO_2/RuO_2 (без света)

В результате выполнения настоящей работы разработана методика получения композитных пленок на основе НЧ RuO_2 и НТ TiO_2 . Показано, что пленки представляют собой высокоупорядоченную матрицу из вертикально ориентированных НТ TiO_2 с внутренним диаметром 115 ± 10 нм, толщиной стенки 10 ± 2 нм и длиной $17,2 \pm 1,1$ мкм, на поверхность которых нанесены НЧ RuO_2 со средним размером 2,5 нм. Установлено, что кристаллы RuO_2 расположены на внутренней поверхности НТ TiO_2 и равномерно распределены по всей их длине. С помощью электронографического анализа определено, что кристаллическая структура полученных образцов представлена одной фазой анатаза. Установлено, что полученные образцы обладают более высокой ФКА в реакции деструкции

фенола по сравнению с исходными НТ TiO_2 более чем на 20%. Определена взаимосвязь между условиями проведения фотокаталитического процесса и степенью деструкции фенола. Установлено, что наибольшей активностью обладают пленки с содержанием RuO_2 равным 0.87% и с добавлением 10 мМ пероксида водорода (100% за 30 минут).

Авторы выражают благодарность сотрудникам центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева за исследования образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии.

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

Список литературы

1. Mikhailichenko A.I., Morozov A.N., Denisenko A.V. Designing and preparing a thin-film photocatalyst from titanium dioxide nanotubes codoped with nitrogen and fluorine // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2019. V. 53. No. 4. P. 632 – 637.
2. Glaze W.H., Kang J.-W., Chapin D.H. The Chemistry of Water Treatment Process Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation // Ozone Science and Engineering. 1987. V. 9, № 4. P. 335 - 352.
3. Carp O., Huisman C. L., Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide // Progress in solid state chemistry. 2004. V. 32. №. 1-2. P. 33 - 177.
4. Lafi W.K. et al. Treatment of olive mill wastewater by combined advanced oxidation and biodegradation // Separation and Purification Technology. V. 70. № 2. P. 141 - 146.
5. Морозов А.Н. Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана: дис. ... канд. хим. наук: 17.05.01: защищена 26.06.2014; утв. 25.12.2014. М., 2014. 162

УДК 539.1.08, 546-482

Казьмина К.В., Воронина Е.Н., Зыкова М.П., Аветисов И.Х.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ Li_2MoO_4

Казьмина Ксени Вадимовна, аспирант 2 курса кафедры химии и технологии кристаллов;
e-mail: kazminakv@mail.ru

Воронина Елена Николаевна, студент 4 курса кафедры химии и технологии кристаллов;

Зыкова Марина Павловна, к.х.н., научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов;

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

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

Проведен анализ современной литературы в области применения кристаллического молибдата лития. Затрагивается проблема детектирования редких событий, таких как безнейтринный двойной бета-распад и поиск частиц «темной материи», с использованием криогенных сцинтилляционных болометров. Рассмотрена возможность применения монокристаллов молибдата лития для детектирования редких событий, приведены их достоинства и недостатки

Ключевые слова: молибдат лития, безнейтринный двойной бета-распад, темная материя, сцинтилляционный болометр.

POSSIBLE APPLICATIONS OF Li_2MoO_4

Kazmina Ksenia Vadimovna, Voronina Elena Nikolaevna, Zykova Marina Pavlovna, Avetissov Igor Christophorovich

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

The analysis of modern literature in the field of application of crystalline lithium molybdate is carried out. The problem of detecting rare events, such as neutrinoless double beta decay and the search for particles of "dark matter", using cryogenic scintillation bolometers is touched upon. The possibility of using single crystals of lithium molybdate for the detection of rare events is considered, their advantages and disadvantages are given.

Keywords: lithium molybdate, neutrinoless double beta decay, dark matter, scintillating bolometer.

Молибдат лития находит широкое применение в виде керамики в сенсорах влажности окружающего воздуха и газообразных промышленных сред [1], в виде нанотрубок Li_2MoO_4 можно использовать в качестве анода в литий-ионных аккумуляторах [2], кроме того предложено использование монокристаллов молибдата лития в качестве сцинтиллирующих криогенных болометров для детектирования редких событий.

Керамика на основе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ может применяться в широком диапазоне температур и обладает высокой чувствительностью при влажности окружающего воздуха в интервале от 30 до 94%. При этом установлено, что чем больше содержание Li_2MoO_4 в твердом растворе, тем выше чувствительность данного сенсора. Детекторы влажности из керамики $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ по времени отклика относятся к приборам быстрого реагирования [1]. Данная керамика обладает высокой диэлектрической проницаемостью, что позволяет использовать ее в полосковых антеннах. Низкая температура обработки керамических пластин позволяет уменьшить затраты энергии, а также открывает возможности для комбинации с другими материалами. Важно отметить, что повышенная влажность воздуха оказывает негативное влияние на работу такой полосковой антенны, снижая резонансную частоту и КПД, но эту проблему устраняет нанесение силиконового покрытия поверх керамики [2].

Керамические материалы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$, изготавливаемые холодным спеканием, являются перспективными для применения в мобильных сотовых сетях пятого поколения (5G – five generation) [3].

Молибдат лития является альтернативной заменой графиту, который используется в литий-ионных аккумуляторах, в качестве анода. Графитовые аноды имеют следующие недостатки: ограниченная удельная емкость, а также возникновение коротких замыканий, вызванных образованием Li-дендритов. Нанотрубки Li_2MoO_4 получают методом золь-гель, причем данным способом можно получать, как просто нанотрубки, так и нанотрубки с углеродным покрытием, которое улучшает электронную проводимость. Нанотрубки Li_2MoO_4 демонстрируют хорошие электрохимические характеристики, такие как циклическая стабильность и скорость работы, а также они обладают высокой удельной емкостью [4].

Перспективной областью применения кристаллов Li_2MoO_4 является использование их в качестве детекторов в сцинтилляционных криогенных болометрах для регистрации редких событий, таких как безнейтринный двойной бета-распад ($0\nu 2\beta$ -распад) и поиск частиц «темной материи» [5].

Безнейтринный двойной бета-распад - процесс двойного β -распада ядер без образования нейтрино в конечном состоянии. Если существование $0\nu 2\beta$ -распада подтвердится, то поможет объяснить тот факт, что в результате Большого взрыва образовалось больше материи, чем антиматерии, кроме того, если

удастся определить, насколько часто происходит безнейтринный двойной бета-распад, станет возможным больше узнать о природе массы нейтрино и получить абсолютную шкалу массы нейтрино. Также исследование безнейтринного двойного бета-распада даст информацию о существовании правых токов в электрослабых взаимодействиях [6].

Проблема «темной материи» является на сегодняшний день одной из самых интересных, неразрешенных загадок человечества. В 2014 г. появились результаты точных измерений параметров реликтового излучения, выполненные космической обсерваторией Планка, которые подтвердили предсказания так называемой Λ CDM-модели, согласно которой в космосе доминирует темная энергия (Λ) и холодная темная материя (CDM – cold dark matter). По данным обсерватории, 68,3% плотности энергии во Вселенной обусловлено темной энергией и 26,8% – темной материей [7]. Основными фактами, указывающими, что темная материя существует, являются: скорости вращения космических объектов; гравитационное линзирование (сильное и слабое); горячий газ в кластерах; реликтовое излучение.

В качестве основных кандидатов на роль холодной темной материи выступают слабо взаимодействующие массивные частицы - «вимпы» (от англ. Weakly Interactive Massive Particles), такие как легчайшие суперсимметричные частицы (нейтралино), которые в большинстве теорий суперсимметрии являются стабильными [8]. Самыми чувствительными детекторами WIMP являются установки на жидком ксеноне. В них используется комбинированный подход: регистрируются как сцинтилляционные фотоны, так и электроны ионизации, что позволяет идентифицировать взаимодействия с различными частицами по времени и относительному положению этих событий, отсеивать столкновения с известными частицами и выделять среди событий те, которые подходят под схемы взаимодействия с частицами темной материи [9].

Одной из основных проблем низкотемпературных болометров является их медленный ответ (сотни миллисекунд), который приводит к скоплению сигналов, и, следовательно, к повышенному фону из-за случайного совпадения событий, прежде всего двухнейтринного двойного бета-распада, а также потере исследуемого эффекта. Таким образом к сцинтилляторам такого рода выдвинуты следующие требования: они не содержат парамагнитных элементов, иметь высокий световыход (выше $1,5 \cdot 10^4$ фот./МэВ), обладать высокой радиационной (не более 10^{-5} Бк/кг) и химической чистотой ($<0,1$ ppm) [10]. Дополнительным желательным свойством детекторов нового поколения является высокая конечная энергия разделения сигнала бета-спектра изотопа и фоновой радиоактивности окружающей среды, особенно энергии 2615 КэВ ториевого гамма-излучения [5].

Важнейшим изотопом для поиска $0\nu 2\beta$ -распада является изотоп ^{100}Mo из-за высокой энергии $\beta\beta$ -

перехода ($Q_{\beta\beta}=3034$ кэВ), которая превышает энергию фона, вызванного естественной радиоактивностью [11]. Кроме того, благодаря достаточно высокому природному изотопному содержанию (9,67%) и обогащению молибдена центрифугированием, ^{100}Mo можно производить в больших количествах, необходимых для эксперимента.

Решением перечисленных проблем может стать исследование люминесцентных свойств монокристаллов Li_2MoO_4 , у которых собственная люминесценция при комнатной температуре не была обнаружена, однако исследование люминесценции этих соединений под действием ионизирующих излучений в области низких и криогенных температур показало возможность их применения в качестве неорганического сцинтиллятора.

Для применения кристаллов Li_2MoO_4 в сцинтилляционных криогенных болометрах необходимо выращивать монокристаллы достаточно больших объемов, удовлетворяющих теоретическим требованиям, а именно: масса кристалла - 350–500 г, диаметр - 500 мм, длина - 760 мм, выход кристаллизации - 80%, скорость роста - 1,8 мм/ч [12]. Эти параметры выведены из расчета накопления сигнала, связанного с двойным бета-распадом из двух нейтрино. Такие значения позволяют сохранить достаточно высокие амплитуды тепловых сигналов, а также решат проблему образования больших массивов данных из-за слишком маленьких размеров кристаллов и их большого количества, так как при поиске $0\nu 2\beta$ -распада требуется высокая общая активная масса [13].

Стоит отметить, что одним из важных критериев пригодности монокристаллов Li_2MoO_4 для использования в сцинтилляционных криогенных болометрах является их химическая чистота. Главными загрязнителями являются долгоживущие радиоактивные изотопы, ^{232}Th и ^{238}U , которые попадают в кристалл из исходного сырья. Молибдаты лития получают двумя основными способами: твердофазным или растворным синтезом из соединений лития и молибдена. Синтез и рост кристаллов молибдата лития из водных растворов является очень перспективным методом получения крупных и недорогих кристаллов, однако водные растворы на основе молибдата лития имеют очень сложный состав, сильно зависящий от температуры и pH среды.

В работе [14] сообщается о выращивании монокристаллов Li_2MoO_4 из водного раствора при активировании роста кристаллов методом аксиальных низкочастотных вибраций (АНВ). Авторами были достигнуты следующие результаты: АНВ-перемешивание насыщенного водного раствора молибдата лития изменяет физико-химические параметры раствора, влияет на огранку выращенного кристалла, улучшает морфологию растущей грани и уменьшает содержание интеркалированной воды в кристаллах. Кристаллы, выращенные из раствора, перемешанного с помощью АНВ, были чистыми по сравнению с кристаллом, выращенным методом

Чохральского, и содержание радиоактивных примесей (^{232}Th и ^{238}U) в них соответствовало требованиям для сцинтилляционных материалов.

Преимуществами монокристалла Li_2MoO_4 перед другими молибдатами является возможность его обогащения изотопами ^6Li , ^7Li или ^{100}Mo , отсутствие природных долгоживущих радиоактивных изотопов, довольно низкая температура плавления ($701\text{ }^\circ\text{C}$) [15], конгруэнтный характер плавления, хороший эффект разделения α и β (γ) событий, значительная радиочистота по ^{232}Th и ^{238}U , высокая доля Mo (55 масс.%) [16]. К недостаткам можно отнести малый световой выход (≈ 1 кэВ / МэВ), по сравнению с кристаллами CaMoO_4 , и снижение прозрачности на воздухе, соответственно поверхность кристалла для применения в детекторе должна быть защищена от воздуха [17].

Успешное развитие современной физики во многом обеспечивается за счет получения новых актуальных сведений о различного рода явлениях, способных улучшить существующие технологии и создать новый задел для будущих высокотехнологичных производств. Молибдат лития остается перспективным материалом, способным помочь разгадать многие загадки природы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Министерства науки и высшего образования России,
FSSM-2020-0003.*

Список литературы

1. Barinova, O. P., & Kirsanova, S. V. (2008). Moisture-sensitive ceramics of the Li_2MoO_4 - Li_2WO_4 system. *Glass and Ceramics*, 65(9-10), 362–365. doi:10.1007/s10717-009-9080-3
2. Kähäri, H., Ramachandran, P., Juuti, J., & Jantunen, H. (2016). Room-temperature-densified Li_2MoO_4 ceramic patch antenna and the effect of humidity. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 14(1), 50–55. doi:10.1111/ijac.12615
3. Ji, Y., Song, K., Luo, X., Liu, B., Barzegar Bafrooei, H., & Wang, D. (2019). Microwave Dielectric Properties of (1-x) Li_2MoO_4 -x Mg_2SiO_4 Composite Ceramics Fabricated by Cold Sintering Process. *Frontiers in Materials*, 6. doi:10.3389/fmats.2019.00256
4. Liu, X., Lyu, Y., Zhang, Z., Li, H., Hu, Y., Wang, Z., ... Chen, L. (2014). Nanotube Li_2MoO_4 : a novel and high-capacity material as a lithium-ion battery anode. *Nanoscale*, 6(22), 13660–13667. doi:10.1039/c4nr04226c
5. J. Tower, L. Winslow, A. Churilov et al., New scintillating bolometer crystals for rare particle detection, *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, A (2019), <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.06.041>.
6. Быхало Г.И. Безнейтринный двойной бета-распад [Электронный ресурс] // УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ ФИЗИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА 2, 162206 (2016): сайт. – URL: <http://nuclphys.sinp.msu.ru/dbd/dbd05.htm> (дата обращения: 14.03.2020)

7. <https://scfh.ru/news/poisk-temnoy-materii-detektory-rezultaty-plany-na-budushchee/> (дата обращения: 22.03.2020)
8. <http://nuclphys.sinp.msu.ru/students/WIMP/index.html> (дата обращения: 22.03.2020)
9. https://elementy.ru/nauchno-populyarnaya_biblioteka/432546/Kak_nayti_temnyuyu_materiyu (дата обращения: 22.03.2020)
10. Щербань А.П. Получение высокочистых металлов для производства низкофоновых сцинтилляционных детекторов редких событий // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – 2011. – №6. – С. 3-10.
11. Прохоров А.А. Изотопы ^{100}Mo , ^{82}Se и эксперименты NEMO, MOON, AMoRE [Электронный ресурс] // УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ ФИЗИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА 2, 162206 (2016): сайт. – URL: <http://nuclphys.sinp.msu.ru/dbd/dbd08.htm> (дата обращения: 14.03.2020)
12. Stelian Carmen, Velázquez Matias, Veber Philippe, Ahmine Abdelmounaim, Sand Jean-Baptiste, Buşe Gabriel, Cabane Hugues Duffar Thierry. Numerical modeling of Czochralski growth of Li_2MoO_4 crystals for heat-scintillation cryogenic bolometers. *Journal of Crystal Growth* (2018), <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2018.04.003>
13. Velázquez, Matias, Philippe Veber, Meryem Moutatouia, Pierre de Marcillac, Andrea Ernesto Guido Giuliani, Pia Loaiza, Dominique Denux, Rodolphe Decourt, Hassan El Hafid, Matthias Laubenstein, Stefanos Marnieros, Claudia Nones, V. Novati, Emiliano Olivieri, D. V. Poda and Anastasiia Zolotarova. Exploratory growth in the Li_2MoO_4 - MoO_3 system for the next crystal generation of heat-scintillation cryogenic bolometers. *Solid State Sciences*. Volume 65, 1 March 2017, Pages 41-51. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2016.12.006. EID: 2-s2.0-85009205144
14. Olga Barinova, Andrey Sadovskiy, Ivan Ermochenkov, Svetlana Kirsanova, Ekaterina Sukhanova, Vladimir Kostikov, Stanislav Belov, Elena Mozhevitina, Andrew Khomyakov, Zhanna Kuchuk, Eugeny Zharikov and Igor Avetissov, Li_2MoO_4 crystal growth from solution activated by lowfrequency vibrations, *Journal of Crystal Growth*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.01.021>
15. Spassky D.A., Alenkov V.V., Buzanov O.A., Kornoukhov V.N. (2017) Molybdate Cryogenic Scintillators for Rare Events Search Experiments. In: Korzhik M., Gektin A. (eds) *Engineering of Scintillation Materials and Radiation Technologies*. ISMART 2016. Springer Proceedings in Physics, vol 200. Springer, Cham, https://doi.org/10.1007/978-3-319-68465-9_15
16. P. Chen, L. Jiang, Y. Chen, H. Chen, M. Xue, Y. Zhang, Z. Xu, Bridgman growth and luminescence properties of Li_2MoO_4 single crystal, *Materials Letters* (2017), doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.113>
17. O. Barinova, et al., *Journal of Crystal Growth* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.10.051>

УДК 661.8:546.05

Королев Г.М., Гуслистов М.И., Степанова И.В.

СИНТЕЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В СИСТЕМЕ «ВИСМУТ – ГЕРМАНИЙ - КИСЛОРОД»

Королев Георгий Михайлович, студент 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

Гуслистов Михаил Игоревич, студент 4 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

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

e-mail: ivstepanova@muctr.ru

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

Данная статья посвящена исследованию процессов фазообразования в системе «висмут-германий-кислород». Показано влияние нестехиометрии шихты и условий синтеза на формирование кристаллических фаз определенной структуры.

Ключевые слова: оксид висмута, оксид германия, германат висмута, нестехиометрия.

SYNTHESIS OF CRYSTAL PHASES IN THE «BISMUTH - GERMANIUM – OXYGEN» SYSTEM

Korolev Georgy Mikhailovich, Guslistov Mikhail Igorevich, Stepanova Irina Vladimirovna

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

This paper is devoted to the study of phase formation processes in the bismuth-germanium-oxygen system. The influence of charge non-stoichiometry and synthesis conditions on the formation of crystalline phases of a certain structure is shown.

Keywords: bismuth oxide, germanium oxide, bismuth germanate, non-stoichiometry.

Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ известна большим количеством соединений, обладающих важными практическими свойствами. Например, кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (структура силленита) характеризуются высокими значениями электрооптических коэффициентов, кристаллы $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (структура эвлитина) известны хорошими сцинтилляционными характеристиками, а кристаллы $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ (структура бенитоита) обладают сильным фотоупругим эффектом [1-3]. Наряду с перечисленными соединениями, в системе существует сегнетоэлектрическая фаза Bi_2GeO_5 , для получения которой необходимы особые условия синтеза вследствие ее метастабильности [4, 5]. Мы полагаем, что квазибинарную систему $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ правильнее рассматривать как тройную Bi-Ge-O, а Bi_2GeO_5 - как стабильную фазу, область существования которой смещена в сторону недостатка кислорода (избытка висмута). Данная работа посвящена синтезу кристаллических фаз в системе Bi-Ge-O из шихты нестехиометрического состава.

Для синтеза были выбраны составы с общей формулой $50[(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-2x\text{Bi}]-50\text{GeO}_2$, где $x=0; 0,05; 0,1; 0,2$. Мольное соотношение Bi_2O_3 и GeO_2 соответствует соединению Bi_2GeO_5 . Частичная замена Bi_2O_3 на Bi задает смещение состава шихты от разреза $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ в область избытка висмута (рис.1).

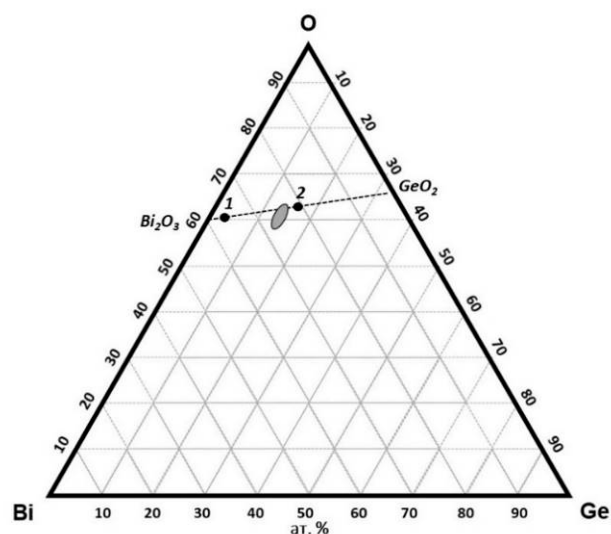


Рис. 1. Схематичное изображение области выбранных составов шихты в системе Bi-Ge-O. Цифрами обозначены составы химических соединений: 1 – $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, 2 – $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Синтез проводили двумя способами: 1) спеканием смешанных компонентов (Bi_2O_3 , GeO_2 , металлического Bi) при температурах 730°C и 770°C в течение 24 часов; 2) охлаждением расплава смеси тех же компонентов, выдержанных в течение 15 минут при температурах 1020°C и 1100°C . Охлаждение расплава проводили до температуры 700°C со скоростью $\sim 10^\circ\text{C}/\text{мин}$, далее в режиме охлаждения вместе с печью. Температуры спекания и плавления были выбраны, исходя из P-T-x сечений P-T-x-y диаграммы Bi-Ge-O [6] и данных о температурных зонах начала охлаждения [7]. Анализ структуры сформировавшихся фаз проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Inel

Equinox-2000 (CuK α , $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) в интервале углов $2\theta=10-70^\circ$.

Результаты анализа кристаллических фаз в синтезированных образцах обобщены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание кристаллических фаз в синтезированных образцах.

Состав шихты		Условия синтеза	Кристаллические фазы (содержание в %)
Bi ₂ O ₃ -GeO ₂	x (Bi)		
50-50	0	спекание, 730°C	Bi ₁₂ GeO ₂₀ (76,5) β -GeO ₂ (13,8) Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ (9,7)
	0,05		Bi ₁₂ GeO ₂₀ (85,3) Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ (14,7)
	0,1		Bi ₁₂ GeO ₂₀ (72,9) Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ (16,3) α -GeO ₂ (10,7)
	0,2		Bi ₁₂ GeO ₂₀ (59,4) Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ (26,6) α -GeO ₂ (13,9)
50-50	0	спекание, 770°C	Bi ₁₂ GeO ₂₀ (76,7) Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ (23,3)
	0,05		Bi ₁₂ GeO ₂₀ (83,1) Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ (16,9)
	0,1		Bi ₁₂ GeO ₂₀ (51,7) Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ (48,3)
	0,2		Bi ₁₂ GeO ₂₀ (65,7) Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ (34,3)
50-50	0	охлаждение расплава, 1020°C	Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ (66,1) Bi ₂ GeO ₅ (32,3) δ -Bi ₂ O ₃ (1,5)
	0,05		Bi ₂ GeO ₅ (82,2) Bi ₁₂ GeO ₂₀ (10,9) Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ (7,0)
	0,1		Bi ₂ GeO ₅ (73,4) β -GeO ₂ (18,9) β -Bi ₂ O ₃ (7,7)
	0,2		Bi ₂ GeO ₅ (76,0) Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ (15,1) Bi ₁₂ GeO ₂₀ (8,9)
50-50	0	охлаждение расплава, 1100°C	Bi ₂ GeO ₅ (87,5) β -Bi ₂ O ₃ (12,5)
	0,05		Bi ₂ GeO ₅ (90,3) β -Bi ₂ O ₃ (9,7)
	0,1		Bi ₂ GeO ₅ (100)
	0,2		Bi ₂ GeO ₅ (100)

Интересным представляется тот факт, что во всех спеченных образцах образуются две основные висмутгерманатные фазы, соотношение оксидов висмута и германия для которых заметно отличается от исходного состава шихты 50-50: фаза Bi₁₂GeO₂₀ (молярное соотношение 85,7-14,3) и Bi₄Ge₃O₁₂ (40-60). Количество фазы Bi₁₂GeO₂₀ при этом составляет от ~50 до 85%, а фаза Bi₂GeO₅ не образуется вовсе. Подобное явление можно объяснить тем, что при температурах 730°C и 770°C в системе Bi-Ge-O исследуемые составы шихты принадлежат области бивариантного равновесия фаз Bi₁₂GeO₂₀-Bi₄Ge₃O₁₂ [6]. Область же существования фазы Bi₂GeO₅ при

этих температурах сильно смещена в сторону избытка висмута и лежит за пределами выбранных составов шихты.

Во всех образцах, полученных охлаждением расплава, сформировалась фаза Bi₂GeO₅, количество которой зависит как от начальной температуры расплава, так и от нестехиометрии исходной шихты. Показано, что повышение температуры расплава до 1100°C приводит к преимущественному формированию фазы Bi₂GeO₅, что соотносится с данными [7, 8]. Аналогичный эффект достигается при росте нестехиометрии шихты – фаза Bi₂GeO₅ является основной кристаллической фазой даже при небольшом смещении состава в сторону недостатка кислорода при обоих значениях температуры расплава.

При температуре 1100°C при определенных составах шихты содержание фазы Bi₂GeO₅ доходит до 100%, тогда как при температуре 1020°C максимальное содержание фазы Bi₂GeO₅ в аналогичных составах не превышало 76%. С целью увеличить долю фазы Bi₂GeO₅ были дополнительно синтезированы образцы с большей степенью нестехиометрии. Образцы с общей формулой исходной шихты 50[(1-x)Bi₂O₃-2xBi]-50GeO₂, где x=0,3; 0,4; 0,5, синтезировали вторым способом (охлаждением расплава, выдержанного при температуре 1020°C). Результаты РФА показали (рис.2), что при x=0,4 кристаллизуется единственная фаза Bi₂GeO₅. Таким образом, повышение нестехиометрии шихты позволяет синтезировать фазу Bi₂GeO₅ при меньшей температуре расплава.

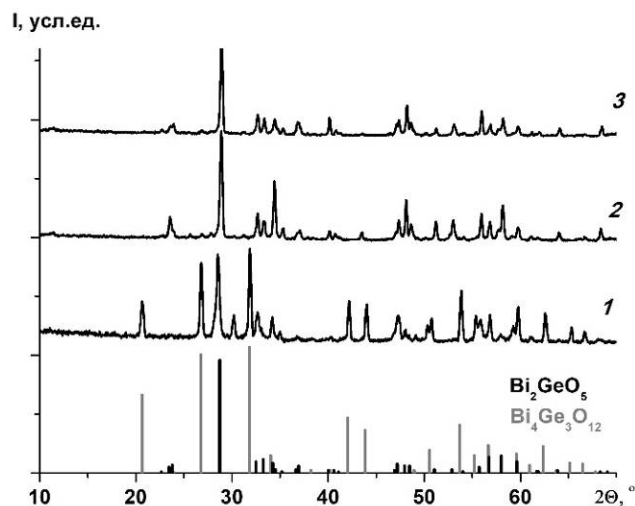


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, синтезированных охлаждением расплавленной при $T=1020^\circ\text{C}$ шихты состава $50[(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-2x\text{Bi}]-50\text{GeO}_2$: 1 – $x=0,3$; 2 – $x=0,4$; 3 – $x=0,5$.

Полученные экспериментальные результаты подтверждают смещение области существования фазы Bi₂GeO₅ в сторону избытка висмута относительно квазибинарного разреза Bi₂O₃-GeO₂ в тройной системе Bi-Ge-O. Показана возможность синтезировать «метастабильную» кристаллическую фазу Bi₂GeO₅, управляя нестехиометрией шихты.

Работа выполнена при финансовой поддержке
Министерства науки и высшего образования России,
FSSM-2020-0003.

Список литературы

1. Papazoglou D. G., Apostolidis A. G., Vanidhis E. D. Measurement of the electro-optic coefficient of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO), $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO) crystals // Synthetic metals. 1996. V. 83. P. 281-285.
2. Акимов Ю. К. Детекторы ядерных излучений на основе неорганических сцинтилляторов // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 1994. Т. 25. № 1. С. 229-284.
3. Grabmaier B. C., Haussühl S., Klüfers P. Crystal growth, structure, and physical properties of $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ // Zeitschrift für Kristallographie. 1979. V. 149. № 3-4. P. 261-267.
4. Kaplun A. B., Meshalkin A. B. Stable and metastable phase equilibrium in system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ // Journal of Crystal Growth. 1996. V. 167. P. 171-175.
5. Жереб В. П. Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. М.: МАКС Пресс, 2003. 162 с.
6. Степанова И. В. Синтез и исследование фаз с различной степенью разупорядочения в системе Bi-Ge-O : дис.... канд. хим. наук. М., 2019. С. 130-155.
7. Zhereb V. P., Skorikov V. M. Metastable States in Bismuth-Containing Oxide Systems // Inorganic Materials. 2003. V. 39. Suppl. 2. P. S121-S145.
8. Бермешев Т. В., Жереб В. П. Влияние условий охлаждения расплава $1\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 1\text{GeO}_2$ на фазовый состав и микроструктуру образующихся кристаллов // Цветные металлы и минералы - 2018 [Электронный ресурс] : Сборник докладов Десятого международного конгресса (Красноярск, 10-14 сентября, 2018). – Электрон. текстовые дан. – Красноярск: Научно-инновационный центр, 2018. С. 910-917.
<https://drive.google.com/file/d/1AEjl2NJ58UFXrAZFchRkrRUxxVWD5kH4/view> (дата обращения 20.05.2020).

УДК 691.553.2

Крюков А.Ю., Шумянцев А.В., Потапова К.А., Морозов А.Н., Десятов А.В.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ДИСПЕРГИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПРОЧНОСТЬ КОМПОЗИТА «ГИПС+УНТ»

Крюков Александр Юрьевич, к.х.н., доцент кафедры физической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева
e-mail: akryukov@muctr.ru

Шумянцев Алексей Викторович, к.х.н., научный сотрудник кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Потапова Ксения Алексеевна, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Менделеева, Россия

Морозов Александр Николаевич, к.х.н., старший преподаватель кафедры ТНВиЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева

Десятов Андрей Викторович, д.т.н., профессор кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева

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

В данной статье рассматривается влияние методов диспергирования углеродных нанотрубок на прочность на сжатие композитов «гипс – углеродные нанотрубки». Показано, что окислительная функционализация является более предпочтительным методом диспергирования, по сравнению с диспергированием в присутствии ПАВ.

Ключевые слова: гипс, углеродные нанотрубки, прочность на сжатие.

THE INFLUENCE OF CARBON NANOTUBES DISPERSION METHOD ON THE STRENGTH OF THE COMPOSITE «GYPSUM - CNT»

Kryukov A.Yu., Shumyantsev A.V.*, Potapova K.A., Morozov A.N., Desyatov A.V.

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

*Moscow State University, Moscow, Russia.

Influence of carbon nanotubes dispersion method on the strength of “gypsum - carbon nanotubes” composites is studied. It has been shown that oxidative functionalization is the preferred method of dispersing, compared to dispersing in the presence of PAVs.

Keywords: gypsum castings, carbon nanotubes, compressive strength.

Производство эффективных строительных материалов и качественное выполнение ряда строительных работ с их использованием является важной задачей промышленности строительных материалов и строительного комплекса страны.

Гипсовые материалы и изделия из него характеризуются высокими показателями свойств - легкость, малые тепло- и звукопроводность, огнестойкость, декоративность и эстетичность [1, 2].

Однако они имеют ряд недостатков, сдерживающих их развитие – невысокие физико-механические характеристики и малая долговечность, проявляющаяся в ползучести конструкций при их увлажнении. Широкое применение гипсовых материалов и изделий сдерживается, в том числе, из-за недостаточной изученности свойств и потенциальных возможностей улучшения гипсовых и особенно ангидритовых вяжущих, а также промышленных технологий и оборудования для изготовления эффективных материалов и изделий [3].

Решение проблемы повышения физико-технических свойств гипсовых материалов и изделий

может быть осуществлено созданием кристаллогидратных новообразований повышенной плотности и прочности за счет использования различных наномодификаторов. К их числу можно отнести углеродные нанотрубки (УНТ) [4]. Особенно это актуально для низкосортных малопрочных материалов – модифицирующие добавки, пусть даже и не дешёвые, внесённые в незначительном количестве, существенно увеличили бы прочностные свойства строительных изделий [5].

Как известно углеродные нанотрубки представляют собой агломераты, размер которых может достигать сотен микрон. Использование их в таком виде бесполезно и не позволяет использовать армирующие свойства углеродных нанотрубок, связанные с большим соотношением между длиной и диаметром. Существует два основных способа разделения агломератов УНТ (диспергирования) на отдельные составляющие: использование ПАВ и окислительная функционализация.

Цель работы заключалась в сравнении влияния методов диспергирования УНТ в водном растворе на

прочность композита «Гипс – углеродные нанотрубки».

Экспериментальная часть

Углеродные нанотрубки, использованные в качестве наномодификатора, были синтезированы компанией ООО «Глобал СО» из метана на гетерогенном CoMo/MgO катализаторе методом CVD, подробно описанном в [6]. В таблице 1 представлены основные свойства синтезированных УНТ.

Таблица 1. Основные свойства углеродных нанотрубок (ООО «Глобал СО»)

Параметр	Значение
Удельная поверхность (по БЭТ), м ² /г	730
Истинная плотность, г/см ³	2,01
Насыпной вес, г/см ³	0,21
Средняя длина, мкм	5-20
Средний диаметр, нм	5-15
Содержание углерода, мас.%	более 97
Остаточная зольность, мас.%	менее 1

На рисунке 1 представлены микрофотографии СЭМ использованных углеродных нанотрубок.

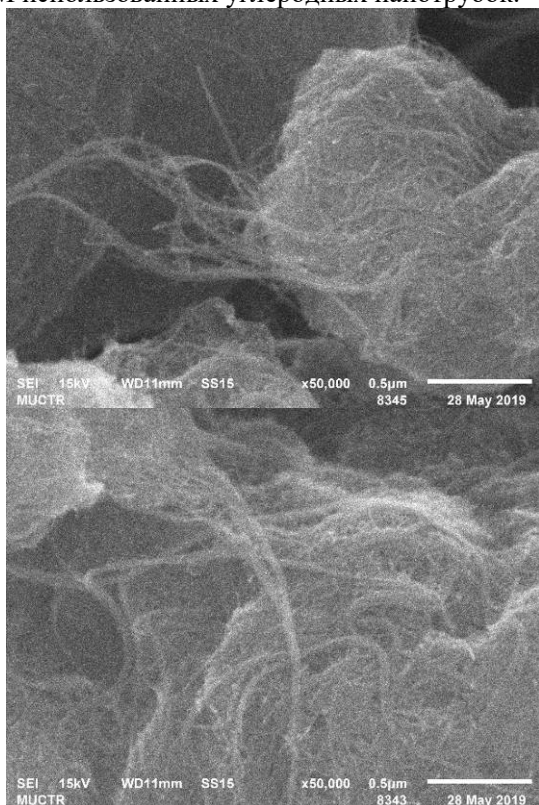


Рисунок 1. Микрофотографии СЭМ УНТ (ООО «Глобал СО»)

Стабильные водные суспензии УНТ для равномерного распределения наномодификатора в гипсовой матрице получали двумя методами:

1) углеродные нанотрубки функционализировали смесью концентрированных серной и азотной кислот (соотношение кислот 1:1) при температуре 100°C в течение 30 мин. После окисления УНТ отделяли от кислот на вакуумном фильтре и промывали

деионизованной водой до нейтральной реакции фильтрата.

2) углеродные нанотрубки стабилизировали с помощью ПАВ. В качестве ПАВ использовали Тритон Х100. Конечная концентрация УНТ в дисперсии – 20 г/л, ПАВ – 20 г/л. После смешения компонентов дисперсию подвергали ультразвуковой обработке в течение 1 часа. Перед использованием дисперсии для изготовления гипсовых образцов ее разбавляли до нужной концентрации.

За основу методики изготовления и испытания образцов был взят ГОСТ 125-79 (2018) «Вязущие гипсовые Технические условия» и ГОСТ 23789-79 «Вязущие гипсовые. Методы испытаний».

Изготовление гипсовых образцов.

1. В пластмассовой ёмкости с помощью проволочной мешалки путём интенсивного перемешивания в течение 60 сек готовили суспензию порошка гипса (130 г) и определённого в предварительных опытах количества воды (80 мл).

2. Полученной суспензией заполнялись формочки с внутренним диаметром 27 мм и высотой 50 мм, установленные на гладкую стеклянную пластину.

3. По истечении приблизительно 1 часа отверждения выступающие излишки гипсовой массы удалялись острым ножом. Особое внимание уделялось обеспечению параллельности торцевых поверхностей цилиндрического образца.

4. Определение прочности на сжатие гипсовых образцов (рисунок 2) проводилось на испытательной машине ТТМ-5 (“Trilogica GmbH”, Германия) спустя 2 часа после затворения гипса при скорости перемещения сжимающей пластины испытательной машины – 1 мм/мин.



Рисунок 2. Общий вид образцов для испытания на сжатие.

Результаты исследований и их обсуждение

В таблице 2 приведены результаты измерения предела прочности на сжатие цилиндрических гипсовых образцов различного состава.

Таблица 2. Результаты измерения предела прочности на сжатие гипсовых образцов различного состава.

№ п.п.	Состав образца	Предел прочности на сжатие (ППС), МПа
1.	«Гипс-5 Б П»	5,4
	«Гипс-5 Б П» + сухие УНТ 0,01%	4,6
2.	«Гипс-5 Б П» + ПАВ 0,005%	4,0
3.	«Гипс-5 Б П» + ПАВ 0,01%	4,9
4.	Гипс-5 Б П» + ПАВ 0,005% + УНТ 0,005%	5,3
5.	Гипс-5 Б П» + ПАВ 0,01% + УНТ 0,01%	3,4
7.	«Гипс-5 Б П» + ф-УНТ 0,01 %	6,7

Как следует из данных, представленных в таблице 2 введение в гипсовую матрицу сухих агломерированных углеродных нанотрубок привело к небольшому снижению прочности за счет появления дополнительных центров разрушения. Аналогичных результат был получен при добавлении чистого ПАВ к гипсу, причем, при увеличении количества ПАВ наблюдалось увеличение прочности. Возможно это связано с некоторой задержкой в удалении излишней воды из массы твердеющей гипсовой отливки при добавлении ПАВ.

В том случае, когда в растворе затворения присутствуют углеродные нанотрубки, при большей концентрации ПАВ наблюдается существенное уменьшение прочности гипсового образца, обусловленное образованием менее прочной пористой структуры, так как при изготовлении этих

образцов наблюдалось дополнительное пенообразование. Дополнительным негативным фактором может быть абсорбция ПАВ углеродными нанотрубками, в результате чего они теряют способность становиться дополнительными центрами кристаллизации, упрочняющими твердеющую гипсовую массу. При введении в структуру гипсовой матрицы функционализированных углеродных нанотрубок привело к увеличению прочности на 25%, что свидетельствует о том, что использование этого метода диспергирования углеродных нанотрубок является предпочтительным, по сравнению с методом диспергирования с применением ПАВ, для увеличения прочности гипса.

Список литературы

1. Петропавловская В.Б., Бурьянов А.Ф., Новиченкова. Т.Б. Малоэнергоёмкие гипсовые материалы и изделия на основе отходов промышленности // Строительные материалы. – 2006. – №7. – С. 8-9.
2. Бурьянов А.Ф. Гипс, его исследование и применение от П.П. Будникова до наших дней // Строительные материалы. – 2005. – №9. – С. 40-43.
3. Яковлев Г.И. и др. Магнезиальное вяжущее, модифицированное ангидритом // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2006. – №3. – С. 34-35.
4. Яковлев Г.И. и др. Модификация ангидритовых композиций многослойными углеродными нанотрубками // Строительные материалы. – 2010. – №7. – С. 25-27.
5. Яковлев Г.И. и др. Газобетон на основе фторангидрита, модифицированный углеродными наноструктурами // Строительные материалы. – 2008. – №3. – С.70-72
6. Davydov S.Yu., Kryukov A.Yu., Izvol'skii I.M., Rakov E.G. Preparation of carbon nanomaterials through CH₄ pyrolysis on (Co + Mo)/MgO catalysts with different metal contents. Inorganic Materials. – 2013. – V.49. – P. 252-256.

УДК 691.553.2

Крюков А.Ю., Шумянец А.В., Потапова К.А., Морозов А.Н., Десятов А.В.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА «ЭПОКСИДНАЯ СМОЛА – УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ»**Крюков Александр Юрьевич**, к.х.н., доцент кафедры физической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева
e-mail: akryukov@muctr.ru**Шумянец Алексей Викторович**, к.х.н., научный сотрудник кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова**Потапова Ксения Алексеевна**, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Менделеева, Россия**Морозов Александр Николаевич**, к.х.н., старший преподаватель кафедры ТНВиЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева**Десятов Андрей Викторович**, д.т.н., профессор кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. МенделееваФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Россия, Москва
125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9*В данной статье рассматривается влияние концентрации углеродных нанотрубок на предел прочности на разрыв модельных образцов полимерных композитов, изготовленных на основе эпоксидной смолы ЭТАЛ-200ТВ и многостенных углеродных нанотрубок. Показано, что функционализированные малостенные углеродные нанотрубки оказывают упрочняющий эффект на прочность на разрыв композита эпоксидная смола – углеродные нанотрубки.***Ключевые слова:** эпоксидная смола, углеродные нанотрубки, прочность на разрыв.**THE INFLUENCE OF CARBON NANOTUBES ON THE TENSILE STRENGTH OF THE COMPOSITE «EPOXY RESIN - CARBON NANOTUBES»**

Kryukov A.Yu., Shumyantsev A.V.*, Potapova K.A., Morozov A.N., Desyatov A.V.

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

*Moscow State University, Moscow, Russia.

*The article presents the effect of the carbon nanotubes on the tensile strength of polymer composite «epoxy resin – carbon nanotubes». It was shown that functionalization and sonic treatment may to increase the tensile strength of composites «epoxy resin - carbon nanotubes».***Keywords:** epoxy resin, tensile strength, composite «epoxy resin – carbon nanotubes».

В настоящее время одним из широко применяемых видов КМ являются композиты на основе эпоксидной смолы (ЭС), впервые синтезированной в 1936 году. Это обусловлено следующими свойствами ЭС:

- прочность клеевого соединения в случае использования клеевых составов на основе эпоксидной смолы;
- оптимальные физико-механические характеристики;
- после отверждения эпоксидная смола характеризуется минимальной влагонепроницаемостью;
- минимальная усадка в процессе и после отверждения.

Отверждение эпоксидной смолы является одной из стадий изготовления КМ на основе ЭС. Процесс отверждения протекает по механизму, схема которого приведена на рисунке 1. [1].

Реакция отверждения эпоксидной смолы**Рисунок 1** Схема протекания реакции отверждения эпоксидной смолы полиаминным отвердителем.

Основной стадией реакции отверждения ЭС является раскрытие «треугольного» эпоксидного цикла и связывание концов макромолекул исходной смолы через атом азота в аминном отвердителе.

В качестве одного из способов увеличения прочности эпоксидных смол рассматривается добавление углеродных наноматериалов (графенов и

углеродных нанотрубок (УНТ)) [2, 3]. УНТ имеют значительные преимущества в этой области перед традиционными дисперсионными наполнителями (металлическая проволока, стекловолокно, углеродные волокна и т.п.) ввиду сверхмалых размеров (единицы-десятки нанометра) и, как следствие, имеющими возможность заполнять микропоры матрицы, а также за счёт возможности образовывать химические связи с функциональными группами молекул матричной фазы [4]. Основной задачей при введении углеродных нанотрубок в качестве упрочняющей добавки является разделение агломератов трубок, которые образуются при синтезе на отдельные составляющие, поэтому необходимо проведение предварительной обработки УНТ, например, окислительная функционализация [5,6].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния добавления УНТ на прочность на разрыв композитов на основе эпоксидной смолы.

Экспериментальная часть

Изготовление образцов для испытаний.

Образцы для испытаний прочностных свойств («на разрыв») КМ на основе ЭС изготавливались в соответствии с ГОСТ 11262-80 (СТ СЭВ 1199-78) (Приложение 3, тип 5). Для этого в листовой резине толщиной 4 мм с помощью фигурного ножа, входящего в комплект испытательной машины, на гидравлическом настольном прессе были вырублены отверстия по форме образцов для испытаний (рисунок 2а).

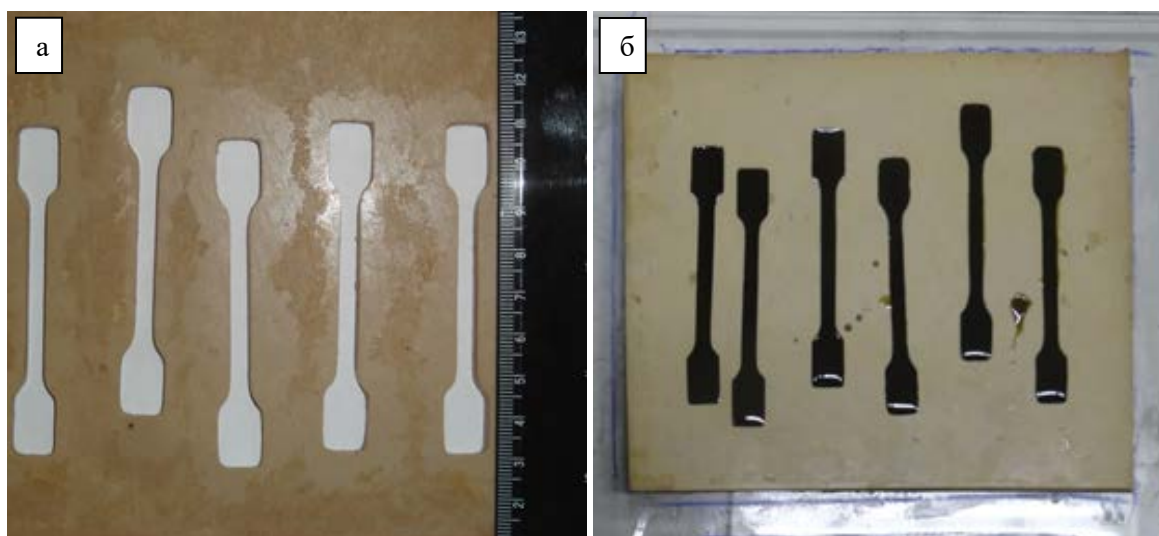


Рисунок 2. Внешний вид формы для изготовления образцов: а) пустая; б) заполненная ЭС

Листы с вырубленными отверстиями укладывались на гладкое стекло, поверхность которого закрывалась фторопластовой плёнкой для исключения прилипания отверждённой эпоксидной смолы к стеклу.

Малостенные (1-3 слоя) углеродные нанотрубки были синтезированные компанией ООО «Глобал СО» методом CVD на гетерогенном CoMo/MgO катализаторе [5,6]. Основные характеристики УНТ представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные свойства углеродных нанотрубок (ООО «Глобал СО»)

Параметр	Значение
Удельная поверхность (по БЭТ), м ² /г	730
Истинная плотность, г/см ³	2,01
Насыпной вес, г/см ³	0,21
Средняя длина, мкм	5-20
Средний диаметр, нм	5-15
Содержание углерода, мас.%	более 97
Остаточная зольность, мас.%	менее 1

Для того, чтобы разделить агломераты углеродных нанотрубок исходный порошок был

предварительно обработан в смеси концентрированных азотной и серной кислот (1:1) при температуре 100 °С в течение 1 часа. Затем окисленные УНТ отмывали от кислот и промывали на фильтре под вакуумом до проводимости промывной воды 20 – 30 мкСм/см.

Для проведения исследований была выбрана эпоксидная смола ЭТАЛ-200ТВ (АО "ЭНПЦ Эпитал"). После добавления к эпоксидной смоле УНТ смесь сначала диспергировали с помощью УЗ-ванны, затем с помощью погружной УЗ установки «SONICS vibra cell» («SONICS & MATERIALS, INC.», США). Для предотвращения перегрева суспензии был выбран режим: 20 сек обработка/10 сек охлаждение. Суммарно время УЗ обработки составляло 20 мин. Затем, в суспензию «УНТ + ЭС» добавлялся отвердитель в массовом соотношении 100 (смола) : 36,5 (отвердитель), и полученная суспензия перемешивалась 5 мин до начала увеличения вязкости.

Затем, суспензия заливалась в вырубленные отверстия так, чтобы над поверхностью формы был небольшой (~ 0,5 мм) избыток смеси (при отверждении происходит усадка смолы и этот

«избыток» исчезает) (рисунок 26). Отверждение проходило при комнатной температуре за 24 часа.

По описанной технологии были приготовлены образцы КМ с содержанием УНТ 0,1 мас.%, 0,5 мас.% и 1 мас.%.

Полученные образцы испытывались на разрыв в на испытательной машине ТТМ-5 “Trilogica GmbH”, (Германия). Испытания проводили при комнатной температуре, скорость растяжения составляла 1 мм/мин.

В таблице приведены средние результаты испытания прочности на разрыв (по 5 измерениям, разброс значений не превышал 5%).

Таблица 1. Результаты испытания образцов на прочность на разрыв

№ образца	Описание образца	R _m , МПа
1.	Чистая ЭС ЭТАЛ-200ТВ	43,9
	ЭС ЭТАЛ-200ТВ + 0,5 мас.% УНТ (исх.)	40,9
2.	ЭС ЭТАЛ-200ТВ + 0,1 мас.% УНТ (функц.)	45,1
3.	ЭС ЭТАЛ-200ТВ + 0,5 мас.% УНТ (функц.)	55,8
4.	ЭС ЭТАЛ-200ТВ + 1 мас.% УНТ (функц.)	54,9

Как видно из приведённых результатов, при введении в эпоксидную смолу исходного порошка углеродных нанотрубок в количестве 0,5 мас.% прочность образцов незначительно уменьшилась, что связано с тем, что они не распределены равномерно в полимерной матрице и вместо армирующего эффекта агломераты углеродных нанотрубок размером сотни нанометров выступают центрами разрушения. Введение функционализированных УНТ в количестве 0,1 мас.% особого влияния на прочность не оказало, но при увеличении их содержания до 0,5 мас.% прочность на разрыв увеличилась более, чем на 25%. Дальнейшее увеличение концентрации УНТ на прочность повлияло мало. Эффект увеличения прочности композитов ЭС-УНТ может быть

объяснен двумя факторами: протяженные углеродные нанотрубки (соотношение длины к диаметру составляет около 1000) выполняют роль армирующих волокон, а присутствие на их поверхности кислородных функциональных групп может оказывать дополнительное химическое связывание с полимерной матрицей.

Список литературы

1. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение, 2008. 320 с
2. Kharitonov A.P. Simbirtseva G.V., Tkachev A.G. Reinforcement of epoxy resin composites with fluorinated carbon nanotubes // Composites Science and Technology. – 2014. – № 107. – p. 162-168.
3. А. Ф. Николаев, В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов и др. Технология полимерных материалов / Под ред. В. К. Крыжановского. СПб.: Профессия, 2008. — 544 с.
4. Томишко М.М. и др. Углеродные нанотрубки - основа материалов будущего // Нанотехника. 2004. №1. С. 10–15.
5. Ovejero G., Sotelo J.L., Romero M.D. Multiwalled Carbon Nanotubes for Liquid-Phase Oxidation. Functionalization, Characterization, and Catalytic Activity. Ind. Eng. Chem. Res. – 2006. – V. 45. – P. 2206-2212.
6. Peng X., Wong S.S. Functional covalent chemistry of carbon nanotube surfaces. Advanced Materials. – 2009. – V.21. – P.625 642.
7. Davydov S.Yu., Kryukov A.Yu., Izvol'skii I.M., Rakov E.G. Preparation of carbon nanomaterials through CH₄ pyrolysis on (Co + Mo)/MgO catalysts with different metal contents. Inorganic Materials. – 2013. – V.49. – P. 252-256.
8. Davydov S.Yu., Kryukov A.Yu., A, Gerya V.O., Izvol'skii I.M., Rakov E. G. Preparation of a Platelike Carbon Nanomaterial Using MgO As a Template. Inorganic Materials. – 2012. – V. 48, №. 3. – P. 244–248

УДК 66.097.3

Лопатина М.М., Кошелева К.А., Ханмурзина Е.А., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМОЛИЗА НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА КАЛИЯ

Лопатина Маргарита Максимовна, магистрант 2 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: r.lopatina@gmail.com;

Кошелева Ксения Александровна, бакалавр 4 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

Ханмурзина Елена Аликовна, магистрант 1 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

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

Данная работа посвящена изучению оксидных катализаторов на основе феррита калия. В ходе работы были синтезированы два образца, которые различаются составом исходных реагентов. Их шихта была исследована с помощью синхронного термического анализа, в результате которого было установлено, что в качестве исходных солей целесообразно использовать оксалаты железа (III), калия и аммония.

Ключевые слова: ферритовые катализаторы, феррит калия, механоактивация, термоллиз.

INFLUENCE OF THERMOLYSIS CONDITIONS ON THE PROCESS OF FORMATION OF OXIDE CATALYST ON THE BASIS OF POTASSIUM FERRITE

Lopatina M.M., Kosheleva K.A., Khanmurzina E.A., Dyakonov V.A., Nefedova N.V.

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

This work is devoted to the study of oxide catalysts based on potassium ferrite. In the course of the work, two samples were synthesized, which differ in the composition of the starting reagents. Their charge was investigated using synchronous thermal analysis, as a result of which it was found that it is advisable to use iron (III), potassium and ammonium oxalates as initial salts.

Key words: ferrite catalysts, potassium ferrite, mechanical activation, thermolysis.

В последние десятилетия активно развивается разработка катализаторов для промышленности. Они важны не только для ускорения химических процессов и реакций, но и для очистки отходящих газов. В данной работе особое внимание уделено ферритам калия, оксидным катализаторам, которые с каждым годом находят все более широкое применение в химии и химической технологии, ввиду их невысокой стоимости. В последнее время появляется много работ по исследованию влияния механоактивации на активность катализаторов.

В ферритах-шпинелях наблюдается сильная зависимость их свойств от распределения катионов в решетке. Было обнаружено, что высокоэнергетическое измельчение (механическая обработка) уменьшает средний размер кристаллитов и приводит к перераспределению катионов между октаэдрическими и тетраэдрическими пустотами. Известно, что механоактивация ферритов типа шпинели увеличивает их реакционную способность. Также в механически обработанных порошках наблюдается явление спин-кантинга, которое определяется как отсутствие полного выравнивания спинов в приложенном магнитном поле [1].

В работе [2] авторы изучают влияние механической обработки на систему $K_2O \cdot nFe_2O_3$. Они выдвинули гипотезу о том, что в результате механоактивации происходит перестройка кристаллической решетки, которая радикально изменяет взаимодействие оксида калия с основой контакта: с гематитом K_2O образует ряд химических соединений (ферритов $K_2O \cdot nFe_2O_3$), а с магнетитом – систему $Fe_3O_4 - K_2O \cdot mFe_2O_3$. Предполагается, что с одной стороны оксид калия начинает препятствовать дальнейшему восстановлению оксида железа (III). А с другой стороны, атом щелочного металла в окружении Fe_2O_3 вызывает электростатическое напряжение и создает высокоионизированную область, что приводит к ускорению восстановления. Влияние электронного облака атома щелочного металла на прочность связей Fe – O вокруг окислительно-восстановительной пары $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ приводит к интенсификации электронных переходов в элементарном каталитическом акте, и, как следствие, к увеличению каталитической активности [2].

Известно, что на процесс формирования катализаторов на основе феррита калия влияет несколько факторов – механическая обработка и

состав исходной шихты. С целью их изучения было синтезировано 3 образца, которые отличаются составом исходных солей для термолиза, но имеет одинаковое время механической обработки. Дополнительно в шихты вводят флюсы, которые необходимы для контроля атмосферы в зоне синтеза.

Все образцы подвергались механоактивации в течении трех часов: смесь исходных реагентов тщательно измельчали в шаровой мельнице, дополнительно перемешивая каждые 15 минут шпателем. Характеристики образцов представлена в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики образцов катализаторов

Система	Время механоактивации, ч	Исходные реагенты	Номер образца
Fe-K-O	3	$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; флюс – $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	I
		$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; флюс – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	II

Чтобы оценить влияние условий синтеза на формирование катализаторов на основе феррита калия был проведен синхронный термический анализ (СТА) шихты, который совмещает в себе термогравиметрию (ТГА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК). СТА образцов был проведен с помощью прибора SDT Q600 в атмосфере аргона, скорость нагрева – 10° в мин. Данный анализатор позволяет одновременно регистрировать изменения массы образца и процессы, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла. Результаты анализа представлены на рисунках 1-3.

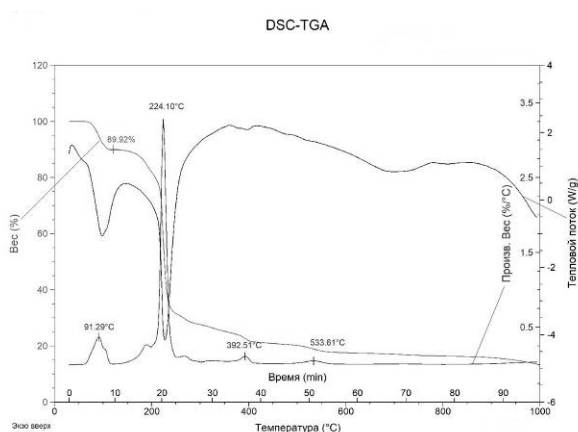
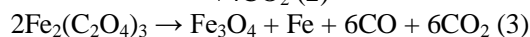
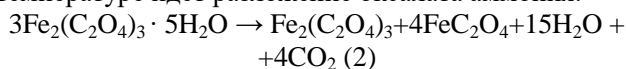


Рис.1. Результат синхронного термического анализа образца I

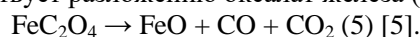
Процесс прокаливания шихты образца I сопровождается 4 тепловыми эффектами. Первый эффект является эндотермическим, он лежит в области температур 60 – 110 °С, что соответствует удалению физически адсорбируемых молекул воды и кристаллизационной воды из оксалата калия:

$$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad (1) \quad [3].$$

Второй эндотермический тепловой эффект наблюдается в интервале температур 200 – 250 °С и соответствует дегидратации и частичному разложению оксалата железа (III). Также при этой температуре идет разложение оксалата аммония:



В области температур 390 – 410 °С лежит третий эндотермический пик, который, вероятно, соответствует разложению оксалата железа (II):



Четвертый эндотермический пик расположен в интервале температур 520 – 540 °С. В этот момент предположительно происходит переход оксалата калия в карбонат, который затем разлагается при температуре выше 750 °С:

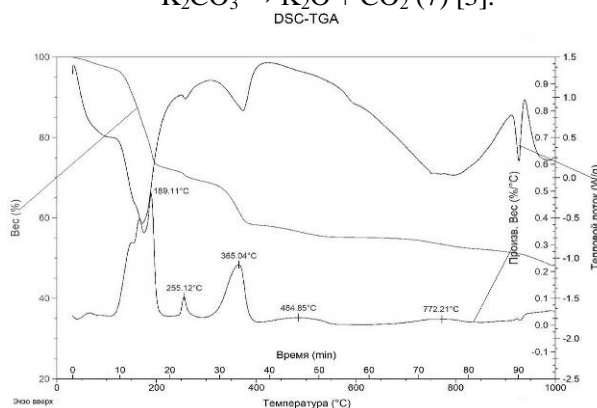
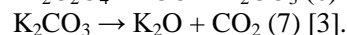


Рис.2. Результаты синхронного термического анализа образца II

На дериватограмме образца II можно различить 6 тепловых эффектов. Процесс разложения шихты начинается с удаления физически адсорбируемой воды, которое заканчивается при температуре около 125 °С. Первый эндотермический пик лежит в области температур 140 – 150 °С, что соответствует разложению карбоната аммония по реакции:

$$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad [6].$$

В интервале температур 180–200 °С расположен второй эндотермический пик. Вероятно, в этот момент происходит частичное разложение оксалата железа (III) по реакции (2). Следующий пик наблюдаем в области от 250 до 260 °С, что соответствует дальнейшему разложению оксалата железа (III) по реакции (3). В интервале температур 340 – 390 °С лежит третий эндотермический пик, который вызван разложением оксалата двухвалентного железа реакция (5). Следующий пик наблюдаем в области от 460 до 510 °С, предположительно, этот момент заканчивается разложением оксалата железа (II). В данном образце

был использован карбонат калия, который разлагается при 760 – 780 °С по реакции (7), этому процессу соответствует шестой эндотермический пик.

Изучение публикаций, касающихся рассмотренной темы, показало многообразие механизмов термолитического и интерпретации полученных результатов в зависимости от условий диспергирования исходных прекурсоров ферритовых катализаторов, скорости термопрограммированного нагрева, конечной температуры разложения исходных веществ и газовой среды.

Таким образом, методами дифференциального термического анализа в атмосфере аргона был изучен процесс термолитического оксалатных и карбонатных солей железа и калия после механоактивации в течение трех часов, которую проводили в шаровой мельнице. В результате проделанной работы было установлено, что при термолитическом оксалатах железа и калия с добавлением в качестве флюса оксалата аммония все эндотермические процессы сдвигаются в область более низких температур (на 40-70 °С) по сравнению с образцами на основе оксалата железа и карбоната калия, где в качестве флюса был использован карбонат аммония.

Полученные результаты свидетельствуют о необходимости пересмотра режимов как термопрограммированного нагрева, так и конечной температуры для различных по составу контактных систем для синтеза ферритовых катализаторов на основе железо-калий-кислород.

Список литературы

1. Šepelák V. et al. Mechanically induced cation redistribution in magnesium ferrite and its thermal stability //Solid State Ionics. – 2001. – Т. 141. – С. 677-682.
2. Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П. Исследование железооксидного катализатора $K_2O \cdot nFe_2O_3$. I. Высокотемпературные процессы в механоактивированной системе $K_2O - Fe_2O_3$ // Химия и химическая технология. - 2014. - том 57, вып. 2. - С. 15-19.
3. Анцупов, Е.В. Термическое разложение неорганических веществ [Текст] / Е.В. Анцупов, С.М. Родивилов // Горение и плазмохимия. – 2012. – Т. 10, № 2. – С. 120-135.
4. Исследование разложения оксалатов железа с помощью дериватографического метода и эффекта Мессбауэра [Текст] / Г. М. Жаброва, И. П. Суздаев, В. И. Гольданский, А. В. Шкарин, Е. Ф. Макарин // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1967. – Т. 3, № 4. – С. 483-487.
5. Исследование процесса механохимического синтеза и термического разложения оксалата железа (II) [Текст] / Р.Н. Румянцев, А.А. Ильин, А.П. Ильин, А.Б. Жуков, А.А. Мезенцева // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57, № 7. – С. 80-84.
6. Авдин В. В., Кириллов В. В., Лымарь А. А. Термолитический карбоната и гидрокарбоната аммония как твердых охладителей продуктов сгорания топлива //Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2011. – №. 12 (229).

УДК 661.666

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

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНЫХ ТОКОПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

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

Крюков Александр Юрьевич к.х.н., доцент кафедры физической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева

Десятов Андрей Викторович д.т.н., профессор кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева

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

Получены прозрачные токопроводящие пленки (TCF) из ковалентно и нековалентно функционализированных УНТ со светопропусканием 80-85%. С помощью сканирующей электронной микроскопии изучена морфология поверхности полученных образцов. Исследовано влияние процесса центрифугирования дисперсий из УНТ на проводимость и морфологию TCF на их основе. Установлено, что TCF из ковалентно функционализированных УНТ обладают меньшим сопротивлением, чем пленки из дисперсий УНТ, стабилизированных ПАВ. Пленки из ковалентно функционализированных УНТ обладают поверхностным сопротивлением 570 Ом/кв при светопропускании 83,7%.

Ключевые слова: пленки, проводимость, прозрачность, углеродные нанотрубки, дисперсия, функционализация

FEATURES OF OBTAINING TRANSPARENT CONDUCTIVE COATINGS FROM MULTI-WALL CARBON NANOTUBES

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

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

Transparent conductive films (TCF) were obtained from covalently and non-covalently functionalized CNTs with a light transmission of 80-85%. Using scanning electron microscopy, the surface morphology of the obtained samples was studied. The effect of the centrifugation of CNT dispersions on the conductivity and morphology of TCFs based on them is studied. It was found that TCF from covalently functionalized CNTs have lower resistance than films from dispersions of CNT stabilized by surfactants. Films from covalently functionalized CNTs have a surface resistance of 570 Ohm/sq with a light transmission of 83.7%.

Keywords: films, conductivity, transparency, carbon nanotubes, dispersion, functionalization of surface

Прозрачные проводящие пленки (transparent conductive films (TCF)) широко применяются в технологии производства жидкокристаллических дисплеев, сенсорных панелей, органических светодиодов, защитных нагревательных стекол для дисплеев, пленочной фотонике, а также в системах защиты от электромагнитного излучения [1]. В зависимости от области применения данные пленки должны обладать поверхностным сопротивлением от 20 до 300 Ом/кв при светопропускании 85%. Наибольшее распространение для данных направлений получили покрытия из оксида индия, легированного оловом (ITO). Несомненным достоинством данного материала является сочетание высокого светопропускания (около 85%) и низкого поверхностного сопротивления (15 - 25 Ом/кв) [2]. В то же время, на фоне бурного развития электроники спрос на индий увеличивается, что способствует росту стоимости TCF на его основе. Кроме того, технология магнетронного нанесения пленок из оксида индия и олова имеет ряд недостатков, к которым стоит отнести значительные энергозатраты, ограничения по площади нанесения и выбора природы подложки. В связи с этим, актуальными являются работы, направленные на разработку методов получения TCF на основе других перспективных материалов. Одним из таких материалов являются углеродные нанотрубки (УНТ). В зависимости от количества графеновых слоев, из которых состоят стенки трубок, УНТ разделяют на одностенные и многостенные. Первые обладают более

лучшей проводимостью, благодаря чему они представляют больший интерес для производства TCF. Для создания равномерных прозрачных пленок из УНТ готовят дисперсии в растворителях различной природы. С целью получения стабильных дисперсий поверхность УНТ подвергают ковалентной и/или нековалентной функционализации. Одностенные УНТ обладают идеальной трубчатой структурой из одного скрученного слоя графена. Функционализация подобной структуры происходит на краях УНТ, где наблюдается изгиб графенового слоя, что не позволяет использовать только подход ковалентной функционализации для создания стабильных дисперсий. В случае многостенных УНТ, функционализация протекает практически по всей длине УНТ, так как их внешний графеновый слой является дефектным (недостроенным). Более того, в настоящее время технология получения одностенных УНТ освоена на опытных установках малого объема, в то время как многостенные УНТ уже выпускают в промышленном масштабе. В связи с вышеизложенным, особый интерес представляет разработка технологии получения TCF на основе многостенных УНТ.

В настоящей работе представлены результаты научно-исследовательской работы по созданию TCF на основе функционализированных УНТ методом напыления их жидких дисперсий. В качестве исходного материала были использованы многостенные УНТ, полученные компанией «Глобал СО» методом химического осаждения из газовой фазы

[3]. Процесс ковалентной функционализации поверхности УНТ проводили путем их жидкофазного окисления в смеси концентрированных азотной и серной кислот при температуре 120°C и продолжительности окисления 1 час. Нековалентную функционализацию поверхности УНТ выполняли с помощью диспергирования исходных УНТ в спиртовом растворе 10 г/л поливинилпирролидона (PVP). Получение пленок из ф-УНТ осуществляли методом напыления дисперсий из УНТ с их содержанием 1 г/л в этаноле с помощью аэрографа на поверхность стеклянных подложек размером 20×50 мм.

Поверхностное сопротивление пленок определяли четырехточечным методом на установке Jandel RM3000 («Jandel», Великобритания).

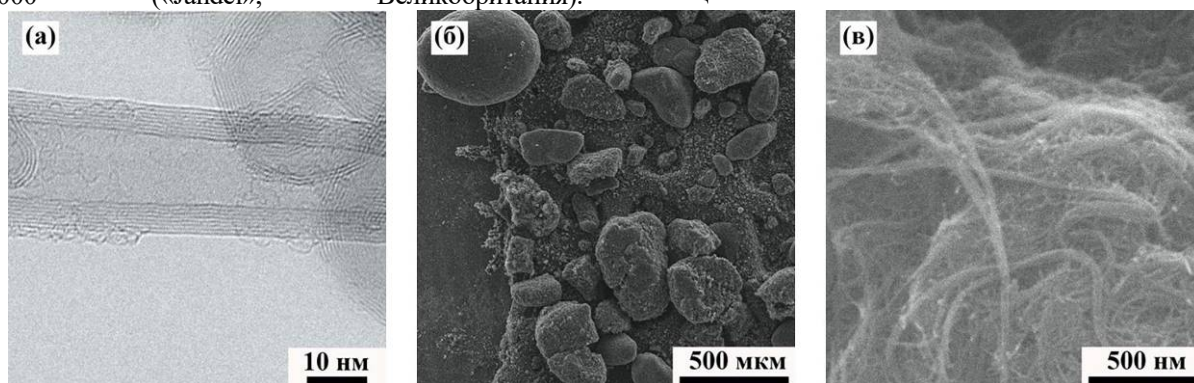


Рисунок 1. Микрофотографии ПЭМ (а) и СЭМ (б-в) многостенных УНТ

Видно, что на внешней поверхности УНТ присутствуют дефектные углеродные структуры (рис. 1а). Сами УНТ образуют агломераты в виде скрученных клубков, размеры которых лежат в интервале от 30 до 500 мкм (рис. 2б). Из данных электронной микроскопии установлено, что средний диаметр УНТ составляет 25 ± 5 нм, количество графеновых слоев в стенке варьируется от 6 до 10. Стоит отметить, что УНТ в агломератах формируют нитевидные сrostки, свидетельствующие о значительной длине нанотрубок. Из представленных УНТ были получены два вида стабильных дисперсий. Первая дисперсия представляла собой диспергированные в этаноле УНТ, поверхность которых была функционализована окислением в смеси азотной и серной кислот (ф-УНТ). Вторая

Светопропускание пленок измеряли на спектрофотометре SPEK SSSP-715 («Спектроскопические системы», Россия) при длине волны 550 нм. Исследования морфологии полученных образцов проводили с помощью электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6510 LV («JEOL», Япония) в центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) LEO Supra 50VP («Carl Zeiss», Германия) на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова.

На рис. 1 представлены результаты исследования морфологии исходных УНТ в виде порошка с помощью СЭМ и ПЭМ.

дисперсия представляла собой коллоидную систему, в которой исходные УНТ были стабилизированы с помощью PVP (PVP-УНТ). Стандартной процедурой после приготовления дисперсий УНТ является выделение недиспергированных агломератов с помощью центрифугирования. В ходе исследования было установлено, что центрифугирование не привело к выделению агломератов в виде осадка. В итоге, обе дисперсии были разделены с помощью центрифугирования на две фракции (далее обозначены как верхняя (в.ф.) и нижняя (н.ф.)). Из полученных систем были изготовлены прозрачные пленки на стеклянных подложках. В таблице 1 представлены результаты измерения поверхностного сопротивления (R_s) и светопропускания (Т) полученных образцов.

Таблица 1. Характеристики прозрачных пленок из УНТ

№ п/п	Образец	Фракция дисперсии после разделения	Характеристики пленки	
			R_s , Ом/кв.	Т, %
1	Дисперсия ф-УНТ	исходная	820	84,7
		верхняя	1230	84,3
		нижняя	570	83,4
2	Дисперсия PVP-УНТ	исходная	$12,8 \cdot 10^3$	82,8
		верхняя	$8,7 \cdot 10^3$	81,4
		нижняя	$73 \cdot 10^3$	80,7

Установлено, что пленки, полученные из н.ф. дисперсии PVP-УНТ, обладают более высоким поверхностным сопротивлением, чем пленки, полученные из исходной дисперсии и в.ф. Стоит отметить, что сопротивление пленок из н.ф. дисперсии составило $73 \cdot 10^3$ Ом/кв, что почти в 10 раз больше, чем из в.ф. и в 6 раз больше, чем у пленок из исходной

дисперсии. Вероятно, что в процессе разделения под действием центробежной силы в нижние слои дисперсии переносятся недиспергированные крупные агломераты УНТ с адсорбированным PVP, а в верхнем слое остаются хорошо диспергированные отдельные УНТ. Иная картина наблюдается при разделении образца дисперсии из ф-УНТ. В данном случае пленки

из н.ф. дисперсии обладают наименьшим сопротивлением, которое составило 570 Ом/кв. Поверхностное сопротивление пленки из в.ф. дисперсии возрастает относительно пленки из исходной дисперсии с 820 до 1230 Ом/кв. Данный эффект, вероятно, связан с тем, что в нижнюю часть дисперсии выделяются длинные (крупные) УНТ, а в

верхнем слое остаются мелкие углеродные частицы и остатки продуктов окисления УНТ. Учитывая, что дисперсии с PVP обладают большей устойчивостью в этаноле, чем ф-УНТ, то данный вывод представляется вполне вероятным. На рис. 2 представлены микрофотографии СЭМ участков поверхности полученных пленок из УНТ.

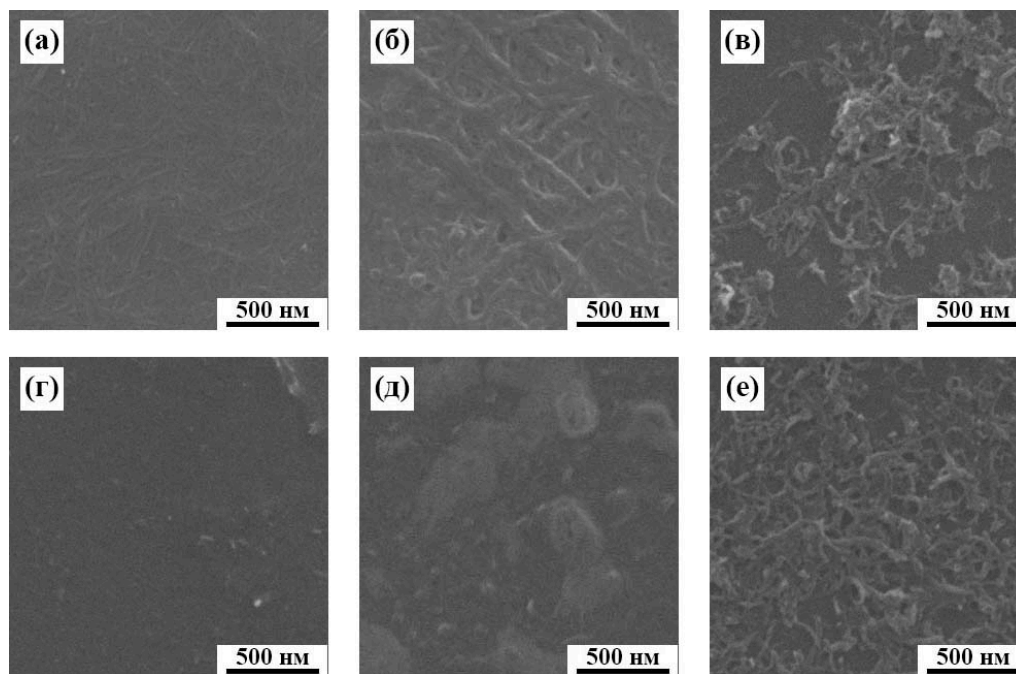


Рисунок 2. Микрофотографии СЭМ участков поверхности покрытий, полученных из различных дисперсий УНТ: (а) – исходная дисперсия ф-УНТ; (б) – н.ф. дисперсии ф-УНТ; (в) – в.ф. дисперсии ф-УНТ; (г) – исходная дисперсия PVP-УНТ; (д) – н.ф. дисперсии PVP-УНТ; (е) – в.ф. дисперсии PVP-УНТ

В соответствии с данными СЭМ (рис. 2а-в) пленки из ф-УНТ представляют собой плотноупакованную структуру из отдельных нанотрубок. Установлено, что плотная структура из УНТ формируется благодаря заполнению междутрубчатого пространства в пленке частицами окисленного графена, которые образуются в результате окисления УНТ. Данный факт отчетливо виден при сравнении микрофотографий пленок, полученных из нижней (рис. 2б) и верхней (рис. 2в) фракции дисперсии ф-УНТ. Показано, что в результате центрифугирования дисперсии из ф-УНТ в нижней части стакана концентрируются длинные УНТ, а в верхней части остаются мелкие куски УНТ и частицы окисленного графена, которые плохо проводят ток.

Из микрофотографий СЭМ, представленных на рис. 2г-е видно, добавление ПАВ в виде PVP приводит к полной изоляции УНТ, что ухудшает контакт между отдельными нанотрубками и способствует увеличению поверхностного сопротивления. Поверхность пленки, полученной из дисперсии с PVP, имеет гладкую поверхность без каких-либо дефектов (рис. 2г). В морфологии пленок, полученных из дисперсий с PVP после разделения на центрифуге (рис. 2г,д), наблюдаются трубчатые частицы. При этом в образце пленки из верхнего слоя дисперсии просматриваются хорошо сформированные УНТ, а пленка из нижнего слоя дисперсии состоит из кусков УНТ и агломератов PVP, образовавшихся, вероятно, при сушке пленки. Таким образом продемонстрировано, что в случае

нековалентной функционализации УНТ с помощью центрифугирования возможно удаление недиспергированных агломератов УНТ вместе с излишками PVP, что положительно влияет на проводимость пленок на их основе.

В ходе проделанной работы установлено, что для создания прозрачных токопроводящих покрытий из УНТ целесообразнее использовать дисперсии из ковалентно функционализированных УНТ. В настоящей работе получены пленки из многостенных УНТ с поверхностным сопротивлением 570 Ом/кв при светопропускании 83,7%.

Список литературы

1. Kolesnikov V.A., Morozov A.N., Kryukov A.Yu., Desyatov A.V., Potapova K.A., Kolesnikov A.V. Composite optically transparent current - conducting coatings on glass substrate // Glass and Ceramics. 2016. V. 73. № 7-8. PP. 302-306.
2. Sevast'yanov V.G., Kolesnikov V.A., Desyatov A.V., and Kolesnikov A.V. Conducting coatings based on carbon nanomaterials and SnO₂ on glass for photoconverters // Glass and Ceramics. 2014. №12. PP.
3. Davydov S.Yu., Kryukov A.Yu., Izvol'skii I.M., Rakov E.G. Preparation of carbon nanomaterials through CH₄ pyrolysis on (Co + Mo)/MgO catalysts with different metal contents. Inorganic Materials. – 2013. – V.49. – P. 252-256.

УДК 661.857

Перунова Е.Ю., Морозов А.Н.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СОЛЬВОТЕРМАЛЬНОГО ПРОЦЕССА НА МОРФОЛОГИЮ ПОЛУЧАЕМЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Перунова Елена Юрьевна студентка 4 курса кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева
Морозов Александр Николаевич к.х.н., старший преподаватель кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева
iMOROZOV@gmail.com*

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

Изучено влияние условий сольвотермального синтеза на морфологию получаемых наночастиц серебра. Установлено влияние продолжительности, температуры синтеза, концентрации NaCl и поливинилпирролидона на геометрические параметры формируемых частиц. Определено, что концентрация NaCl является определяющим фактором анизотропного роста кристаллов Ag. Показано, что предложенный подход является эффективным методом получения дисперсий из нанонитей Ag диаметром 30-50 нм и длиной до 40 мкм. Определен интервал концентрации полимера-стабилизатора, позволяющий синтезировать НН Ag с узким распределением по диаметру.

Ключевые слова: нанонити, серебро, сольвотермальный синтез, прозрачные проводящие пленки

INFLUENCE OF SOLVOTHERMAL PROCESS ON THE MORPHOLOGY OF SILVER NANOPARTICLES

Perunova E.Yu, Morozov A.N.

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

The effect of solvothermal synthesis conditions on the morphology of the obtained silver nanoparticles was studied. The influence of the duration, synthesis temperature, concentration of NaCl and polyvinylpyrrolidone on the geometric parameters of the formed particles is established. It was shown that the concentration of NaCl is a determining factor in the anisotropic growth of Ag crystals. It is shown that the proposed approach is an effective method for producing dispersions from Ag nanowires with a diameter of 30-50 nm and a length of up to 40 microns. The concentration range of the stabilizing polymer is determined, which allows one to synthesize Ag nanowires with a narrow diameter distribution.

Keywords: nanowires, silver, solvothermal synthesis, transparent conductive films

В последнее время наблюдается стремительное расширение областей применения прозрачных проводящих пленок (ППП) на различных прозрачных подложках. На сегодняшний день ППП используются для создания сенсорных дисплеев, светодиодной техники, прозрачных нагревательных элементов и органических солнечных батарей [1]. В зависимости от области применения пленки должны обладать поверхностным сопротивлением от 20 до 300 Ом/кв при светопропускании более 85%. В качестве материала для создания таких покрытий наибольшее распространение получил оксид индия, легированный оловом (ITO). Пленки на основе ITO обладают высокой химической стабильностью и низким поверхностным сопротивлением (около 10 Ом/кв) при высоком светопропускании (более 90%). Однако, оксидные покрытия обладают низкой механической прочностью при изгибе, что не позволяет использовать их на гибких подложках. Кроме того, с развитием электронной промышленности спрос на индий увеличивается, что способствует росту стоимости ППП на его основе. В связи с этим актуальными являются работы, направленные на разработку новых альтернативных материалов для промышленного производства ППП. Пленки на основе нанонитей серебра (НН Ag) при светопропускании выше 85% обладают

поверхностным сопротивлением менее 10 Ом/кв, что делает их весьма перспективным материалом для замены ITO. Стоимость серебра выше индия, но дешевизна синтеза и простота получения покрытий из НН Ag делает их конкурентоспособными по сравнению с ITO. Известно, что поверхностное сопротивление ППП напрямую зависит от морфологии используемых НЧ Ag. Согласно литературным данным [2-4], для ППП наиболее подходящими являются частицы серебра в виде нанонитей. Применение частиц нитевидной геометрии способствует увеличению поверхности контактов между частицами и, соответственно, снижению поверхностного сопротивления. Кроме того, пленки из НН Ag представляют собой не плотную, а сетчатую структуру, что улучшает их светопропускание. Известно, что наилучшей проводимостью обладают пленки из НН Ag диаметром 30-50 нм и длиной более 10 мкм [5]. Существующие способы полиольного синтеза НН Ag не позволяют получать частицы с узким распределением по размерам, что обусловлено влиянием большого количества факторов [6]. В связи с этим актуальным является разработка новых подходов формирования дисперсий из НН Ag с целью применения их в технологии получения ППП.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния условий сольвоотермального синтеза на морфологию получаемых наночастиц Ag. Синтез дисперсий из НН Ag осуществляли полиольным восстановлением Ag^+ в сольвоотермальных условиях. Восстановление проводили из раствора нитрата серебра в этиленгликоле при различных условиях. В качестве полимера-стабилизатора применяли поливинилпирролидон (PVP) с молекулярной массой 10 кДа. Для затравки использовали раствор NaCl в этиленгликоле различной концентрации. Морфологию полученных образцов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM-6510LV («JEOL», Япония) в центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева. Атомный состав синтезированных образцов определяли с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (ЭДС) X-MAX («Oxford Instruments», Великобритания), установленного на электронный микроскоп.

В ходе исследования было изучено влияние продолжительности, температуры, концентрации PVP и NaCl на морфологию формируемых НЧ Ag, получаемых полиольным методом в сольвоотермальных условиях. Влияние продолжительности процесса было исследовано при температуре 160°C в интервале от 1 до 4 часов. Микрофотографии полученных образцов НЧ Ag представлены на рис. 1.

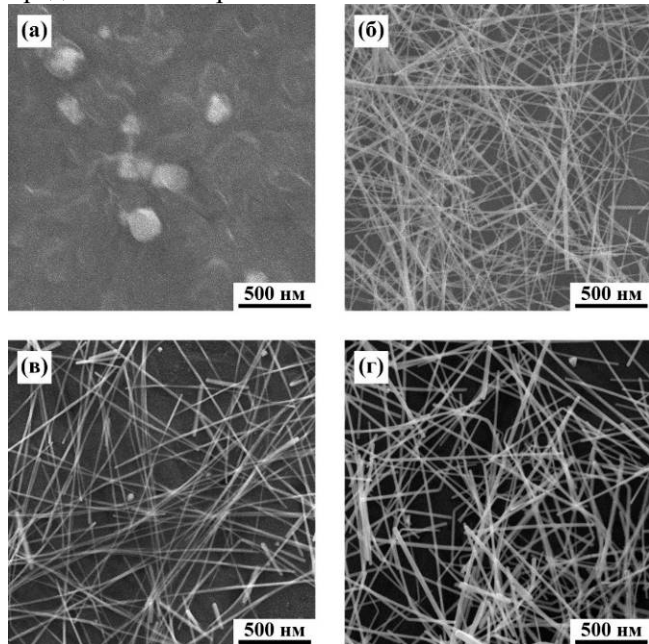


Рисунок 1. Микрофотографии СЭМ образцов, полученных при различной продолжительности сольвоотермального синтеза, ч: (а) - 1; (б) - 2; (в) - 3; (г) - 4

Видно, что при продолжительности синтеза до 1 часа не происходит формирование НН Ag. Полученные частицы имеют сферическую форму со

средним размером 173 ± 39 нм. С помощью ЭДС установлено, что в состав представленных на рис. 1а частиц входят серебро и хлор в нестехиометрическом соотношении. Таким образом показано, что при продолжительности сольвоотермального процесса 1 час в изучаемой системе присутствуют только отдельные зародыши хлорида серебра (AgCl) на поверхности, которых начинается процесс восстановления металла. В соответствии с данными СЭМ (рис. 1б), при увеличении времени синтеза до 2 часов наблюдается рост стержнеобразных частиц Ag длиной до 16 мкм и диаметром от 20 до 45 нм. По мере увеличения времени синтеза наблюдается рост частиц в длину. Так, при продолжительности процесса 3 часа происходит формирование изогнутых НН Ag длиной до 40 мкм и диаметром от 25 до 45 нм. Стоит отметить, что среди изогнутых НН наблюдается образование частиц в виде стержней длиной до 5 мкм и диаметром 30 ± 10 нм. Также отмечено образование большого количества сферические частиц AgCl , что свидетельствует о неполном восстановлении ионов серебра. При продолжительности сольвоотермального процесса 4 часа не происходило изменения длины и диаметра образующихся НН Ag. В тоже время было отмечено существенное уменьшение стержней Ag и сферических частиц AgCl , которые были обнаружены в малом количестве на локальных участках СЭМ-изображений.

В интервале значений температур $100 - 160^\circ\text{C}$ определена взаимосвязь температуры синтеза и морфологии формируемых НЧ Ag. Установлено, что при температуре 100°C наблюдается образование очень малого количества НН Ag длиной до 2 мкм и диаметром 19 ± 5 нм. Стоит отметить, что исследование влияния температуры на процесс формирования НН Ag проводили при продолжительности процесса 4 часа. Вероятно, что увеличение времени синтеза будет способствовать росту количества образующихся НН Ag. С помощью СЭМ продемонстрировано, что в интервале температур от 120 до 160°C наблюдается формирования НН Ag. Показано, что по мере увеличения температуры в данном интервале происходит увеличение длины образующихся НН с 12 до 34 мкм, что обусловлено увеличением скорости восстановления ионов серебра. Однако, с ростом температуры процесса наблюдается не только увеличение длины получаемых НН Ag, но также и образование побочных продуктов восстановления серебра в виде наностержней. На рис. 2 представлены микрофотографии СЭМ, иллюстрирующие морфологию НН Ag, синтезированных при температуре 120°C и продолжительности синтеза 4 часа.

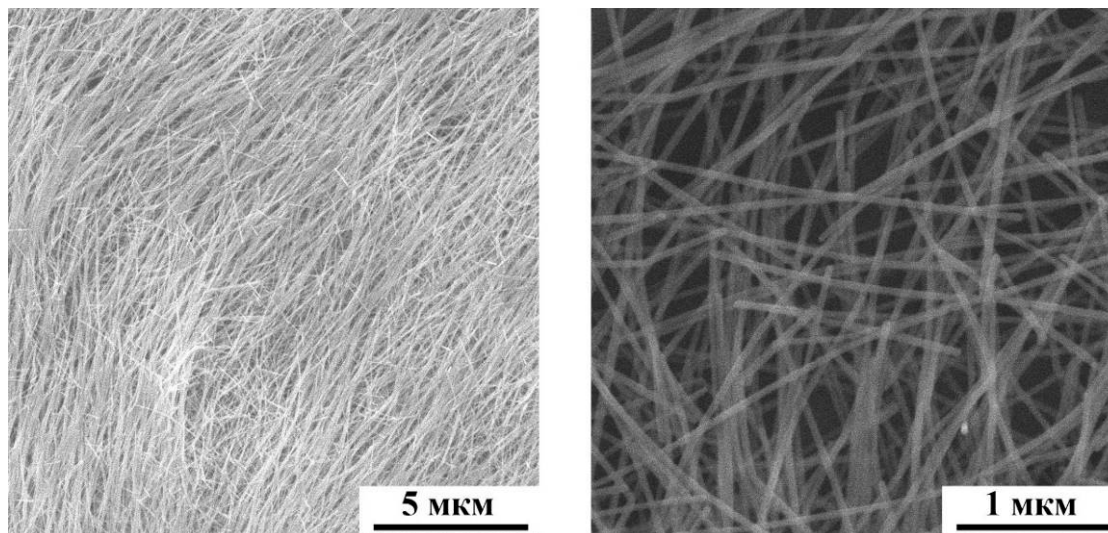


Рисунок 2. Микрофотографии СЭМ образца НН Ag, полученных при температуре синтеза 120°C

Исследование влияния концентрации NaCl и PVP на процесс полиольного роста НЧ Ag в сольвоотермальных условиях проводили при температуре синтеза 160°C и его продолжительности 4 часа. Установлено, что наличие NaCl в исходном растворе является необходимым условием анизотропного роста НЧ Ag. При отсутствии NaCl наблюдается неконтролируемый рост сферических НЧ Ag. В случае добавки NaCl, в начальный момент происходит образование золя из НЧ AgCl, которые выступают в качестве зародышей для последующего роста анизотропных кристаллов Ag. Кроме того, сформированные частицы AgCl являются пролонгированным источником ионов серебра в системе, что способствует послойному формированию анизотропных частиц. В то же время увеличение концентрации NaCl более 0,25 мМ приводит к уменьшению длины образующихся НН Ag с 37 до 12 мкм. Данный факт обусловлен тем, что увеличение содержания NaCl в системе способствует образованию большего количества зародышей и снижению концентрации ионов серебра. Таким образом, длина формируемых НН Ag зависит от количества Ag^+ , концентрация которых определяется равновесием химической реакции образования AgCl.

Установлено, что концентрация PVP в растворе является ключевым фактором, определяющим диаметр получаемых НН Ag. При содержании PVP менее 100 г/л и более 250 г/л наблюдается образование НН Ag длиной 10-15 мкм с широким распределением по диаметру от 60 до 120 нм. Кроме того, с увеличением концентрации PVP затрудняется отмывка металлических частиц от полимера и побочных продуктов реакции.

В настоящей работе продемонстрировано влияние условий сольвоотермального синтеза на морфологию формируемых НЧ Ag. Показано, что предложенный подход является эффективным методом получения дисперсий из НН Ag диаметром 30-50 нм и длиной до 40 мкм. Установлено, что присутствие хлорид-ионов в растворе оказывает

влияние на анизотропный рост кристаллов Ag. Определен интервал концентрации полимера-стабилизатора, позволяющий синтезировать НН Ag с узким распределением по диаметру.

Авторы выражают благодарность сотрудникам центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева за исследование образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Список литературы

1. Kolesnikov V.A., Morozov A.N., Kryukov A.Yu., Desyatov A.V., Potapova K.A., Kolesnikov A.V. Composite optically transparent current - conducting coatings on glass substrate // *Glass and Ceramics*. 2016. V. 73. № 7-8. PP. 302-306.
2. Bowen Lei, Jie Wang, Yongguo Du, Kaili Zhang. Controlling the size of silver nanowires through one-pot polyol method with trace halide and its effect on kinetic process // *Materials Research Express*. 2017. V.4. №7. 075052.
3. Chen H.Y. *Nanowire Electronics* / Chen H.Y., Tu M.C. Singapore: Springer Singapore. 2018. P. 393.
4. Jing M-X., Li M., Chen C-Y. et. al. Highly bendable, transparent, and conductive AgNWs-PET films fabricated via transfer-printing and second pressing technique // *Journal of Materials Science*. 2015. V. 50. PP. 6437 - 6443.
5. Li Y., Yuan X., Yang H. et. al. Wang One-Step Synthesis of Silver Nanowires with Ultra-Long Length and Thin Diameter to Make Flexible Transparent Conductive Films // *Materials*. 2019. №12. PP. 401 – 422.
6. Li Y., Yuan X., Yang H. et. al. Solvothermal synthesis of ultra-fine silver nanowires with a diameter about 20 nm and an aspect ratio approximately 2000 for highly conductive flexible transparent film // *J Mater Sci: Mater Electron*. 2019 V. 30. PP. 8883 – 8891.

УДК 678.043.59

Попов И.О., Кисель А.А., Нефедова Н.В.

СИНТЕЗ АЛКИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Попов Илья Олегович, студент 4 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ;
e-mail: Popov-Elias@yandex.ru

Кисель Александр Андреевич, к.х.н. научный сотрудник лаборатории пи-комплексов переходных металлов.
²ИНЭОС РАН, Москва, Россия

Нефедова Наталья Владимировна, к.т.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств.

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

В данной статье описан синтез ряда комплексов алкильных комплексов редкоземельных элементов. Приведены результаты и перспективные направления применения изучаемых веществ в качестве катализаторов в органическом синтезе.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, алкильные комплексы, катализаторы, органический синтез.

SYNTHESIS OF ALKYL COMPLEXES OF RARE-EARTH ELEMENTS WITH NITROGEN-CONTAINING LIGANDS

Popov Ilya Olegovich, Kissel Alexander Andreevich, Nefedova Natalya Vladimirovna

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

This article describes the synthesis of some complexes of rare-earth alkyl complexes. The results and perspective directions of the use of the studied substances as catalysts in organic synthesis are presented.

Keywords: rare earth metals, alkyl complexes, catalysts, organic synthesis.

Введение

Металлоорганические соединения редкоземельных металлов обладают уникальными свойствами и представляют большой интерес для катализа. Большие величины ионных радиусов этих элементов в совокупности с наличием незаполненных орбиталей и кислотностью по Льюису обеспечивают их соединениям склонность к комплексообразованию и высокие значения координационных чисел. Снятие ограничения совместимости орбитальных симметрий из-за незначительного вклада ковалентной составляющей в связывании редкоземельный металл-лиганд может привести к синтезу соединений принципиально новых типов с реакционной способностью отличной от производных d-элементов. Возможность точного подбора соединения в соответствии со спецификой катализируемой реакции обеспечивается за счет схожести окислительно-восстановительных и химических свойств редкоземельных элементов при существенно разных ионных радиусов элементов. Высокая степень ионности связи металл-углерод в органических производных редкоземельных металлов делает эти соединения потенциально активными в иницировании как металлокомплексной, так и ионной полимеризации.

В настоящий момент органические соединения редкоземельных металлов нашли широкое применение в качестве гомогенных катализаторов

реакций полимеризации циклических эфиров, гомо-,сополимеризации диенов и α -олефинов, гидроборирования, гидроаминирования, гидрофосфинирования олефинов, гидросилилирования, гидроаминирования. Катализаторы на основе редкоземельных элементов продемонстрировали беспрецедентные активности в реакциях полимеризации диенов с высокой степенью регио- и стереоконтроля. Исследования так же показывают перспективность использования бис(алкильных) комплексов в качестве прекурсоров реакций активации связей C-H углеводородов (реакции гидробензилирование, гидроариллирование, реакции внедрения и миграции лигандов.

Продолжительное время в области синтеза органических производных редкоземельных металлов центральное место занимали моноалкильные комплексы, диалкильные комплексы практически не изучались в связи с их неустойчивостью и трудностью их выделения. Данные соединения представляют интерес в качестве прекурсоров для синтеза катионных алкильных комплексов, которые имеют важное значение в полимеризации диенов.[1]

Ввиду этого синтез и исследование строения алкильных и гидридных комплексов редкоземельных элементов представляет собой актуальную проблему.

Последние исследования направлены на поиск новых лигандных систем, позволяющих

стабилизировать комплексы. Целями замены лигандного окружения являются повышение устойчивости производных редкоземельных металлов сохранении каталитической активности, расширение возможностей дизайна и контроля геометрии координационной сферы атома металла в комплексе, контроль каталитической активности металлокомплексов и селективности процессов. Так же сохраняют свою актуальность исследования влияния координационного окружения атома редкоземельного металла на реакцию способность связи М-С и М-Н.

В нашей работе производился синтез комплексов редкоземельных соединений азотсодержащими лигандами в силу существования многочисленных синтетических решений модификации их электронных и стерических свойств. Настройка

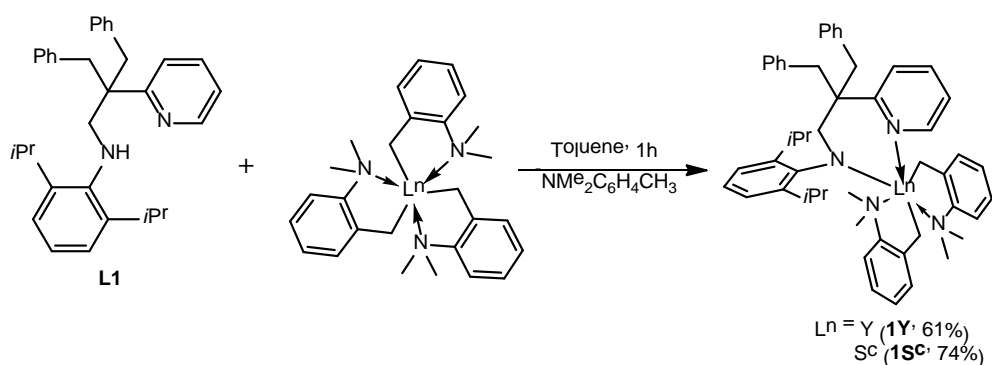


Рисунок 1. Схема синтеза 1Ln

Желтые микрокристаллические порошки обоих комплексов были отделены декантацией от концентрированных маточных растворов после 24 ч при -36°C . После промывания порошков холодным толуолом комплексы 1Y и 1Sc были получены с выходом 61 и 74% соответственно. Бис(алкильные) производные $[2,6\text{-iPr-C}_6\text{H}_3\text{-N-CH}_2\text{C(CH}_2\text{Ph)}_2\text{-2-C}_5\text{H}_4\text{N)]Ln(NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-o-CH}_2)_2$ 1Ln (Ln = Y, Sc) могут храниться в инертной атмосфере при комнатной температуре, без каких либо видимых следов распада.

Соединения 1Ln чувствительны к влаге и кислороду воздуха. Хорошо растворяются в ТГФ, толуоле и ограниченно в гексане. По данным ЯМР-спектроскопии ^1H бис(алкильные) комплексы 1Ln демонстрируют высокую стабильность. В течение недели в растворе дейтеробензола при комнатной температуре не было обнаружено признаков распада.

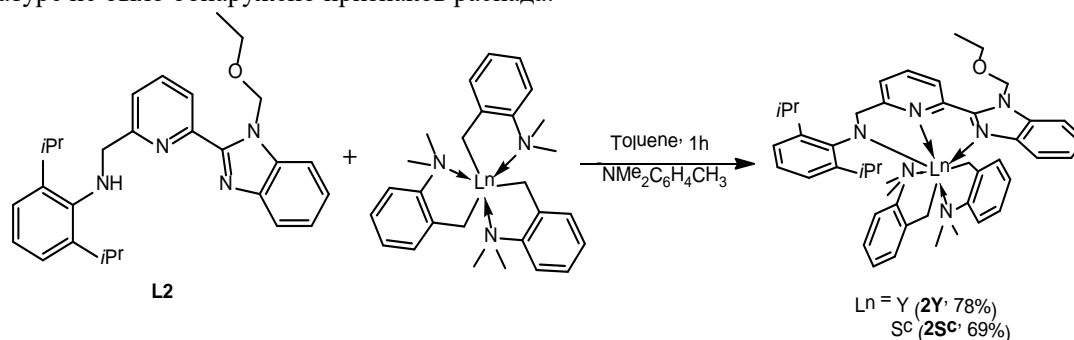


Рисунок 2. Схема синтеза 2Ln

металлоферры путем модернизации лигандного окружения позволяет так же контролировать устойчивость комплексов, а также их каталитические свойства.

Результаты и их обсуждение

В качестве лигандного окружения для синтеза комплексов редкоземельных элементов были использованы аминопиридины L1 и L2. Все комплексы, описанные в данной статье, получены с помощью техники Шленка[2].

Реакция амино-пиридина 1L с эквимольным количеством трис(аминобензильных) соединений иттрия и скандия $\text{Ln(NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-o-CH}_2)_3$ (Ln = Y, Sc) проводилась в толуоле при комнатной температуре в течение 1 часа с образованием темно-желтых растворов (Рисунок 1).

На следующем этапе работы для синтеза бис(алкильных) комплексов редкоземельных элементов мы использовали соединение L2, которое может выступать в качестве тридентатного моноанионного лиганда. По реакции трис(аминобензильных) производных иттрия и скандия с эквимольным количеством соединения L2 в толуоле при комнатной температуре были получены бис(алкильные) комплексы $[6\text{-(EtOCH}_2\text{-C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{)]-C}_6\text{H}_3\text{N)-CH}_2\text{NC}_6\text{H}_3\text{iPr}_2\text{]Ln(NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-o-CH}_2)_2$ (2Ln) (Ln = Y (78%), Sc(69%)) в виде темно-коричневых порошков (Рисунок 2).

Соединения 2Ln чувствительны к влаге и кислороду воздуха, в твердом состоянии могут находиться несколько недель при 0°C без каких-либо следов разложения.

В ходе дальнейших исследований были проведены синтезы бис(алкильных) комплексов диспрозия, аналогичные комплексам иттрия и скандия. Размер ионного радиуса центрального атома металла в комплексах имеет существенное влияние на каталитическую активность в реакциях ненасыщенных субстратов, поэтому исследование ряда производных редкоземельных элементов с одной лигандной системой позволит лучше понять зависимость активности и селективности процессов от природы металла.

Вследствие того, что трис(алкильные) производные диспрозия как правило нестабильны, синтез алкильных комплексов с амидопиридинатными лигандами осуществлялся через последовательные обменные реакции. Обработкой аминопиридина HL₁ с эквимольным количеством LiCH₂SiMe₃ в растворе ТГФ было получено литиевое соединение LiL₁, которое без выделения было использовано в реакции с DyCl₃. После чего в реакционную смесь было добавлено 2 эквивалента Li-CH₂-C₆H₄NMe₂-o с целью получения бис(алкильного) комплекса диспрозия [2,6-iPr-C₆H₃-

N-CH₂C(CH₂Ph)₂-2-C₅H₄N]Dy(CH₂-C₆H₄NMe₂-o)₂ 1Dy. Соединение 1Dy было получено после перекристаллизации из смеси толуол/ТГФ (1/1) с выходом 49% в виде темно-желтых кристаллов (Рисунок 3).

Бис(алкильное) производное 1Dy чувствительно к влаге и кислороду воздуха, растворяется в ТГФ, Тoluоле и ограниченно в гексане. Комплекс 1Dy был охарактеризован элементным анализом (Вычислено: С, 68.83; Н, 6.89, N, 6.28; Найдено: С, 68.10; Н, 7.23, N, 6.49) и с помощью комплексонометрического титрования (Вычислено: Dy, 18.21; Найдено: Dy, 18.05).

Аналогичным образом был произведен синтез комплекса [6-(EtOCH₂-C₇H₅N₂]-C₆H₃N)-CH₂NC₆H₃iPr₂]Dy(CH₂-C₆H₄NMe₂-o)₂ 2Dy. По реакции аминопиридина HL₂ с 1 эквивалентом LiCH₂SiMe₃ было получена литиевая соль, которая без выделения вступала во взаимодействие с безводным хлоридом диспрозия. Далее проводилась обменная реакция между образовавшимся дихлоридным комплексом и двумя эквивалентами Li-CH₂-C₆H₄NMe₂-o (Рисунок 4).

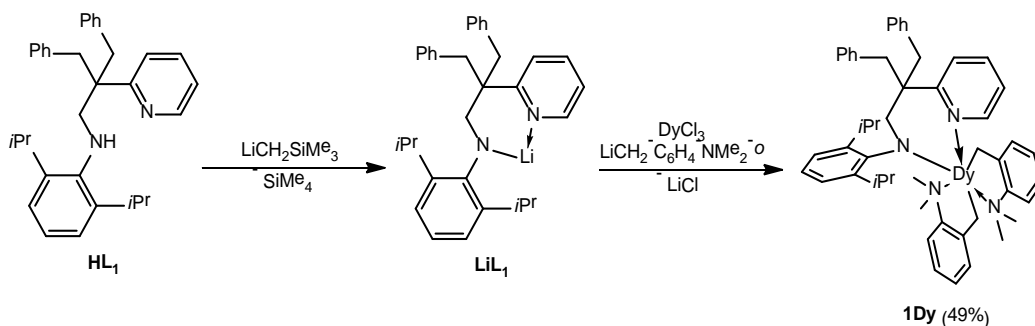


Рисунок 3. Схема синтеза 1Dy

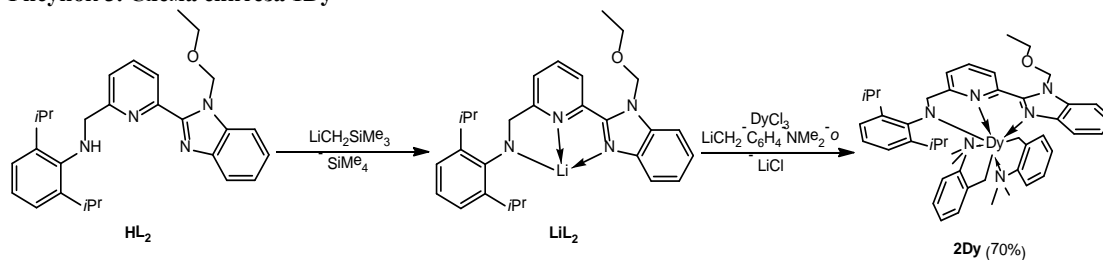


Рисунок 4. Схема синтеза 2Dy

Перекристаллизацией из толуола при охлаждении концентрированного раствора до -36оС был получен желтый кристаллический порошок комплекса 2Dy с выходом 70%. Соединение 2Dy распадается при контакте с кислородом и влагой воздуха, растворимо в ТГФ и толуоле, не растворяется в гексане и пентане. Элементный анализ, проведенный для данного комплекса показал соответствие с рассчитанными значениями (Вычислено: С, 63.32; Н, 6.58, N, 9.63; Найдено: С, 64.05; Н, 6.61, N, 9.15). Также было проведено комплексонометрическое титрование с трилоном Б для определения процентного содержания диспрозия (Вычислено: Dy, 18.62; Найдено: Dy, 18.70).

В дальнейших перспективах научной работы стоит более детальное изучение строения

полученных комплексов с использованием современных физико-химических методов исследования, а также применение бис(алкильных) производных в качестве катализаторов различных реакций.

Список литературы

1. Трифонов, А.А. Алкильные и гидридные комплексы редкоземельных металлов стабилизированные нециклопентадиенильными лигандами, в катализе превращений ненасыщенных субстратов /А.А. Трифонов. — Электронное учебное пособие. — Нижний Новгород: 2010. — 52с.
2. Shriver, D.F. The manipulation of air-sensitive compounds /D.F. Shriver, M.A. Drezdзон. — second edition. — 1986. — 169с.

УДК 543.087.9

Филенко И.А., Почиталкина И.А.

СОВРЕМЕННЫЙ УНИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОБРАБОТКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Почиталкина Ирина Александровна, к.т.н., доцент кафедры ТНВ и ЭП.

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

e-mail: pochitalkina@list.ru

Филенко Игорь Анатольевич, и.о. заведующего отделом научно-производственных аналитических работ Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, Москва, Россия

Представлен алгоритм унифицированного метрологического подхода к результатам определения концентрации оксида кальция в фосфатной руде в соответствии с современными международными нормами.

Ключевые слова: анализ состава руды; метрология; математическая обработка.

THE CONTEMPORARY UNIFIED METROLOGY APPROACH TO THE MEASUREMENT RESULT'S TREATMENT

Fileiko I.A., Pochitalkina I.A.

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

The algorithm of the unified metrological approach to results treatment of concentration's determination of calcium oxide in phosphate ore according to the contemporary international standards is presented.

Keywords: assay of the ore compound; metrology; mathematical treatment.

В эпоху интеграции России в международные сферы науки, торговли и производства важно, чтобы обработка результатов измерений и способ их представления были унифицированы.

На примере определения концентрации оксида кальция в фосфатной руде методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии выполнена метрологическая оценка полученных результатов и их обработка в соответствии с современными международными нормами.

В качестве фосфатной руды взят образец фосфоритной муки дисперсностью -0,18 мм Полпинского месторождения (ФМПМ), содержащий, согласно ранее выполненным исследованиям, 27,4 % (масс) CaO [1].

Расчитанную навеску ФМПМ взвешивали с точностью $\pm 0,0005$ г и кипятили 20 мин в 5М растворе азотной кислоты. Полученную суспензию охлаждали, разделяли через фильтр белая лента и количественно переносили в мерную колбу объемом 1000 мл, с последующим доведением до метки бидистиллированной водой и перемешиванием.

Измерения проводили непосредственно из раствора с помощью прибора Квант-2А в ацетиленово-воздушном пламени. Калибровочную зависимость в координатах $A = f(C)$ строили непосредственно перед проведением анализа. Уравнение градуировочной характеристики имело линейный вид:

$$y = a + bx \quad (1)$$

Коэффициенты a и b и коэффициент их корреляции $r(a,b)$ определяли методом наименьших квадратов.

Расчет навески произвели таким образом, чтобы ожидаемая концентрация кальция лежала внутри калибровочного графика. В результате измерений была получена выборка из пятидесяти значений, которые обрабатывались по критерию Граббса [2, 3] для исключения случайных ошибок, после чего определялись стандартная, суммарная и расширенная неопределенности, а так же был установлен закон распределения случайных величин.

Массив данных, эмпирическое распределение вероятностей $P(x_i)$ и функция эмпирического распределения вероятностей $F(x_i)$ являются достаточно исчерпывающими способами описания показаний измерительного прибора и позволяют сделать предварительное заключение о законе распределения выборки [4].

Из рис. 1 следует, что случайные величины подчиняются равномерному (прямоугольному) закону распределения.

Прямоугольное распределение является примером распределения, весьма далекого от нормального, но свертка всего трех таких распределений, имеющих одинаковую ширину, позволяет получить почти нормальное распределение. Если обозначить полуширину такого прямоугольного распределения a через так, что его дисперсия будет равна $a^2/3$, то дисперсия свертки всего трех прямоугольных распределений будет иметь дисперсию $\sigma^2 = a^2$, а границы интервалов с

доверительной вероятностью 95 и 99% равны $1,937\sigma$ и $2,379\sigma$ соответственно, в то время как для нормального распределения с тем же стандартным отклонением эти границы определяются как $1,960\sigma$ и $2,576\sigma$ [5].

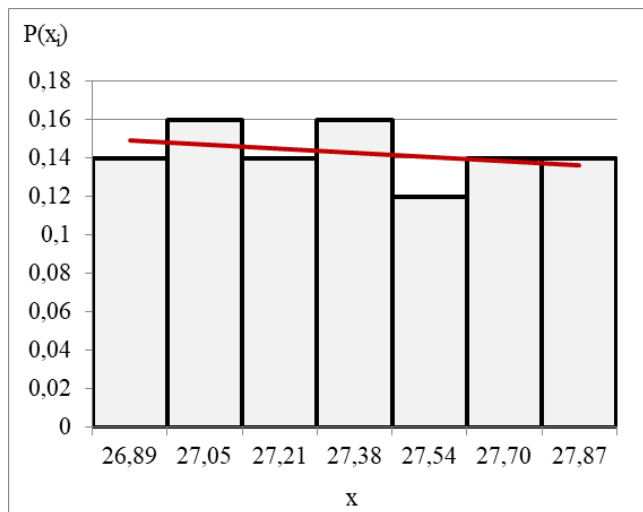


Рис. 1. Эмпирическое распределение вероятностей $P(x_i)$.

Наиболее распространенными являются следующие основные законы распределения:

– равномерный (прямоугольное распределение); $u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$ (2)

– Симпсона (треугольное распределение); $u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$ (3)

– Лапласа-Гаусса (нормальное распределение) [6].

Определение к термину неопределенность (измерения), используемое в данной работе, и соответствующее действующей в настоящее время редакции «Руководства по выражению неопределенности в измерениях» [7], таково: «Параметр, связанный с результатом измерения и характеризующий разброс значений, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине».

Стандартная неопределенность, оцененная по типу А $u_A(x_i)$ соответствует среднеквадратическому отклонению, характеризующему случайную погрешность, и вычисляется по формуле:

$$u(x_i) = u_A(x_i) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (4)$$

где $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$

Стандартные неопределенности для навески и мерной колбы рассчитывали по типу В. Стандартная неопределенность типа В есть оптимальная оценка стандартного отклонения,

основанная на соответствующей имеющейся информации о вероятности распределения оценки измеряемой входной величины [6]. Стандартную неопределенность массы навески определяли с помощью весов лабораторных 2-го класса точности модели ВЛР-200г-М, предел допускаемой погрешности которых равен $\Delta m = \pm 0,0005$ г. Предполагая прямоугольный закон распределения погрешности весов, стандартная неопределенность массы равна (г):

$$u(m) = \frac{\Delta m}{\sqrt{3}} = \frac{0,0005}{\sqrt{3}} = 0,0003$$

Тогда относительная неопределенность массы навески $0,1500$ г составит $100 \cdot 0,0003 / 0,15 = 0,2\%$.

Стандартная неопределенность объема $u(V_k)$ вычисляется исходя из предположения о треугольном распределении вероятностей отклонений объемов от номинальных вместимостей. В данном случае для колбы 1-1000-1 ГОСТ 1770-74 допустимая погрешность равна $0,8$ мл, а стандартная неопределенность:

$$u(V) = \frac{0,8}{\sqrt{6}} = 0,33 \text{ мл},$$

Тогда относительная неопределенность объема составит $100 \cdot 0,33 / 1000 = 0,033\%$.

В случае некоррелированных входных величин суммарная стандартная неопределенность рассчитывается по формуле:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)}, \quad (5)$$

где $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ – частная производная функции f по аргументу x_i ;

$u(x_i)$ – стандартная неопределенность, оцененная по типу А или В.

Частные производные являются коэффициентами чувствительности c_i и показывают изменение выходной величины y с изменением значения входных величин x_i . В рассматриваемой системе значения коэффициентов чувствительности приняты равными 1.

Таким образом, если функция модели f является суммой или разностью некоррелированных входных величин X_i , например $y = (x_1 + x_2 + \dots)$, то суммарная стандартная неопределенность $u_c(y)$ определяется выражением:

$$u_c(y) = \sqrt{u^2(x_1) + u^2(x_2) + \dots} \quad (6)$$

Для удовлетворения потребностей в ряде областей промышленности, торговли, здравоохранения и обеспечения безопасности используется расширенная неопределенность U , представляющая собой произведение суммарной стандартной неопределенности и коэффициента охвата k [5].

Коэффициент охвата в общем случае составляет:

$$k = t_p(v_{eff}) \quad (7)$$

где $t_p(v_{eff})$ – квантиль распределения Стьюдента с эффективным числом степеней свободы v_{eff} и уровнем доверия P , который в большинстве случаев принимается равным 95%.

Эффективное число степеней свободы рассчитывается по формуле Велча-Саттертуэйта:

$$v_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}}, \quad (8)$$

где $v_i = n - 1$, число степеней свободы при определении оценки i -ой входной величины для оценивания неопределенностей u по типу А (n – число результатов измерений).

При этом возникает вопрос о способе определения числа степеней свободы для стандартной неопределенности, оцененной по типу В. Если указанные неопределенности являются допусками (как, например, в случае мерной посуды), то v_i принимается равным ∞ из положения, что вероятность нахождения входной величины вне пределов ее допуска очень мала [4].

По итогам вычислений определены стандартная u_A , суммарная u_c и расширенная неопределенность U , определено эффективное число степеней свободы v_{eff} и коэффициент охвата k , составлен бюджет неопределенностей. Результат вычислений согласно современным стандартам представляется в виде:

$$C(\text{CaO}) = 27,40 \pm 0,15\%, \quad k = 2, \quad P = 0,95.$$

Список литературы

1. Почиталкина И.А., Филенко И.А., Петропавловский И.А. Влияние температуры на кинетику азотнокислотного разложения высокореактивного фосфатного сырья // Химическая промышленность сегодня, 2016, № 9, С. 15 – 19.
2. ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч.2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений.
3. ГОСТ Р 8.736-2011. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений.
4. Шишкин И.Ф. Теоретическая метрология. ч. 1. Общая теория измерений: Учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. / Шишкин И.Ф. – СПб: ООО «Лидер», 2010. – 192 с.
5. ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. Uncertainty of measurement. Part 3. Guide to the expression of uncertainty in measurement. Применяется с 01.09.2018 взамен ГОСТ Р 54500.3-2011.
6. Артемьев Б.Г., Лукашов Ю.Е. Справочное пособие для специалистов метрологических служб. – 2-е изд., перераб. и доп.. – М.: ФГУП «Стандартинформ», 2009. – 688 с.
7. Руководство ЕВРАХИМ / СИТАК СГ 4. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Третье издание. 2018. 158 с.

УДК 548.51:548.52

Коваленко А.Э., Почиталкина И.А.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ

Коваленко Анна Эдуардовна, аспирантка 1 курса кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Почиталкина Ирина Александровна, к.т.н., доцент кафедры технологий неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: pochitalkina@list.ru
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Получены кинетические кривые кристаллизации сульфата кальция в водных растворах различной степени пересыщения при температуре 25°C. Постоянную ионную силу создавали NaCl.

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

CRYSTALLIZATION OF CALCIUM SULPHATE IN AQUEOUS SOLUTIONS OF VARIOUS DEGREES OF SUPERSATURATION

Kovalenko Anna Eduardovna, Pochitalkina Irina Aleksandrovna

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

The kinetic crystallization curves of calcium sulfate in aqueous solutions of various degrees of supersaturation at a temperature of 25 °C were obtained. Constant ionic strength was created by NaCl.

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

Кинетические параметры сложного процесса кристаллизации зависят от многих физико-химических факторов: температуры, способа смешения реагентов, ионной силы, водородного показателя и степени пересыщения раствора [1].

Несмотря на большое количество работ, посвященных теории кристаллизации, на сегодняшний день существует нерешенная проблема-отсутствие единого подхода и методики исследования механизмов процесса кристаллизации. Противоречивые результаты исследования объясняются рядом причин: стехиометрическим соотношением компонентов, ионная сила раствора, задаваемая степень пересыщения исследуемых растворов, относительно разных литературных значений равновесной концентрации определяемого вещества, температуры, перемешивания и др. [2].

Первая ступень кристаллизации соответствует стадии образования зародышей. Зародыши образуются в пересыщенных растворах сульфата кальция самопроизвольно. Согласно [3], центры кристаллизации возникают за счет образования ассоциатов частиц при столкновении в растворе отдельных ионов или молекул растворенного вещества и с течением времени достигают субмикроскопических размеров. Этот этап начала кристаллизации называют индукционным периодом. На скорость образования зародышей влияют повышение температуры, перемешивание раствора, и др. факторы. Так же оказывают влияние на процесс образования зародышей материал стенок кристаллизатора и мешалки, присутствие в растворе

твердых тел с большой поверхностью и присутствие наночастиц, которые по мнению [4], присутствуют даже в самой чистой водной среде.

Вторая ступень кристаллизации- стадия роста кристаллов. Кристалл растет на сформировавшемся, достигшем критической величины зародыше. Он обладает большой поверхностной энергией, за счет которой на его поверхности адсорбируются новые частицы растворенного вещества.

Выпадение солей происходит при повышении их концентрации в водном растворе свыше предела растворимости, который, в свою очередь, зависит от температуры и присутствия в воде примесей других солей.

Затем достигается третья стадия-стадия равновесия, когда заканчивается выпадение солей.

Для определения влияния исследуемых степеней пересыщения раствора на процесс кристаллизации сульфата кальция были приготовлены четыре группы модельных растворов: I группа - исходные растворы (CaCl_2 и Na_2SO_4) концентрацией $0,0598 \text{ моль/дм}^3$ на фоне начальной ионной силы $1 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$, двухкратной степени пересыщения; II группа – исходные растворы концентрацией $0,1196 \text{ моль/дм}^3$ на фоне ионной силы $\text{NaCl } 1 \text{ г/дм}^3$ четырехкратной степени пересыщения; III группа – исходные растворы концентрацией $0,1794 \text{ моль/дм}^3$ на фоне ионной силы $\text{NaCl } 1 \text{ г/дм}^3$ шестикратной степени пересыщения; IV группа – исходные растворы концентрацией $0,3588 \text{ моль/дм}^3$ на фоне ионной силы $\text{NaCl } 1 \text{ г/дм}^3$ двенадцатикратной степени

пересыщения. Рабочие растворы были приготовлены путем сливания исходных растворов в соответствующих количествах.

Определение кальция осуществляли комплексометрическим методом в присутствии индикатора эриохром темно-синий [5].

На рисунке 1 представлены кривые спонтанного снятия пересыщения сульфата кальция из водных растворов в период начального этапа кристаллизации и их выход на равновесие при температуре 25 °С, соответственно. Диапазон исследуемых степеней пересыщения раствора (X) по CaSO_4 варьировали в диапазоне 2-12X. Начальная концентрация сульфата кальция в зависимости от степени пересыщения составляла от 0,0299-0,1794 моль/л, соответственно.

Скорость кристаллизации изменяется с течением времени: вначале скорость равна нулю (период индукции), потом достигает кратковременного максимума (вторая стадия) и снова уменьшается до нуля (период равновесия) (рис. 1). При большой степени пересыщения раствора, в нашем случае, при степени пересыщения 12, наблюдается резкий максимум скорости (кривая 4). При небольшой степени пересыщения период индукции достаточно длительный и на кривой 1 наблюдается горизонтальный участок, что говорит о том, что максимальная скорость в течение некоторого времени имеет постоянное значение.

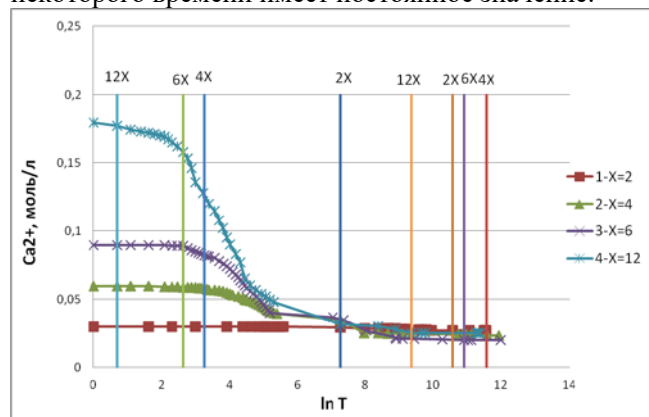


Рис. 1. Спонтанное снятие пересыщения в растворах CaSO_4 : 1- $X\text{CaSO}_4=2$; 2- $X\text{CaSO}_4=4$; 3- $X\text{CaSO}_4=6$; 4- $X\text{CaSO}_4=12$

Из полученных графиков видно, что увеличение степени пересыщения в системе сульфата кальция приводит к увеличению индукционного периода и ускорению процесса кристаллизации (рис. 1 кривые 3 и 4 соответственно). Таким образом, данные свидетельствуют о том, что скорость образования зародышей в системе сульфата кальция может быть увеличена с увеличением степени пересыщения раствора.

Список литературы

1. И. А. Почиталкина, П. А. Кекин, А. Н. Морозов, И. А. Петропавловский, Д. Ф. Кондаков, Кинетика кристаллизации карбоната кальция в условиях стехиометрического соотношения компонентов, Журнал физической химии, 2016, том 90, № 12, с. 1779–1784
2. Современное состояние разработок биоразлагаемых ингибиторов солеотложений для различных систем водопользования (обзор), Попов К.И., Ковалева Н.Е., Рудакова Г.Я., Комбарова С.П., Ларченко В.Е. М.: Водоподготовка и водно-химический режим//Теплоэнергетика, 2016, № 2, с. 46–53.
3. А.Г. Касаткин, Основные процессы и аппараты химической технологии, М., «Химия», 1973
4. Barite Crystallization in Presence of Novel Fluorescent-tagged Antiscalants, Maxim Oshchepkov, Konstantin Popov, Anastasiya Ryabova, Anatoly Redchuk, Sergei Tkachenko, Julia Dikareva, Elena Koltinova, Nternational Journal of Corrosion and scale inhibition, ISSN 2305-6894, 2019, Vol.8, No.4, pp.998-1021
5. Химическая энциклопедия. Т.2.- М.: Химия, 1990 г.

УДК 66.097:628.5

Белкина И.С., Морозов В.М., Конькова Т.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В РЕАКЦИИ ФЕНТОНА

Белкина Ирина Сергеевна, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов e-mail: belkaa6@rambler.ru

Морозов Владимир Михайлович, магистрант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

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

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

Исследована каталитическая активность дезактивированного катализатора гидроочистки дизельного топлива в процессе очистки сточных вод от органических красителей в реакции по типу Фентона. Изучены текстурные характеристики обработанного катализатора и его состав. Полученные данные показали, что отожженный катализатор после выщелачивания из него молибдена проявляет высокую каталитическую активность в окислительной деструкции азокрасителей в реакции Фентона.

Ключевые слова: реакция Фентона, очистка сточных вод, отработанный катализатор гидроочистки

RESEARCH OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF THE SPEND DIESEL FUEL HYDROCLEANING CATALYSTS IN THE FENTON REACTION

Belkina I.S., Smirnov V.M., Kon'kova T.V.

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

The catalytic activity of a deactivated catalyst for hydrotreating diesel fuel in the process of water purification from organic dyes in a Fenton-type reaction was studied. The texture characteristics of the spend catalyst and its composition were studied. The data obtained showed that the annealed catalyst after leaching of molybdenum exhibit high catalytic activity in the oxidative destruction of azo dyes in the Fenton reaction.

Key words: Fenton reaction, wastewater treatment, spent catalyst.

Применение катализаторов типа Фентона для очистки сточных вод становится всё более востребованным способом в последние годы. Полная деструкция органических красителей или перевод этих токсичных для организма человека веществ в безопасную форму является одной из основных задач при очистке стоков промышленных и пищевых предприятий, а также сточных вод, образованных в результате вымывания свалок. Передовые технологии окислительной обработки сточных вод условно можно разделить на процессы с применением гетерогенных или гомогенных катализаторов. Твердый гетерогенный катализатор представляет собой активные компоненты, нанесенные на развитую поверхность активного оксида кремния или алюминия. Сферой наших интересов является изучение процессов с применением гетерогенных катализаторов.

Для разработки высокоэффективного катализатора Фентона проводится множество исследований во всем мире. В качестве активного компонента опробованы многие металлы с переменной валентностью, такие как железо, медь, хром и другие, одним из таких металлов является

кобальт [1-5]. При этом он наименее исследованный в качестве активного компонента, применимого для процесса Фентона.

Для создания катализатора необходим носитель, имеющий большую удельную поверхность и значительный объем пор. Поверхность должна быть в активной форме, кроме того носитель должен быть устойчивым в средах с разными значениями pH, чтобы минимизировать растворение и вымывание ионов металлов в раствор при очистке. Создание носителя такого качества, требует значительных технологических, ресурсных и экономических затрат. Получение пористых материалов на основе оксида алюминия включает в себя такие процессы как измельчение, очистка, отсеивание фракции размером около 1-2 мм, формирования гранул различными способами (окачивание, экструдирование и другие).

Нанесение активных компонентов производится различными способами, один из них это пропитка солями, содержащими ионы металлов переменной валентности, с последующей сушкой и отжигом для стабилизации. Отжиг проводят с целью предотвращения дальнейшего вымывания активной формы с поверхности катализатора. Из выше

сказанного можно сделать вывод, что производство катализатора это многостадийный и экономически затратный процесс.

Использование вторичных ресурсов в качестве катализатора для процесса типа Фентона может стать очень перспективным направлением развития в данной сфере. Одним из таких вторичных ресурсов являются дезактивированные катализаторы гидроочистки дизельных фракций. Требования к качеству топлива постоянно ужесточаются, допустимое содержание серы в дизельном топливе снижено с 0,5 до 0,35%, значение цетанового числа должно быть не менее 50 ед., а также количество полициклических ароматических углеводородов не должно превышать 11% [6]. Все эти требования обуславливают необходимость разработки и применения современных катализаторов нефтепереработки. Спрос на катализаторы гидроочистки растет с каждым годом, соответственно будет увеличиваться количество отработанных катализаторов, негативно влияющих на окружающую среду.

Дезактивированные катализаторы являются техногенными отходами и не подлежат захоронению в почву [7]. Разработка научных основ их утилизации и переработки является важной задачей для современного общества. Катализаторы гидроочистки представляют собой экструдаты или гранулы из активного γ -оксида алюминия с нанесенными на него активными компонентами в оксидной форме, в частности оксидами молибдена MoO_3 и кобальта CoO . γ - Al_2O_3 низкотемпературная метастабильная фазовая модификация оксида алюминия, имеющая большое количество дефектов в структуре, обладает высокими текстурными характеристиками (удельная поверхность до $400 \text{ м}^2/\text{г}$ и объем пор $0,3\text{-}1 \text{ см}^3/\text{г}$). Отработанные катализаторы гидроочистки дополнительно содержат на своей поверхности отложения «кокса». «Кокс» представляет собой смесь высокомолекулярных органических соединений, в состав которых входят ароматические соединения, включающие серу, а также соединения с гидроксильными и карбонильными группами. Всё выше перечисленное является следствием эксплуатации катализаторов в реакторах гидроочистки дизельного топлива.

Существующие методы переработки отработанных катализаторов сопровождаются рядом сложностей. Достаточно хорошо изучены несколько способов извлечения молибдена из дезактивированных катализаторов, среди них гидрометаллургические методы щелочного и кислотного выщелачивания, пирометаллургический способ высокотемпературной возгонки оксида молибдена [8]. Извлечение происходит в достаточной мере, достигнутые результаты доходят до 100% выщелачивания молибдена. У каждого из этих способов есть свои недостатки. Один из минусов гидрометаллургических методов является частичное или полное растворение основы катализатора, с

последующим извлечением кобальта из растворов. Совместное извлечение кобальта и молибдена требует их дальнейшего разделения, а также отдельной переработки носителя оксида алюминия [9]. Для получения товарного продукта из носителя также необходимо применение отдельной технологической схемы. Отложение «кокса» перед использованием отработанного катализатора в качестве катализатора процесса Фентона необходимо удалять предварительным обжигом при температуре $500\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$. Далее очищенные гранулы подлежат выщелачиванию раствором соды с концентрацией от 0,25 до 1,5 моль/л. Выщелачивание позволит извлечь из гранул катализатора молибден в количествах от 90 до 100% в зависимости от условий. Выщелачивание кобальта в данных условиях составляет порядка 1%. Следовательно, можно сделать вывод, что кобальт необходимый для процесса Фентона остается на носителе. Проведенные исследования показали, что в качестве катализатора Фентона, отожжённый дезактивированный катализатор гидроочистки проявил малую активность (объектом окисления служил азокраситель кармуазин) и крайне малую степень очистки раствора не более 10%. Образец после выщелачивания показал высокую эффективность и достаточно высокую глубину очистки порядка 90 % и может быть применен в процессах окислительной деструкции органических красителей в сточных водах предприятий. Исследования были проведены в стационарном реакторе, температура составила $50 \text{ }^\circ\text{C}$, начальная концентрация кармуазина составляла 20 мг/л, концентрация катализаторов в растворе составляла 10 г/л.

Можно отметить несколько возможных причин малой эффективности отожжённого по сравнению с выщелаченным катализатором:

- присутствие в составе отожженного катализатора молибдена, который не проявляет каталитической активности в процессе Фентона и требует предварительного извлечения;
- текстурные характеристики отожженного катализатора имеют меньшие значения, чем выщелаченного;
- количество кобальта в отожженном катализаторе примерно в 2,5 раза меньше, чем в катализаторе после выщелачивания молибдена.

Текстурные характеристики образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции-десорбции азота при температуре 273 К, полученных на объемнометрической установке Nova 1200e (Quantachrome, США). Перед измерением изотерм проводили активацию образцов при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ и остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. в течение 4 ч. На рисунке 1 представлены дифференциальные кривые распределения диаметров пор по размерам.

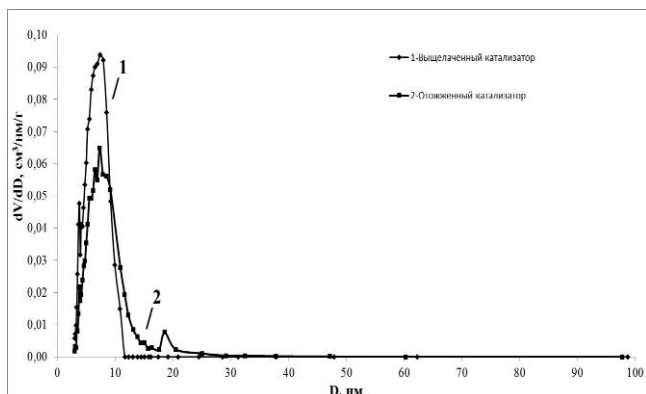


Рис. 1 Дифференциальные кривые распределения диаметров пор по размерам отожженного и выщелаченного катализатора

Ранее в работе [10] нами были приведены текстурные характеристики и состав дезактивированного, отожженного и выщелаченного катализаторов. Данные показывают, что удельная площадь поверхности отожженного катализатора после выщелачивания составляет $234 \text{ м}^2/\text{г}$, что на 41% больше, чем удельная площадь поверхности катализатора после отжига. Объем пор выщелаченного катализатора равен $0,490 \text{ см}^3/\text{г}$, что на 22,8 % больше чем в отожженном отработанном катализаторе гидроочистки. Средний диаметр пор отожженного и выщелаченного катализаторов составляет 7,32 и 7,39 нм соответственно. Предложенный нами способ применения выщелаченного дезактивированного катализатора содержащего кобальт в качестве катализатора Фентона для очистки сточных вод позволяет исключить стадия разделения носителя и кобальта. Следует отметить, что в процессе выщелачивания носитель практически не подвергается разрушению, что позволяет исключить стадию повторного формования и нанесения активного компонента.

Таким образом, в данной работе показана принципиальная возможность применения отработанного катализатора гидроочистки дизельного топлива для очистки сточных вод от органических красителей, однако необходимы исследования по оптимизации условий выщелачивания молибдена из дезактивированного катализатора.

Список литературы

1. Yao Y., Chen H., Lian C., Wei F. Fe, Co, Ni nanocrystals encapsulated in nitrogen-doped carbon

nanotubes as Fenton-like catalysts for organic pollutant removal, *J. of Hazard. Mater.* 2016. V. 314. P. 129–139.

2. Alwash A. H., Abdullah A. Z., Ismail N. Zeolite Y encapsulated with Fe-TiO₂ for ultrasound-assisted degradation of amaranth dye in water, *J. of Hazard. Mater.* 2012. V. 233–234. P. 184–193.
3. Chalina S., Bhattacharya K. Wet oxidative method for removal of 2,4,6-trichlorophenol in water using Fe (III), Co (II), Ni (II) supported MCM41 catalysts, *J. of Hazard. Mater.* 2008. V. 150. P. 728–736.
4. Costa R., Lelis M., Oliveira L., Fabris J. D., Ardisson J. D., et al., Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe_{3-x}M_xO₄ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M²⁺ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions, *J. of Hazard. Mater.* 2006. V. 129. P. 171–178.
5. Kon'kova T. V., Morozov A. N., Kandelaki G. I., Alekhina M. B. Modification and Physicochemical and Catalytic Properties of Natural Layered Aluminosilicates, *Rus. J. of Phys. Chem. A.* 2018. V. 92. P. 2135–2138.
6. Лахова А.И., Петрова А.Н., Петров С.М., Баранов Д.М. Гидрооблагораживание высокосернистых дизельных. //Вестник технологического университета. — 2015, Т. 18, № 14. — С. 99-103.
7. Степанов С.И., Бояринцев А.В. Переработка отработанного катализатора гидроочистки нефтяных фракций в водных карбонатных системах. //Успехи в химии и химической технологии. 2019, Т. XXXIII, № 1. — С. 51-53.
8. Павлов А.В., Римошевский В.С., Способы утилизации отработанных молибденсодержащих катализаторов нефтехимического синтеза. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. — 2016, Т. 59, № 1. — С. 5-10.
9. Хацринова Ю.А., Хацринов А.И., Способ разделения кобальта и молибдена в отработанных катализаторах. //Вестник Казанского технологического университета. — 2012, — Т. 15, № 8. — С. 50-53.
10. Белкина И.С., Морозов В.М., Конькова Т. В., Применение дезактивированных катализаторов гидроочистки дизельного топлива в процессах очистки сточных вод от органических красителей// Актуальные вопросы химической технологии и окружающей среды: сб. материалов VIII Всерос. конференции. – Чебоксары, 2020. —С. 35-36.

УДК 553.64

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

РЕЦИРКУЛЯЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ, КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ

Мальшева Татьяна Николаевна, аспирантка 1 года факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; e-mail: malish2501@yandex.ru

Почиталкина Ирина Александровна, к.т.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

Петропавловский Игорь Александрович, д.т.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

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

В данной статье рассматриваются рециркуляционные процессы технологических схем. Приведены основные виды рециклов. Рассмотрены способы повышения эффективности процессов с помощью данных схем.

Ключевые слова: рециркуляционные процессы, повышение эффективности, ретурные схемы.

RECIRCULATION PROCESSES AS A METHOD FOR INCREASING THE EFFICIENCY OF TECHNOLOGICAL SCHEMES.

Malysheva Tatyana Nikolaevna, Pochitalkina Irina Aleksandrovna, Petropavlovsky Igor Alexandrovich
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

This article discusses the recirculation processes of technological schemes. The main types of recycles are given. Methods for increasing the efficiency of processes using these schemes are given.

Key words: recirculation processes, increased efficiency, retour schemes.

Рециркуляция потоков в химико-технологических процессах является распространенным способом повышения их эффективности. Благодаря рециклу можно обеспечить интенсификацию гидродинамического режима в аппарате, повысить степень конверсии исходного сырья, стабилизировать грануляционный состав, а также рационально использовать энергетические ресурсы.

В рециркуляционных процессах в качестве обратного потока может использоваться жидкое, твердое или газообразное вещество. С помощью рецикла осуществляется регулирование концентрации компонентов, температуры, повышение качества продуктов, производство энергии, используемой как в самом процессе, так и для других целей.

Поскольку охрана окружающей среды является глобальной проблемой, для улучшения экологической обстановки также используются замкнутые циклы, обеспечивающие снижение выбросов в сточные воды и отходящие газы [1].

Рециркуляция исходных веществ целесообразна при неполной степени превращения, на значение которой оказывает влияние кинетика и термодинамика процесса. Так как динамическое равновесие химической реакции наступает при частичном превращении исходных веществ, достичь высокого выхода продукта весьма проблематично. По этой же причине замедляется скорость химических реакций, что наблюдается при изучении кинетики процесса. В этих условиях требуется увеличение времени контакта веществ и,

следовательно, рабочего объема оборудования. Для оптимизации такого процесса вводится рециркуляция. После отделения продуктов реакции от не прореагировавших исходных веществ, последние возвращаются в голову процесса, а быстрое удаление целевого продукта позволяет избежать протекания побочных реакций, благодаря чему в системе достигается максимальный выход продукта. Технично-экономический аспект в схемах с рециклом исходных веществ заключается в обеспечении их наибольшей удельной производительности [2]. Принципиальная схема такого рецикла представлена на рисунке 1.

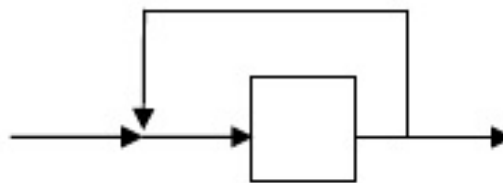


Рис.1. Принципиальная схема простого рецикла.

Широко распространенные в промышленности ретурные схемы, основанные на частичном возврате готового продукта, являются частным примером рециркуляционных процессов [6].

С целью уменьшения энергозатрат используется рецикл теплоносителя и выделяющегося тепла в экзотермических процессах.

В первом случае пар поступает в теплообменники для подогрева исходного сырья до заданной температуры, при передаче тепла к сырью от пара последний в результате охлаждения конденсируется, после чего вновь поступает в отделение подготовки пара. Во втором случае в соответствии с законом сохранения энергии количества выделяющегося тепла в системе и отводимого из нее должны быть равны, при этом отводимое тепло может использоваться на другие нужды технологической схемы [5]. Блок-схема рецикла теплоносителя представлена на рисунке 2.



Рис.2. Блок-схема рецикла теплоносителя.

В процессе кристаллизации также часто используются схемы с рециклом, наиболее распространенным приемом повышения их эффективности является отделение образовавшихся кристаллов из пересыщенного раствора, с последующим рециклом самых больших из них в исходном растворе с целью использования в качестве устойчивых зародышей для направленного роста крупных кристаллов [6].

Еще один вид рециркуляционных процессов – сопряженные рециклы. Система может иметь несколько циркуляционных контуров. Например, когда обратный поток возвращается не в один аппарат, а в несколько. Также в один аппарат могут подаваться потоки, возвращаемые из разных аппаратов. Такой вид также называется рецикл в рецикле. Принципиальная схема приведена на рисунке 3.

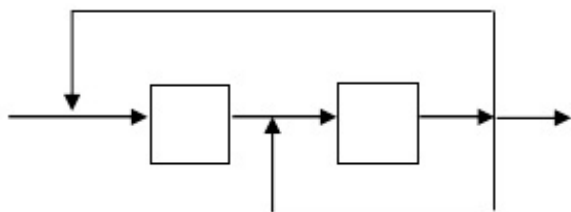


Рис.3. Схема сопряженного рецикла.

На кафедре ТНВ РХТУ им. Д. И. Менделеева разработаны научные основы переработки бедного высококремнистого фосфатного сырья. Для повышения эффективности разложения низкокачественных видов фосфатного сырья

предложен жидкофазный низкотемпературный прямой процесс их переработки. Исследования процессов получения монокальцийфосфата (МКФ) в условиях рецикла соляно-фосфорнокислотного маточного раствора проводились с фосфоритами Каратау, Полпино, Вятско-Камского месторождений.[8] Сущность метода состоит в том, что фосфатное сырье при 40-50 °С разлагают кальцийсодержащим раствором, получаемым смешением маточного раствора с фосфорной кислотой [3,4]. Образующаяся реакционная пульпа, состоит из кристаллов МКФ, загрязненных нерастворимыми примесями, поступающими с фосфатным сырьем, и маточного раствора, насыщенного $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Фазы разделяют фильтрацией и для осуществления рецикла в маточный раствор вводят CaO , P_2O_5 и H_2O (в виде фосфатного сырья и раствора фосфорной кислоты) в количествах, равных массам этих компонентов, ушедших с кристаллами $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. [9] При этом с новой порцией фосфата должен поступать в цикл весь оксид кальция; вода и P_2O_5 частично поступают в маточный раствор с фосфатным сырьем, а остальное количество – с фосфорной кислотой. Смесь этой фосфорной кислоты с маточным раствором образует кальцийсодержащий или оборотный раствор, поступающий на разложение новых порций фосфатного сырья.[7] Блок-схема представлена ниже (рис.4.):

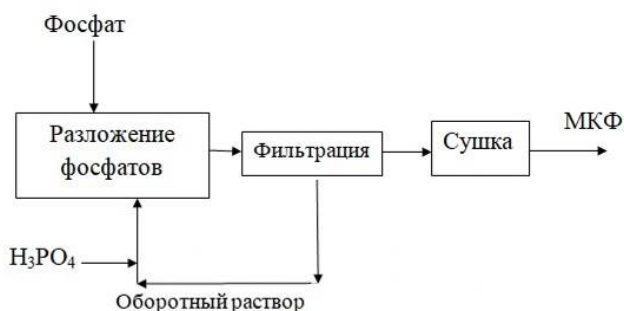
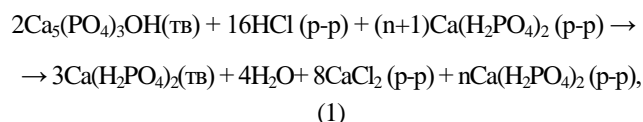
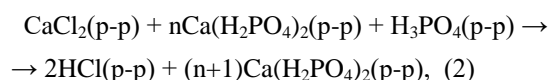


Рис.4. Блок-схема получения монокальцийфосфата (МКФ) в условиях рецикла соляно-фосфорнокислотного маточного раствора.

Важно отметить, что соляная кислота в процессе не расходуется, она используется исключительно для более быстрого и полного разложения сырья по реакции (1):



Регенерация соляной кислоты в кальцийсодержащем соляно-фосфорно-кислотном растворе протекает по уравнению (2):



Список литературы

1. Дуев С. И.. Использование рециркуляции для повышения эффективности химических процессов. Вестник технологического университета, 2015, Т.18, № 16 – С. 92-94
2. Рециклы в ХТС и характеристические функции [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://studizba.com/lectures/107-himija/1433-osnovy-himicheskoy-tehnologii/26485-35-recikly-v-hts-i-harakteristicheskie-funkcii.html> (дата обращения: 07.05.2020).
3. Яхонтова Е. Л., Петропавловский И. А., Кармышов В. Ф., Спиридонова И. А.// Кислотные методы переработки фосфатного сырья. М.: Химия, 1988.
4. Сыромятников А. Л. Переработка магнийсодержащего фосфатного сырья на двойной суперфосфат рециркуляционным соляно-фосфорнокислотным методом: Дис. ... канд. техн. наук [05.07.01, защищена 1988 г.] / МХТИ им. Д. И. Менделеева. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1988, 160 с.
5. Нагиев Н. Ф.. Теория рециркуляции и повышения оптимальности химических процессов. – М.: Наука, 1984 – 295 с.
6. Эвенчик С. Д., Бродский А. А.. Технология фосфорных и комплексных удобрений. М.: Химия, 1987.
7. Киселев В. Г. Получение монокальцийфосфата из низкосортного фосфатного сырья по рециркуляционной схеме: Дис. ... канд. техн. наук [05.07.01, защищена 2013 г.] / РХТУ им. Д. И. Менделеева. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013, 157 с.
8. Почиталкина И. А., Петропавловский И. А., Киселев В. Г. Кристаллизация монокальцийфосфата из соляно-фосфорнокислотного раствора при переработке бедного фосфатного сырья / Сб. тр. междун. науч.-практ. конф.: «Фосфатное сырье: производство и переработка». - 2012. - С. 81-86.
9. Петропавловский И. А., Почиталкина И. А., Киселев В. Г., Ахназарова С. Л., Мырзахметова Б. Б. Получение монокальцийфосфата из бедного фосфатного сырья жидкофазным рециркуляционным способом. // Химическая технология. - 2012. - N 8. - С. 453 - 457.

Мальгинова А.М., Почиталкина И.А.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФОСФАТНЫХ РУД С МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

Мальгинова Алина Михайловна, студентка 4 курса кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Почиталкина Ирина Александровна, к.т.н., доцент кафедры технологий неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: pochitalkina@list.ru; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Был проведен анализ и сравнение основных методов изучения кинетики кислотного вскрытия фосфатного сырья.

Ключевые слова: фосфатная сырьё, кислотное разложение, кинетика, твердая и жидкая фаза.

METHODICAL APPROACHES TO THE STUDY OF KINETICS OF THE INTERACTION OF PHOSPHATE ORE WITH MINERAL ACIDS.

Malginova A.M., Pochitalkina I.A..

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

An analysis and comparison of the main methods for studying the kinetics of acid opening of phosphate ore.

Keywords: phosphorite, acid decomposition, kinetics, solid and liquid phases.

Интерес к экспериментальному анализу процесса переработки природного фосфатного сырья (апатитов и фосфоритов) и выявлению факторов, влияющих на кинетику процесса кислотного разложения обусловлен его использованием в промышленных схемах производств фосфорной кислоты и большинства минеральных удобрений.

Благодаря развитию аналитических методов контроля процесса взаимодействия фосфатных руд с минеральными кислотами появляется возможность получения достоверных экспериментальных данных с использованием передовых технологий.

Использование денсиметрического метода позволило установить, что изменение плотности азотнофосфорного раствора, полученного после фильтрования суспензии, пропорционально количеству компонентов фосфатного сырья [1, 2], используя кондуктометрический метод с избытком разлагающей кислоты авторы [3] установили скорость зависимости процесса от времени, фотоколориметрический метод анализа на содержание экстрагированного P_2O_5 стал традиционным при исследовании кинетики процесса кислотного разложения фосфатного сырья [4, 5].

В основу всех вышеуказанных методов положен отбор проб из реакционной зоны в заданные моменты времени с последующим торможением реакции и анализом жидкой фазы. Для уменьшения ошибки определения, вызванной в том числе и торможением реакции, проводится серия параллельных опытов с последующей статистической обработкой данных, на основе полученных результатов строятся графические зависимости определяемого компонента от времени $C(P_2O_5)=f(\tau)$, по которым определяются

кинетические параметры процесса: константа и порядок реакции, период полупревращения и энергия активации.

Развитие потенциометрических методов анализа позволило осуществлять прямые измерения потенциала электродов непосредственно в реакционном объеме, а совмещение ионометрического анализа с ПЭВМ позволило осуществлять непрерывный контроль определяемых компонентов с малым шагом в режиме реального времени [5, 6]. При использовании данного метода значение ионной силы остается постоянным в течение всего времени разложения, что дает возможность результаты ионометрических измерений приводить к аналитическим концентрациям $[H^+]$ по калибровочным зависимостям. Главным преимуществом данного метода является то, что процесс записи измерений полностью автоматизирован и не требует контроля оператора. По истечении заданного времени система автоматически отключается с сохранением полученной информации на жестком диске, а управление устройством осуществлялось с помощью специально написанной программы. Для обработки данных использовано программное обеспечение Microsoft Excel. Также, как и при фотоколориметрическом методе анализа, проводилось несколько параллельных опытов. Кинетические параметры процесса определялись графическим методом через зависимость $C(H^+)=f(\tau)$, имеющей стабильный характер.

С целью сравнения точности и достоверности полученных данных важно их сравнение при прочих равных условиях. Установлено, что результаты кинетического эксперимента взаимодействия

фосфатных руд с минеральными кислотами, полученные фотоколориметрическим и ионометрическим методами анализа жидкой фазы коррелируются между собой и имеют высокий уровень точности [5]. Ионометрический метод выгодно отличается от фотоколориметрического быстротой выполнения анализа и меньшей трудоемкостью [7].

Сравнение результатов анализа жидкой и твердой фаз в рассматриваемых процессах представляет большой интерес, поскольку в зависимости от химического и фазового состава, а также структуры и текстуры природных фосфатных руд позволит установить общие закономерности, особенности и механизмы их кислотного разложения. Для корректной интерпретации результатов кинетического эксперимента необходимо найти математическое описание между характеристиками твердой и жидкой фаз.

На примере фосфатной руды бассейна Каратау месторождения Кокджон исследована кинетика процесса разложения с помощью анализа твердой фазы независимыми методами: гравиметрическим и сорбционным, анализом степени разложения фосфорита (α) [8]. Опыт проводился в термостатированном реакторе с мешалкой в режиме, близком к идеальному смешению. Через заданное время реакцию кислотной экстракции фосфорита тормозили посредством нейтрализации кислотной вытяжки рассчитанным количеством щелочи, разделяли фильтрованием, осадок промывали водой, высушивали и анализировали на содержание P_2O_5 общ и P_2O_5 водн. С помощью экспериментальных зависимостей графическим способом определены кинетические параметры: порядок, константа скорости определяются, а скорость процесса дифференцированным уравнением.

Кинетические параметры процесса по твердой фазе также могут быть получены анализом изменения массы фосфорита после кислотной экстракции [9, 10]. Скорость процесса выражается графической зависимостью массы от времени, имеющей линейный характер. Следовательно, математическое описание процесса подчиняется дифференциальному уравнению первого порядка с разделяющимися переменными. Все остальные кинетические параметры определяются расчётным способом. Данный метод в сравнении с анализом степени разложения фосфорита (α) является менее трудозатратным.

Список литературы:

1. **Tishkina, N.S.** Decomposition Kinetics of the Apatite Concentrate from the Novopoltavskoe Deposit in

Nitric Acid [Text] / N.S. Tishkina, V.D. Parkhomenko [and oth.] // Khim. Tekhnol. (Kiev). – 1985. – №1. – P. 43–47.

2. **Tishkina, N.S.** Rate Equation for the Nitric Acid Decomposition of the Apatite Concentrate from the Novopoltavskoe Deposit [Text] / N.S. Tishkina, R.V. Kostyanets [and oth.] // Khim. Tekhnol. (Kiev). – 1990. – № 1. – P. 71–73.

3. **Jambor, Y.** Kinetika rozkladu Kola-apatitu kyselinoj dusicnou [Text] / Y. Jambor, Y. Beranek // Chem. Prmysl. vol. 34/59. – 1984. – № 6. – P. 289–292.

4. **Киселев, В.Г.** Исследование кинетики кислотного разложения бедного фосфатного сырья кызылкумского месторождения [Текст] / В.Г. Киселев, К.Г. Розвезев [и др.] // Успехи в химии и хим. технологии : сб. науч. тр. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2008. – Т.22, №9. – С. 76–78.

5. **Почиталкина, И.А.** Влияние температуры на кинетику азотнокислотного разложения высокореактивного фосфатного сырья [Текст] / И.А. Почиталкина, И.А. Филенко [и др.] // Химическая промышленность сегодня. – 2016. – № 9. – С. 15–19.

6. **Dobrydnev, S.V.** Potentiometric (acidimetric) study of the fluoroapatite concentrate decomposition reaction with nitric acid [Text] / S.V. Dobrydnev, V.V. Bogatch [and oth.] // Hemic industry. – 2000. – №54 (7-8). – P. 319–323.

7. **Федотов, П.С.** Исследование кинетики солянокислотного разложения фосфорита полпинского месторождения ионометрическим методом [Текст] / П.С. Федотов, Ряцко А.И. [и др.] // Успехи в химии и хим. технологии : сб. науч. тр. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2012. – Т.26, №8. – С. 63–66.

8. **Мырзахметова, Б.Б.** Кинетические закономерности разложения низкосортных фосфоритов жидкофазным методом в условиях рецикла маточного раствора [Текст] / Б.Б. Мырзахметова, У.Б. Бестереков [и др.] // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – № 5. – С. 6–9.

9. **Сахаров, Ю. Н.** Обобщение закономерностей кинетики процессов разложения фосфорита и апатита растворами фосфорной и серной кислот [Текст] / Ю. Н. Сахаров, И. А. Махоткин [и др.] // Вестник технологического университета. – 2015. – Т.18, №22. – С. 37–38.

10. **Сахаров, Ю.Н.** Интенсификация технологии производства экстракционной фосфорной кислоты разложением апатита и фосфорита растворами фосфорной и серной кислот [автореферат, текст] – Казань, 2013. – 20 С.

УДК 661:69

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

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ, НАПРАВЛЕННЫХ НА ЗАЩИТУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПУТЕМ СНИЖЕНИЯ ОБЪЕМОВ ВЫБРОСОВ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА ЭФК И ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Костанов Илья Максимович, студент 4 курса кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Сибирякова Ирина Борисовна, студентка 4 курса кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Почиталкина Ирина Александровна, к.т.н., доцент кафедры технологий неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: pochitalkina@list.ru; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Рассмотрены различные способы переработки шлама из накопителя, а также варианты улучшения технологического процесса производства ЭФК.

Ключевые слова: фосфатное сырье, шламонакопитель, вяжущие материалы.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGICAL SOLUTIONS AIMED AT PROTECTING THE ENVIRONMENT BY REDUCING THE VOLUMES OF EMISSIONS OF BY-PRODUCTS OF PRODUCTION OF EPA AND THEIR AFTER PROCESSING

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

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

Various ways of processing the sludge tank were considered, as well as options for improving the technological process for the production of EPA.

Key words: phosphate raw material, sludge tank, binders.

Существуют два основных способа производства фосфорной кислоты: экстракционный и термический. Последний заключается в получении газообразного фосфора путем его восстановления из фосфатов углеродом в присутствии SiO_2 . Экстракция фосфорной кислоты из фосфатов серной кислотой является наиболее экономичным способом ее получения.

Преимуществом электротермической переработки является возможность из низкокачественных фосфатов получить концентрированную фосфорную кислоту с высокой степенью чистоты.

Реактивы проще производить из термической фосфорной кислоты. Но такой способ получения концентрированной кислоты более энергоемкий.

Помимо примесей, содержание которых в ЭФК оговаривается техническими условиями, в ней также присутствуют и другие соединения. Их концентрация зависит от применяемого в производстве фосфатного сырья. Эти примеси оказывают существенное влияние на процессы упаривания, экстракции и фильтрации при получении ЭФК и её аммонизации при получении NP, NPS и NPK удобрений.

Основными видами сырья при производстве экстракционной фосфорной кислоты являются: фосфориты Каратау, ковдорский апатитовый концентрат, серная кислота.

В промышленных схемах используется концентрированная серная кислота, так как в этом случае с ней в технологический процесс поступает меньше воды, и водный баланс установки становится менее напряжённым. Снижается также коррозия подводящих коммуникаций серной кислоты.

В связи с переходом цеха ЭФК компании Еврхим на переработку смеси Ковдорского апатитового концентрата и фосфорита Каратау в соотношении 65–35 % и планируемым дальнейшим увеличением доли фосфоритов Каратау до 70 % увеличивается количество образующегося фосфогипса. С момента пуска цеха в 1982 году на шламонакопителе скопилось примерно 40 000 000 – 50 000 000 т фосфогипса. На 1 т произведённого P_2O_5 образуется примерно 5 т фосфогипса. При годовой производительности 300 000 т P_2O_5 количество фосфогипса составит 1 500 000 т. Образующийся фосфогипс с карусельных вакуум-фильтров (рис. 5.4) поступает в репульпаторы, а оттуда самотёком в центральный репульпатор, куда подаётся известковое молоко (рис. 5.2, 5.3). Фосфогипс нейтрализуется известковым молоком и насосами отправляется на шламонакопитель, расположенный в 4 км от предприятия и имеющий площадь 200 га. Там он оседает, а осветлённая вода направляется обратно в цех ЭФК для разбавления новых партий гипса. Также в репульпатор подаётся кремнефтористоводородная кислота, образующаяся при производстве фосфорной кислоты (рис. 5.2, 5.3).

В год образуется примерно 14 000 т 100 % H_2SiF_6 . В связи с невозможностью её реализации в настоящее время из-за отсутствия спроса она также утилизируется на шламонакопителе, что приводит к ухудшению качества фосфогипса. По мере накопления фосфогипса и его обезвоживания сооружаются дамбы высотой 25–30 м. Это серьёзное гидротехническое сооружение, требующее постоянного контроля. Задача усложняется тем, что территория вокруг шламонакопителя представляет собой заказник Белореченского района, и дополнительная аренда земли под размещение растущего количества фосфогипса исключается. Завод частично реализует фосфогипс (5–6 % от годового объёма) в качестве мелиоранта, но это не решает проблему. Профицит фосфогипса намного превышает его реализацию и переработку.

Одним из наиболее перспективных вариантов переработки фосфогипса является производство вяжущих материалов, среди которых выделены два самых эффективных метода:

1) Производство высокообжиговых вяжущих материалов:

- а) Смеси для заливки наливных полов;
- б) Ангидритовый цемент. Для производства кладочных и отделочных растворов, бетонов, теплоизоляционных материалов и других декоративных изделий;
- в) Эстрих-гипс. Изделия из гипса плохо тепло- и звукопроводны, обладают высокой морозостойкостью и повышенной водостойкостью.

2) Получение строительной продукции низкотемпературным обжигом фосфогипса во взвешенном состоянии:

- а) Сухие шпатлёвочные смеси;
- б) Гипсовые вяжущие;
- в) Плиты гипсовые сборочные декоративные.

Технологическая линия по производству низкообжиговых материалов практически идентична линии производства ангидритовых вяжущих, за исключением основных аппаратов. Вместо сушильного барабана используется труба сушилка, где происходит обжиг во взвешенном состоянии. Обжиг сырья протекает в условиях интенсивного теплообмена. Температура обжига $400^\circ C$. Для обжига сырья применяется газовый котел. Порошок подается по трубе, расположенной в боковом отверстии газового котла. Пары разогревают порошок до температуры кипения и выводятся к мельнице для первичного обогрева гипсовой крошки. После обжига порошка получается густая

смесь гипса с водой, которая поступает для дальнейшей обработки по специальному каналу.

Основным оборудованием для получения высокотемпературных паров является газовая горелка. Горелка устанавливается на газовый котел для обжига гипсового сырья. Сжигание газа проводится до температуры пламени более $800^\circ C$.

Данное решение проблемы полностью соответствует критериям отбора лучшего результата:

1) Объёмы перерабатываемого фосфогипса - помимо образующихся в производстве 1,5 млн. тонн ежегодно также необходимо каждый год дополнительно перерабатывать по 1,5 млн. тонн фосфогипса из шламонакопителя;

2) Экологичность - в процессе переработки фосфогипса не должны образовываться вредные вещества, примеси, наносящие вред окружающей среде;

3) Экономическая эффективность (рентабельность) – данный проект должен не только окупить себя, но и после начать приносить прибыль.

Список литературы:

1. Кононов, А.В. Основы технологии фосфорных и комплексных удобрений / А.В. Кононов, В.Н. Стерлин, Л.И. Евдокимова. – М.: Химия, 1988. – 320 с. – ISBN 5-7245-0066-3. \
2. Позин, М.Е. Технология минеральных удобрений: Учебник для вузов / М.Е. Позин. – Л.: Химия, 1989. – 352 с. – ISBN 5-72450241-0.
3. Эвенчик, С.Д. Технология фосфорных и комплексных удобрений / С.Д. Эвенчик [и др.]; под общ. ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Бордского. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
4. Классен, П.В. Основные процессы технологии минеральных удобрений / П.В. Классен, И.Г. Гришаев. – М.: Химия, 1990. – 304 с. – ISBN 5-7245-0535-5.
5. Мельников, Е.Я. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений: Учебник для техникумов / Е.Я. Мельников [и др.] – М.: Химия, 1983. – 432 с.
6. Дохолова, А.Н. Производство и применение фосфатов аммония / А.Н. Дохолова, В.Ф. Кармышов, Л.В. Сидорина. – М.: Химия, 1986. – 256 с.
7. Яхонтова, Е.Л. Кислотные методы переработки фосфатного сырья / Е.Л. Яхонтова [и др.] – М.: Химия, 1988. – 288 с. – ISBN 5-7245-0289-4.

УДК 628.161.2

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

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА НАКОПЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} В РЕЦИРКУЛЯЦИОННОМ РАСТВОРЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТА

Сибирякова Ирина Борисовна, бакалавр кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Костанов Илья Максимович, бакалавр кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Почиталкина Ирина Александровна, доцент кафедры технологий неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Кондаков Дмитрий Феликсович, с.н.с. ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, Москва.

С целью определения условий насыщения рециркуляционного раствора солями Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} при получении монокальцийфосфата проведено 30 циклов разложения небогащенного фосфорита ($C_{P_{2O_5}}=15.3\%$ масс.) методом солянофосфорнокислотного разложения. По результатам аналитического контроля маточного раствора отмечается монотонное увеличение содержания анализируемых компонентов.

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

ANALYSIS OF THE PROCESS OF ACCUMULATION OF IMPURITIES Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} IN A RECYCLATION SOLUTION AT THE PRODUCTION OF MONOCALCINUM PHOSPHATE

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

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

In order to determine the saturation conditions of the recirculation solution with salts of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , 30 cycles of decomposition of non-enriched phosphorite were carried out upon receipt of monocalcium phosphate ($C_{P_{2O_5}} = 15.3 \text{ wt.}\%$) by the method of hydrochloric acid decomposition. According to the results of analytical control of the mother liquor, a monotonous increase in the content of the analyzed components is noted.

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

В настоящее время фосфориты ряда месторождений после механической обработки представляют собой фосфоритную муку, используемую для повышения плодородия почв [1]. Переработка фосфатного сырья низкого качества на фосфорные удобрения в некоторых случаях является перспективной. Примером тому служит процесс получения монокальцийфосфата из фосфорита, содержащего 15-17% масс. P_2O_5 . Одним из способов повышения эффективности процесса переработки является применение рецикла маточного раствора или фильтрата, образующегося после разделения полученной суспензии. Состав маточного раствора перед возвращением в цикл корректируется с помощью фосфорной кислоты.

Поскольку в составе фосфоритов присутствует большое количество примесей, с каждым последующим циклом разложения происходит повышение их концентрации в оборотном растворе вплоть до состояния насыщения этими компонентами. Достигнув предела

растворимости, произойдет выпадение осадков солей Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} . Для обеспечения заявленного качества производимого монокальцийфосфата (39,1-39,4 % P_2O_5) необходимо определить номер цикла, после которого требуется частичное выведение оборотного раствора и его разбавление исходными реагентами. Задачей настоящего исследования является определение химического состава маточного раствора и фазового составов образующихся осадков при различной кратности циркуляции. Литературные данные о значениях растворимости моносоединений не достаточно информативны, т.к. исследуемые нами объекты представляют многокомпонентные системы.

Достоинством процесса с рециклом является то, что оформление процесса позволяет обеспечить ресурсосберегающую технологию и снизить себестоимость продукции. Недостатком такой технологии является накопление примесей и необходимость их выведения из процесса.

Следовательно, процесс рециркуляции является периодическим.

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



в соответствии с методикой, приведенной в работе [2].

Алгоритм работы: приготовление исходного солянофосфорнокислотного раствора для проведения первого цикла разложения фосфорита, состав которого представлен в таблице 1.

Процесс получения МКФ проводился в лабораторном реакторе в изотермических условиях. Скорость вращения мешалки составляла 120 об/мин.

Продолжительность одного цикла составляла 90 мин. и соответствовала практически полному извлечению фосфора (99,7 %) и частичному извлечению ионов железа и алюминия. По истечении указанного времени полученную суспензию направляли на фильтрование, после которого корректировали состав и объем маточного раствора и повторяли цикл. Выделенный кристаллический продукт МКФ и маточный раствор после каждого цикла подвергались, соответственно, рентгенофазовому и химическому анализу. Краткое описание методов количественного определения определяемых катионов представлено в таблице 2 [3].

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

P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	F	CO ₂	SiO ₂
15.3	27.4	0.23	2.97	0.01	5.00	32.9

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

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

Далее следовала обработка полученных данных и построение графических зависимостей. Проведено 30 циклов процесса получения МКФ из бедного полпинского фосфорита солянофосфорнокислотным раствором. По результатам определения аналитических концентраций железа, алюминия, кальция и магния получены графические зависимости, отмечено их монотонное увеличение в маточном растворе. Повышение температуры проведения процесса на 10 °С (с 40°C до 50°C) не оказало существенного влияния на содержание примесей полторных оксидов в маточном растворе, поскольку увеличение их содержания не превышало 2,0 %.

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. Кутафина Ю.О., Зайцева Я.В., Почиталкина И.А., Фролова Е.А., Петропавловский И.А. Анализ процесса накопления примесей в рециркуляционном растворе при получении монокальцийфосфата. Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 3 (199). С. 32-33.

3. Кондаков Д.Ф., Почиталкина И.А., Сибирякова И.Б., Костанов И.М., Петропавловский И.А. Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 8 (218). С. 15-16.

4. Сыромятников А. Л. Переработка магнийсодержащего фосфатного сырья на двойной суперфосфат рециркуляционным солянофосфорнокислотным методом: Дис. канд. техн. наук [05.07.01, защищена 1988] / МХТИ им. Д. И. Менделеева. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1988, 160 с.

УДК 628.161.2

Почиталкина И.А., Ле Ф.Х.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПУЛЬП В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ НРК-УДОБРЕНИЙ

Почиталкина Ирина Александровна, к.т.н., доцент кафедры технологий неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: pochitalkina@list.ru; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

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

Методом рентгеновской дифракции исследован фазовый состав кислой суспензии, нейтрализованных пульп и пульп сложных удобрений, полученных из бедного апатита Лаокай 2 класса. Показано, что азотнокислотным способом переработки можно получить удобрение, содержащее фосфор в усвояемой форме и имеющей пролонгированное действие.

Ключевые слова: Азотнокислотная вытяжка, пульпа, НРК-удобрения, рентгенофазовый анализ, растворимость

STUDY OF THE PHASE COMPOSITION OF PULPS IN THE PROCESS OF OBTAINING NPK FERTILIZERS

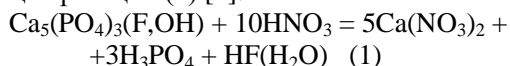
Pochitalkina I.A., Le P.H.

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

The method of x-ray diffraction investigates phase composition of the sour suspension, the neutralised pulps and pulps of the difficult fertilizers received from poor apatite Laokay of 2 classes. It is shown, that the nitric acid method in the way of processing it is possible to receive fertilizer, phosphorated in assimilated form and having the prolonged action.

Keywords: Nitric Acid Extract, pulp, NPK fertilizers, x-ray phase analysis, solubility.

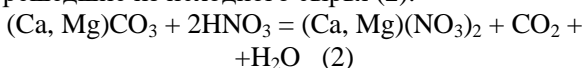
Азотная атака фосфатного вещества, входящего в состав апатитовых и фосфоритовых руд приводит к образованию раствора нитрата кальция и свободной фосфорной кислоты, основанного на следующей реакции (1) [2]:



Азотнокислотное разложение исследуемого образца апатита Лаокай [1] проводилось в стеклянном термостатируемом лабораторном реакторе с перемешиванием при ранее установленных оптимальных условиях: температура 45°C, скорость вращения мешалки 120об/мин, норма азотной кислоты 140% от стехиометрического соотношения, коэффициент разложения сырья при этом составлял 99,9% [3].

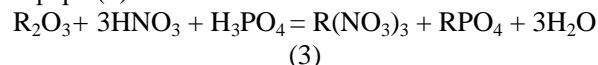
При разложении апатита Лаокай азотной кислотой образуется раствор – азотнокислотная вытяжка, содержащая в качестве основных соединений фосфорную кислоту, нитраты кальция и фториды (реакция 1).

Кроме того, в вытяжке находятся соединения магния, алюминия, железа и других примесей, перешедшие из исходного сырья (2).



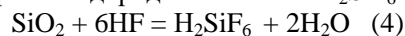
Образовавшиеся нитраты железа и алюминия взаимодействуют с выделяющейся фосфорной кислотой, превращая водорастворимые фосфаты в

нерастворимые, что практически приводит к потере фосфора (3).

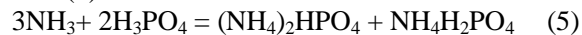


где R – Fe, Al.

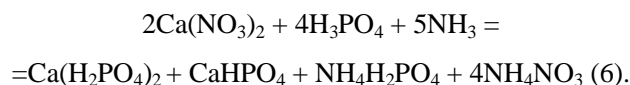
Выделяющийся фтороводород реагирует с диоксидом кремния, как правило, сопутствующим фосфатам, в результате чего большая его часть остается в растворе в виде кремнефтористоводородной кислоты H_2SiF_6 (4).



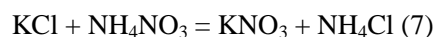
При нейтрализации азотнофосфорнокислотной вытяжки раствором аммиака образуются фосфаты аммония (5)



Так как апатит месторождения Лаокай содержит избыточное количество CaO по отношению к полезному компоненту P_2O_5 , возможно проводить реакцию обогащения продукта в соответствии с уравнением (6).



По завершении реакции нейтрализации в пульпу, содержащую азот и фосфор вводили третий питательный компонент – хлорид калия. Этот процесс описывается уравнением (7):



Значение произведения растворимости солей по реакциям 1÷7 представлены в таблице 1.

таблице 1. Таблица произведений растворимости.

Соединение	ПР	-lg(ПР)
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$1 \cdot 10^{-3}$	3
CaHPO_4	$2,7 \cdot 10^{-7}$	6,57
AlPO_4	$5,75 \cdot 10^{-19}$	18,24
FePO_4	$1,3 \cdot 10^{-22}$	21,18
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2 \cdot 10^{-29}$	28,7
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$1 \cdot 10^{-13}$	13
MgNH_4PO_4	$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,6

Остальные соли: KNO_3 ; NH_4Cl ; NH_4NO_3 ; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ полностью растворяются в растворе.

Полученные удобрения анализировались на содержание целевых компонентов и примесей с помощью химического и физико-химического методов анализа. Был проведен химический и рентгенофазовый анализ NPK-удобрений. Образцы были исследованы на содержание азота, калия, фосфора в водной, усваиваемой и общей формах. В настоящей работе для определения калия использовался тетрафенилборатный метод (устанавливали согласно

ГОСТ 20851.3-93 [4]). Определение P_2O_5 в готовых образцах минеральных удобрений проводилось согласно ГОСТ 20851.2-75 [5] и N определял фотокалориметрическим методом по стандартной методике [6].

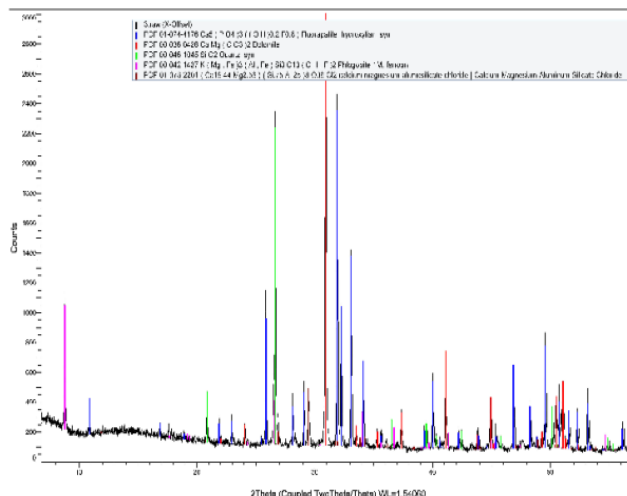


Рисунок 1. Рентгенограмма NPK-удобрения

Согласно данным рентгенофазового анализа, в готовых продуктах в качестве основных фаз присутствуют CaHPO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NH_4Cl , KNO_3 , NH_4NO_3 , KCl .

Результаты химического анализа пробы NPK-удобрения приведен в таблице 2.

Таблица 2. Химический состав NPK-удобрения

Σ NPK, % масс	P_2O_5 , % масс			$\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв}}/\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$ % отн	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{вод}}/\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$ % отн	K_2O , % масс	$\text{N}_{\text{общ}}$ % масс
	общ.	усв.	вод				
42,84	14,32	14,13	3,64	98,67	25,20	14,27	14,25

Экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными и соответствуют полученному сложному сбалансированному удобрению с содержанием питательных веществ 33-54% и соотношением 1:1:1.

Список литературы:

1. Почиталкина И. А., Кондаков Д. Ф., Ле Ф. Х., Ву Ч. Т. Состав бедной апатитовой руды месторождения Лаокай // Журнал неорганической химии. 2018. № 8. С. 1046-1049. doi: 10.1134/S0044457X18080184.
2. Андреев М.В. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Андреев М.В, Бродский А.А., Забелешинский Ю.А., Зорина Е.А., Кленецкий А.И., Кочетков В.Н., Родин В.И., Эвенчик С.Д. Под

ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского. - М.: Химия. - 1987. - 464с.

3. I.A. Pochitalkina, P.H. Le, T.T. Vu and I.A. Petropavlovskii. Study of the interaction kinetics of apatite ore with nitric acid by independent analytical methods // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 525 (2019) 012032

4. ГОСТ 20851.3-93. Удобрения минеральные. Методы определения массовой доли калия.

5. ГОСТ 20851.2-75 (ИСО 5316-77, ИСО 6598-85, ИСО 7497-84). Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов.

6. Технология минеральных удобрений и солей. Лабораторные работы./ Сост. Т.В. Конькова, Е.Ю. Либерман, Н.П. Какуркин, И.А. Почиталкина, Т.Г. Власова.- М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2005.- 60с.

УДК 661.152.2

Головнева В.В., Кулемина А.Е., Почиталкина И.А., Шубабко О.Э.

СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА

Головнева Виктория Витальевна, студент 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Кулемина Алина Евгеньевна, студент 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

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

Шубабко Ольга Эдуардовна, студент 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

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

Развитие методов, позволяющих решить проблему утилизации фосфогипса, является приоритетным направлением современной науки в области химической промышленности. В настоящей работе представлен обзор наиболее актуальных направлений использования фосфогипса и рассмотрена перспективность их применения с учетом выявленных индивидуальных достоинств и недостатков.

Ключевые слова: фосфогипс, отходы, конверсия, строительство дорог, РЗЭ, вяжущие.

MODERN SECTORS OF PHOSPHOGYPSUM RECYCLING

Golovneva V.V., Kulemina A.E., Pochitalkina I.A., Shubabko O.E.

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

The development of methods to solve the problem of phosphogypsum utilization is a priority in modern science in the field of industrial industry. This paper provides an overview of the most relevant areas of phosphogypsum use and considers the prospects of their use, taking into account the identified individual advantages and disadvantages.

Key words: phosphogypsum, waste, conversion, road construction, REE, binders.

В настоящее время концентрированные простые и сложные удобрения, содержащие P_2O_5 в водорастворимой форме, производятся и будут производиться в основном на базе экстракционной фосфорной кислоты, получаемой сернокислотным разложением фосфатного сырья. Образующийся в качестве побочного продукта дигидрат сульфата кальция является многотоннажным и весьма обременительным отходом производства удобрений. На отдельных предприятиях количество фосфогипса в отвалах достигло огромных величин (около 82 млрд т.), что не только оказывает отрицательное влияние на экологию, но и требует строительства специальных сооружений для хранения фосфогипса и осуществления контроля за ним.

К основным факторам, ограничивающим применение фосфогипса, относятся высокая гигроскопичность и содержащиеся в его составе примеси, усложняющие его транспортировку, поскольку находятся в тесной взаимосвязи с условиями окружающей среды – относительной влажностью и температурой воздуха.

С учетом специфических свойств фосфогипса предлагаются возможные варианты применения отхода.

1) Строительство дорог.

Идея использования фосфогипса при строительстве дорожных покрытий 1-5 класса позволит частично решить проблему его

накопления. В дорожном строительстве фосфогипс используется как местный побочный продукт для создания слоев земляного полотна и основания автотранспортных дорог [1]. Это позволяет снизить стоимость строительства за счет применения более дешевого сырья, и увеличить сроки между сезонами ремонтных работ, что связано со свойствами используемого фосфогипса.

Например, строительство дорог из сульфата кальция на болотистой местности, которая характеризуется слабыми грунтами, пучинностью и близко залегающими грунтовыми водами, является наиболее перспективным. Благодаря особенностям фосфогипса: низкому коэффициенту теплопроводности, относительно невысокой плотности, он обладает возможностью образовывать монолит высокой прочности, сравнимой по значению с бетоном; устойчивостью к перепадам температур, вследствие чего не требует тепловых швов, и в дополнение к этим качествам он не подвергается гидратированию водой [2].

Но несмотря на указанные достоинства этот метод не нашел широкого практического применения, чтобы оказывать существенное влияние на количество получаемого отхода. Главным ограничением для создания автомобильных дорог является необходимость использования свежего фосфогипса, а отход, находящийся в отвалах является непригодным, в связи с чем, строительство

становится возможным лишь вблизи предприятий. Также из-за значительного колебаний химического состава и, в частности, концентрации фосфатов, сульфатов и РЗЭ фосфогипс не каждого производства подходит для строительства, и в большинстве случаев требуется дорогостоящая подготовка, для того чтобы CaSO_4 соответствовал санитарным нормам [3].

2) Переработка в H_2SO_4 .

К одним из способов переработки фосфогипса сразу на месте производства относится его конверсия в серную кислоту, возвращаемую в производство экстракционной фосфорной кислоты. При этом попутно в зависимости от выбранного метода конверсии образуются цементный клинкер, либо известь.

Наличие в фосфогипсе примесей P_2O_5 и F осложняет процесс. При содержании P_2O_5 1% содержание основного компонента в цементе – дицинкасиликата – снижается на 10 %. Фтор при обжиге переходит в газовую фазу и является каталитическим ядом при окислении SO_2 в SO_3 . По этой причине способ не получил распространения.

Следует учитывать, что производство серной кислоты вышеуказанным методом требует больших экономических затрат по сравнению с традиционными методами получения серной кислоты.

3) Конверсия в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Одним из способов переработки фосфогипса является его конверсия в сульфат аммония и карбонат кальция. Наиболее распространенным является метод жидкостной конверсии, включающий следующие технологические стадии [4]:

- приготовление раствора карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ из аммиака (NH_3) и диоксида углерода (CO_2);
- конверсию сульфата кальция (фосфогипса) раствором карбоната аммония с получением водных растворов (суспензии) карбоната кальция и сульфата аммония;
- разделение суспензии на раствор сульфата аммония и фосфомел;
- получение товарных продуктов (кристаллический сульфат аммония и порошковая строительная известь или мел).

Получаемый сульфат аммония может быть использован в качестве удобрения или как один из компонентов для получения различных марок удобрений. Фосфомел (карбонат кальция, содержащий P_2O_5) может быть направлен на дальнейшую переработку, например, на чистые сульфат кальция (гипс), углекислый кальций и нитрат аммония.

Недостатком метода является трудность фильтрации карбоната кальция, который образует мелкие кристаллы, затрудняющие отмывку осадка.

В настоящее время данный метод является актуальным из-за возможности попутного получения редкоземельных элементов, которые выделяются в осадок при перекристаллизации карбоната кальция и

подвергаются дальнейшей переработке на специализированных заводах.

4) Извлечение РЗЭ

В фосфорсодержащих минералах содержится до 1 % РЗЭ, которые при сернокислотной переработке перераспределяются между фосфорной кислотой (целевой продукт) и фосфогипсом (твердый отход). Получаемый фосфогипс содержит до 90% дигидрата сульфата кальция и 0,4-0,5% сокристаллизованных с ним РЗЭ, в пересчете на оксиды [5].

В литературе описано множество способов переработки фосфогипса с выделением РЗЭ. В работах [6,7] редкоземельные элементы получают путем их осаждения в виде оксидов, полученных после прокаливания осажденных из концентрата РЗЭ оксалатов и солей уксусной кислоты. В способе [6] попутно получают строительный гипс, что является с перспективным направлением для дальнейших разработок. Но данные методы имеют трудности в виде необходимости концентрирования РЗМ из разбавленных растворов и очистки концентрата от катионных примесей. Для решения данной проблемы в работах [8-9] были предложены методы выделения РЗМ путем ионного обмена или вовлечения различных сорбентов, содержащего сернокислые и фосфорнокислые функциональные группы.

5) Производство вяжущих.

Содержание CaSO_4 в фосфогипсе может достигать 94 % что позволяет отнести его к гипсовому сырью I сорта согласно ГОСТ 013 – 82. Но в отличие от природного гипса фосфогипс содержит большее количество примесей, содержание которых должно строго контролироваться ввиду сильного влияния на конечные свойства цементов. Из наиболее опасных примесей в фосфогипсе присутствуют фосфаты, соединения фтора, РЗЭ, в том числе и нестабильные изотопы [10].

В связи с этим применение дигидрата сульфата кальция в производстве цементов и строительной индустрии ограничено, так как требуется проводить предварительную обработку гипсового сырья чтобы сделать его безопасным для людей, которые могут проживать в непосредственной близости. И если для удаления большинства примесей требуются сравнительно простые технологические операции, то технология выделения радиоактивных элементов является весьма дорогостоящей [11]. Природный гипс обладает низким уровнем радиоактивности — 29 Бк/кг, а фосфогипс превышает это значение почти в 20 раз (574 Бк/кг), в результате чего может подвергать людей более интенсивному облучению (около 30%).

Так, вместе с отвалами фосфогипса, каждый год в нашей стране в среднем образуется порядка 5 млн тонн радиоактивных отходов (РАО), из которых захоронению подлежит чуть больше половины [12]. Сложность утилизации РАО заключается в трудоемком процессе их отверждения и

строительстве надежных хранилищ для их захоронения.

Для решения этих проблем студентами факультета ТНВ и ЭП РХТУ им. Менделеева было предложено использование отходов сульфата кальция для производства тяжелых цементов используемых для строительства барьеров в пунктах захоронения радиоактивных отходов (ПЗРО). Радиоактивные компоненты фосфогипса будут надежно связаны цементной массой и не будут представлять опасности окружающей среде, при этом сдерживая внутреннее излучение РАО.

Несмотря на перспективность вышеперечисленных методов, на данный момент они не решают проблему утилизации фосфогипса в связи с малым использованием отходов. По нашему мнению, более выгодной с технологической и экономической точек зрения, является совмещенная переработка сульфата кальция, например, комплексная переработка фосфогипса с получением гипсового вяжущего и концентрата редкоземельных элементов, осуществляемая на предприятии ГК "Скайград". Комплексный подход позволит свести количество получаемых отходов в ходе переработки к минимуму, обезопасить продукт с экологической точки зрения, минимизировать содержание вредных примесей, и в конечном итоге обеспечит возможность наиболее полного использования всех компонентов фосфогипса.

Список литературы

1. Солдаткин С.И., Хохлов А.Е. Проблемы использования фосфогипса в дорожном строительстве // Инженерная геология. — 2019. — Вып.97. — С. 58-61.
2. Кочетков А.В., Щеголева Н.В., Коротковский С.А. Устройство слоев транспортных сооружений из фосфогипса полугидрата (отхода побочного продукта производства азотно-фосфорных удобрений) // Транспортные сооружения. — 2019. — №1, Том 6. — С. 1-10.
3. Строительные нормы и правила: СНиП 3.06.03-85. Автомобильные дороги// Взамен СНиП III-40-78; Введ. 01.01.86. — М., ФГУП ЦПП, 2006. — 131 с.
4. Сизяков В.М., Нутрихина С.В., Левин Б.В. Технология комплексной переработки фосфогипса конверсионным способом с получением сульфата аммония, фосфомела и новых продуктов // Записки Горного института. - 2012. - с. 239-244.
5. Пат. 2689631. Способ извлечения РЗЭ из фосфогипса /Галиева Ж.Н., Абрамов А.М., Соболев Ю.Б. и др.; заявл. 30.12.2006; опубл. 28.05.2019, Бюл.№ 16.
6. Пат. 2708718. Способ переработки отходов фосфогипса с получением концентрата РЗЭ и гпса строительного / Будник В.А., Бобровский Р.И., Кондратьев А.С., Смаков М.Р.; заявл. 13.06.2019. опубл. 11.12.2019, Бюл. № 35.
7. Пат. 2487185. Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса / Сарычев Г.А., Турбакова Ю.М., Косынкин В.Д. и др.; заявл. 24.11.2011; опубл. 10.07.2013, Бюл. № 19.
8. Пат. 2520877. Способ переработки фосфогипса для производства концентрата редкоземельных металлов и гипса / Фокин К.С., Нестерова Е.О.; заявл. 28.01.2013; опубл. 27.06.2014.
9. Пат. 2471011. Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса / Колясников С.В., Борисов М.М., Кириллов Е.В., Рыбина М.Л.; заявл. 16.11.2011; опубл. 27.12.2012, Бюл. №36.
10. Пат. 2473708. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса / Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Смирнов А.Л. и др.; заявл. 09.08.2011; опубл. 27.01.2013, Бюл. №3.
11. Сакович А. А., Мечай А. А., Новик М. В., Переработка фосфогипса на ангидритовое вяжущее и сульфоалюминатную добавку к цементу // Химия и технология неорганических веществ. — 2008. — Вып. 16.. — С. 134-138.
12. Пономарев И. В. Исследование высокопрочного порландцемента с добавкой сульфоалюминатного продукта (САСП) // Труды ВНИИ цементной промышленности. — М., 1982. — № 61. — С. 72–89.
13. Муратов О. Э., Степанов И. К., Царева С.М., Методы переработки жидких радиоактивных отходов (Аналитический обзор) // Обезвреживание утилизация и переработка отходов, — 2012г. — С.30-43.

УДК 631.851

Лихошерст А. Е., Почиталкина И. А.

ПЕРЕРАБОТКА ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ

Лихошерст Алексей Евгеньевич, студент 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

E-mail: alihosherst@inbox.ru

Почиталкина Ирина Александровна, к. т. н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

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

В настоящей работе представлен анализ литературных данных о влиянии физико-химических факторов на селективное извлечение полуторных оксидов из бедного фосфатного сырья и их сравнение с результатами собственных экспериментов.

Ключевые слова: полуторные оксиды, бедные фосфориты, селективное извлечение.

PROCESSING OF PHOSPHATE RAW MATERIALS WITH AN INCREASED CONTENT OF IRON AND ALUMINUM

Likhosherst Aleksey Evgenievich, Pochitalkina Irina Aleksandrovna

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

This paper presents an analysis of the literature data on the influence of physical and chemical factors on the selective extraction of one-and-a-half oxides from poor phosphate raw materials and their comparison with the results of our own experiments.

Keywords: one-and-a-half oxides, poor phosphorites, selective extraction.

В состав природных фосфоритов входят полуторные оксиды железа и алюминия, являющиеся вредными примесями при их кислотной переработке. Наиболее известными среди них являются фосфориты следующих месторождений, расположенных на территории Российской Федерации: Верхнекамское ($P_2O_5=21-24\%$; $Fe_2O_3=3,7-4,8\%$; $Al_2O_3=3,3-4,7\%$), Егорьевское ($P_2O_5=20,4-23,3\%$; $Fe_2O_3=4,5-7,0\%$; $Al_2O_3=4,0-4,6\%$), Полпинское ($P_2O_5=19,5-21,5\%$; $Fe_2O_3=1,4-2,3\%$; $Al_2O_3=1,2-1,7\%$), Новоукраинское ($P_2O_5=19\%$; $Fe_2O_3=3,3\%$; $Al_2O_3=1,4\%$) и др. [1]. Следует отметить, что химический и минералогический составы фосфатных руд в пределах одного месторождения могут меняться и в справочной литературе приводятся их усредненные значения.

Повышенное содержание оксидов железа и алюминия в сырье приводит к увеличению расхода кислоты на его разложение, снижению содержания водорастворимой формы оксида фосфора в конечном продукте, и образованию фосфатов железа и алюминия ограниченной растворимости, т.е. в цитраторастворимой форме. [1]

Согласно технологическим требованиям к сырью, соотношение $R_2O_3:P_2O_5$ в фосфорите, пригодном для химической переработки в

удобрения, не должно быть выше 12% масс. Из проведенных ранее исследований по изучению состава бедного фосфорита [2] установлено, что для его переработки в фосфорное удобрение при содержании P_2O_5 13.6 % масс. общее содержание полуторных оксидов не должно превышать 1.63% масс., вместо содержащихся в руде 8.3% масс.

Группа исследователей [3], изучавших фосфориты Мстиславского месторождения (Республика Беларусь), содержащие глауконит и сидерит, являющиеся носителями железа, проводила опыты по возможности обогащения сырья в магнитном поле. Было выявлено, что наиболее полное извлечение полуторных оксидов в магнитную фракцию происходит из классов средней крупности ($-0.5+0.25$ и $-0.25+0.074$ мм). С увеличением дисперсности частиц чаще встречаются агрегаты, мешающие селективному извлечению компонентов, к тому же использование крупных фракций ограничено техническими возможностями оборудования. Уменьшение класса крупности приводит ухудшению магнитной сепарации, вызванной низким извлечением фосфатов, и вызывает сильную запыленность поверхности барабана сепаратора. Так же было выявлено, что предварительное удаление шламистых частиц, представляющих собой, согласно ГОСТу,

фосфоритную муку третьего сорта (класс измельчения – 0,1мм; содержание P_2O_5 – 19,02%), позволяет значительно увеличить селективность процесса магнитной сепарации.

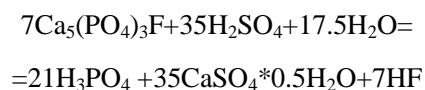
Возможности обогащения магнитной сепарацией мелкозернистой каменно-фосфатной руды, описаны авторами [4,5]. Фосфатная руда с диапазоном размера частиц 53-63 мкм была подвергнута двухступенчатому высокоградиентному разделению. На первом этапе руда покрывалась магнетитом и под действием олеата натрия и метасиликата натрия железо эффективно отделялось в качестве магнитного продукта. Фосфорит и кремнезем оставались в немагнитной фракции. На второй стадии фосфорит вновь покрывался магнетитом и обогащался в конечном продукте в присутствии олеата натрия и метасиликата натрия. Было установлено, что общее извлечение фосфора в оптимизированных условиях оказалось достаточно низким, что говорит о неэффективности применения магнитной сепарации для обогащения мелкозернистых фосфатных руд.

Исследования влияния обжига на флотацию фосфатной руды показали, что глауконит, входящий в ее состав, оказывает негативное влияние на процесс [6]. При этом отмечено, что после процесса обжига при температуре 800°C происходит резкое снижение растворимости полуторных оксидов, выгорание значительной части органического вещества и выделение CO_2 и изменение структуры фосфатной руды. Ввиду этих факторов применение предварительного обжига повышает селективность флотации фосфата, однако необходимо отметить что процесс обжига при 800°C требует больших энергетических и экономических затрат. Также необходимо отметить необходимо отметить возможные технологические и конструкционные сложности при применении такого способа обогащения на крупнотоннажном производстве.

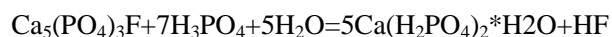
Предложен способ переработки Вятско-Камских фосфоритов в удобрение [7,8], сущность которого заключается в разложении сырья 30-58% азотной кислотой при температуре $15-25^\circ\text{C}$, затем суспензию нагревают до $55-60^\circ\text{C}$ и выдерживают в течении 10 минут, после чего осуществляют процесс фильтрования для отделения кислотной вытяжки. Стадии разложения сырья предшествует его щелочная обработка. В результате этих воздействий степень перехода железа в кислотную вытяжку снижается с 64% до 34%. При этом отмечено неполное извлечение фосфора из руды, который вместе с полуторными оксидами удаляется в виде нерастворимого осадка. Для уменьшения потерь фосфора железосодержащие отходы разложения обрабатывают смесью азотной и серной кислоты при 60°C и фильтруют под вакуумом, промытый осадок обрабатывается раствором щелочи в таком количестве, чтобы обеспечить pH раствора =12. При данных условиях полуторные оксиды переходя в

малорастворимые гидроксиды, которые можно отделить от раствора, содержащего в основном оксид фосфора, путем фильтрования полученной суспензии. При уменьшении значения pH не весь железо переходит в форму гидроксида, из-за чего раствор загрязняется оксидами железа, так же при уменьшении значения pH количество фосфора переходящего в твердую фазу увеличивается. С увеличением же pH начинает происходить процесс растворения гидроксида алюминия. Потери фосфора в ходе такой обработки составляют примерно 5%. Необходимо отметить, что для осуществления такой схемы переработки фосфатного сырья потребуются большие капитальные затраты, поскольку необходимо осуществлять дополнительную переработку отходов разложения, на создание вакуума для фильтрования и возвращение выделенного фосфора в процесс получения удобрений. К тому же недостатком данного способа являются потери полуторных оксидов в суспензии после разложения.

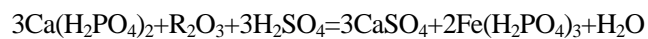
Так как одним из распространённых способов разложения фосфатного сырья является сернокислотный способ, авторами [9] было проведено исследование кислотного разложения фосфатного сырья с повышенным содержанием полуторных оксидов. Процесс разложения фосфатного сырья в общем случае можно описать следующим уравнением:



После полного использования серной кислоты фосфорная кислота реагирует с фторапатитом.



Присутствующие в фосфоритах полуторные оксида разлагаются смесью фосфорной и серной кислоты



При разложении фосфатов наступает стадия, когда концентрация фосфора и количество жидкой фазы снижается, что приводит к пересыщению раствора по содержанию полуторных оксидов. В этом случае происходит выпадение осадка в виде фосфатов полуторных оксидов, однако часть железа и алюминия остается в жидкой фазе. Выяснено, что снижение температуры и увеличение концентрации ионов в жидкой фазе приводит к стабилизации пересыщенных растворов. Так же было установлено, что с ростом температуры и содержанием сульфат ионов увеличивается скорость и степень разложения железа и алюминия входящих в состав фосфатного сырья

Проводя анализ справочной литературы [10], можно отметить что ионы Fe^{3+} в виде гидроксида

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ при исходной концентрации иона равного 1М начинают осаждаться при значении $\text{pH}=1.5$, а при начальной концентрации иона металла равной 0.01 М процесс осаждения начинается при $\text{pH}=2.3$. При рассмотрении иона Al^{3+} наблюдается похожая ситуация, так при начальной концентрации иона металла 1М осаждение начинается при $\text{pH}=3.3$, а при начальной концентрации 0.01 процесс осаждения начинается при $\text{pH}=4.0$. полное же осаждение для гидроксида железа происходит при $\text{pH}=4.1$, растворяться же соединение начинает при $\text{pH}=14$. Полное осаждение гидроксида алюминия происходит при значении $\text{pH}=5.2$, а процесс растворения начинается при значениях $\text{pH}=7.8$. Из приведенных данных следует, что с уменьшением кислотности растворимость полупрозрачных оксидов снижается из-за образования в щелочной среде плохо растворимых гидроксидов металлов.

Так же анализ справочных данных позволяет сделать вывод о увеличении растворимости соединений полупрозрачных оксидов с увеличением температуры процесса [11,12]

Список литературы:

1. Андреев М.В. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Андреев М.В., Бродский А.А., Забелешинский Ю.А., Зорина Е.А., Клеицкий А.И., Кочетков В.Н., Родин В.И., Эвенчик С.Д. Под ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского. - М.: Химия. - 1987. - 464с.
2. Лихошерст, А. Е. Проблемы переработки фосфатного сырья, содержащего соединения Fe^{+3} и Al^{+3} / А. Е. Лихошерст, И. А. Почиталкина // Наука и технологии: актуальные вопросы, достижения и инновации. Сборник научных трудов по материалам VI Международной научно-практической конференции. [Электронный ресурс]. – А.: НИЦ ЭСП в ЮФО, 2020. – 19-23 с.
3. Можейко, Ф.Ф. Обогащение фосфоритовых руд в магнитном поле / Можейко Ф.Ф., Войтенко А.И., Поткина Т.Н., Гончарик И.И., Шевчук В.В. // Известия национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. Издательство: Республиканское унитарное предприятие "Издательский дом "Белорусская наука" (Минск) – 2012 – 110-116 с.
4. Ahamad, M.H. Beneficiation of phosphate ores using high gradient magnetic separation / Ahamad M.H. Shaikh, S.G.Dixit // International Journal of Mineral Processing – 1993. – P. 149 – 162
5. Yaoyang Ruan. Review on Beneficiation Techniques and Reagents Used for Phosphate Ores / Yaoyang Ruan, Dongsheng He and Ruan Chi // Minerals - 2019. – P. 1-18
6. Можейко, Ф.Ф. Влияние обжига на физико-химические свойства основных рудообразующих минералов фосфоритов / Можейко Ф.Ф., Войтенко А.И., Поткина Т.Н., Гончарик И.И., Шевчук В.В. // Известия национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. Издательство: Республиканское унитарное предприятие "Издательский дом "Белорусская наука" (Минск) – 2012 – 107-112 с.
7. Пат. РФ №2288906 С1, 10.12.2006
8. Пат. РФ №2375334 С1, 10.12.2009
9. Ларичева, Л.П. Кислотное разложение фосфоритов с повышенным содержанием полупрозрачных оксидов/ Ларичева Л.П., Спицина Л.А., Мигура С.И. // The progressive researches science & genesis. – 2014. – N 1. – С. 63-66.
10. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Лурье Ю. Ю. – М.: Химия. 1971 г. - 456 с.
11. Почиталкина, И. А. Реологические характеристики суспензий в процессах кислотной переработки фосфорита Полпинского месторождения. / И.А. Почиталкина, И.А. Филенко, И.А. Петропавловский, Д.Ф. Кондаков // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2016. - Т. 59. - N 10. - С. 41 - 46.
12. Почиталкина, И. А. Поведение примесей фосфорита полпинского месторождения в процессе кислотной экстракции. / И.А. Почиталкина, Кондаков Д. Ф., Винокурова О. В. // Журнал неорганической химии. - 2018. - Т. 63. - N 5. - С. 550 - 553.

УДК 553.611.6

Рысев А.П., Смирнова И.С., Зуева С.А., Конькова Т.В.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНТМОРИЛЛОНИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕТАСИЛИКАТОМ НАТРИЯ

Рысев Антон Петрович, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов
e-mail: ar@muctr.ru

Смирнова Ирина Сергеевна, бакалавр кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

Зуева Светлана Алексеевна, бакалавр кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

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

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

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

Исследована каталитическая активность монтмориллонита, модифицированного раствором метасиликата натрия в реакции окислительной деструкции органических соединений, протекающей по механизму Фентона. Полученный на основе природного материала катализатор обладает высокой активностью, сохраняющейся в течение нескольких реакционных циклов, способностью катализировать окислительный процесс без добавления кислоты и повышения температуры. Катализатор хорошо фильтруется, процесс его приготовления экологически безопасен и имеет низкую себестоимость.

Ключевые слова: монтмориллонит, реакция Фентона, очистка сточных вод.

THE CATALYTIC PROPERTIES OF MONTMORILLONITE MODIFIED BY SODIUM METASILICATE

Rysev A.P., Smirnova I.S., Zuyeva S.A., Kon'kova T.V.

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

Catalytic activity of montmorillonite modified by sodium metasilicate solution in the Fenton reaction has been investigated. The catalyst on the base of natural material has the high activity, which persists during several reaction cycles, the possibility to catalyse the oxidation process without increasing the reaction temperature and decreasing the pH value. The catalyst is well filtered, the process of its preparation is environmentally safe and has a low cost.

Keywords: montmorillonite, Fenton reaction, wastewater purification.

Природный слоистый алюмосиликат монтмориллонит содержит в структуре своих О-сеток катионы трёхвалентного железа [1, 2], благодаря которым он обладает каталитической активностью в реакции Фентона-Раффа, применяемой для окислительной деструкции органических соединений в сточных водах текстильных, пищевых, кожевенных и др. предприятий [3 – 6]. Низкая стоимость, а также экологическая безопасность монтмориллонита позволяют рассматривать его в качестве перспективного катализатора указанного процесса. Однако, с технологической точки зрения, природный монтмориллонит имеет ряд существенных недостатков:

- его водная суспензия крайне плохо фильтруется;

- кислая реакционная среда и повышенная температура вызывают постепенное разрушение алюмосиликатного каркаса минерала;

- необработанный природный монтмориллонит содержит примеси труднорастворимых гуминовых соединений, загрязняющих реакционную среду и уменьшающих эффективность процесса очистки,

вследствие повышенного расхода пероксида водорода необходимого для их окисления.

Метод модифицирования поверхности монтмориллонита концентрированным раствором метасиликата натрия, разработанный для увеличения его адсорбционной ёмкости в отношении анионов [7, 8], позволяет получить материал лишённый первых двух недостатков. В настоящей работе проводились исследования каталитической активности глины Таганского месторождения, с 95% содержанием монтмориллонита, модифицированной 20 масс.% раствором метасиликата натрия. Глину и раствор Na_2SiO_3 взятые в массовом соотношении (монтмориллонит: SiO_2) = (0,8:1), перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов, после чего осадок отделяли от раствора, промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH и подвергали обработке 10 масс.% H_2SO_4 в течение 10 минут. Полученный осадок сушили в течение 24 часов при 20°C, после чего прокаливали при 200°C в течение 3 часов.

Текстурные параметры модифицированного монтмориллонита значительно уменьшались (табл. 1) вследствие блокирования его межслоевого

пространства кремнекислородными кластерами, образующимися в результате гидролиза и дегидратации метасиликата натрия. Электрокинетический потенциал поверхности частиц модифицированного монтмориллонита также претерпевал значительные изменения: $\xi_{\text{исх. монтм.}} = -23,8$ мВ; $\xi_{\text{модиф. монтм.}} = +9,8$ мВ.

Кремнекислородные кластеры, образующиеся в межслоевом пространстве модифицированного монтмориллонита "сшивают" вместе алюмосиликатные слои минерала, препятствуя деламинации его структуры в водной среде. Частицы

получаемого таким способом катализатора обладают повышенной прочностью и хорошо фильтруются.

Таблица 1. Текстульные параметры исходного и модифицированного монтмориллонита.

Образец	$S_{\text{БЭГ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_s, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_m, \text{ см}^3/\text{г}$
Исходный монтмориллонит	73,60	0,075	0,035
Модифицированный монтмориллонит	8,9	0,028	0,004

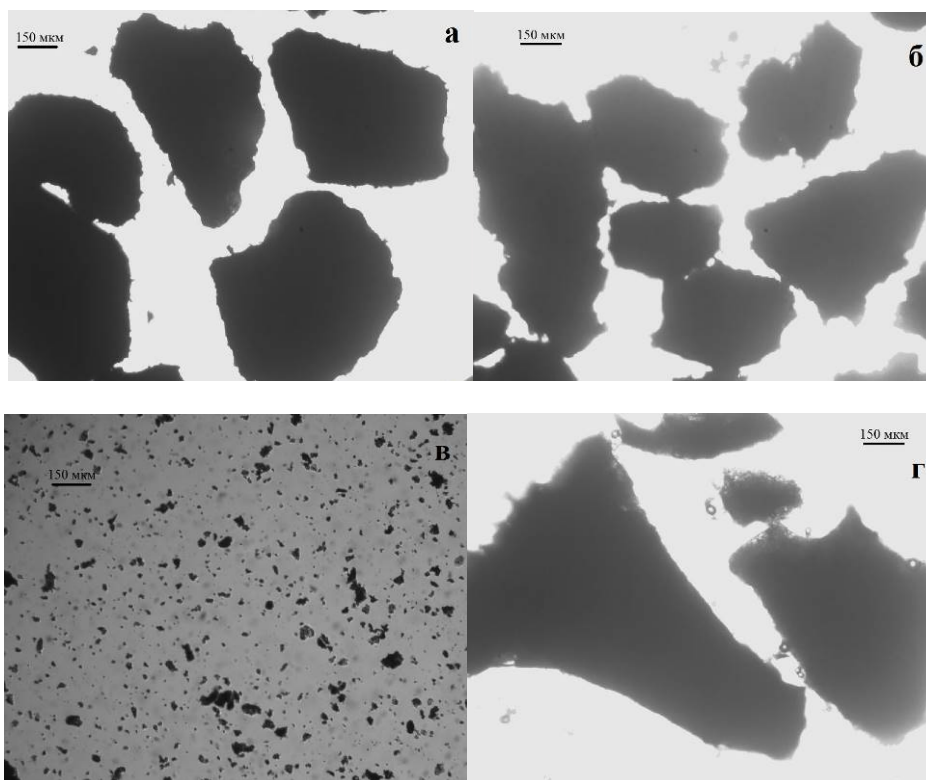


Рис. 1. Оптическая микроскопия частиц исходного (а, в) и модифицированного (б, г) монтмориллонита до и после контакта с водой

Модифицированный метасиликатом натрия монтмориллонит содержит повышенное количество поверхностных силанольных групп, часть из которых находится на поверхности рёбер алюмосиликатных слоёв минерала ("терминальные" Si-OH группы), а часть вводится в структуру катализатора при образовании в межслоевом пространстве монтмориллонита кремнекислородных кластеров, что подтверждается сравнением ИК-спектров минерала до и после модифицирования (Рис. 2) [9 – 11].

Кислотная активация в мягких условиях, приводит к протонированию силанольных групп и формированию на наружной поверхности катализатора большого количества кислотных центров Брэнстеда, что позволяет проводить реакцию Фентона без добавления кислоты.

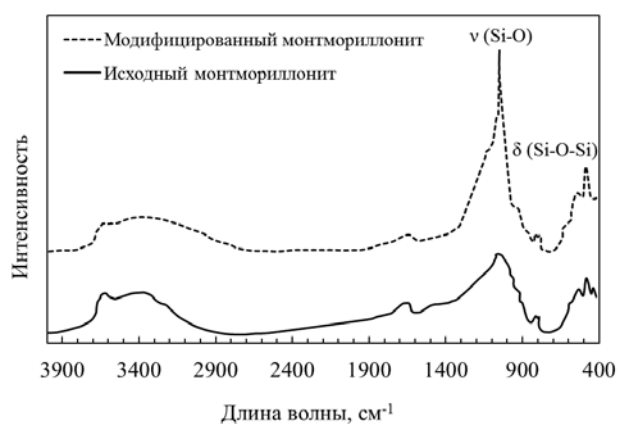


Рис. 2. ИК-спектры исходного и модифицированного монтмориллонита.

Термическая обработка природного монтмориллонита перед его модифицированием

раствором метасиликата натрия, позволяет существенно снизить содержание гуминовых примесей в составе природного сырья и тем самым нивелировать третий из указанных недостатков, что подтверждается сравнением УФ-спектров водных сред, после их получасового перемешивания с образцами катализатора при 60°C.

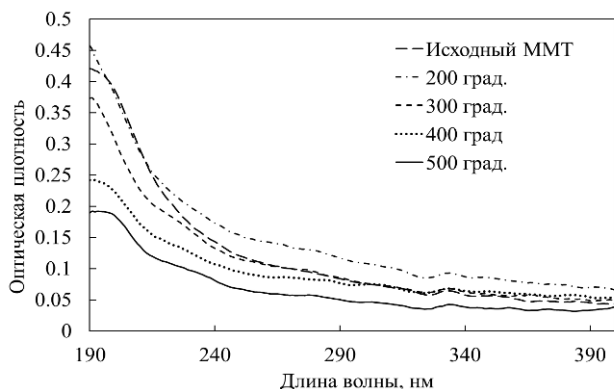


Рис. 3 УФ-спектры водной среды после примешивания с монтмориллонитом (ММТ), подвергнутым термической обработке при различных температурах.

Каталитическая активность монтмориллонита, модифицированного раствором метасиликата натрия была исследована на примере окислительной деструкции анионного красителя Synosol blue, 20 мг/л раствор которого полностью обесцвечивался в присутствии стехиометрического количества пероксида водорода (3 масс. % раствор) в течение 5 минут, при комнатной температуре и концентрации катализатора 2 г/л. Катализатор сохранял первоначальную активность в течение первых 4 реакционных циклов, после чего она начинала постепенно уменьшаться (табл. 2), но восстанавливалась при подкислении раствора.

Таблица 2. Степень окисления Synosol blue в течение первых 5 минут в зависимости от реакционного цикла

№ цикла	1	2	3	4	5	6	7
Степень превращения, %	99	99	97	96	84	72	62

Таким образом, монтмориллонит, модифицированный раствором метасиликата натрия, можно рассматривать в качестве перспективного катализатора реакции Фентона для окисления органических примесей в сточных водах с помощью пероксида водорода.

Список литературы

1. Scott M. Auerbach (ed.) Handbook of layered materials. New York: Marel. Dekker Inc., 2004. P. 659.
2. Aric G. Newton, Jin-Yong Lee, Kideok D. Kwon. Na-montmorillonite edge structure and surface complexes: an atomistic perspective // Minerals – 2017. №7 (78). doi:10.3390/min7050078.
3. Adams J.M., McCabe R.W. Clay minerals as catalysts. In: Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. Handbook of Clay Science, V. 1. Elsevier Ltd. 2006. P. 541 – 581.
4. Конькова Т. В., Алехина М. Б., Рысев А. П., Садыков Т. Ф., Федорова С. Н. Слоистые алюмосиликаты со столбчатой структурой для очистки сточных вод // Перспективные материалы – 2013. №2. с. 58 – 63.
5. Maria Andrea de Leon, Rodriguez M., Marchetti S.G. et al. Raw montmorillonite modified with iron for photo-Fenton processes: influence of iron content on textural, structural and catalytic properties // Journal of Environmental Chemical Engineering – 2017. V. 5. I. 5. P. 4742 – 4750.
6. Фаттахова А. М., Абдрахманова Ю. Ф., Кирсанова А. Г. и др. Катализаторы для процессов окисления в водной среде // Башкирский химический журнал – 2010. Т. 17. № 5. С. 16 – 2020.
7. Конькова Т.В., Рысев А.П. Инверсия ионообменных свойств монтмориллонита // Коллоидный журнал – 2020. Т. 82. № 2. с. 171 – 176.
8. Патент RU 2 714 077 C1/ 02.04.2019.
9. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во Моск. Университета. 1977. 90 с.
10. Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species. Vol.1. New York: Springer. 2014. 1733 p.
11. Farmer V.C. The infrared spectra of minerals. London: Mineralogical Society. 1974. 527 p.

УДК 661.865:66.081

Чинь Нгуен Куинь, Конькова Т.В., Власова Т.Г.

СОРБЦИЯ ЛАНТАНА И КАЛЬЦИЯ ИЗ РАСТВОРА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ МАКРОПОРИСТЫМ СУЛЬФОКАТИОНИТОМ

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

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

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

Власова Татьяна Георгиевна², старший преподаватель

²Российский университет кооперации, Мытищи, Россия

141014, Московская область, г. Мытищи, ул. Веры Волошиной, д. 12/30

Фосфатсодержащее сырье является перспективным источником редкоземельных элементов. Экстракционная фосфорная кислота, получаемая по сернокислотной технологии, содержит растворимые примеси в основном в виде сульфатных и фосфатных соединений. Среди них кальций, железо, алюминий и редкоземельные элементы. Сорбционное извлечение редкоземельных металлов наиболее целесообразным осуществлять до стадии концентрирования экстракционной фосфорной кислоты, но проблемой является присутствие большого количества сопутствующих примесей, в том числе кальция, как наиболее мешающего. В данной работе приведены результаты исследований сорбции ионов лантана, как представителя редкоземельных элементов и кальция на макропористом сульфокатионите МТС 1600 в динамическом режиме. Установлено, что обменная емкость смолы по лантану несколько уступает сорбции по кальцию, при этом ионит может быть использован для одновременного извлечения этих катионов из раствора фосфорной кислоты. Отделения лантана от кальция осуществляли осаждением лантана с помощью гидроксиды аммония.

Ключевые слова: экстракционная фосфорная кислота, редкоземельные элементы, сорбционное извлечение, макропористый сульфокатионит.

ADSORPTION OF LANTHANUM AND CALCIUM FROM PHOSPHORIC ACID SOLUTION WITH MACROPOROUS SULFOCATIONITE

Trinh Nguyen Quynh¹, Kon'kova T.V.¹, Vlasova T.G.²

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

²Russian University of cooperation

Phosphate-containing raw materials can be viewed as potential sources of rare earth elements. Extraction phosphoric acid, obtained by sulphuric acid technology, contains soluble impurities mainly in the form of sulphate and phosphate compounds. Among them are calcium, iron, aluminium and rare earth elements. Sorptive extraction of rare earth metals is the most appropriate to carry out before the concentration of extraction phosphoric acid, but the problem is the presence of a large number of associated impurities, including calcium as the most interfering. This paper presents the results of studies on the sorption of lanthanum ions as a representative of rare earth elements and calcium ions by using macroporous sulfocationite MTC1600 in the dynamic mode. It was established that the exchange capacity of the resin for lanthanum is somewhat inferior to sorption on calcium, and the ion exchange resin can be used to simultaneously remove these cations from phosphoric acid solutions. Separation of lanthanum from calcium was carried out by precipitation of lanthanum with ammonium hydroxide.

Keywords: extraction phosphoric acid, rare earth elements, sorption, sorptive removal, macroporous sulfocationite.

Фосфатное сырье (апатиты и фосфориты) является одним из доступных и перспективных источников для производства редкоземельных элементов (РЗЭ). Содержание РЗЭ в апатитовом концентрате может достигать 1,0 мас. %, кроме того в нем содержатся 2-2,7 мас.% Fe₂O₃, 4-6 мас.% Al₂O₃, 10-14 мас.% SiO₂, и др. Экстракционная фосфорная кислота, получаемая из апатитового концентрата в промышленных сернокислотных процессах содержит технологически значимые концентрации редкоземельных элементов. Так, кислота, полученная дигидратным методом,

содержит до 1,2-1,3 г/л суммы РЗЭ. С другой стороны, в растворе содержится кальций с концентрацией порядка 1 г/л. Кальций является основным компонентом в апатите, а РЗЭ - сопутствующим при образовании руд. Сходство химических свойств РЗЭ и кальция позволяют ионам РЗЭ изоморфно заменять ионы Ca²⁺ во многих структурах материалов, в том числе в апатитах. Однако химическое взаимодействие РЗЭ и кальцийсодержащих солей практически отсутствует, что делает принципиально возможным разделение этих солей. Альтернативу экстракционному методу

извлечения РЗЭ может составить сорбционный метод, при этом высокую сорбционную способность в отношении ионов редкоземельных металлов показали сульфокатиониты [1, 2].

Сравнительная сорбция лантана как типичного представителя РЗЭ из раствора фосфорной кислоты осуществляли в динамическом режиме при присутствии кальция и при его отсутствии с использованием сульфокатионита МТС 1600. Раствор фосфорной кислоты, содержащей примеси пропускали через слой смолы, объемом 10 мл, диаметр колонки составлял 10 мм, скорость пропускания раствора – $1.27 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$, скорость регулировали с помощью перистальтического насоса. Концентрацию ионов лантана и кальция на выходе из колонки в процессе сорбции определяли атомно-абсорбционным методом. Измерения проводили в центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева на базе РХТУ. По выходным кривым сорбции ионов рассчитывали динамическую обменную емкость сорбента до проскока ионов в фильтрат (ДОЕ, ммоль/г) и полную динамическую емкость (ПДОЕ, ммоль/г), полученную при равенстве концентрации ионов на входе и выходе из колонки. Результаты исследования, а именно выходные кривые сорбции и ионов емкость ионита представлены на рис. 1 и в табл. 1.

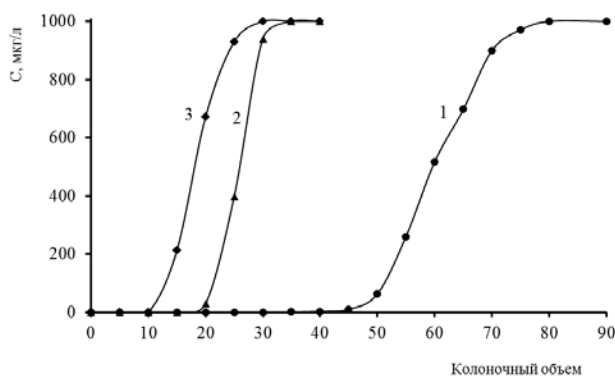


Рис. 1. Выходные кривые сорбции ионов: 1 – лантана; 2 – кальция; 3 – лантан при присутствии кальция из фосфорной кислоты сульфокатионитом МТС1600

Таблица 1. Динамическая обменная емкость МТС 1600 по катионам лантан и кальция

Параметр	В отсутствие кальция	В присутствии кальция	
	La^{3+}	La^{3+}	Ca^{2+}
ДОЕ, ммоль /г · 10 ⁻³	385,4	85,65	595,2
ПДОЕ, ммоль /г · 10 ⁻³	685,2	214,1	1041,7

Смола МТС 1600 обладает высокой сорбционной способностью к ионам лантана. В отсутствие кальция, после пропускания первых сорока пяти колоночных объемов кислоты лантан в

растворе на выходе из колонки наблюдается. Сорбционная способность смолы по лантану значительно снижается в присутствии кальция, в этом случае лантан появляется в фильтрате после пропускания 100 мл кислоты (10 колоночных объемов).

Полученные данные можно объяснить способностью образовывать устойчивые комплексы между катионами с ионообменными группами в структуре смолы. Несмотря на близкие значения ионных радиусов лантана и кальция, а именно $R_{\text{La}^{3+}} = 1,04 \text{ \AA}$ и $R_{\text{Ca}^{2+}} = 1,06 \text{ \AA}$, Ca^{2+} обладает большим сродством к сульфокатионитам. Он проникает внутрь смолы и конкурирует с лантаном, а кроме того, накапливается в смоле блокируя транспорт лантана.

Десорбцию ионов из фазы катионита осуществляли раствором нитрата аммония с концентрацией 300 г/л. Скорость пропускания десорбирующего агента через колонку составляла $0.64 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$. Данные десорбции лантана при отсутствии и присутствии кальция представлены на рис. 2.

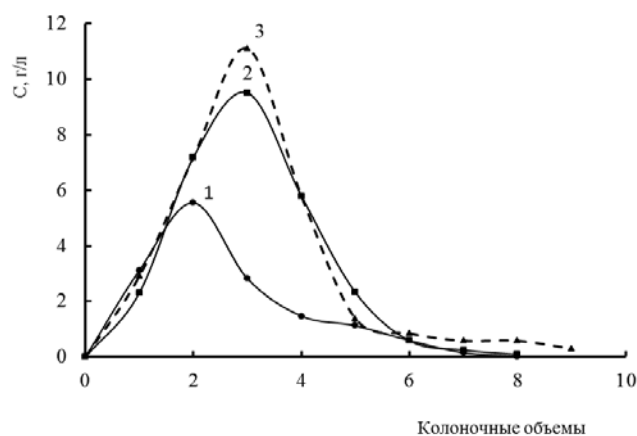


Рис. 2. Выходные кривые десорбции ионов из смолы раствором 300 мг/л NH_4NO_3 : 1 – лантана; 2 – кальция; 3 – лантана (пунктиры) при отсутствии кальция.

Из рис. 2. видно, что в процессе элюирования лантан и кальций десорбируются одновременно, а их полная десорбция достигается после пропускания 8 – 9 колоночных объемов элюента. Максимальная концентрация ионов лантана в элюате составила 5,5 г/л, кальция 9,5 г/л. Напротив, в отсутствие кальция концентрация лантана достигала 11 г/л. Результаты табл. 2 свидетельствуют, что соотношение ионов La^{3+} и Ca^{2+} изменяется от 1/1 в исходной кислоте до 1/2 в растворе нитрата аммония. Степень концентрирования лантана составляла 4,4 и 3,7 при отсутствии и присутствии кальция, в то время как у кальция 7,6.

Таблица 2. Содержание катионов лантан и кальция в элюате, полученном после десорбции раствором нитрата аммония

Катионы	Концентрация катионов в растворе, мг/л	
	в отсутствии Ca ²⁺	в присутствии Ca ²⁺
La ³⁺	4410	3690
Ca ²⁺	-	7600

Лантан полностью отделяли от кальция в результате осаждением с помощью гидроксида аммония. Затем осадок сушили при температуре 105°C и прокалили при температуре 900-950°C в течение 2 часов, в результате получили оксид лантана.

Полученные результаты свидетельствуют, что

сильнокислотный сульфокатионит МТС 1600 является эффективным сорбентом для извлечения редкоземельных элементов и кальция из раствора фосфорной кислоты. Присутствие ионов Ca²⁺ в растворе отрицательно влияет на сорбцию РЗЭ.

Список литературы

1. Чинь Нгуен Куинь, Конькова Т.В., Нгуен Т.В.А., Шурлова А.А., Быкова А.Г. Ионнообменная сорбция катионных примесей из фосфорной кислоты // Успехи химии и химической технологии. — 2018. — Т. 32. № 3 (199). — С. 14-16.
2. Konkova T.V., Quynh T.N., Papkova M.V. Sorption of rare earth metals, iron and aluminum from phosphoric acid by sulfocationites // Tsvetnye Metally. – 2018. – No. 9. P. 54–57.

УДК 548.313.4:549.091.7::671.162

Рогачевская А.В., Ахметшин Э.А.

ИМПРЕГНИРОВАНИЕ ТЕХУТСКОЙ БИРЮЗЫ

Рогачевская Александра Вадимовна, студентка 3 курса бакалавриата факультета технологий неорганических веществ и высокотемпературных материалов;
e-mail: rogachevskaya.alex@yandex.ru

Ахметшин Эдуард Анварович, ассистент кафедры химии и технологии кристаллов.
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Месторождения бирюзы высокого качества в значительной степени отработаны, а качество добываемой бирюзы постоянно снижается. Техутская бирюза характеризуется бледными оттенками голубого, обладает высокой пористостью, достигающей 30% объема, хрупкостью и практически не поддается полировке. Применение технологии импрегнирования – упрочнения полимерными композициями – позволяет существенно повысить качественные и технологические свойства бирюзы. Например, применение эпоксидных смол увеличивают твердость импрегнированной бирюзы в два раза и улучшает цветовые характеристики от vstbG-2 до GB/BG-7, а применение метакрилата позволяет увеличить твердость бирюзы почти в три раза.

Ключевые слова: бирюза, Техутское месторождение, сушка, импрегнирование, цвет, микротвердость.

IMPREGNATION OF TEGHUN TURQUOISE

Rogachevskaya Alexandra Vadimovna, Akhmetshin Eduard Anvarovich.

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

Deposits of high-quality turquoise have been largely developed, and the quality of mined turquoise is constantly decreasing. Teghut turquoise of pale shades of blue has a high porosity, which is get at 30%, and is characterized by low technological properties. Impregnation technology - hardening by polymer compositions - improves the quality and technological properties of turquoise. For example, the use of epoxy resins increases its hardness by two times (from 38,2 to 91,6 kg/mm²) and improves color characteristics from vstbG-2 to GB/BG-7, and the use of methacrylate can increase turquoise hardness by almost three times.

Keywords: turquoise, Teghut deposit, drying, impregnation, color, microhardness.

Бирюза – востребованный на ювелирном рынке ярко-голубой ювелирно-поделочный камень, ценность которого напрямую зависит не только от цвета, рисунка, текстуры, твердости или веса: важным фактором при оценке является месторождение самоцветного сырья. Бирюза Иранского, Китайского, Аризонского (США) и некоторых других месторождений [1] обладает высокими технологическими свойствами и отвечает эстетическим запросам потребителей. В настоящий момент эти месторождения значительно отработаны, и в основном происходит добыча бирюзы низкого качества. Примером низкосортного сырья является бирюза Техутского месторождения, находящегося на севере Армении около села Техут [2]. Для улучшения цвета, прочностных и технологических характеристик техутской бирюзы, а, следовательно, повышения ее ценности могут быть применимы технологии импрегнирования [3] – упрочнения полимерными композициями.

Техутская бирюза низкого качества исходно окрашена в почти белые, бледные оттенки голубого, зеленого и серого цветов. Серо-голубой цвет обусловлен наличием меди в составе бирюзы, которая является водным гидроксофосфатом

алюминия и меди, зеленые оттенки объясняется присутствием примесей железа [4]. Техутская бирюза обладает значительной пористостью и высокой проницаемостью: легко высушивается и так же легко набирает влагу. Она обладает низкой плотностью (не более 2,5 г/см³) и твердостью (2-3 по шкале Мооса): крошится и пачкает руки, подобно мелу.

Наиболее эффективным методом повышения качественных характеристик техутской бирюзы является импрегнирование – упрочнение низкокачественного материала путем его наполнения различными полимерными композициями, например, модифицированной эпоксидной смолой, которая также улучшает цветовые и технологические свойства бирюзы. Предварительные исследования техутской бирюзы показали высокие значения эффективной пористости, которые составили от 12 % до 36 %. Благодаря высокой пористости и проницаемости бирюза легко поддается импрегнированию. Процесс импрегнирования проводился в специальной установке (рис. 1) по следующей схеме [2]: предварительно высушенная бирюза помещается в контейнер с герметичной крышкой, в котором производится прогрев сырья до

температуры 60°C не менее 40 мин. После сушки давление откачивается до 10^{-2} мм рт. ст. форвакуумным насосом. Затем полимер поступает в контейнер под действием атмосферного давления, перекрывая все образцы бирюзы. Включается ультразвуковая ванна и контейнер с образцами выдерживается 30-40 мин, после чего УЗ отключается и производится напуск атмосферы. После этого контейнер с образцами выдерживается до момента гелеобразования, образцы извлекаются из контейнера и выдерживаются до полной полимеризации.

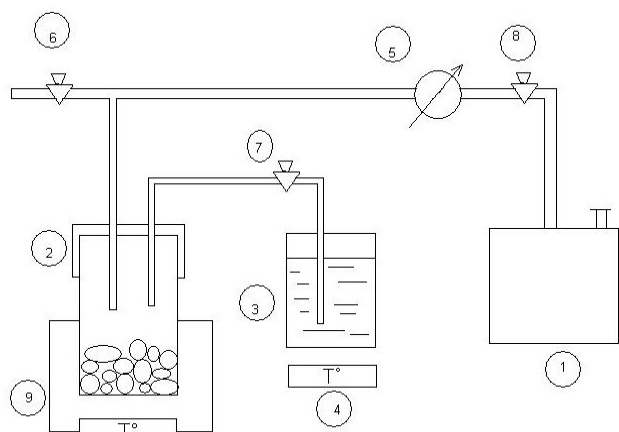


Рис. 1. Установка для импрегнирования. 1 - Форвакуумный насос; 2 - контейнер для пропитки бирюзы с герметичной крышкой; 3 - емкость с реагентом пропитки; 4 - нагреватель для емкости с реагентом пропитки; 5 - вакуумметр; 6 - напускной затвор (атмосферный); 7 - затвор напуска реагента пропитки; 8 - затвор на вакуумный насос; 9 - ультразвуковая ванна с нагревателем и таймером.

Для изучения метода импрегнирования были проведены эксперименты, в ходе которых были определены оптимальные условия сушки сырья, его пористость, состав полимерной композиции, с помощью которой можно добиться совокупного максимального улучшения показателей цвета и твердости бирюзы.

Для проведения экспериментов вся предоставленная техутская бирюза была разделена на группы, отличные по цвету, пористости и прочим признакам, выделенным стереологическими методами. От каждой группы сырья отбирался материал, из которого были изготовлены образцы в форме параллелепипедов по 0,5-1 см³.

Время высыхания бирюзы определялось методом контактной сушки. Образцы предварительно помещались в емкость с водой на несколько дней до максимального насыщения, после чего подвергались усушке. Для контактной сушки использовался нагревающий элемент и специально подготовленное приспособление, обеспечивающее равномерное высушивание, на которое непосредственно помещался образец бирюзы, извлеченный из воды. Вес образцов контролировался каждые 20 минут в течение пяти часов с помощью электронных весов. Контактная сушка проводилась при нормальном давлении и температурах 40°C, 52°C и 75°C.

Температура на разных участках плиты контролировалась термоизмерительным прибором. Значения изменения массы предоставленной техутской бирюзы, полученные во время сушки, позволяют определить, что оптимальное время сушки для исследуемых образцов при 40°C составляет два часа. На графике (рис. 2) сушки бирюзы одного вида при разных условиях ($T_1=40^\circ\text{C}$; $T_2=52^\circ\text{C}$; $T_3=75^\circ\text{C}$) видно, что с повышением температуры скорость высыхания значительно увеличивается: от двух часов до 20 минут.

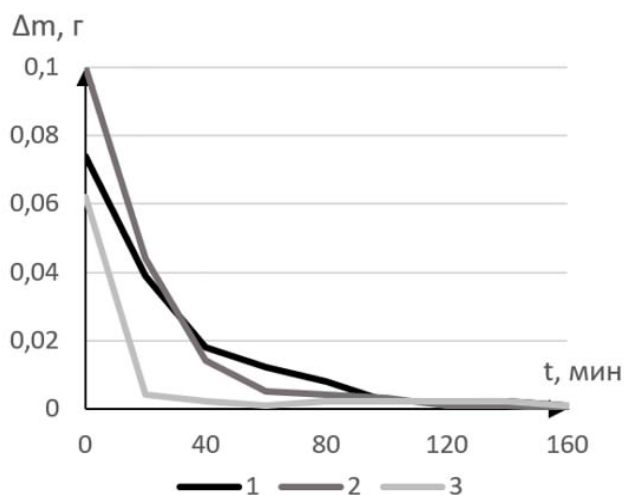


Рис. 2. График изменения массы бирюзы одного вида во время контактной сушки при разных условиях. Δm – изменение массы образца бирюзы, г; t – время сушки, мин. Линия 1 – сушка при $T_1=40^\circ\text{C}$; линия 2 – сушка при $T_2=52^\circ\text{C}$; линия 3 – сушка при $T_3=75^\circ\text{C}$.

Эффективный объем пор вычислялся из данных о массе и плотности испарившейся в процессе сушки воды. Образцы бирюзы имели форму параллелепипеда, что позволило измерить их общий объем с помощью штангенциркуля. Далее пористость определялась из соотношения: эффективный объем (мл) / объем образца (см³ или мл) * 100%. Пористость исследуемых образцов техутской бирюзы составила в среднем 27%.

Импрегнирование образцов техутской бирюзы производилось полимерными композициями 4 видов: двухкомпонентной эпоксидной смолой, метакрилатом и их смесями 2:1 и 1:2. Также отдельные образцы подвергались вторичной обработке эпоксидной смолой и метакрилатом. Образцы бирюзы погружались в раствор полимера и выдерживались сутки, после чего образцы, содержащие метакрилат, подвергались дополнительной обработке с целью активации термореактивной полимеризации метакрилата.

Цвет исходных и импрегнированных образцов определялся стереологически с помощью геммологической лампы по эталонам GIA GemSet. Микротвердость исходных и импрегнированных образцов техутской бирюзы измерялась по методу Виккерса с помощью микротвердомера ПМТ-3.

После проведения необходимых экспериментов полученные данные были проанализированы и позволили судить о значительных изменениях твердости и цветовых характеристик исходной бирюзы (таблица 1). Например, обработка бирюзы чистым метакрилатом показала наибольшее увеличение твердости: в 2,9 раз. Смесь эпоксидной смолы и метакрилата 2:1 дала хорошее усиление цвета бирюзы, но низкую твердость. Последовательная обработка эпоксидной смолой, а

затем метакрилатом показала лучшее изменение цвета, а последовательная обработка полимерами в обратном порядке не привела к особо значимым результатам. Использование эпоксидной смолы, которая не дает максимальных показателей твердости, а увеличивает ее только в 2 раза, значительно улучшила цветовые характеристики образцов. Импрегнирование смесью эпоксидной смолы и метакрилата 1:2 привело к падению твердости и практически не изменило цвет.

Таблица 1. Качественные характеристики исходной и импрегнированной техутской бирюзы.

Номер образца	Характеристика	Исходные данные	Обработка эп. см.	Обработка эп. см. и м. 2:1	Обработка эп. см. и м. 1:2	Обработка м.
1	Микротвердость	38,154	92,870	34,839	31,523	110,987
	Изменение микротвердости	1	2,4	0,9	0,8	2,9
	Цвет	vstbG-3	vstbG-5	vstbG-6	vstbG-5	BG/GB-6
2	Микротвердость	58,633	117,442	65,962	64,027	134,753
	Изменение микротвердости	1	2	1,1	1,1	2,3
	Цвет	vslbG-4	vslbG-6	vslbG-7	vslbG-5	bG-7
3	Микротвердость	119,389	179,561	264,148	-	228,536
	Изменение микротвердости	1	1,5	2,2		1,9
	Цвет	vstbG-3	GB/BG-6	vstbG-6		vstbG-4

В таблице используются сокращения названий полимеров: эп. см. – эпоксидная смола, м. – метакрилат. Значения микротвердости указаны в кг/мм², изменение микротвердости указано в частях от целого исходного значения. Цвет всех образцов указан по геммологической системе оценки цвета gem set GIA. Всего было исследовано более 30 образцов, в таблице представлены данные о трех из них.

Технологические свойства бирюзы определялась в процессе механической обработки на универсальном шлифовально-полировальном станке. В ходе механической обработки наилучшее качество полировки показали образцы, заполненные метакрилатом, а соотношение качества полировки и улучшения цвета показала бирюза, импрегнированная эпоксидной смолой.

Опираясь на проведенное исследование, можно утверждать, что использование эпоксидной смолы при импрегнировании позволяет оптимально улучшить совокупность необходимых характеристик техутской бирюзы для повышения ее стоимости и приближения ее по качеству к классической иранской бирюзе. Таким образом, бирюза Техутского месторождения подвергается облагораживанию методом импрегнирования с применением полимерных композиций, что было доказано соответствующими экспериментами.

Выводы:

1) Время сушки техутской бирюзы при 40°C составляет два часа. При повышении температуры до 75°C время сушки сокращается до 20 минут.

2) Бирюза Техутского месторождения характеризуется высокой эффективной пористостью, которая в среднем составляет 27%.

3) Оптимальным импрегнатом для техутской бирюзы является эпоксидная смола, которая увеличивает твердость бирюзы в 2 раза и значительно улучшает цветовые характеристики (до GB/BG-6).

Список литературы

1. Ювелириум. Портал об украшениях и ювелирных секретах. Где добывают бирюзу – основные месторождения [сайт]. – М., 2015. – URL: <https://juvelirum.ru/spravochnik-po-yuvelirnym-kamnyam/biryuza/gde-dobvayut-biryuzu-osnovnye-mestorozhdeniya/> (дата обращения: 28.05.2020).
2. Ахметшин Э.А., Сорокина А.А. Исследование структурно-вещественного состава техутской бирюзы // Геммология. Материалы девятой научной конференции. – Томск, 2019. – С. 43-49.
3. Ахметшин Э.А., Поздеева Е.В. Импрегнирование природного изумруда // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2006. – No. 10. – С. 334-338.
4. Серов Р.С., Машкина А.А. Природная бирюза – диагностика, имитации, облагораживание // Геммологический Центр, Московский государственный университет [сайт]. – URL: <https://www.gem-center.ru/labnews-turquoise.htm> (дата обращения: 30.05.2020).

УДК 547.1'13: 535.372

Рунина К.И., Секачева А.Ю., Петрова О.Б.

СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТВЕРДОФАЗНЫМ МЕТОДОМ

Секачева Анна Юрьевна, студентка 4 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

Рунина Кристина Игоревна, аспирант кафедры химии и технологии кристаллов,
e-mail: runinakristina@mail.ru;

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

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

Гибридные органо-неорганические материалы синтезировали твердофазным методом из термически устойчивых электролюминофоров – 8-оксихинолятов лития и цинка и неорганических оксидных и фторидных матриц (PbO, ZnO, CaF₂). Исследована кристаллическая структура, спектры ИК-поглощения и спектры фотолюминесценции полученных гибридных материалов. Проведено сравнение со спектрально-люминесцентными свойствами гибридных материалов, полученных другими методами.

Ключевые слова: гибридные материалы, органические люминофоры, люминесценция, твердофазный синтез

SYNTHESIS OF LUMINESCENT ORGAN-INORGANIC HYBRID MATERIALS BY THE SOLID-PHASE METHOD

Sekacheva Anna Urieвна, Runina Kristina Igorevna, Petrova Olga Borisovna

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

Hybrid organo-inorganic materials were synthesized by the solid-state method from thermally stable electroluminescent phosphors – 8-hydroxyquinolates of lithium and zinc and inorganic oxide and fluoride matrices (PbO, ZnO, CaF₂). The crystal structure, IR absorption spectra, and photoluminescence spectra of the obtained hybrid materials were studied. A comparison is made with the spectral-luminescent properties of hybrid materials obtained by other methods.

Keywords: hybrid materials, organic phosphors, luminescence, solid phase synthesis.

Гибридные материалы (ГМ) широко используются в новых устройствах пассивной, активной и интегральной оптики и фотоники [1-6]. Люминесцентные ГМ на основе органических люминофоров и неорганических матриц были синтезированы различными методами:

1. Расплавная методика. Эта методика была опробована на широком ряду люминофоров как 8-оксихинолятах [1-2], так и на β-дикетонатах [3-4] металлов, отдельных органических лигандах и матрицах легкоплавких фтороборатных свинцовых стеклах. Методика состоит в помещении люминофора в расплав стекла, при этом люминофор подвергается кратковременному (10-30 с) высокотемпературному (500-550 °С) воздействию без доступа кислорода, что приводит к частичной деструкции органического компонента и обменной реакции с элементами стекла.

2. Напыление тонких слоев и последующая лазерная обработка. Эта методика опробована в основном на три-(8-оксихиноляте) алюминия Alq₃ и матрицах В₂О₃ [5], PbF₂, PbO [6]. Обработка проводилась как непрерывным, так и фемтосекундным лазером. Люминофор подвергается нагреву при вакуумном термическом напылении, а затем лазерному воздействию. При низких энергиях лазера происходит обменная реакция, а при больших – разрушение тонкой пленки.

3. Соосаждение из водно-спиртовых растворов. Этот метод опробован на широком ряду люминофоров и лигандов и матрице PbF₂. Соосаждение проводилось фтороводородной кислотой [7] и фторидом аммония [8] из раствора нитрата свинца и органических компонентов. Температурное воздействие в этом методе минимальное, но присутствует воздействие химически агрессивной среды.

4. Твердофазный синтез. Опробован на 8-оксихиноляте лития Liq и матрице PbF₂ [9]. Этот метод позволяет варьировать температуру и время обработки, и приводит к такой же обменной реакции с получением тех же оптических центров, что и все другие методики.

В данной работе поставлена задача расширить применение твердофазного метода для синтеза люминесцентных ГМ в новых фторидных и оксидных матрицах. В качестве матриц были выбраны оксиды свинца и цинка и фторид кальция. В работе были использованы следующие органические люминофоры: Liq – 8-оксихинолят лития Li(C₉H₄ON), и Znq₂ – бис-(8-оксихинолят) цинка Zn(C₉H₄ON)₂.

Навеска порошков рассчитывалась из соотношения 99 масс.% матрицы и 1 масс.% органического люминофора. Навеску тщательно перемешивали пестиком в ступке в течение минимум 10 мин., пока не получили однородную смесь

порошков желтоватого цвета. Таким образом, получили 4 навески (каждая 1 г). Три образца из 4 прокаливали в печи на протяжении 4 часов: 1 – при 200 °С, 2 – при 300 °С, 3 – при 400 °С. Четвертый оставался не термообработанным. По истечении 4 часов, печь выключали, образцы медленно остывали. Полученные образцы представляли собой белые (сероватые) порошки.

Структуру полученных образцов исследовали рентгенофазовым методом (РФА) на дифрактометре D2 Phaser (Bruker) (CuK α -излучение, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) и методом ИК-поглощения на ИК-Фурье-спектрометре Tensor 28 (Bruker) с диапазоном измерений 400-8000 см $^{-1}$. Пробу в виде порошка (люминофора, матрицы, ГМ) запрессовывали в осушенный KBr. Спектры фотolumинесценции (ФЛ) в диапазоне длин волн 400–700 нм с шагом 1 нм исследовали с помощью прибора Fluorolog 3D (Horiba Jobin Yvon), для возбуждения ФЛ использовали диод $\lambda^{\text{возб}} = 377 \text{ нм}$.

РФА всех полученных ГМ, как с Liq, так и с Znq $_2$, показал их однофазность и соответствие исходным матрицам – CaF $_2$, ZnO и высокотемпературной (желтой) модификации β -PbO (массикот, ромбическая сингония, пространственная группа *Pbcm*). Надо отметить, что β -PbO устойчив при температуре выше 489 °С, при комнатной температуре метастабилен, однако, нагревание не привело к переходу в низкотемпературную α -модификацию (свинцовый глёт), для которой характерны красные кристаллы тетрагональной сингонии, красных кристаллитов в образцах не наблюдалось.

Основные узкие линии спектров ИК-поглощения обоих органических люминофоров сосредоточены в области 500-1700 см $^{-1}$. На спектрах ГМ видно, что добавление органического компонента влияет на основные полосы поглощения матриц. При этом полосы ГМ без термической обработки и после обработки при 200 °С более интенсивны, а ГМ после обработки при 300 °С и 400 °С имеют гладкие полосы поглощения матриц, что говорит о значительной термической деструкции органического компонента. Даже после высокотемпературной обработки в ГМ остаются наиболее выраженные колебания, связанные с деформацией хинолинового гетероциклического кольца и связей С-Н [10], что говорит о возможности формирования в ГМ центров свечения на основе оксихинолиновых комплексов, полученных обменной реакцией.

В системе (CaF $_2$ +Liq), в отличие от системы (PbF $_2$ +Liq) [9], твердофазная реакция не начинается при перетирании (на рис. 1 линии 1 и 2 совпадают), это связано с большими энергиями связи в CaF $_2$ и гораздо большей температурой плавления CaF $_2$ (энтальпия образования CaF $_2$ -1221 кДж/моль почти в два раза больше чем у PbF $_2$ -677,0 кДж/моль, и температура плавления 1418 °С много больше 824 °С для PbF $_2$). При нагревании проходит обменная реакция, максимум спектра ФЛ смещается в длинноволновую область к 500 нм. Можно

предположить образование комплекса Caq $_2$ с максимумом ФЛ в области 523 нм [11].

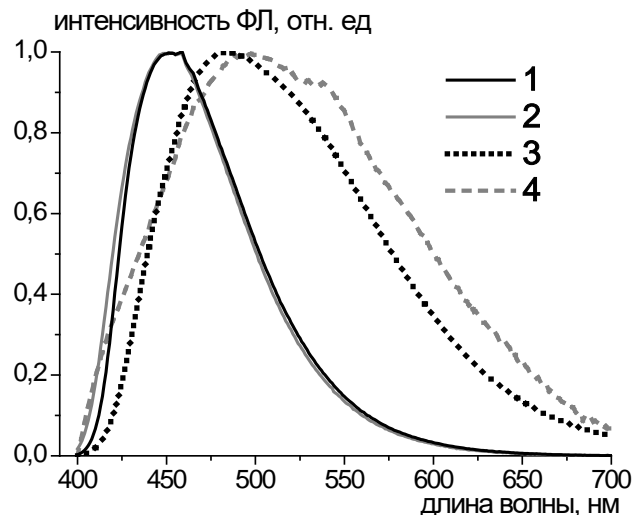


Рис. 1. Спектры ФЛ порошкообразного люминофора и ГМ, полученных твердофазным синтезом в системе (CaF $_2$ +Liq):

1 - Liq порошковый препарат, 2 - смесь без прокаливания, 3 - термообработка при 200 °С, 4 - термообработка при 300 °С.

В системе (PbO+Liq), так же как и с фторидом свинца, твердофазная реакция начинается при перетирании, и затем доля центров свечения с большой длиной волны возрастает, характерно, что спектр не «смешается», а уширяется в длинноволновую область, что говорит о сохранении большой доли непрореагировавшего Liq, обеспечивающего коротковолновую часть спектра.

Исследование системы (ZnO+Liq) осложнено тем, что ZnO обладает собственной люминесценцией. Люминесценцию ZnO в видимой области спектра связывают с примесями (Cu, Ga) или собственными точечными дефектами: вакансия цинка V_{Zn} , основной уровень которой расположен на 0,8 эВ выше потолка валентной зоны, и вакансия кислорода V_{O} [12]. Полученный нами спектр собственной люминесценции ZnO (рис. 2 а линия 3) соответствует спектру нелегированного ZnO по данным [13].

Сравнение спектров ФЛ показало, что прокаленные при 300 и 400 °С порошки ГМ обладают практически такой же люминесценцией (как по спектру, так и по интенсивности), как и чистый ZnO. Это может быть связано с термической деструкцией органических компонентов. Порошковый препарат Znq $_2$ люминесцирует более интенсивно и в более коротковолновой области спектра, чем ZnO. Спектр смеси ZnO и Liq является суммой исходных спектров, когда как при прокаливании при 200 °С наблюдается спектр близкий к Znq $_2$. Несмотря на усложнение картины собственной люминесценцией ZnO, можно утверждать, что обменная реакция с образованием Znq $_2$ проходит.

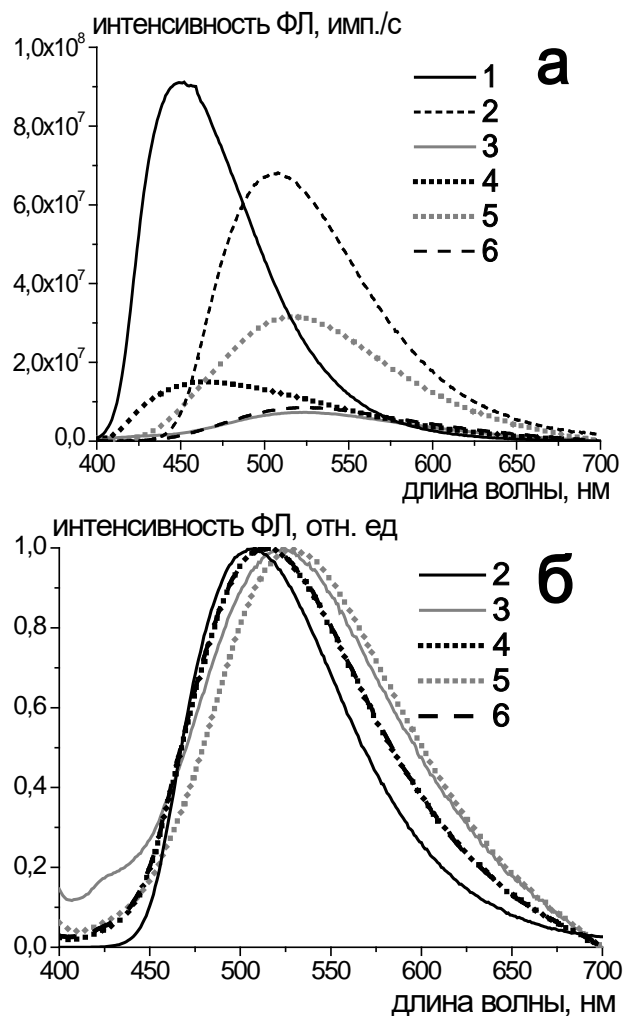


Рис. 2. Спектры ФЛ порошкообразных люминофоров и ГМ, полученных твердофазным синтезом ($ZnO+Liq$) (а) и ($ZnO+Znq_2$) (б): 1 - Liq порошковый препарат, 2 - Znq_2 порошковый препарат, 3 - ZnO порошковый препарат, 4 - смесь без прокаливания, 5 - термообработка при $200\text{ }^\circ\text{C}$, 6 - термообработка при $300\text{ }^\circ\text{C}$.

В случае ГМ в системе ($ZnO+Znq_2$) спектр меняется слабо (рис. 2 б), т.к. обменная реакция не приводит к образованию новых центров свечения. Для всех ГМ с Znq_2 наибольший сдвиг в длинноволновую область показали порошки, прокаленные при $200\text{ }^\circ\text{C}$, видимо это связано с устойчивостью комплекса Znq_2 и требует дальнейших исследований структуры этих ГМ.

Таким образом, показана возможность синтеза эффективных ГМ, люминесцирующих в видимом диапазоне спектра, твердофазным синтезом в неорганических оксидных или фторидных матрицах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 19-79-10003.

Список литературы

- 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.

- Avetisov R. I., Khomyakov A. V., Saifutyarov R. R., et al. Prospective Electroluminescent Hybrid Materials // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2015 - № 7 - P. 1269-1274.
- Anurova M. O., Runina K. I., Khomyakov A. V., et al. The effect of borate glass matrix on the luminescence properties of organic-inorganic hybrid materials // *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B* – 2019 -V. 60, № 4 - P. 140-145.
- 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.
- Сайфутяров Р. Р., Хомяков А. В., Акузина А. А. и др. Лазерно-индуцированная люминесценция в гибридных нанопленках // *Оптика и спектроскопия* – 2015 – Т. 119, № 1 - С. 87–92.
- Saifutyarov R., Taydakov I., Akkuzina A., et al. Optical Properties Transformation under Laser Treatment of Hybrid Organic-Inorganic Thin Films // *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials* - 2019 - P. 1800647-180065.
- Runina K. I., Mayakova M. N., Taydakov I. V., et al. Luminescent hybrid materials based on metal-organic phosphors in PbF_2 powder and PbF_2 -containing glass matrix // *Optical Materials* – 2019 - V. 88 - P. 378-384/
- Маякова М.Н., Тайдаков И.В., Рунина К.И. Люминесцентные свойства и структура гибридных материалов на основе металлоорганических люминофоров и поликристаллического PbF_2 , полученных соосаждением в «мягких» условиях // *Материалы XXV Международной конференции "Оптика и спектроскопия конденсированных сред"* – 2019 - С. 295-299.
- Рунина К.И., Маякова М.Н., Петрова О.Б. Органо-неорганические люминесцентные гибридные материалы на основе фторида свинца и органических люминофоров // *Успехи в химии и химической технологии* – 2019 – Т. 33, № 8 - С. 33-35.
- Sakurai Y., Hosoi Y., Ishii H., Ouchi Y. Study of the interaction of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3) with potassium using vibrational spectroscopy: Examination of possible isomerization upon K doping. // *J. Appl. Phys.* – 2004 - V. 9, №. 10 - P. 5534-5542.
- Shahedi Z., Reza Jafari M., Zolanvari A. A. Synthesis of ZnQ_2 , CaQ_2 , and CdQ_2 for application in OLED: optical, thermal, and electrical characterizations // *J Mater Sci: Mater Electron.* - 2017 - V. 28 - P.7313–7319.
- Родный П.А., Черненко К.А., Веневцев И.Д. Механизмы люминесценции ZnO в видимой области спектра // *Оптика и спектроскопия* – 2018 – Т. 125, № 3 - С. 357-363.
- Родный П.А., Ходюк И.В. Оптические и люминесцентные свойства оксида цинка (обзор) // *Оптика и спектроскопия* – 2011 – Т. 111, № 5 - С. 814–824.

УДК 628.31:621.357

Семенов А.Ф., Либерман Е.Ю., Колесников В.А.

ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Семенов Артем Федорович, аспирант 1-го года обучения факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; e-mail: artem_semenov2012@mail.ru

Либерман Елена Юрьевна, к.х.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

Колесников Владимир Александрович, д.т.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

В данной статье представлен обзор современных способов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Среди них рассмотрены: химическое осаждение, электрокоагуляция, адсорбция и жидкостная экстракция. Показаны основные достоинства и недостатки каждого из метода, а также способы их управления.

Ключевые слова: гальваническое производство, сточные воды, осаждение, коагуляция, экстракция, адсорбция.

REVIEW OF MODERN METHODS OF WASTEWATER TREATMENT OF ELECTROPLATING PLANTS FROM HEAVY METAL IONS

Semenov A.F., Liberman E.Yu., Kolesnikov V.A.

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

This article provides an overview of modern methods of wastewater treatment from heavy metal ions. Among them, chemical precipitation, electrocoagulation, adsorption and liquid extraction are considered. The main advantages and disadvantages of each method, as well as ways to manage them, are shown.

Keywords: electroplating, waste water, precipitation, coagulation, extraction, adsorption.

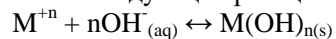
Сточные воды ряда отраслей промышленности, таких как гальваническое, химическое, металлургическое, горнодобывающее производство, содержат в своем составе высокую концентрацию ионов тяжелых металлов, включая цинк, медь, никель, кобальт, свинец, хром и др. Сброс промышленных сточных вод непосредственно в природные воды влечет за собой большой риск загрязнения водной экосистемы, в то время как прямой сброс в канализационную систему может негативно сказаться на последующей биологической и химической очистке сточных вод [1].

Сточные воды гальванохимических производств образуются в основном в результате операций нанесения покрытий на детали методами травления в специальных ваннах. В ходе операций травления в сточные воды попадают ион тяжелых металлов, которые являются серьезной угрозой как для здоровья человека, так и экологическим системам [2]. В связи с этим высокий уровень экологической осведомленности в совокупности с ужесточением нормативных экологических актов побуждает промышленность искать и внедрять более совершенные технологии очистки сточных вод [3].

В настоящее время существует множество различных химических и физических методов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, включающих в себя химическое осаждение, окисление, ионный обмен, адсорбцию, мембранную фильтрацию, обратный осмос, технологии электрохимической обработки. Однако большинство

из этих методов имеют ряд существенных недостатков, таких как образование большого количества шлама, недостаточная эффективность очистки, необходимость высоких эксплуатационных и капитальных затрат, а также применение высоких технологий [4].

Наиболее эффективным и экологичным методом очистки сточных вод от тяжелых металлов является их осаждение в виде нерастворимых форм гидроксидов. Основная идея метода химического осаждения заключается в точном регулировании значения pH сточных вод и добавлении химических коагулянтов, таких как соли алюминия и железа, для удаления ионов тяжелых металлов в виде коллоидных веществ [5]. При этом осаждение протекает согласно следующей реакции:



Так в работе [6] авторы исследовали возможность использования в качестве таких коагулянтов шламовый остаток с высоким содержанием алюминия и железа, полученный с водоочистительного завода Bhandup (Мумбаи, Индия), а также влияние pH. Была проведена серия опытов в диапазоне pH 2,5-8,5 как на одно- так и на многокомпонентных растворах содержащих такие ионы, как Zn(II), Cu(II), Pb(II), Co(II), Hg(II) и Cr(VI). В целом степень удаления катионов тяжелых металлов, таких как Zn(II), Cu(II) и Pb(II) увеличивается с увеличением значения pH, в то время как удаление иона Cr(VI) снижается с увеличением pH. Опыты с использованием

многокомпонентных гальванических растворов показали, что взаимное влияние ионов друг на друга более выражено при более низких дозировках шламового остатка. При этом ионы меди из раствора удаляются полностью, в то время как удаление кобальта колеблется в пределах 78-92%.

Несмотря на то, что метод химической очистки сточных вод гальванических производств является весьма эффективным, он имеет довольно высокую стоимость. Помимо этого, при добавлении химических веществ (коагулянтов) в сточные воды, могут образовываться побочные продукты, которые рассматриваются как вторичные загрязнители (гальванический шлам) [7].

В качестве альтернативного метода осаждения в настоящее время широко применяется метод электрокоагуляции. В основе метода лежит воздействие постоянного электрического тока на сточные воды гальванических производств через электроды (катода и анода), которые обычно изготавливаются из железа или алюминия [8,9]. При этом добавление каких либо химических веществ в процессе электрокоагуляции не нужно.

Основными достоинствами данного метода являются простота эксплуатации, высокая степень очистки сточных вод, низкое энергопотребление, низкое образование осадка, а также низкое содержание растворенных твердых веществ [10].

Авторы исследования [11] удаляли ионы тяжелых металлов (Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} и Zn^{2+}) из сточных вод гальванических производств методом электрокоагуляции. Для этой цели они использовали электрореактор с шестью электродами из углеродистой стали монополярной конфигурации. При этом три электрода использовались как катоды, а остальные три – аноды. Полученные результаты показали, что эффективность удаления ионов тяжелых металлов возрастает с увеличением времени электрокоагуляции и увеличением плотности постоянного тока. В ходе процесса электрокоагуляции было установлено, что более 97% ионов тяжелых металлов удаляются из сточных вод при плотности тока 4 mA/cm^2 , значении pH – 9,56 и времени контакта – 45 минут.

В работе [12] разработан комплексный подход к очистке сточных вод гальванических производств. Он заключается в последовательных процессах кислотного выщелачивания, электроосаждения и осаждения аммонийным ярозитом для извлечения тяжелых металлов из гальванического шлама, полученного в ходе химического осаждения ионов тяжелых металлов из сточных вод. Результаты показали, что при выщелачивании 10%-ной H_2SO_4 из шлама удаляется около 95% меди и никеля, 90% хрома и 86% железа. При дальнейшем электроосаждении выщелоченного раствора удаляется более 99% меди. Затем оставшийся раствор после извлечения меди обрабатывают аммонийным ярозитом. При этом в виде феррита хрома осаждаются около 99,9% хрома и железа. Далее этот раствор снова подвергли

электроосаждению для извлечения никеля. При этом было извлечено около 57% никеля при постоянном pH 5,5 и напряжении ячейки 5,5 В.

Помимо данных методов извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод широко применяется адсорбционный процесс с использованием различных твердых сорбентов. Главным недостатком данного метода является дороговизна используемых адсорбентов [13].

В работе [14] исследовалась возможность извлечения цинка из сточных вод с помощью синтетического цеолита марки ZEOCROS CG180 с последующей дисперсно-воздушной флотацией с целью десорбции цинка. Этот комбинированный процесс называется сорбционной флотацией. В ходе проведения эксперимента были установлены оптимальные условия процесса. Так, для извлечения 50 мг/л цинка необходимо взять 4 г/л цеолита. Оптимальное значение pH для флотации частиц цеолита при использовании катионного или анионного ПАВ составляет 6 при этом дозировка ПАВ равна 50 мг/л. Установлено, что оптимальное время выдержки при флотации составляет 5 минут, а время сорбционного взаимодействия – 20 минут.

Несмотря на то, что цеолиты и активированный уголь являются наиболее часто используемыми адсорбентами, в настоящее время ведется поиск недорогих сорбентов для удаления ионов тяжелых металлов.

Так, в работе [15] в качестве альтернативного адсорбента авторы предлагают использовать оливковые косточки для очистки сточных вод от ионов меди (II), никеля (II) и хрома (VI). Проведенные эксперименты на модельных растворах, содержащих ионы шестивалентного хрома, показали, что очистка от Cr (VI) идет по двум параллельным механизмам: адсорбция Cr(VI) на оливковых косточках и восстановление Cr(VI) до Cr(III). При этом полное удаление хрома возможно с использованием двух последовательно работающих адсорбционных колонн. Опыты на реальных водных системах показали, что адсорбция ионов хрома (VI), меди (II) и никеля (II) на оливковых косточках весьма эффективна, при этом остаточное содержание ионов составляет 2,04; 1,48 и 0,93 мг/л соответственно.

Одним из перспективных методов очистки сточных вод от тяжелых металлов является жидкостная экстракция. Достоинство данного метода заключается в том, что может быть обработан большой объем сточных вод, при этом происходит избирательное извлечение ионов тяжелых металлов путем кристаллизации их солей или методом электролиза [16].

В работе [17] авторы изучили влияние вида экстрагента на степень извлечения тяжелых металлов из сточных вод гальванических производств. Экстракция цинка, меди, железа, никеля и хрома проводилась 10% Aliquat 336, 5% LIX 984N-C, 10% ДЕНПА, 15% LIX 984N-C и 10% Суанех 272 в керосине соответственно. При этом

равновесные значения рН составляли 1,45, 1,20, 1,00, 5,25 и 6,00. Результаты показали, что извлечение Zn^{2+} составляет 99,6%; Cu^{2+} - 100%; Fe^{3+} - 100%; Ni^{2+} - 99,9%; Cr^{3+} - 100% при практически 100% селективности.

Авторы [18] рассматривали возможность применения жидкостного экстрагента «Аламин 336» в сочетании с наименее опасным биоразлагаемым растворителем – рафинированным пальмовым маслом для извлечения ионов шестивалентного хрома из сточных вод гальванических производств. Опыты проводили при стехиометрическом соотношении экстрагент:растворитель – 1:1 и в диапазоне рН 0,6-4. Результаты эксперимента показали, что извлечение хрома в интервале рН 0,6-2 составляет 94,6%, при этом увеличение рН до 4 приводит к снижению степени извлечения ионов хрома до 34%. Также было установлено, что ионы железа и цинка, присутствующие в сточных водах, оказывают отрицательное воздействие на извлечение шестивалентного хрома из-за образования конкурентных анионных вакансий, в то время как медь и никель не оказывают существенного влияния.

Таким образом, в последние годы было разработано множество различных способов очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов. Обзор современных методов очистки сточных вод показал, что все способы имеют как свои достоинства, так и значительные недостатки. В связи с этим поиск эффективных методов очистки является актуальной проблемой и на сегодняшний день.

Список литературы

- Ghosh A., Dastidar M.G., Sreekrishnan T.R. Recent advances in bioremediation of heavy metals and metal complex dyes: Review // *J. Environ. Eng.* – 2016. – № 142. – С. 1-14.
- Liu T., Yang X., Wang Z.-L., Yan X. Enhanced chitosan beads-supported Fe^0 -nanoparticles for removal of heavy metals from electroplating wastewater in permeable reactive barriers // *Water Research.* – 2013. – Т. 47, № 17. – С. 6691–6700.
- Teh C.Y., Budiman P.M., Shak K.Y., Wu T.Y. Recent advancement of coagulation-flocculation and its application in wastewater treatment // *Industrial and Engineering Chemistry Research.* – 2016. – Т. 55, № 16. – С. 4363–4389.
- Natarajan R., Manivasagan R. Biosorptive removal of heavy metal onto raw activated sludge: parametric, equilibrium, and kinetic studies // *Journal of Environmental Engineering (United States).* – 2016. – Т. 142, № 9. – С. 1–7.
- Agriodiotis V., Forster C.F., Carliell-Marquet C. Addition of Al and Fe salts during treatment of paper mill effluents to improve activated sludge settlement characteristics // *Bioresource Technology.* – 2007. – Т. 98, № 15. – С. 2926–2934.
- Ghorpade A., Ahammed M.M. Water treatment sludge for removal of heavy metals from electroplating wastewater // *Environmental Engineering Research.* – 2018. – Т. 23, № 1. – С. 92–98.
- Clark T., Stephenson T. Effects of chemical addition on aerobic biological treatment of municipal wastewater // *Environmental Technology (United Kingdom).* – 1998. – Т. 19, № 6. – С. 579–590.
- Chen G. Electrochemical technologies in wastewater treatment // *Separation and Purification Technology.* – 2004. – Т. 38, № 1. – С. 11–41.
- Mollah M.Y.A., Parga R.S.J.R., Cocke D.L. Electrocoagulation (EC) – Science and applications // *Journal of Hazardous Materials.* – 2001. – Т. 84, № 1. – С. 29–41.
- Zhu B., Clifford D.A., Chellama S. Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation pretreatment for enhanced virus removal using microfiltration membranes // *Water Research.* – 2005. – Т. 39, № 13. – С. 3098–3108.
- Al-Shannag M., Al-Qodah Z., Bani-Melhem K., Qtaishat M.R., Alkasrawid M. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance // *Chemical Engineering Journal.* – 2015. – №260. – С. 749–756.
- Peng C., Li P., Bi J. Heavy metals recovery from electroplating sludge by the multi-steps of leaching, electrodepositing and precipitating // *International Conference on Remote Sensing, Environment and Transportation Engineering, RSETE.* – 2011. – С. 8296–8299.
- Febrianto J., Kosasiha N., Sunarsob J., Jua Y.-H., Indraswatib N., Ismadjia S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies // *Journal of Hazardous Materials.* – 2009. – Т. 162, № 2. – С. 616–645.
- Matis K.A., Zouboulis A.I., Gallios G.P., Erwe T., Blocher C. Application of flotation for the separation of metal-loaded zeolites // *Chemosphere.* – 2004. – Т. 55, № 1. – С. 65–72.
- Martin-Lara M.A., Blazquez G., Trujillo M.C., Perez A., Calero M. New treatment of real electroplating wastewater containing heavy metal ions by adsorption onto olive stone // *Journal of Cleaner Production.* – 2014. – Т. 81. – С. 120–129.
- El-Nadi Y.A., El-Hefny N.E. Removal of iron from Cr-electroplating solution by extraction with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid in kerosene // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.* – 2010. – Т. 49, № 2. – С. 159–164.
- Kul M., Oskay K.O. Separation and recovery of valuable metals from real mix electroplating wastewater by solvent extraction // *Hydrometallurgy.* – 2015. – Т. 155. – С. 153–160.
- Bachman R.T., Wiemken D., Tengkiat A.B., Wilichowski M. Feasibility study on the recovery of hexavalent chromium from a simulated electroplating effluent using Alamine 336 and refined palm oil // *Separation and Purification Technology.* – 2010. – Т. 75, № 3. – С. 303–309.

УДК 666.11.01.113.2:543.421/424

Серкина К.С., Савенко Л.М., Степанова И.В., Петрова О.Б.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{CeO}_2$

Серкина Ксения Сергеевна, студентка 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов,
e-mail: serkina24@gmail.com;

Савенко Любовь Михайловна, студентка 4 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

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

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

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

Висмутгерманатные стекла обладают уникальной широкополосной люминесценцией в области 1100–1500 нм и являются перспективной активной средой для лазеров с перестраиваемой частотой излучения в ближнем инфракрасном диапазоне. Количество висмутовых активных центров, которые являются источником люминесценции, можно регулировать подбирая составы и условия синтеза. В данной работе проанализировано влияние добавки оксида церия на спектральные свойства висмутгерманатных стекол.

Ключевые слова: оксид висмута, оксид церия, висмутгерманатные стекла, висмутовые центры, церий

SPECTRAL CHARACTERISTICS OF $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{CeO}_2$ GLASSES

Serkina Ksenia Sergeevna, Savenko Lubov Mikhailovna, Stepanova Irina Vladimirovna, Petrova Olga Borisovna

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

Bismuthgermanate glasses have unique broadband luminescence in the 1100–1500 nm region so they are a promising active medium for lasers with a tunable radiation frequency in the near infrared range. The number of bismuth active centers, which are the source of luminescence, can be controlled by selecting the compositions and synthesis conditions. In this paper, we had analyzed the effect of cerium oxide addition on the spectral properties of bismuthgermanate glasses.

Keywords: bismuth oxide, cerium oxide, bismuthgermanate glasses, bismuth centers, cerium

Стекла, легированные висмутом, являются перспективной активной средой для перестраиваемых в широком диапазоне длин волн лазеров [1]. Источником люминесценции в этих стеклах являются висмутовые активные центры (ВАЦ). Данный тип центров обладает сложной структурой, основанной на ионах висмута в низких степенях окисления [2, 3]. На количество ВАЦ оказывают влияние многие факторы, например, состав стекол (количество оксида висмута, добавки ионов-окислителей) [4-7], условия синтеза стекол (температура, продолжительность синтеза, парциальное давление кислорода, материал тигля) [8-10], условия последующей термической обработки [11,12]. Одним из эффективных окислителей является церий, который может находиться в стеклах в виде Ce^{3+} и Ce^{4+} . Целью данной работы было исследование влияния ионов церия на спектральные характеристики висмутгерманатных стекол.

Был проведен синтез стекол в системе $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (100-x)\text{GeO}_2 - y\text{CeO}_2$, с общим содержанием оксида висмута $x = 10, 15, 20, 25$ мол.% (матричные составы), и содержанием оксида церия $y = 0; 0,01; 0,05; 0,1; 1$ мол.%. Для удобства описания результатов составы обозначены в статье как $x-(100-x)-y$, например, образец $10\text{Bi}_2\text{O}_3-90\text{GeO}_2-0,05\text{CeO}_2$ приведен как 10-90-0,05. Синтез предварительно измельченных и спеченных исходных оксидов проводили при температуре 1100 °С в течение 30 минут на воздухе с последующим отливом на металлическую подложку

комнатной температуры. Для уменьшения термических напряжений готовые стекла подвергали отжигу при температуре равной 370 °С. Для спектральных исследований образцы готовили в виде плоскопараллельных отполированных пластин толщиной 1-2 мм. Спектры поглощения стекол снимали на спектрофотометре UNICO 2800 (UV/VIS) в диапазоне длин волн 190-1100 нм. Для измерения фотолюминесценции использовали спектрофлуориметр Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon) в диапазоне длин волн 400-720 нм с шагом 1 нм при температуре 300 К (длина волны возбуждения 370 нм).

Синтезированные висмутгерманатные стекла без оксида церия имеют красную окраску. Их спектры поглощения обладают характерным для ВАЦ поглощением в области 500 нм, интенсивность которого возрастает с увеличением содержания оксида висмута (рис.1). Край коротковолнового поглощения смещается в сторону длинных волн, что также характерно для роста концентрации Bi_2O_3 [5].

Добавление оксида церия в состав стекол приводит к снижению поглощения в области 500 нм (рис.2) и дополнительному смещению края поглощения в длинноволновую область. С ростом содержания CeO_2 цвет стекол изменяется от красного до различных оттенков желтого, а образцы 10-90-0,05 и 15-85-0,05 становятся бесцветными.

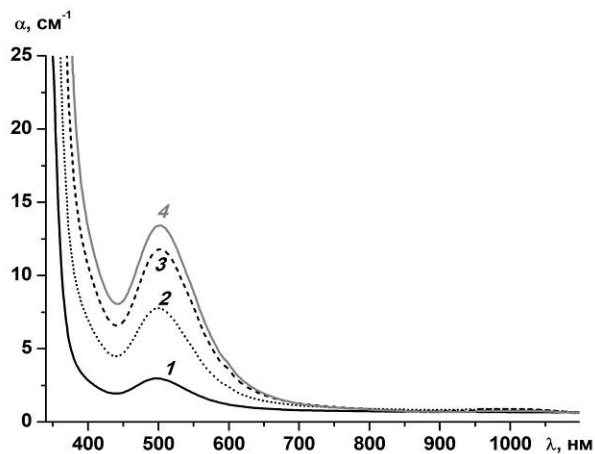


Рис.1. Спектры поглощения стекол $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-CeO}_2$: 1 – 10-90-0; 2 – 15-85-0; 3 – 20-80-0; 4 – 25-75-0

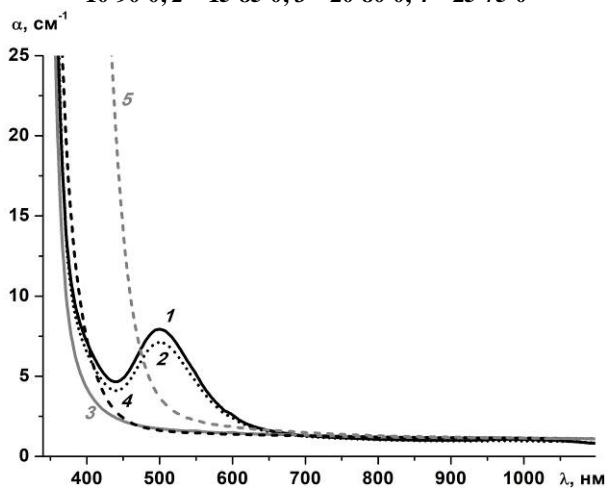


Рис.2. Спектры поглощения стекол $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-CeO}_2$: 1 – 15-85-0; 2 – 15-85-0,01; 3 – 15-85-0,05; 4 – 15-85-0,1; 5 – 15-85-1

Снижение поглощения и, как следствие, изменение окраски стекол объясняется разрушением некоторого количества ВАЦ вследствие окислительного воздействия церия [7]. Степень влияния оксида церия на свойства стекол зависит как от концентрации самого оксида церия, так и от содержания оксида висмута в стекле. Появление желтой окраски обусловлено смещением края поглощения в длинноволновую область спектра. Смещение происходит из-за уменьшения ширины запрещенной зоны стекол, что связано с переносом заряда между ионами Ce^{4+} и Ce^{3+} [7].

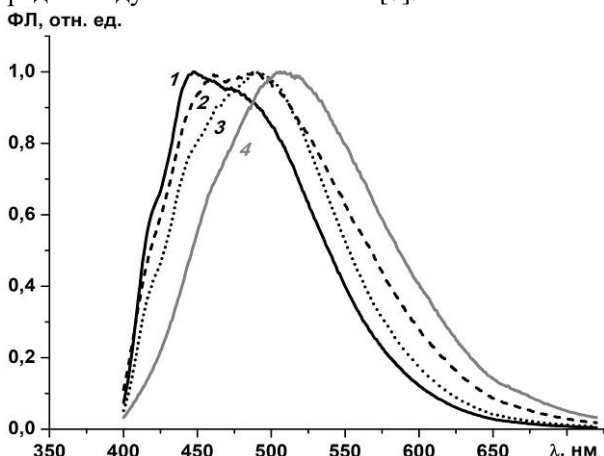


Рис.3. Спектры фотолюминесценции стекол $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-CeO}_2$: 1 – 10-90-0,05; 2 – 15-85-0,05; 3 – 20-80-0,05; 4 – 25-75-0,05

На спектрах фотолюминесценции (рис. 3) церий-содержащих стекол присутствуют широкие полосы люминесценции, максимум которых смещается в длинноволновую область с ростом концентрации оксида висмута. В образцах 10-90-0,05 максимум люминесценции в области 440 нм связан с ионами Ce^{3+} [13, 14], а наблюдаемые для образцов 20-80-0,05 и 25-75-0,05 максимумы люминесценции в области 500 нм и 530 нм, соответственно, принадлежат ионам Bi^{3+} [15]. Спектр люминесценции образца 15-85-0,05 имеет сложный контур из перекрывающихся полос с максимумами на 460 нм и 490 нм. Вероятно, при таком соотношении концентраций оксидов висмута и церия вклад в люминесценцию вносят как ионы Ce^{3+} , так и ионы Bi^{3+} [7].

ФЛ, отн. ед.

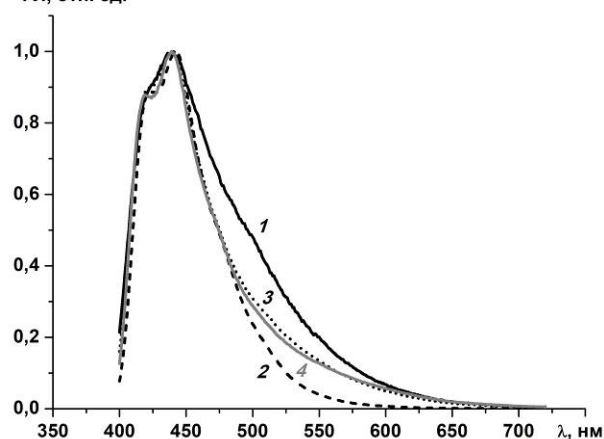


Рис.4. Спектры фотолюминесценции стекол $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-CeO}_2$: 1 – 10-90-1; 2 – 15-85-1; 3 – 20-80-1; 4 – 25-75-1

С ростом содержания оксида церия контур спектров люминесценции меняется (рис.4). Люминесценция в области 500 нм ослабевает, максимумы основной полосы лежат в области 420-440 нм. Полагаем, такие изменения связаны с возрастающей ролью ионов Ce^{3+} как источника люминесценции в исследованных висмутгерманатных стеклах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-79-10003.

Список литературы

1. Пыненков А. А. ИК люминесценция в легированных висмутом германатных стеклах и волоконных световодах // Квантовая электроника. 2013. 43 № 2. С. 174-176.
2. Dianov E. M. Nature of Bi-related near IR active centers in glasses: state of the art and first reliable results // Laser Physics Letters. 2015. Vol. 12. № 9. P. 51-56.
3. Sokolov V. O. The origin of near-IR luminescence in bismuth-doped silica and germania glasses free of other dopants: First-principle study / Sokolov V. O., Plotnichenko V. G // Optical Materials. 2014. Vol. 5. № 1. P. 163-168.
4. Люминесцентные центры в силикатном и германатном стеклах, активированных висмутом / Вебер А. А., Усович О. В., Трусов Л. А., Казин П. Е.,

Цветков В. Б. // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2012. № 11. С. 3-12.

5. Влияние концентрации оксида висмута и условий синтеза на оптические свойства висмутгерманатных стекол / Кривобородова С. Ю., Никитин А. С., Степанова И. В., Петрова О. Б. // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. XXXII. № 3. С. 36-37.

6. Hughes M. A. Compositional dependence of the optical properties of bismuth doped lead-aluminum-germanate glass / Hughes M. A., Suzuki T., Ohishi Y. // Optical Materials. 2010. Vol. 32. № 9. P. 1028-1034.

7. Winterstein A. Luminescence from bismuth-germanate glasses and its manipulation through oxidants / Winterstein A., Manning S., Ebendorff-Heidepriem H. // Optical Materials. 2012. Vol. 2. № 10. P. 1320-1328.

8. Sanz O. Influence of the melting conditions of heavy metal oxide glasses containing bismuth oxide on their optical absorption / Sanz O., Haro-Poniatowski E., Gonzalo J., Fernandez Navarro J.M. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2006. Vol. 352. P. 761-768.

9. Cerri J. A. Characteristics of PbO–BiO_{1.5}–GaO_{1.5} glasses melted in SnO₂ crucibles / Cerri J. A., Santos I. M. G., Longo E. // Journal of American Ceramic Society. 1998. Vol. 81. P. 705-708.

10. Garcia I. M. Ceramic crucibles: a new alternative for melting of PbO–BiO_{1.5}–GaO_{1.5} glasses / Garcia I. M., Moreira R. C. M., Gouveia de Souza A. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2003. Vol. 319. P. 304-310.

11. Влияние термической обработки на свойства стекол в системе Bi₂O₃–GeO₂ / Колобкова Е. М., Слышкина Е. Д., Степанова И. В., Петрова О. Б. // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 6 (187). С. 113-114.

12. Степанова И. В. Влияние концентрации Bi₂O₃ и условий термической обработки на спектральные характеристики висмутгерманатных стекол / Степанова И. В., Серкина К. С., Петрова О. Б. // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: тезисы докл. Междунар. науч. конф. (Краснодар, 22-28 сент. 2019 г.). Краснодар, 2019. С. 95-99.

13. Kaur S. Cerium luminescence in borate glass and effect of aluminium on blue green emission of cerium ions / Kaur S., Pal G. // Journal of Luminescence. 2013. Vol. 143. P. 31-37.

14. Malchukova E. Tunable luminescence from Ce-doped aluminoborosilicate glasses / E. Malchukova, B. Boizot // Journal of Rare Earths. 2014. Vol. 32. P. 217.

15. Swart H.C. Ultraviolet and visible luminescence from bismuth doped materials / Swart H. C., Kroon R. E. // Optical Materials.: X. 2019. Vol. 2. P. 1-22.

УДК 544.421.42:536.755

Симакина Е.А., Либерман Е.Ю.

НАНОДИСПЕРСНЫЙ CeO_2 : ПОЛУЧЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВАСимакина Екатерина Александровна, аспирант кафедры ТНВ и ЭП, e-mail: katerinasimakina@mail.ru;

Либерман Елена Юрьевна, к.х.н., доцент кафедры ТНВ и ЭП.

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

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

Синтезированы образцы нанокристаллического CeO_2 различными методами. Проведен сравнительный анализ полученных материалов в зависимости от метода синтеза. Исследованы дисперсные свойства материалов и измерена каталитическая активность в реакции окисления метана.

Ключевые слова: диоксид церия, нанокристаллы, осаждение, окисление метана.

NANODISPERSED CeO_2 : SYNTHESIS AND CATALYTIC PROPERTIES

Simakina E.A.*, Liberman E.Yu

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

Samples of nanocrystalline CeO_2 were synthesized by various methods. A comparative analysis of the materials obtained, depending on the method of synthesis. The dispersed properties of materials are investigated and the catalytic activity in the oxidation of methane is measured.

Keywords: cerium dioxide, nanocrystals, precipitation, methane oxidation.

Одной из наиболее важных проблем человечества на данный момент является защита окружающей среды от загрязнения атмосферного воздуха. На 2016 год пагубное влияние атмосферного загрязнения стало причиной колоссального количества смертей (Согласно данным ВОЗ, составивших $\approx 4,2$ млн.). Это обусловлено воздействием твердых частиц диаметром $\leq 2,5$ мкм, которые приводят к развитию сердечно-сосудистых, респираторных и онкологических заболеваний.

Таким образом, главной целью экологического катализа является поиск высокоселективных систем для доочистки загрязняющих веществ, таких как диоксид и оксид азота, монооксид углерода, углеводороды. Для детоксикации атмосферных выбросов широко применяются так называемые трехкомпонентные каталитические нейтрализаторы (Three Way Catalysts- TWC). Несмотря на все преимущества, такие системы обладают рядом недостатков (тенденция к спеканию, побуждающая дезактивацию и др.). Возникает необходимость замены или улучшения подобных систем очистки.

Весьма благоприятными свойствами обладает нанокристаллический катализатор состава CeO_2 , синтезированный методами прямого и обратного осаждения.

CeO_2 , синтезированный направленным прямым методом, получали следующим образом. Первой стадией являлось осаждение наночастиц диоксида церия из 0,25М раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ посредством дозированного введения осадителя NH_4OH до требуемого значения pH. Далее полученный осадок отфильтровывали, промывали водно-спиртовым раствором ($\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 9$ об.), сушили при 100°C в течение 20 ч, и прокаливали при температуре 500°C в течение 2 часов (скорость подъема температуры составляла $5^\circ\text{C}/\text{мин}$).

CeO_2 , синтезированный направленным обратным методом, получали ниже описанным способом. Исходный раствор $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,25М) при постоянном перемешивании по каплям приливали к раствору осадителя NH_4OH (pH=10-11). Далее полученный осадок отфильтровывали, промывали водно-спиртовым раствором ($\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 9$ об.), сушили при 100°C в течение 20 ч, и прокаливали при температуре 500°C в течение 2 часов (скорость подъема температуры составляла $5^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Синтезированные образцы изучали методом просвечивающей электронной микроскопии для исследования морфологии поверхности материалов, а также измеряли каталитическую активность в реакции окисления метана при помощи проточного метода.

Электронно-микроскопические исследования образцов проводили на просвечивающем электронном микроскопе CarlZeiss LEO (Германия). Полученные микрофотографии имели следующий вид (Рисунок 1,2).

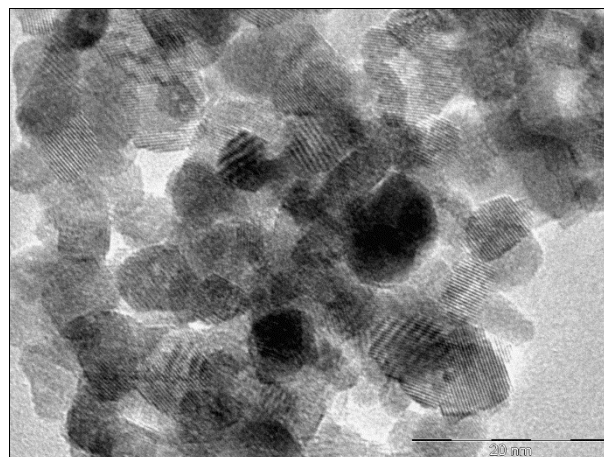


Рисунок 1. Микрофотография ПЭМ образца CeO_2 , синтезированного прямым направленным методом.

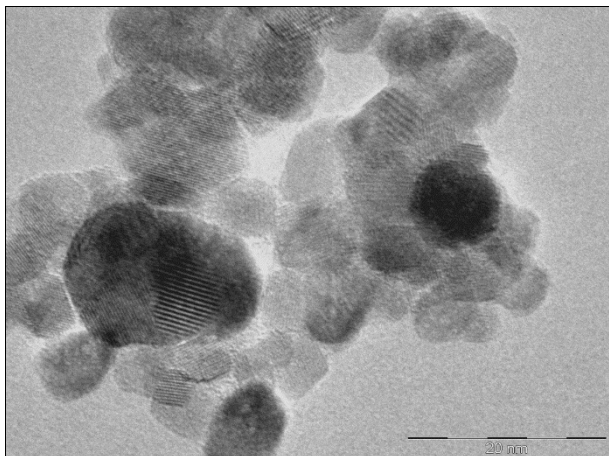


Рисунок 2. Микрофотография ПЭМ образца CeO_2 , синтезированного обратным направленным методом.

Согласно данным ПЭМ-анализа синтезированные катализаторы представляют собой порошкообразный материал, который состоит из наночастиц и их агломератов, что характерно для образцов, полученных осаждением в водных средах. Полученные частицы CeO_2 обладали пластинчатой неправильной формой, однако имеют тенденцию к образованию четырехугольных выпуклых морфологий, в частности трапецеидальной формы. Для материалов, полученных направленным прямым методом осаждения, преобладал средний размер частиц 7-10 нм. А для материалов, полученных направленным обратным методом осаждения, средний размер частиц составлял 9-15 нм. По полученным данным можно сделать вывод о том, как метод синтеза оказывает влияние на размер частиц получаемого материала.

Проточным методом определяли каталитическую активность для синтезированных образцов в реакции окисления метана. Для этого использовали U-образный кварцевый реактор с разовой загрузкой исследуемого материала, равной 1 г. Эксперименты проводили при объемной скорости газовой смеси 1 мл/с, в интервале температур 20 - 600 °С. Для измерения концентрации газов на выходе применялся газовый хроматограф Chrom-5. Модель каталитического окисления метана является весьма сложным высокотемпературным процессом. Однако, полученные катализаторы проявили высокую активность в заданных условиях. Так, температура 100%-ной конверсии метана на полученных образцах составила 550°С и 588°С для прямого и обратного осаждения, соответственно (Рисунок 3). Незначительное отличие в температуре окисления метана, вероятно, может быть связано с методом получения испытываемого материала.

Полученные образцы были использованы в качестве носителей для активных частиц благородных металлов. Катализаторы, состава Pd/CeO₂, были приготовлены путем нанесения нанодисперсных частиц палладия на поверхность нанокристаллического диоксида церия, по следующему способу. Навеску прекурсора Pd(C₃H₇O₂)₂, масса которой была рассчитана, исходя из требуемого состава катализатора, растворяли в

спирте этиловом, затем добавляли порошок диоксида церия (полученного направленным методом прямого и обратного осаждения). Полученную смесь нагревали при постоянном перемешивании до полного упаривания растворителя. Образовавшуюся порошкообразную массу прокаливали при 200°С в течение 2ч.

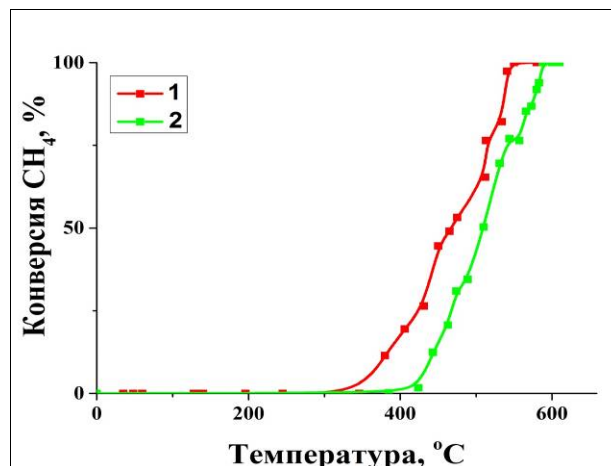


Рисунок 3. Графики зависимости конверсии CH_4 от температуры для образцов CeO_2 :

1 - метод прямого направленного осаждения
2 - метод обратного направленного осаждения

Далее изучали каталитическую активность для нанесенных катализаторов проточным методом. (методика описана выше). Из рисунка 4 видно, что нанесенный образец, полученный на носителе прямого метода осаждения, активнее окисляет метан ($T_{100\%} = 370^\circ\text{C}$), чем образец, синтезированный на диоксиде церия обратного осаждения ($T_{100\%} = 400^\circ\text{C}$).

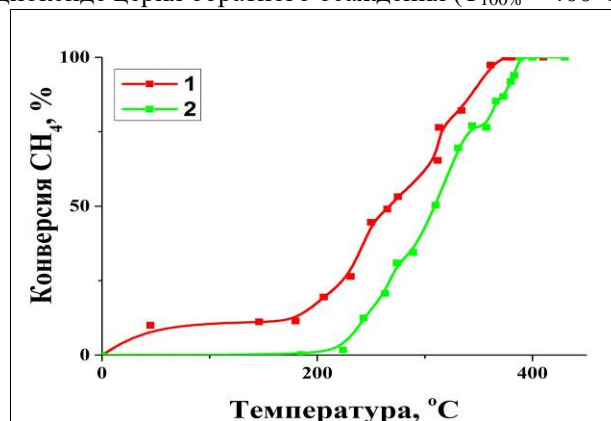


Рисунок 4. Графики зависимости конверсии CH_4 от температуры для образцов Pd/CeO₂:

1 – носитель CeO_2 , полученный методом прямого направленного осаждения
2 – носитель CeO_2 , полученный методом обратного направленного осаждения

Таким образом, исследованные образцы, состава CeO_2 , могут быть рекомендованы в качестве носителей (для наночастиц Au, Cu, Pt, Pd и т.д.) и катализаторов для окисления метана, монооксида углерода и углеводородов.

УДК 54-165.2: 535.372

Смирнов В.А., Рунина К.И., Маякова М.Н., Петрова О.Б.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $PbF_2 - ErF_3$

Смирнов Владислав Алексеевич, студент 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов,
e-mail: vladsmirnort54@mail.ru;

Рунина Кристина Игоревна, аспирант кафедры химии и технологии кристаллов;

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

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

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

Твердые растворы в системе $PbF_2 - ErF_3$ синтезировали методом соосаждения фтороводородной кислотой из водных растворов нитратов и твердофазным методом из индивидуальных фторидов. Исследована кристаллическая структура полученных порошков и определены границы существования твердых растворов. Проведены исследования спектров люминесценции Er^{3+} при возбуждении 377 нм и 975 нм в порошках, полученных разными способами.

Ключевые слова: твердые растворы, структура флюорита, фторид свинца, фторид эрбия, люминесценция, соосаждение.

LUMINESCENT PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS IN THE PbF_2-ErF_3 SYSTEMS

Smirnov Vladislav Alekseevich, Runina Kristina Igorevna, Mayakova Maria Nikolaevna, Petrova Olga Borisovna

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

Solid solutions in the $PbF_2 - ErF_3$ system were synthesized by coprecipitation with hydrofluoric acid from aqueous nitrate solutions and by solid-phase method from individual fluorides. The crystal structure of the obtained powders was investigated and the boundaries of the existence of solid solutions were determined. The Er^{3+} luminescence spectra under excitation of 377 nm and 975 nm in powders obtained by different methods were studied.

Keywords: solid solutions, fluorite structure, lead fluoride, erbium fluoride, luminescence, coprecipitation.

Фторидные соединения и твердые растворы в системах MF_2-REF_3 (RE = редкоземельный элемент) представляют интерес для исследования в качестве фотонных материалов, люминофоров, в том числе антистоксовых. Для этих систем существует широкая область кристаллизации кубической фазы типа флюорита $Fm\bar{3}m$ (выше 20 мол.% при 650–700°C) [1–2], но фазовые диаграммы и области существования фаз при низкой температуре (ниже 650°C) не исследованы. В данной работе была исследована практически важная люминесцентная система PbF_2-ErF_3 . Для фторида свинца характерная очень низкая энергия фононов кристаллической решетки (250 cm^{-1}) [3], что предотвращает многофонную релаксацию возбужденных состояний и делает PbF_2 незаменимым компонентом многих лазерных материалов. Ион Er^{3+} проявляет эффективную люминесценцию в видимой (синяя, зеленая, красная) и ИК областях спектра, при этом окружение оптического центра и концентрация влияют на соотношение полос люминесценции. Многообразие путей передачи энергии в Er^{3+} приводит к возможности антистоксовой люминесценции по механизму поглощения из возбужденного состояния и ап-конверсии.

Образцы были получены во всем диапазоне концентраций с шагом в 10 мол.%. Порошки синтезировали как твердофазным методом (из ос.ч.

PbF_2 и ErF_3) при температурах 450–600°C [4], так и соосаждением из водных растворов (из растворов нитратов Er и Pb плавиковой кислотой) [5]. Чтобы предотвратить пиролиз при твердофазном синтезе, создавали фторирующую атмосферу с помощью расходных фторопластовых пластин [6]. Отсутствие оксидных и оксофторидных фаз контролировали рентгенофазовым анализом и по отсутствию желтоватой окраски порошков.

Структуру полученных образцов исследовали рентгенофазовым методом (РФА) на дифрактометре D2 Phaser (Bruker AXS Ltd.) (CuK_{α} -излучение, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) Er^{3+} в порошках в диапазоне длин волн 400–700 нм с шагом 0,1 нм исследовали с помощью прибора Fluorolog 3D (Horiba Jobin Yvon), для возбуждения стоксовой люминесценции использовали диод $\lambda^{303b} = 377 \text{ нм}$, антистоксовой – $\lambda^{303b} = 975 \text{ нм}$. Излучение Er^{3+} в ИК-области (1400–1700 нм) измеряли на приборе NIR-Quest. Все измерения люминесценции проводились при комнатной температуре с использованием специальной кюветы [7].

При синтезе методом соосаждения из водных растворов при низких концентрациях эрбия образуются две фазы: низкотемпературная модификация PbF_2 ($Pnma$) и твердый раствор на основе высокотемпературной модификации PbF_2 ($Fm\bar{3}m$). Область кристаллизации однофазных

порошков $Pb_{1-x}Er_xF_{2+x}$ составляла $\sim 12-42$ мол.% ErF_3 , а параметр ячейки монотонно уменьшается [1], при этом реальный состав в этой области близок к номинальному (рис. 1). При увеличении относительного содержания эрбия в исходном растворе свыше 50 мол.% появляется вторая фаза - твердый раствор на основе фторида эрбия со структурой тисонита $Er_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ (P3c1).

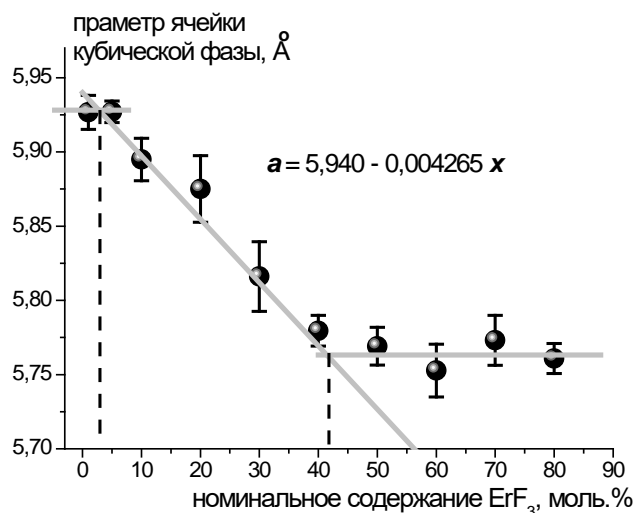


Рис. 1. Зависимость параметра ячейки твёрдых растворов состава $Pb_{1-x}Er_xF_{2+x}$ от концентрации ионов эрбия в растворе

При твердофазном синтезе однофазная область кристаллизации твердого раствора флюоритового типа охватывает диапазон от 1 до 55 мол.%.

Наиболее интенсивными полосами на спектрах люминесценции Er^{3+} в порошках, полученных методом соосаждения, являются полосы в синей и зеленой частях спектра, соответствующие переходам $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} + ^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. В образцах, полученных твердофазным синтезом, наблюдается эффективная антистоксовая люминесценция (в красной области 650 нм, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) (рис. 2). Образцы, полученные соосаждением, антистоксовой люминесценции не проявляли, видимо из-за тушения на гидратированных оболочках кристаллитов. Для образцов, полученных соосаждением, интенсивность линий возрастает с увеличением концентрации эрбия до 20 мол.%, а затем падает, в связи с концентрационным тушением люминесценции. Для порошков, полученных твердофазным синтезом, концентрационное тушение выражено гораздо слабее.

Возбуждение 377 нм способно привести к заселению уровней $^4G_{11/2}$ и $^2H_{9/2}$. При одинаковом возбуждении 377 нм в образцах, полученных соосаждением, преобладает синяя полоса люминесценции, а в образцах, полученных твердофазным синтезом – зеленая и красная. Причем с ростом концентрации Er растет относительная интенсивность красной полосы (табл. 1). Для образцов, полученных соосаждением, очень

интенсивна синяя полоса, которая соответствует переходу с уровня $^2H_{9/2}$ с минимальным стоксовым сдвигом.

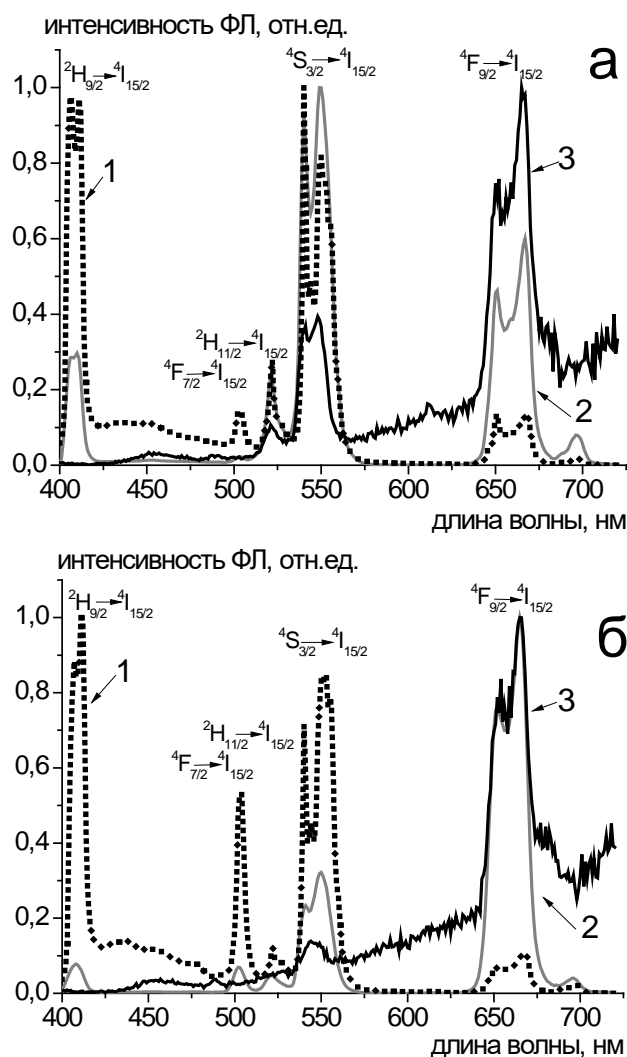


Рис. 2. Спектры ФЛ порошков $Pb_{0.95}Er_{0.05}F_{2.05}$ (а) и $Pb_{0.7}Er_{0.3}F_{2.3}$ (б): 1 – метод соосаждения, $\lambda^{возб} = 377$ нм; 2 – твердофазный метод, $\lambda^{возб} = 377$ нм; 3 – твердофазный метод, $\lambda^{возб} = 975$ нм

При антистоксовой люминесценции (возбуждении 975 нм) синяя полоса полностью отсутствует, что связано с тем, что при ап-конверсионном механизме не происходит заселение уровня $^2H_{9/2}$, а только уровня $^2H_{11/2}$. Благодаря низкой энергии фононов в кристаллитах уменьшается вероятность безызлучательного переноса энергии с уровня $^4I_{11/2}$ ионов эрбия на более низко лежащие уровни и увеличивается вероятность ап-конверсии и заселения уровней $^4I_{9/2}$, $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$. С ростом концентрации Er происходит уменьшение расстояния между ионами Er^{3+} , и, соответственно увеличение ион-ионного взаимодействия, что приводит к росту относительной интенсивности красной полосы.

Таблица 1. Относительные интенсивности переходов в зависимости от способа получения и длины волны возбуждения.

Переход	${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$			${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$			${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$		
	409			548			667		
Длина волны, нм									
Метод получения	Твердофазный синтез		Соосаждение	Твердофазный синтез		Соосаждение	Твердофазный синтез		Соосаждение
	377	975	377	377	975	377	377	975	377
99 PbF ₂ – 1 ErF ₃	0,09	-	0,49	1	1	0,49	0,25	1	0,02
95 PbF ₂ – 5 ErF ₃	0,30	-	0,97	1	1	0,39	0,60	1	0,14
90 PbF ₂ – 10 ErF ₃	0,19	-	1	0,51	0,42	0,94	1	1	0,15
80 PbF ₂ – 20 ErF ₃	0,11	-	1	0,35	0,25	0,88	1	1	0,15
70 PbF ₂ – 30 ErF ₃	0,08	-	1	0,32	0,14	0,85	1	1	0,11
60 PbF ₂ – 40 ErF ₃	0,04	-	-	0,05	0,15	-	1	1	-
50 PbF ₂ – 50 ErF ₃	0,05	-	-	0,04	0,10	-	1	1	-
40 PbF ₂ – 60 ErF ₃	0,05	-	-	0,03	0,09	-	1	1	-
30 PbF ₂ – 70 ErF ₃	0,05	-	-	0,02	0,09	-	1	1	-
20 PbF ₂ – 80 ErF ₃	0,08	-	-	0,12	0,15	-	1	1	-
10 PbF ₂ – 90 ErF ₃	0,06	-	-	0,10	0,18	-	1	1	-
100 ErF ₃	0,06	-	-	0,08	0,16	-	1	1	-

В ИК-области порошки проявляют ФЛ в диапазоне 1450-1600 нм (рис. 3), соответствующую переходу ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Штарковское расщепление полосы сильно зависит от концентрации: так для концентраций 5-40 мол.% ErF₃ характерно заметное расщепление на 5 компонент (рис. 3 линия 1), при средних концентрациях 50-70 мол.% ErF₃ расщепление сглаживается (рис. 3 линия 2), при высоких концентрациях 80-100 мол.% ErF₃ расщепление усложняется, появляются до 8 компонент (рис. 3 линия 3).

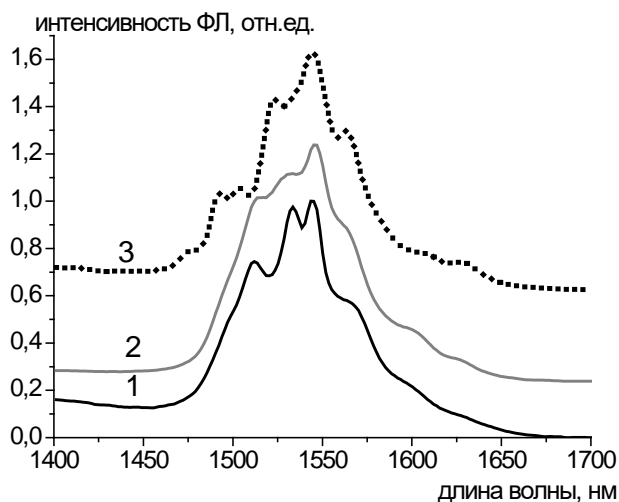


Рис. 3. Спектры ФЛ порошков Pb_{0,95}Er_{0,05}F_{2,05} (1) и Pb_{0,5}Er_{0,5}F_{2,5} (2) и Pb_{0,1}Er_{0,9}F_{2,9} (3) в ИК области, $\lambda_{\text{возб}} = 975$ нм

Таким образом, получены порошки люминофоров в системе PbF₂-ErF₃ и показано, что в зависимости от соотношения Pb/Er и способа

получения можно получить люминесценцию синего, зеленого и красного цвета.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания 075-00068-20-01 ГЗ.

Список литературы

1. Buchinskaya I.I., Fedorov P.P. Lead difluoride and related systems // Rus. Chemical Rev. – 2004 – V. 73, № 4 – P. 371-400.
2. Tyagi A.K., Patwe S.J., Achary S.N. Phase relation studies in Pb_{1-x}M_xF_{2+x} systems (0.0 ≤ x ≤ 1.0; M = Nd³⁺, Eu³⁺ and Er³⁺) // J. Solid State Chem. – 2004 – V.177 – P.1746-1757.
3. Zeng F., Ren G., Qiu X., Yang Q. The effect of PbF₂ content on the microstructure and upconversion luminescence of Er³⁺-doped SiO₂-PbF₂-PbO glass ceramics // J. Non-Cryst. Sol. – 2008 - V. 354 - P. 3428-3432.
4. Севостьянова Т.С., Горохова Е.О., Петрова О.Б. Структура и люминесцентные свойства твердых растворов в системах PbF₂-BaF₂-LnF₃ // Успехи в химии и химической технологии – 2015 – Т. XXIX., № 3(162). – С. 68-70
5. Mayakova M.N., Voronov V.V., Iskhakova L.D. Low-temperature phase formation in the BaF₂-CeF₃ system // J. Fluorine Chem. – 2016 – V. 187 – P. 33-39.
6. Каримов Д. Н., Сорокин Н. И., Чернов С. П. Рост оптических кристаллов MgF₂, их ионная проводимость в состоянии "as grown" и после частичного пиролизиса // Кристаллография – 2014 – Т. 59, № 6 – С. 1020-1024.
7. Аветисов И.Х., Хомяков А.В., Зиновьев А.Ю., Чередниченко А.Г., Аветисов Р.И. Кювета. // Патент РФ № 154433. 30.07.2015.

УДК 666.9-13

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

ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ И КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Тихоненко Ольга Юрьевна, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, e-mail: saykina.ol@gmail.com

Дьяконов Виктор Александрович, к.т.н., инженер;

Нефедова Наталья Владимировна, к.т.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Степко Александр Александрович, инженер лаборатории лазерного наноструктурированного стекла кафедры ХТСиС.

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

Данная работа посвящена изучению свойств растворов металлофосфатов. Приведены результаты исследования физико-химических свойств фосфатных связующих различного катионного состава, структурных и физических свойств композиционных материалов на их основе.

Ключевые слова: фосфатные связующие, фосфат циркония, металлофосфаты, алюмофосфатное связующее, фосфатные композиции, огнеупорные материалы.

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

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

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

In this paper properties of metal phosphate solutions was investigate. The results of a study of physicochemical properties of phosphate binders of various cationic compositions, structural and physical properties of composite materials based on it are presented.

Keywords: phosphate binders, zirconium phosphate, metal phosphates, aluminum phosphate binder, phosphate compositions, refractory materials.

Фосфатными связующими называют структурированные растворы фосфатов, обычно кислых, получаемые путем нейтрализации кислоты или растворением реактивных фосфатов в воде [1]. По своей природе они занимают промежуточное положение между истинными и коллоидными растворами [2]. При этом фосфатный раствор должен обладать рядом свойств, обеспечивающих его применение в качестве связующего.

К фундаментальным характеристикам фосфатных связующих относятся степень нейтрализации и кислотность. Степень нейтрализации соответствует соотношению количества оксида растворенного катиона металла к количеству фосфорного ангидрида $\alpha = \text{Me}_n\text{O}_m/\text{P}_2\text{O}_5$. Оптимальное значение α подбирается для каждого связующего в зависимости от его катионного состава и основывается на свойствах растворенных катионов. Кислотность в свою очередь для большинства связующих является динамическим показателем с максимумом изменения во времени [3].

Возможность, а также область применения того или иного фосфатного раствора зависит от его вязкости и адгезионных характеристик. Вязкость определяет возможность использования связующего при изготовлении материала конкретным способом (пропиткой, напылением, литьем и т.д.). Она

непосредственно зависит от степени полимеризации компонентов раствора. Для растворов фосфорной кислоты и фосфатов ключевую роль в процессе полимеризации играют кооперативные явления, вызванные формированием водородных связей. Повышение заряда растворенного катиона также влечет за собой увеличение вязкости раствора. В промышленности часто используют показатель условной вязкости, измеряемой в секундах, так как методика его определения позволяет максимально быстро определять пригодность раствора в том или ином технологическом процессе. Что касается адгезионных характеристик, то процесс взаимодействия любого фосфатного раствора с твердой поверхностью можно разделить на несколько стадий: 1) возникновение первичного взаимодействия; 2) образование водородных связей; 3) протекание химического взаимодействия и образование прочной химической связи (хемосорбции) [2,4]. В случае фосфатных связующих и наполнителей, обладающих основными свойствами, происходит кислотно-основное взаимодействие, в результате которого на границе раздела фаз изменяется показатель pH. Снижение кислотности провоцирует катионную конденсацию и выделение цементирующей фазы, которая формирует адгезионный контакт.

Фосфатные связующие находят широкое применение в теплотехнике и строительстве. На их основе изготавливают обмазочные пасты, клеящие составы для футеровки печей, штучные огнеупоры, литейные формы, смеси для ремонта дорожных покрытий. Использование связующих вместо фосфорной кислоты при изготовлении композиционных материалов обусловлено в первую очередь тем, что они менее агрессивны в виду малого содержания свободной кислоты. Во-вторых, химические взаимодействия между порошковыми компонентами и связующими протекают менее интенсивно, что предотвращает перегрев и разбрызгивание реакционной массы.

В данной работе мы рассмотрели три типа связующих: алюмофосфатное (АФС), алюмохромфосфатное (АХФС) и цирконийалюмофосфатное (ЦАФС). Образцы каждого из них получали растворением оксидов и гидроксидов соответствующих металлов в фосфорной кислоте при перемешивании [5,6]. Реакционные смеси нагревали до температуры кипения и упаривали для достижения необходимой вязкости.

В таблице 1 приведены основные характеристики полученных связующих. Алюмофосфатное связующее отличается относительно низкими значениями плотности и

Таблица 1. Состав и характеристики связующих

Связующее	α	Плотность, г/см ³	Условная вязкость, с	pH	Стабильность, сут
АФС	0,33	1,61-1,64	15-20	1,5-1,8	25
АХФС	0,44	1,66-1,68	50-70	1,6-1,9	>30
ЦАФС	0,44	1,67-1,70	45-65	1,8-2,0	12

На основе полученных связующих были изготовлены образцы цементирующих составов. В качестве наполнителей использовали корунд и фосфат циркония. Смеси высушивали при температуре 110°C и подвергали термической обработке при ступенчатом подъеме температуры до 300°C.

В таблице 2 приведены основные свойства полученных фосфатных композиций. Величины удельной поверхности, определенные методом БЭТ на приборе Quantacrome NOVA 1200e, для композиций различного состава имеют один порядок

и различаются незначительно. Снижение пористости и удельной поверхности композиций на основе АХФС и ЦАФС вероятно связаны с преобразованиями структуры фосфата циркония и включения в его состав ионов алюминия, хрома или катионов примесей, таких как кальций [7,8]. В случае с композициями на основе АФС напротив наблюдается увеличение соответствующих показателей, что может свидетельствовать о присутствии свободной фосфорной кислоты в системе, препятствующей связыванию ионов Al³⁺ с каркасной структурой фосфата циркония.

Таблица 2. Характеристики композиций с фосфатными матрицами различного состава

Состав композиции		ρ , г/см ³	Пористость, %об.	$S_{уд}$, м ² /г	Водопоглощение, г/г	Доля растворимого вещества, %мас
Связующее	Наполнитель					
АФС	Al ₂ O ₃	1,40	7,66	19,836	0,26	15,80
	Al ₂ O ₃ + фосфат циркония	1,48	15,62	41,63	0,15	10,70
АХФС	Al ₂ O ₃	1,91	22,40	43,08	0,15	0,20
	Al ₂ O ₃ + фосфат циркония	2,06	11,37	37,46	0,16	0,15
ЦАФС	Al ₂ O ₃	2,10	15,03	41,05	0,16	0,30
	Al ₂ O ₃ + фосфат циркония	1,82	10,27	23,33	0,17	0,03

Как можно было ожидать, на основе АФС, обладающего наименьшей плотностью, были получены наиболее легкие композиции. Однако, их

существенным недостатком оказалась высокая растворимость. После длительной экспозиции в дистиллированной воде образцы с АФС

разрушились, что, вероятно, связано с присутствием в структуре не только свободной кислоты, а также метастабильных фосфатов алюминия.

Составы на основе алюмохромфосфатного и цирконийалюмофосфатного связующих характеризуются одинаковой величиной водопоглощения. Однако, доля растворимых веществ в составе «ЦАФС- Al_2O_3 -фосфат циркония» отличается от других на порядок, что обусловлено относительно высоким содержанием фосфатов циркония, имеющих малую растворимость в воде [9]. Увеличение водопоглощения при уменьшении пористости свидетельствует об увеличении доли открытых пор и увеличении их размера.

Также были исследованы физико-механические свойства композиций. Полученные результаты показали, что присутствие фосфата циркония в составе наполнителя с АФС и АХФС позволяет повысить прочность материала при сжатии до 18%. Вероятно, значительное повышение прочности связано с компенсацией внутренних напряжений, возникающих во время термообработки за счет разницы коэффициентов линейного термического расширения цементирующей фазы и непрореагировавшей дисперсной фазы. Известно, что фосфаты циркония обладают близкими к нулю или отрицательными значениями КЛТР [8], а значит при нагревании они не оказывают сопротивления расширяющейся матрице, и как следствие не создают условия для образования микротрещин.

В то же время для композиций на основе цирконийалюмофосфатного связующего дополнительное количество фосфата циркония приводит к снижению механической прочности. Согласно данным рисунка 1, описывающего изменение механической прочности композиции на основе ЦАФС от содержания соединений циркония в пересчете на ZrO_2 , максимальная прочность достигается при концентрации ZrO_2 равной $4 \pm 0,5\%$ мольн.

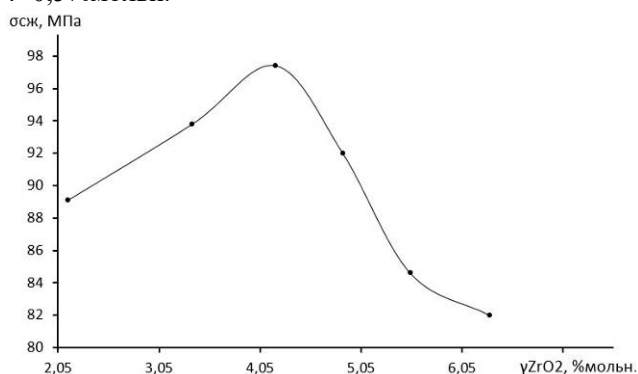


Рисунок 1. Зависимость прочности при сжатии композиций на основе ЦАФС от мольной доли ZrO_2 в связующем

Снижение значений $\sigma_{сж}$ при увеличении содержания циркония в связующем можно объяснить, с одной стороны, нарушением полимерной структуры фосфатов алюминия в результате образования крупных комплексов циркония [5]. С другой стороны, увеличение

концентрации ионов Zr^{4+} приводит к образованию мелкодисперсной твердой фазы фосфата циркония, которая в свою очередь снижает эффективность адгезионных процессов. Частицы фосфата циркония не вступают в кислотно-основное взаимодействие снижая количество образующейся цементирующей фазы, обеспечивающей прочное соединение между наполнителем и связующим.

Полученные результаты показали, что фосфат циркония оказывает положительный эффект на свойства металлофосфатных композиций. Присутствие фосфата циркония в составе порошкового наполнителя снижает растворимость отвержденных композиций прошедших термическую обработку. Кроме того, фосфат циркония, как в составе связующего, так и в составе наполнителя, в количестве, не превышающем $4 \pm 0,5\%$ мольн. в пересчете на ZrO_2 способствует повышению механической прочности фосфатного камня. Дисперсные частицы фосфата циркония, обладающие отрицательными значениями КЛТР, уменьшают внутренние напряжения в процессе термической обработки, что в свою очередь предотвращает возникновение микротрещин в фосфатной матрице и обеспечивает достижение высоких прочностных характеристик.

Список литературы

1. Рояк С.М. Специальные цементы: Учебное пособие. - М.: Стройиздат, 1983. - 279с.
2. Сычев М.М. Неорганические клеи / 2-е изд. перераб. и доп. - Л.: Химия, 1986. - 152с.
3. Судакас Л.Г. Фосфатные вяжущие системы. - СПб: РИА «Квартет», 2008. - 260с.
4. Дебройн Н. Адгезия. Клеи, цементы, припои. - М.: Изд-во иностранной литературы, 1954. - 584с.
5. Тихоненко О.Ю., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В., Степко А.А. Исследования процессов синтеза модифицированных фосфатных связующих и огнеупорных композиций на их основе // Успехи в химии и химической технологии. - 2019. - Т.33, №8(218). - С.42-44.
6. Сайкина О.Ю., Дьяконов В.А., Камалов А.Д., Пронин Б.Ф. Разработки и исследования фосфостеклопластиков с улучшенными механическими свойствами: тез. докл. VII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» г. Суздаль. - М.: ИМЕТ РАН, 2018. С.236-237.
7. Суханов М.В. Каталитические свойства цирконийсодержащих фосфатов каркасного строения в дегидратации метанола // Вестник Нижегородского университета им.Н.И. Лобачевского. - 2007. - №1. - С. 89-95.
8. Орлова А.И. Изучение фосфата циркония $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ при нагревании // Кристаллография. - 2009. - Т.54, №3. - С. 464-471.
9. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть 2. - М.: Высшая школа, 1976, С. 279-306.

УДК 546.824-31

Тхант Зин Пью, Морозов А.Н.

ТЕКСТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО МЕДЬЮ И ФТОРОМ

Тхант Зин Пью аспирант кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева, imorozov@gmail.com *
 Морозов Александр Николаевич к.х.н., старший преподаватель кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева
 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Россия, Москва
 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9

В настоящей работе представлены результаты изучения текстурных и оптических свойств допированных медью и фтором пленок TiO_2 , синтезированных с применением электролитического и сольвотермального методов. Установлено, что при допировании медью не происходит изменение исходной упорядоченной структуры пленок из нанотрубок (НТ) TiO_2 . Показано, что включение меди в НТ TiO_2 со структурой анатаза приводит к появлению полос поглощения в видимой области электромагнитного спектра.

Ключевые слова: анодирование титана, сольвотермальный синтез, допирование, нанотрубки, диоксид титана, медь

TEXTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF TITANIUM DIOXIDE FILMS DOPED WITH COPPER AND FLUORINE

Thant Zin Phy., Morozov A.N.

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

This paper presents the results of studying the textural and optical properties of TiO_2 films doped with copper and fluorine synthesized using electrolytic and solvothermal methods. It was found that upon doping with copper, the initial ordered structure of the films from nanotubes (NTs) TiO_2 does not change. It is shown that the inclusion of copper in TiO_2 NTs with an anatase structure leads to the appearance of absorption bands in the visible region of the electromagnetic spectrum.

Key words: titanium anodizing, solvothermal synthesis, doping, nanotubes, titanium dioxide, copper

В последнее время интенсивно исследуются фотокаталитические свойства пленочных материалов на основе нанотрубок (НТ) TiO_2 , получаемых анодированием металлического титана [1]. Повышенное внимание к данному объекту обусловлено прежде всего его уникальной пространственно упорядоченной наноструктурой и возможностью контролировать размеры НТ TiO_2 в широких пределах, что открывает перспективу получения материалов с заданными свойствами и функциями [2]. Кроме этого, благодаря высокому значению соотношения внешней площади поверхности и объема частиц в пленках из НТ TiO_2 облегчен доступ фотогенерированных носителей заряда в реакционную зону, что способствует увеличению квантовой эффективности фотокатализаторов на их основе. В тоже время, эффективность фотокатализа зависит не только от морфологии катализатора, но и от его способности под действием света создавать пары электрон-дырка. Диоксид титана со структурой анатаза, проявляющей наибольшую фотокаталитическую активность, имеет ширину запрещенной зоны около 3,2 эВ, что ограничивает область его собственного поглощения. В связи с этим актуальным направлением исследований является расширение спектральной области поглощения пленок из НТ TiO_2 с сохранением их упорядоченной пористой структуры.

Основным направлением улучшения фотокаталитической активности (ФКА) НТ TiO_2 в видимой области спектра является создание на их основе гетероструктур (например, Cu_2O/TiO_2 ,

Fe_2O_3/TiO_2 , NiO/TiO_2 и т.д.) [3]. Однако, для получения подобных систем используются химические и электрохимические методы осаждения, которые в большинстве случаев приводят к частичному закрытию пор, а также к разрушению упорядоченной структуры пленок TiO_2 . Кроме этого, из-за низкой химической стойкости и слабой адгезии нанесенной фазы, гетероструктуры обладают малой операционной стабильностью, что сильно ограничивает их применение в жидкофазных процессах. В связи с этим, для расширения спектральной области чувствительности НТ TiO_2 предпочтительнее является уменьшение значения ширины запрещенной зоны за счет введения добавок 3d-, 2p-элементов.

Выбор природы легирующей добавки во многом определяется прикладным назначением катализатора. Для улучшения активности диоксида титана в гетерогенных фотокаталитических системах Фентона наиболее эффективными добавками являются атомы переходных металлов, соединения которых проявляют высокую активность в процессах типа Фентона. При этом создаваемые катализаторы должны обладать высокой устойчивостью к вымыванию активной фазы. Создание фотокатализаторов путем совместного допирования (со-допирование) – введение двух и более примесей катионного, анионного или смешанного типа в TiO_2 является эффективным подходом для расширения спектра поглощения диоксида титана, без ухудшения его ФКА. Значительных успехов в данном направлении удалось достичь за счет введения пары

N-F в TiO_2 [4]. В связи с этим особый интерес представляет введение пары Cu-F в структуру НТ TiO_2 с целью расширения спектрального диапазона поглощения и повышения ФКА образцов.

Настоящая работа посвящена исследованию текстурных и оптических свойств совместно допированных медью и фтором НТ TiO_2 , полученных с помощью электролитического и сольвоотермального методов.

Исследования морфологии пленок из легированных медью и фтором НТ TiO_2 (НТ Cu,F- TiO_2) осуществляли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6510 LV («JEOL», Япония). Содержание меди в образцах определяли на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) XSERIES 2 («Thermo Scientific», США). Микроструктуру отдельных НТ TiO_2 исследовали с применением методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO 912 AB Omega («Carl Zeiss», Германия). Анализ кристаллической структуры образцов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 Advanced (CuK-излучение) и методом рамановской спектроскопии (РС) на спектрометре Senterra («Bruker», Германия). Идентификацию фаз выполняли с помощью

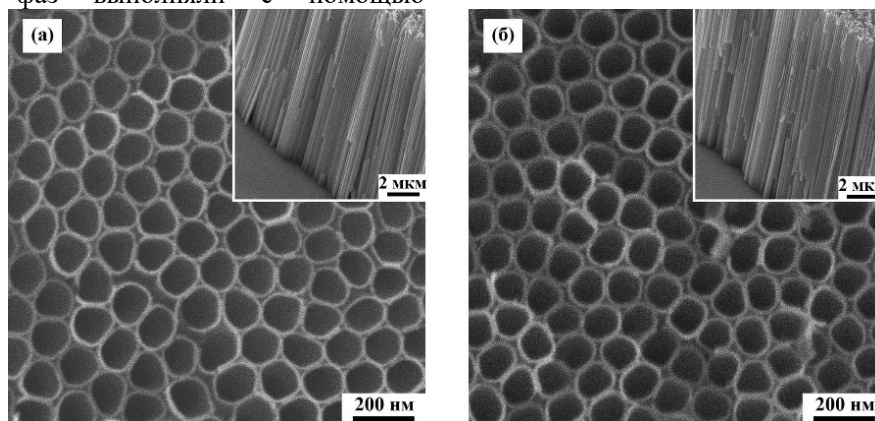


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ участков поверхности и скола (вставка) полученных образцов: (а) – НТ F- TiO_2 ; (б) – НТ Cu, F- TiO_2

При сравнении представленных микрофотографий видно, что сольвоотермальный подход допирования НТ F- TiO_2 ионами меди не приводит к изменению исходной нанотрубчатой структуры пленок. В соответствии с данными СЭМ (рис. 1б), полученные пленки состоят из плотно упакованных НТ, которые обладают открытой пористой структурой с локальной гексагональной самоорганизацией, гладкой внешней поверхностью и узким распределением по размерам. Согласно изображениям сколов пленок НТ расположены параллельно друг другу и являются абсолютно однородными по всей толщине пленки. Верхняя часть НТ TiO_2 является открытой, в то время как с нижней стороны трубки имеют закрытое полусферическое дно, которым они крепятся к поверхности подложки.

С помощью ПЭМ было установлено, что допирование медью приводит к изменению микроструктуры стенок НТ. В отличие от

картотеки JCPDS-ICDD. Оптические свойства пленок изучали методом электронной спектроскопии диффузного отражения (СДО) в УФ- и видимой областях электромагнитного спектра на приборе Sperecord 200 Plus («Analytik Jena», Германия).

Исходные высокоупорядоченные пленки из массивов НТ TiO_2 , допированных фтором (НТ F- TiO_2), были получены методом анодирования металлического титана марки ВТ1-00 ($2 \times 2 \times 0,03$ см) в потенциостатическом режиме при 60 В и постоянной температуре раствора анодирования 25°C . Анодирование титана проводили в двухэлектродной фторопластовой ячейке объемом 100 мл с проточно-циркуляционным режимом течения раствора (10 л/час). Модифицирование образцов НТ F- TiO_2 медью осуществляли с помощью сольвоотермального метода в автоклаве, оснащенного фторопластовым вкладышем объемом 25 мл. Процесс допирования проводили в растворе ацетата меди в этиленгликоле. Кристаллизацию синтезированных пленок осуществляли путем термической обработки при температуре 450°C в потоке воздуха.

На рис. 1 представлены микрофотографии участков поверхности полученных пленок.

недопированных образцов в микроструктуре допированных образцов было обнаружено формирование зернистой структуры, что, вероятно, обусловлено наличием в аморфных НТ TiO_2 примесей металлов, приводящих при термической кристаллизации TiO_2 к скоплению дислокаций и нарушению правильного расположения атомов в решетке и, соответственно, появлению явных границ между зернами. Критический электронографический анализ полученных образцов показал, что введение атомов меди в структуру НТ TiO_2 не приводит к изменению их кристаллического состояния, которое представлена одной фазой - анатазом.

Доказано, что включение фтора в структуру НТ TiO_2 происходит на стадии их получения методом анодирования титана. Отрицательно заряженные фторид-ионы, входящие в состав электролита анодирования, включаются в структуру анодной пленки TiO_2 в процессе ее электролитического формирования. Согласно данным ЭДС,

концентрация фтора в НТ $\text{Cu}_x\text{F-TiO}_2$ не зависит от условий сольвотермального процесса и для всех полученных образцов после термообработки при 450°C составила $1,02 \pm 0,17$ мас. %.

Проведено исследование изменения локальной структуры образцов НТ F-TiO_2 при введении различной концентрации ионов меди с помощью РС и РФА. По полученным картинам дифракции рентгеновских лучей были рассчитаны размеры областей когерентного рассеяния и параметры элементарной ячейки для фазы анатаза. Установлено, что при допировании медью не происходит изменение фазы анатаза TiO_2 . Однако наблюдаются существенные изменения параметров кристаллической структуры. Показано, что по мере увеличения концентрации меди в структуре TiO_2 происходит уменьшение параметров решетки a и c , что свидетельствует о появлении кислородных вакансий.

Оптических свойств НТ TiO_2 при введении различного количества ионов меди были исследованы с помощью СДО в УФ- и видимой областях, которые представлены на рис. 2. В качестве изучаемых образцов были выбраны НТ $\text{Cu}_x\text{F-TiO}_2$ с массовым содержанием меди 0,76, 1,35, 2,26 и 3,76 %, полученные в течение 1 ч при температурах 80, 120, 160 и 180°C соответственно.

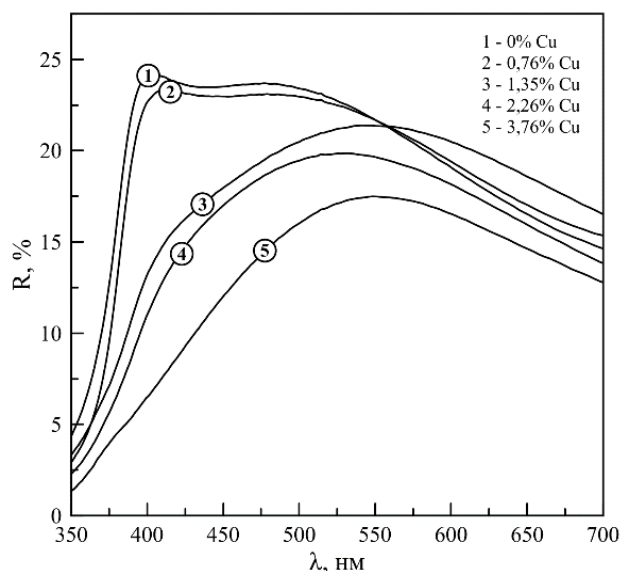


Рис. 2. Спектры диффузного отражения исходных и допированных медью НТ TiO_2

Согласно данным СДО, введение фтора не оказывает влияния на оптические свойства НТ TiO_2 . Вероятно, это обусловлено тем, что уровень $\text{F}2p$ находится ниже валентной зоны TiO_2 . В то же время допирование НТ TiO_2 медью приводит к появлению полос поглощения в видимой области электромагнитного спектра. При этом интенсивность поглощения увеличивается по мере роста содержания меди в образцах. Наблюдается значительное увеличение полосы поглощения в УФ-диапазоне (около 380 нм), которая отвечает переходам между уровнями $\text{O}2p$ и $\text{Ti}3d$. По мере

увеличения содержания меди происходит изменение наклона фронта диффузного отражения света образцов, что, вероятно, обусловлено появлением дополнительных межзонных переносов заряда в запрещенной зоне TiO_2 .

Используя представленные данные о диффузном отражении образцов, была проведена оценка значения ширины запрещенной зоны E_g НТ $\text{Cu}_x\text{F-TiO}_2$. Проведенный анализ показал, что для всех исследуемых образцов ширина запрещенной зоны составляет $3,20 \pm 0,05$ эВ, что совпадает с известными литературными данными для кристаллического диоксида титана со структурой анатаза. Таким образом, установлено, что допирование НТ TiO_2 медью не приводит к изменению ширины запрещенной зоны TiO_2 , а появление полос поглощения в видимой части спектра, вероятно, связано с образованием поверхностных электронных уровней в запрещенной зоне TiO_2 и d-d-переходов атомов Cu . Таким образом, подобные энергетические изменения за счет допирования TiO_2 атомами меди позволяют значительно расширить рабочую область поглощения НТ TiO_2 , что делает полученные материалы перспективными для применения в фотокатализе и других областях преобразования солнечной энергии.

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

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

Список литературы

1. Денисенко А.В., Морозов А.Н., Михайличенко А.И., Яблоновский Е.В., Абин Р.К. Фотокаталитическое окисление фенола в водной среде на медьсодержащих нанотрубчатых покрытиях диоксида титана // Вода: химия и экология. 2019. №7-9. С. 96 - 101.
2. Морозов А.Н., Денисенко А.В., Михайличенко А.И., Чайка М.Ю. Влияние состава электролита на морфологию пленок диоксида титана, получаемых анодированием титана в ячейке с циркуляционным перемешиванием // Российские нанотехнологии. 2019. Т.14. №9-10. С. 52 - 58.
3. Михайличенко А.И., Денисенко А.В., Морозов А.Н., Яблоновский Е.В., Абин Р.К. Синтез композитных фотокатализаторов $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ для очистки стояных вод // Экология и промышленность России, 2020. Т. 24. № 3. С. 34 - 38.
4. Mikhailichenko A.I., Morozov A.N., Denisenko A.V. Designing and preparing a thin-film photocatalyst from titanium dioxide nanotubes codoped with nitrogen and fluorine // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2019. V. 53. No. 4. P. 632 - 637.

УДК 541.11:621.039.72

Фидченко М.М., Варнавская А.Д., Алехина М.Б., Милютин В.В., Некрасова Н.А.

СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОЙ МОНТМОРИЛЛОНИТОВОЙ ГЛИНЫ И ШИННОЙ КРОШКИ ПО ОТНОШЕНИЮ К РАДИОНУКЛИДУ ^{137}Cs

Фидченко Михаил Михайлович, аспирант 2-го года обучения факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева
e-mail: fidchenkomm@mail.ru

Варнавская Алика Дмитриевна, студент 4 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева

Алехина Марина Борисовна, д.х.н., профессор кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, Москва, mbalekhina@yandex.ru.

Милютин Виталий Витальевич, д.х.н., заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН

Некрасова Наталья Анатольевна, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия, Москва.

В данной работе изучены сорбционные характеристики углеродно-минеральных материалов на основе природной монтмориллонитовой глины и автомобильной шинной крошки по отношению к радионуклидам цезия с целью определения возможности их использования для очистки радиоактивно-загрязненных техногенных и природных вод.

Ключевые слова: природная монтмориллонитовая глина, шинная крошка, радионуклиды цезия, сорбция, водные растворы

SORPTION CHARACTERISTICS OF CARBON-MINERAL MATERIALS BASED ON NATURAL MONTMORILLONITE CLAY AND TIRE CRUSH WITH RESPECT TO ^{137}Cs RADIONUCLIDE

Fidchenko M.M., Varnavskaya A.D., Alekhina M.B., Milyutin V.V. Nekrasova N.A.

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

The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

This article studies the sorption characteristics of carbon-mineral materials based on natural montmorillonite clay and car tire crumbs with respect to cesium radionuclides in order to determine the possibility of their use for the purification of radioactively contaminated technogenic and natural waters.

Keywords: natural montmorillonite clay, tire crumb, cesium radionuclides, sorption, aqueous solutions

Техногенные сточные воды загрязнены в основном отходами и выбросами производства. К ним относятся отработавшие технологические растворы, маточники, кубовые остатки, технологические и промывные воды, шахтные и карьерные воды, воды химводоочистки, воды от мытья оборудования и производственных помещений, а также от очистки и охлаждения газообразных отходов, очистки твердых отходов и их транспортировки [1]. К наиболее токсичным компонентам сточных вод относятся радиоактивные элементы, которые могут попадать в сточные воды в результате деятельности предприятий ядерного топливного цикла, атомных электростанций, а также при авариях на радиационно-опасных объектах [2]. Для очистки сточных вод от радионуклидов широко используются сорбционные методы, а в качестве адсорбентов – материалы как синтетического, так и природного происхождения. Основным преимуществом сорбентов на основе природных материалов является их доступность и низкая стоимость.

Среди природных сорбентов для извлечения ионных форм радионуклидов цезия и стронция применяются природные глины различного состава. Сорбция ионов цезия и стронция протекает за счет наличия в структуре глин обменных ионов натрия, калия, магния, кальция и др. Недостатками природных глин является их высокая гидрофильность и набухаемость.

Материалы с нанесенными на минеральную матрицу углеродными слоями находят применение в качестве сорбентов и носителей катализаторов, особенно в связи с требованиями не дефицитности и дешевизны сорбентов для очистки воды. Технологическими преимуществами углеродно-минеральных сорбентов на основе закоксованных или пиролизированных минеральных глин являются их более высокая, чем у активных углей, прочность и водостойкость гранул. Это позволяет применять углеродно-минеральные сорбенты в качестве зернистого фильтрующего материала для удаления из воды эмульгированных нефтепродуктов [3].

В данной работе изучены сорбционные характеристики по отношению к радионуклидам

цезия образцов углеродно-минеральных материалов на основе природной монтмориллонитовой глины и шинной крошки с целью определения возможности их использования для очистки радиоактивно-загрязненных техногенных и природных вод.

В качестве минеральной матрицы была использована природная монтмориллонитовая глина Борщевского месторождения Калужской области с содержанием монтмориллонита 75-80 мас. %. В качестве источника углерода использовали шинную крошку - продукт переработки автомобильных шин. Смесь частиц глины и шинной крошки гранулировали, полученные гранулы подвергали пиролизу в бескислородной среде при 350-800°C.

Для испытаний использовали следующие образцы:

- исходный образец - «монтмориллонит + шинная крошка»;
- пиролизованный образец - «монтмориллонит + шинная крошка» после пиролиза при 400 °С.

Перед использованием образцы высушивали на воздухе при температуре 105°C в течение 10 ч, растирали в ступке и просеивали на сите с размером 0,375 мм.

Сорбционные характеристики образцов устанавливали путем определения значений коэффициентов распределения (K_d) радионуклида ^{137}Cs в различных растворах. Эксперименты проводили в статических условиях путем непрерывного перемешивания навески воздушно-сухого сорбента массой около 0,1 г, взвешенной с точностью 0,0001г с 20 см³ раствора в течение 48 ч. Затем смесь фильтровали через бумажный фильтр «белая лента» и определяли в фильтрате удельную активность ^{137}Cs . По результатам анализов рассчитывали значения K_d ^{137}Cs по формуле:

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \times \frac{V_p}{m_c}, (1)$$

Таблица 1 - Значения коэффициента распределения (K_d) ^{137}Cs на различных сорбентах

№ п.п.	Сорбент	K_d ^{137}Cs , см ³ /г в растворе	
		водопроводная вода	0,1M NaNO ₃
1	Исходный образец «монтмориллонит + шинная крошка»	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^5$	$(7,8 \pm 0,3) \times 10^5$
2	Пиролизованный образец «монтмориллонит + шинная крошка»	$(2,1 \pm 0,3) \times 10^4$	$(3,9 \pm 0,1) \times 10^5$
3	ФСС	$(9,1 \pm 0,3) \times 10^4$	$(8,4 \pm 0,3) \times 10^4$
4	ГЛ	$(2,5 \pm 0,3) \times 10^4$	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^4$
5	КЛ	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^4$	$(1,60 \pm 0,05) \times 10^3$

Представленные результаты показывают, что исходный гранулированный композит «монтмориллонит + шинная крошка» по сорбционным характеристикам по отношению к ^{137}Cs в водопроводной воде находится на одном уровне с известными, наиболее эффективными сорбентами на ^{137}Cs . При сорбции из 0,1 моль/дм³ раствора NaNO₃ (рН=6,0) значения K_d ^{137}Cs для исходного монтмориллонита снижаются более, чем на порядок. Значения K_d ^{137}Cs на пиролизованном

где, A_0 , A_p – соответственно удельная активность ^{137}Cs в исходном растворе и в фильтрате, Бк/дм³; V_p – объем жидкой фазы, см³; m_c – масса сорбента, г

В качестве жидкой фазы использовали водопроводную воду г. Москвы состава, мг/дм³: Na⁺ – 6–8; K⁺ – 4–5; Mg²⁺ – 15–17; Ca²⁺ – 52–56; Cl⁻ – 6–8; SO₄²⁻ – 36–38; HCO₃⁻ – 200–205; общее солесодержание – 310–330; общая жесткость – 3,6–3,8 мг-экв/дм³; рН 7,6–7,8 и 0,1-1,0 моль/дм³ растворы NaNO₃, рН=6,0.

Перед началом экспериментов в растворы вносили индикаторные количества ^{137}Cs в количестве около 10⁵ Бк/дм³ и выдерживали в течение не менее 3 суток для установления равновесия между радиоактивными и неактивными компонентами раствора.

Удельную активность ^{137}Cs в растворах определяли прямым радиометрическим методом по гамма-линии 661 кэВ с использованием универсального спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», Россия).

Для получения сравнительных характеристик исследованных образцов в аналогичных условиях проводили сорбцию ^{137}Cs на следующих сорбентах:

- ФСС – ферроцианидный сорбент на основе ферроцианида никеля-калия, нанесенного на силикагель, ТУ 2641 – 012 – 57983206 – 2012 (НПП «Эктос- Атом», Москва, Россия);
- ГЛ – природная монтмориллонитовая глина Нелидовского месторождения (Белгородская область) с содержанием монтмориллонита 50 мас. %;
- КЛ – природный клиноптилолит Холинского месторождения (Читинская область);

При определении сорбционных характеристик проводили два параллельных эксперимента. Полученные результаты приведены в таблице.

композите «монтмориллонит + шинная крошка» в 2-5 раз ниже, по сравнению с исходным образцом, что может быть связано с частичной блокировкой ионообменных центров монтмориллонита углеродом, отложившимся на поверхности в результате пиролиза.

На рисунке приведены зависимости коэффициента распределения (K_d) ^{137}Cs на исследуемых образцах и клиноптилолите от

концентрации нитрата натрия в растворе в диапазоне 0,1-1,0 моль/дм³.

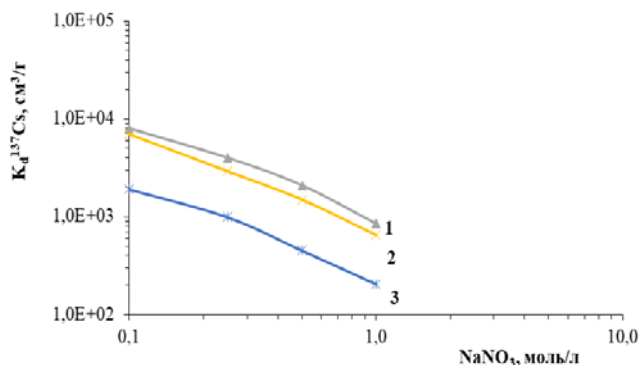


Рис.1 Зависимость коэффициента распределения (K_d) ^{137}Cs от концентрации NaNO_3 в растворе на различных образцах сорбентов:

1 – исходный «монтмориллонит + шинная крошка»; 2 – пиролизированный «монтмориллонит + шинная крошка»; 3 – клиноптилолит.

Представленные результаты показывают, что значения K_d ^{137}Cs на всех изученных образцах сорбентов закономерно снижаются при увеличении концентрации NaNO_3 в растворе, при этом зависимости K_d ^{137}Cs от C_{NaNO_3} в билгарифмических координатах представляют собой практически прямые линии с тангенсом наклона около 1, что свидетельствует об эквивалентном ионообменном характере сорбции цезия.

Как следует из полученных результатов, исходный гранулированный композит

«монтмориллонит + шинная крошка» по сорбции цезия из водопроводной воды в пределах погрешности находится на уровне сорбента ФСС. Однако, в водопроводной воде очень мало конкурирующих с цезием ионов щелочных металлов. Результаты сорбции цезия из 0,1 М раствора нитрата натрия показали снижение значения K_d ^{137}Cs для композита «монтмориллонит + шинная крошка» на порядок по сравнению с ФСС. Тем не менее, у этого сорбента есть перспективы применения. Если его приготовить в виде механически прочных гранул, размером 0,5-3 мм, то тогда его можно будет использовать в динамическом варианте процесса очистки сточных вод. Хотя здесь будет конкуренция со стороны природного клиноптилолита, который значительно дешевле.

Список литературы

1. Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы /М. Хенце, П. Армоэс, Й. Ля-Кур-Янсен, Э. Арван / под ред. С. В. Калужного; пер. с англ. М. : Мир. 2004. 480 с.
2. Милютин В.В., Везенцев А.И., Соколовский П.В., Некрасова Н.А. Сорбция радионуклидов цезия из водных растворов на природных и модифицированных глинах.// Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 5. С. 879-883.
3. Тарасевич Ю.И. Поверхностные явления на дисперсных минералах. Киев: Наукова думка, 2011. 390 с.

УДК 544.774.2: 66.081.3

Хаджи-Мурадова Л.Х., Дудолодов А.О., Алехина М.Б., Цыганков П.Ю.

АДСОРБЦИЯ МАКРОКОМПОНЕНТОВ ВОЗДУХА НА НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Хаджи-Мурадова Лейли Ходжагельдыевна, студент 4 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева
Дудолодов Александр Олегович, аспирант факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева
Алехина Марина Борисовна, д.х.н., профессор кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева
Цыганков Павел Юрьевич, научный сотрудник кафедры кибернетики химико-технологических процессов факультета информационных технологий и управления
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, Москва, mbalekhina@yandex.ru. 125047, Москва, Миусская пл., 9

В данной работе рассматривается влияние условий синтеза нанокмпозитов на основе альгината кальция с внедренными углеродными нанотрубками на их адсорбционные характеристики по азоту, аргону и кислороду. Показано, что модифицирование поверхности альгинатных адсорбентов МУНТ увеличивает селективность к аргону, а изменение температуры подготовки – влияет на доступность ПАЦ для молекул адсорбата.

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

ADSORPTION OF AIR MACROCOMPONENTS ON CALCIUM ALGINATE-BASED NANOCOMPOSITES MODIFIED BY CARBON NANOTUBES.

Khadzhi-Muradova L.K., Dudoladov A.O., Alekhina M.B., Tsygankov P. Yu

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

Modified adsorbents shows great results in air separation experiments. In this work, the influence of synthesis conditions on the adsorbents characteristics were considered, and their texture characteristics were investigated. It has been shown that surface modification of oxide adsorbents by MCN increases the selectivity to argon. Change of preparation temperature affects the availability of SAS for adsorbate.

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

Синтез адсорбентов на основе оксидных материалов является распространённой практикой в химической технологии разделения смесей. Полученные адсорбенты могут быть использованы для повышения эффективности процессов адсорбции органических и неорганических веществ, комплексной газоочистке, очистки промышленных сточных вод, газоподготовке, тонкой доочистке питьевой воды, а также в каталитических процессах [1,2]. Альгинаты – это соли альгиновой кислоты, которые также являются представителями органических гелей. Альгиновая кислота и ее соли главным образом встречаются в морских бурых водорослях (ламинария и фукус). Ее количество весьма вариабельно и зависит от места, глубины, вида водоросли, ее возраста и времени года [3]. В альгинатных гелях участки рифленых лент образованы остатками D-маннуроносовой кислоты и L-глюкуроновой кислоты. Адсорбционной особенностью гелей на основе альгинатов являются специфические силы взаимодействия с полярными

молекулами за счет положительно заряженной поверхности матрицы. Так, полярные группы других молекул имеют способность входить во взаимодействие с карбоксильными и гидроксильными группами, расположенными на поверхности альгината [4]. Благодаря возможности внедрения в структуру гелей многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) возникает возможность изменить особенности сорбции за счет экранирования части функциональных групп. Такое изменение может увеличить селективность в применении материалов для адсорбции некоторых газов, в частности для разделения смеси Ar/O₂. Такая особенность связана со своеобразным взаимодействием газов и паров со сростками УНТ. Газы могут сорбироваться на внутренней полости открытых УНТ, в межтрубных пространствах, в сростках УНТ [5].

Целью работы являлся синтез адсорбентов с разным содержанием МУНТ и исследование свойств полученных образцов для определения влияния

модифицирования на селективность по аргону. Также в ходе работы было выяснено, что температура подготовки альгинатного адсорбента оказывает сильное влияние на адсорбцию им кислорода и аргона, поэтому было произведено исследование адсорбции этих газов на образце альгината кальция с внедренными МУНТ с разными условиями первичной подготовки.

Образцы нанокompозитов были получены в Международном учебно-научном центре трансфера фармацевтических и биотехнологий при РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Синтез аэрогелей осуществляли в несколько стадий: навеску МУНТ добавляли в раствор дистиллированной воды вместе с ПАВ и помещали в УЗ-ванну. Затем полученный золь перемешивали с альгинатом натрия 24 ч. После этого полученный золь с AlgNa капельно вводили в 1% раствор CaCl_2 . Полученный гель отстаивали в растворе хлорида кальция еще 24 ч. Затем образцы выкладывали в чашки Петри и замораживали для последующей сублимационной сушки. Давление процесса 300 Па. Для образцов №2 и №3 (табл. 1) использовали третичный бутиловый спирт (ТБС) на всех стадиях синтеза, эксперименты с которым показали [6], что

при концентрации ТБС 20 мас. % образуется более однородная структура.

Образцы, синтезированные без МУНТ, имели схожую схему получения: производилось перемешивание альгината натрия с водой в течении 24 ч. Полученный золь капельно вводился в 1% раствор CaCl_2 . Полученный гель отстаивался в растворе хлорида кальция еще 24 ч. Затем образцы выкладывали в чашки Петри и замораживали для последующей сублимационной сушки.

В эксперименте были использованы несколько видов нанотрубок: 1 – компании LG ($S_{\text{уд.}} - 250 \text{ м}^2/\text{г}$), 2 – УНМ №205/18.09 ($S_{\text{уд.}} - 552 \text{ м}^2/\text{г}$).

В результате синтеза нанокompозитов без МУНТ были получены образцы альгината кальция. Маркировка и свойства полученных образцов приведены в табл. 1. Равновесные емкости по кислороду и аргону были измерены на волюмометрической установке при 25°C и атмосферном давлении. Погрешность эксперимента составила 4-5%. Коэффициент разделения рассчитан как соотношение коэффициентов Генри для этих газов. Для образцов №3 и №5 были получены изотермы адсорбции азота при 77К на объемной установке Nova 1200e Quantachrome (рис. 1).

Таблица 1. Свойства адсорбентов на основе альгината кальция

Образец	Тип МУНТ	Содержание МУНТ, мас.%	Тип сушки	Насыпная плотность, г/см ³	Равновесная адсорбция при 25 °C и 0,1 МПа, см ³ /г		Коэффициент разделения смеси Ar/O_2
					кислород	аргон	
1	Без МУНТ	-	сублимационная	0,17	9,6	11,1	1,2
2	№205	5	сублимационная	0,11	5,4	10,0	1,9
3	№205	10	сублимационная	0,04	11,0	21,0	1,9
4	№205	30	в сверхкритическом CO_2	0,06	9,3	18,5	2,0
5	LG	30	сублимационная	0,36	1,7	3,2	1,9

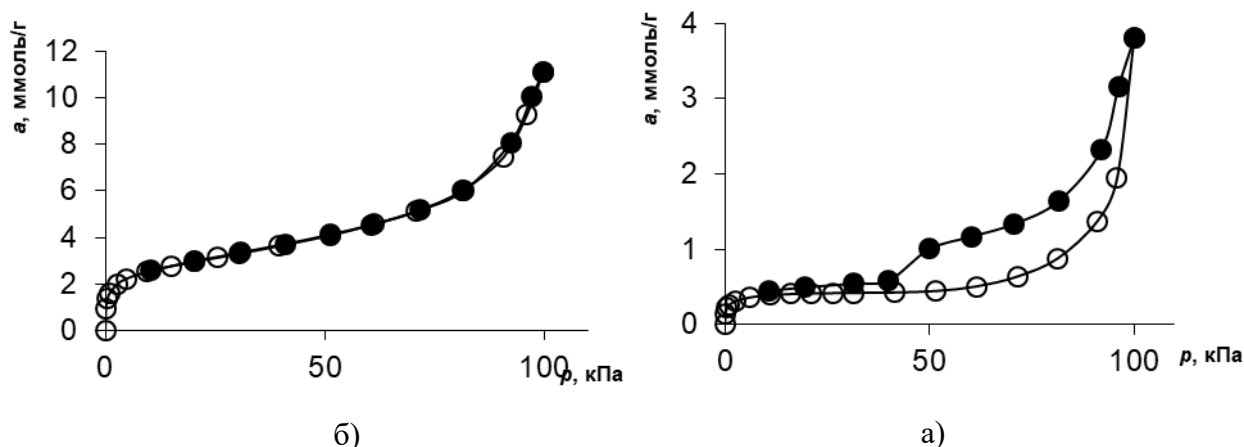


Рис. 1. Изотермы адсорбции/десорбции азота при 77К на нанокompозитах №2 (а), №4 (б).

По представленным на рис. 1 изотермам можно увидеть, что изменение условий получения образцов – типа сушки – сильно повлияло на вид изотермы сорбции. На рис. 1 (а) видна петля гистерезиса, что говорит о наличии развитой транспортной пористости. У образца №4 рис. 1 (б) кривая адсорбции и десорбции совпадают. По классификации Брунауэра – это изотермы адсорбции II типа, что говорит о микро-мезопористом характере поверхности адсорбента.

По табл. 1 можно проанализировать различие между образцами, синтезированными без использования и с использованием МУНТ: не модифицированный МУНТ альгинат кальция проявляет селективность к аргону, но коэффициент разделения незначителен по сравнению с образцами

с внедренными МУНТ. Наибольшим значением коэффициента разделения обладает образец №4, но у него очень низкая насыпная плотность, что не выгодно для применения адсорбента.

Показано, что важным фактором, способным повлиять на характеристики полученных сорбентов является способ первичной подготовки образцов перед адсорбционными экспериментами и в частности, температура. Исследования влияния температуры первичной подготовки проводили на образце Alg-Ca + 10 мас. % МУНТ №205 (№3 в табл. 1). Образец нагревали в токе азота при 50, 120 и 150 °С. Три значения температуры были выбраны, исходя из полученных дериватограмм. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Свойства образцов после подготовки в токе азота при различных температурах

№ обр.	Образец	Температура подготовки, °С	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см ³ /г			Коэффициент разделения смеси Ar/O ₂
			N ₂	Ar	O ₂	
1	Alg-Ca + 10 мас.% МУНТ №205	50	-	21,0	11,0	1,9
2	Alg-Ca + 10 мас.% МУНТ №205	120	20,2	30,9	23,5	1,3
3	Alg-Ca + 10 мас.% МУНТ №205	150	8,0	24,6	13,0	1,9

Как видно из результатов, при увеличении температуры нагревания образца в токе азота в диапазоне 50-120 °С наблюдали рост адсорбции аргона и кислорода в 1,5 -2 раза, при этом произошло снижение коэффициента разделения смеси Ar/O₂. После повышения до 150°С произошло снижение адсорбционных характеристик до уровня, соответствующего подготовке при 50°С. Результаты говорят о нежесткости пористой структуры нанокмозитов и о факте более полного удаления растворителя из пор при повышении температуры.

Причиной изменения величины адсорбции азота и кислорода с ростом температуры предварительной подготовки адсорбента может являться температурная деформация молекул альгината кальция и, соответственно, уровень доступности поверхностных активных центров (ПАЦ), на которых сорбируются молекулы, обладающие квадрупольным моментом. Однако последующее снижение адсорбции аргона после прогрева нанокмозита при 150°С может быть связано с уменьшением объема микропор нанокмозита в результате нагревания и общего снижения массы образца, которое было детектировано на дериватограмме.

Список литературы:

1. Иванов В.Г., Волкова Г.И., Герасимова В.Н. Патент на изобретение RU 2075345 С1 «Способ получения адсорбента». Патентообладатель: Институт химии нефти СО РАН, Россия, 1997.
2. Логинов А.Ю., Иванов А.А., Устинов О.А. Патент на изобретение RU 2108140 С1 «Способ очистки отработавших газов». Патентообладатели: Логинов А.Ю., Иванов А.А., Устинов О.А. Россия, 1998.
3. Пьянкова А. С. Получение и использование полисахаридов бурых водорослей // Вестник КамчатГТУ. 2012. №20.
4. Незговоров Д.В., Крылов И.А. -Производное альгиновой кислоты // Российский патент RU2691990С2, 2019 г
5. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных нанотрубок// Успехи физических наук. 2004. Том 174, №11
6. Богданова Е.Г. Разработка методов получения дисперсных фаз с использованием клатратообразования в системах «Вода - Органический растворитель»: Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. НГУ Новосибирск - 2014

УДК 66.097.3

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

ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ В СИНТЕЗЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ИХ АКТИВНОСТЬ

Ханмурзина Елена Аликовна, магистрант 1 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: hanmurzina.len@yandex.ru;

Лопатина Маргарита Максимовна, магистрант 2 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

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

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

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

В данной работе были исследованы образцы катализаторов на основе феррита никеля. В ходе работы были изучены влияние времени механоактивации и состава исходной шихты на активность катализатора. Было обнаружено, что образцы имеют наибольшую активность, если проводить механообработку в течении 3 часов. В качестве флюса были использованы оксалат и карбонат аммония, однако мы не обнаружили существенных отличий в активности катализаторов.

Ключевые слова: ферритовые катализаторы, феррит никеля, механоактивация, термолиз.

APPLICATION OF MECHANICAL ACTIVATION IN THE SYNTHESIS OF CATALYSTS BASED ON NICKEL FERRITE AND ITS INFLUENCE ON THEIR ACTIVITY

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

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

In this work, we studied samples of catalysts based on nickel ferrite. In the course of the work, the influence of the mechanical activation time and the composition of the initial charge on the activity of the catalyst was studied. It was found that the samples are most active when machined for 3 hours. Ammonium oxalate and carbonate were used as fluxes, but we did not find significant differences in the activity of the catalysts.

Key words: ferrite catalysts, nickel ferrite, mechanical activation, thermolysis.

Как известно, многочисленные промышленные процессы являются источниками загрязнения атмосферного воздуха. К одному из основных методов очистки газовых выбросов относится каталитический способ. Вредные вещества очищаются в результате протекания химических реакций в присутствии катализаторов и далее направляются в окружающую среду.

В качестве одних из самых эффективно – применяемых катализаторов используются ферриты, благодаря их важным свойствам: высокая электрическая сопротивляемость, коррозионная и термодинамическая устойчивость, высокая активность, развитая пористая структура, нетоксичность. Ферриты представляют собой шпинели со структурой $MeFe_2O_4$ ($NiFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, и $MnFe_2O_4$) [1].

В данной работе уделено внимание процессу деструкции озона. Из литературных источников [2] известно, что высшие оксиды металла активнее низших, а низшие активнее самого металла. Наибольшую активность в реакции разложения озона показывает платиновая чернь. Однако активность оксидов никеля имеет тот же порядок, что и платиновая чернь

Известно, механохимическая активация широко используется в приготовлении и модифицировании катализаторов. Использование этого процесса является желательным для получения высокоактивных катализаторов [3]. Метод также не требует высоких температур и давлений.

При механохимической активации твердые частицы раздробляются в шаровой мельнице и тем самым происходит нарушение кристаллической структуры: увеличивается число дефектов в структуре кристалла. Было выявлено, что дефекты являются активными центрами для различных межфазовых реакций и тем самым активность кристаллов повышается [3].

В процессе механохимической активации могут образовываться дефекты определенного типа, благодаря этим дефектам меняются грани и ребра кристалла, они становятся не характерными для катализаторов в обычном состоянии, и из них формируется новая поверхность. Эти изменения приводят к увеличению энергий связи, следовательно, меняется активность и селективность катализатора, улучшаются его свойства: увеличивается поверхность, улучшается пористая структура, термоустойчивость, дисперсия, распределение компонентов по объему и т.д. [4].

С целью изучения влияния механоактивации на активность катализатора были приготовлены 2 серии образцов на основе ферритов никеля (в каждой серии по 3 образца). В качестве исходных солей для термоллиза были взяты оксалаты железа (II) и никеля (II). Для контроля атмосферы в зоне синтеза в указанную смесь дополнительно вводили флюс: в одной партии использовался карбонат аммония, а в другой – оксалат аммония. Образцы были синтезированы при различном времени проведения механической активации (1 ч., 2 ч. и 3 ч.). Далее они

помещались в печь, где вместе с печью нагревались до 900 °С в течение 6 часов, скорость нагрева составила 150° в час, затем выдерживались при данной температуре в течение часа, а после остывали вместе с печью также в течение одного часа. После прокаливания и остывания в печи образцы выгружались в эксикатор, заполненный силикагелем, где остывали естественным образом до комнатной температуры. Остывшие образцы тщательно диспергировали до фракции 1-3 мм. Характеристики образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики образцов катализатора

Каталитическая система	Флюс	Время механообработки, ч	Номер образца
Fe-Ni-O	Оксалат аммония (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	1	I
		2	II
		3	III
	Карбонат аммония (NH ₄) ₂ CO ₃	1	IV
		2	V
		3	VI

Исследование активности катализаторов было проведено на установке деструкции озона, который образовывался в результате коронного разряда (постоянный ток с напряжением 30000 В и силой тока 1,3 мА). Озон пропускали в течении 10 минут для каждой температурной точки и для каждого образца. Исследование катализаторов на активность проводилось до трех сходящихся результатов. Содержание остаточного озона оценивалось с помощью йодометрического титрования.

Далее на графиках представлены результаты исследований. На рис.1 представлены результаты испытания катализаторов, для синтеза которых в качестве флюса был использован оксалат аммония.

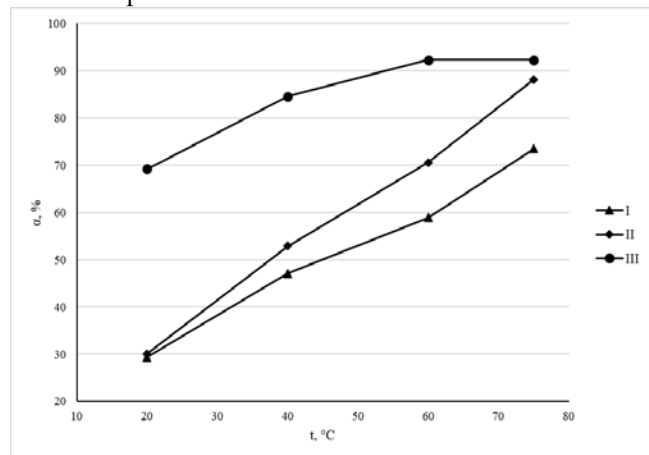


Рис.1. Сравнительная зависимость активностей катализаторов (в качестве флюса – оксалат аммония) от температуры проведения опыта

Далее представлены результаты испытаний катализаторов, где в качестве флюса был использован карбонат аммония (рис. 2).

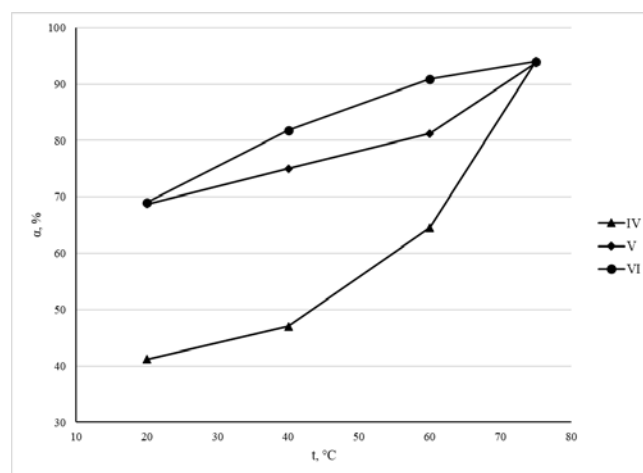


Рис.2. Сравнительная зависимость активностей катализаторов (в качестве флюса – карбонат аммония) от температуры проведения опыта

Анализируя полученные результаты, делаем вывод, что чем больше время проведения механоактивации, тем выше активность катализаторов. Образцы, время механической обработки которых составляет 3 часа, показывают примерно одинаковую активность вне зависимости от того, какая соль была использована в качестве флюса. Наилучший результат достигается при температуре 75 °С: для III образца значение активности составляет 92 %, а для VI – 94 %. Также стоит отметить, что активность катализаторов с временем механоактивации 1 и 2 часа несколько больше, если в качестве флюса выступает карбонат аммония.

Чтобы наглядно продемонстрировать активность катализаторов, сравним их с композитным низкотемпературным катализатором (КНК), который используется в газоразрядном очистном комплексе ГРОК для нейтрализации остаточного озона. Результаты представлены на рисунке 3.

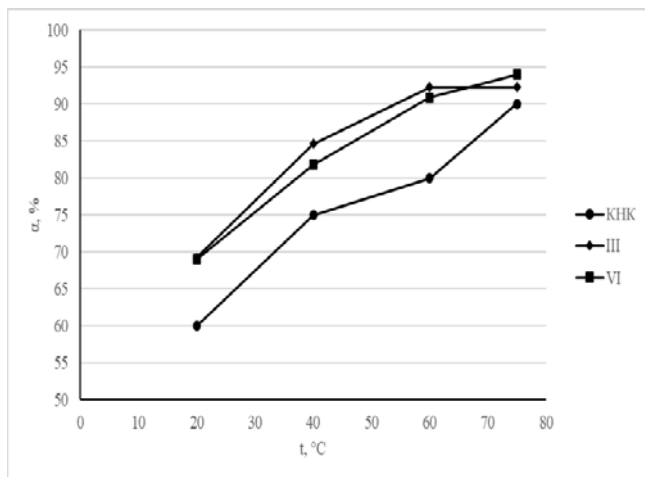


Рис.3. Сравнительная зависимость активностей катализаторов от температуры проведения опыта

В результате проделанной работы были получены образцы катализаторов ферритов никеля, которые различаются временем механоактивации и составом исходного флюса. Исследования данных образцов показали, что образцы, время механической обработки которых составляет 3 часа,

более активны по сравнению с другими. Сравнив их с эталоном КНК убеждаемся в хороших результатах, отсюда делаем вывод, что ферриты никеля можно использовать в системах очистки воздуха.

Список литературы

1. Gupta, N., Jain, P., Rana, R., Shrivastava, S. Current Development in Synthesis and Characterization of Nickel Ferrite Nanoparticle // *Materials Today: Proceedings*. – 2017. – Volume 4, Issue 2, Part A, Pages 342-349.
2. Лунин, В. В. Физическая химия озона / В. В. Лунин, М. П. Попович, С. Н. Ткаченко. – М. : Издательство Московского университета, 1998. – 480 с.
3. He, H., Di, G., Gao, X., Fei, X. Use mechanochemical activation to enhance interfacial contaminant removal: a review of recent developments and mainstream techniques // *Chemosphere*. – 2020. - Volume 243.
4. Buyanov, R. A., Molchanov, V. V., & Boldyrev, V. V. Mechanochemical activation as a tool of increasing catalytic activity // *Catalysis Today*. 2009. -Volume 144(3-4), 212–218.

УДК 546.655: 54-44

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

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Cu-Mn-Sm(Nd)-Ce-O

Шелепин Иван Владимирович, студент 1 курса магистратуры факультета технологий неорганических веществ и высокотемпературных материалов; e-mail: ivan.shelepin@yandex.ru;

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

Загайнов Игорь Валерьевич, к.х.н., с.н.с., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва Россия.

Либерман Елена Юрьевна, к.х.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Твердые растворы на основе диоксида церия, допированные Cu, Mn и третьим допантом были синтезированы методом соосаждения с последующим прокаливанием при температуре 500°C. Была проведена характеристика образцов различными методами: РФА, ПЭМ, низкотемпературная адсорбция азота и др. Показано, что все полученные порошки твердых растворов имеют кубическую флюоритную структуру диоксида церия. Была проведена каталитическая активность растворов Cu-Mn-Sm(Nd)-Ce-O. Катализатор $Cu_{0.08}Mn_{0.02}Nd_{0.05}Ce_{0.85}O_2$ имеет самую низкую температуру окисления CO ($T_{100\%} = 130^\circ C$).

Ключевые слова: Диоксид церия; твердый раствор; наночастицы; окисление CO.

CATALYTIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS Cu-Mn-Sm(Nd)-Ce-O

Shelepin I.V., Zagaynov I.V.*, Liberman E.Yu.

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

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

Ceria-based solid solutions doped with Cu, Mn and the third dopant were synthesized by co-precipitation method, followed by calcination at 500°C. Characterization of the synthesized samples was carried out using various methods: XRD, TEM, low-temperature nitrogen adsorption et al. All obtained powders of solid solutions have a cubic fluorite structure of ceria. The catalytic activity of the Cu-Mn-Sm(Nd)-Ce-O solutions was carried out. The catalyst $Cu_{0.08}Mn_{0.02}Nd_{0.05}Ce_{0.85}O_2$ has the lowest CO oxidation temperature ($T_{100\%} = 130^\circ C$).

Keywords: ceria; solid solution; nanoparticles; CO oxidation.

На сегодняшний день особое внимание уделяется защите окружающей среды от воздействия вредных веществ. Монооксид углерода наряду с несгоревшими углеводородами является одним из основных токсичных загрязняющих веществ, выделяющихся из выхлопных газов автомобильных двигателей, а также в результате сжигания ископаемого топлива. Именно поэтому, проблема создания эффективных катализаторов, которые способны нейтрализовать вредные вещества, имеет большую актуальность.

Современные исследования показывают, что катализаторы на основе диоксида церия являются наиболее перспективными. Диоксид церия обладает значительными окислительно-восстановительными свойствами и высокой способностью аккумулировать кислород (OSC – oxygen storage capacity, кислородная емкость), что делает его одним из лучших компонентов в реакции каталитического окисления CO. Для регулирования каталитической активности и стабильности, его допируют оксидами других металлов. Когда допанты со схожими или меньшими радиусами включаются в решетку CeO_2 , количество кислородных вакансий увеличивается, тем самым увеличивая каталитическую активность [1].

На данный момент исследуется влияние Gd^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} на каталитические свойства диоксида церия [2]. Высокая активность систем допированных Sm обусловлена наличием большего числа кислородных вакансий, а также высокой мобильностью кислорода вследствие образования дефектной структуры [3]. Также выделяются системы Cu-Mn-Ce-O, известно, что допирование медью или марганцем приводит к синергетическому эффекту – снижению температуры каталитической реакции и уменьшению энергии активации, поэтому они считаются активными и перспективными допантами [4].

В данной работе были синтезированы системы $Cu_{0.08}Mn_{0.02}Sm(Nd)_x Ce_{0.9-x}O_2$ методом соосаждения с последующим прокаливанием при температуре 500°C. Проведена характеристика синтезированных катализаторов следующими методами: РФА (ДРОН-3М, CuK_α излучение), ПЭМ (Omega Leo-912AB), низкотемпературная адсорбция азота (TriStar 3000 Micromeritics, ВЕТ-ВН при 77К), газовая хроматография. Каталитическую активность образцов (масса 0.3 г) в реакции окисления CO исследовали в проточном реакторе с внутренним диаметром 6 мм. Измерение концентраций монооксида углерода, кислорода и азота на выходе

реактора проводили с помощью газового хроматографа Varian 450GC с детектором по теплопроводности (ДТП). Использованная модельная газовая смесь имела следующий состав (об.%): CO – 1; O₂ – 2; N₂ – 97. Испытания проводили при объемном расходе газовой смеси 60 мл/мин в интервале температур 20 – 500°C.

Ранее было показано, что оптимальное соотношение меди и марганца было Cu / Mn = 4, при этом их общее количество не должно превышать 10 – 15 мол.%, иначе образуются дополнительные фазы, а не один твердый раствор [4-6]. Исходя из этого, были предложены новые твердые растворы с добавлением самария (неодима) (Cu_{0.08}Mn_{0.02}Sm(Nd)_xCe_{0.9-x}O₂). По данным результатов экспериментов по РФА все образцы имеют пики, характерные для кубической

флюоритной структуры диоксида церия (рис.1). Кристаллических пиков оксидов меди, марганца, самария (неодима) не наблюдается, что свидетельствует о том, что они включены в решетку оксида церия с образованием твердого раствора. С увеличением содержания самария (x>0.15) образуется дополнительная фаза оксида меди (по-видимому, самарий вытесняет медь из кристаллической решетки CeO₂), но данный эффект не проявлялся в системах с неодимом, который имеет более крупный катионный радиус. Содержание оксида меди составляет около 1 масс. %, а при более высоком содержании самария – 1.7 – 1.9 масс.%. Средний размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера, варьировался в диапазоне 5 – 10 нм.

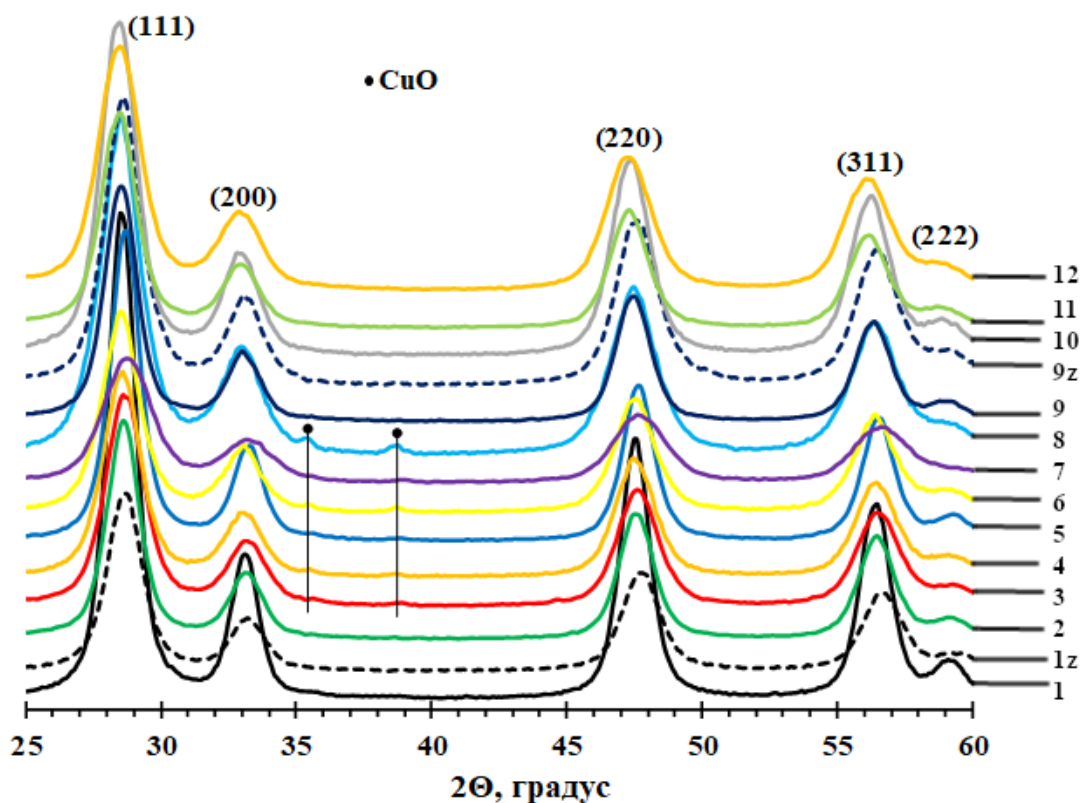


Рисунок 1. Дифрактограмма образцов, прокаленных при 500°C (1 – Cu_{0.08}Mn_{0.02}Sm_{0.05}Ce_{0.85}O₂, 1z – Cu_{0.08}Mn_{0.02}Sm_{0.05}Zr_{0.1}Ce_{0.85}O₂, 2 – Cu_{0.08}Mn_{0.02}Sm_{0.10}Ce_{0.80}O₂, 3 – Cu_{0.08}Mn_{0.02}Sm_{0.15}Ce_{0.75}O₂, 4 – Cu_{0.08}Mn_{0.02}Sm_{0.20}Ce_{0.70}O₂, 5 – Cu_{0.08}Mn_{0.02}Sm_{0.25}Ce_{0.65}O₂, 6 – Cu_{0.08}Mn_{0.02}Sm_{0.30}Ce_{0.60}O₂, 7 – Cu_{0.08}Mn_{0.02}Sm_{0.35}Ce_{0.55}O₂, 8 – Cu_{0.08}Mn_{0.02}Sm_{0.40}Ce_{0.50}O₂, 9 – Cu_{0.08}Mn_{0.02}Nd_{0.05}Ce_{0.85}O₂, 9z – Cu_{0.08}Mn_{0.02}Nd_{0.05}Zr_{0.1}Ce_{0.85}O₂, 10 – Cu_{0.08}Mn_{0.02}Nd_{0.10}Ce_{0.80}O₂, 11 – Cu_{0.08}Mn_{0.02}Nd_{0.15}Ce_{0.75}O₂, 12 – Cu_{0.08}Mn_{0.02}Nd_{0.20}Ce_{0.70}O₂)

По данным результатов ПЭМ, частицы образцов сильно агрегированы. Форма частиц близка к сферической. Размер отдельных частиц составил около 4 – 10 нм, что соответствует размеру кристаллитов. Также, помимо сферических, наблюдались стержнеобразные частицы, характерные для систем, содержащих неодим.

Образцы имеют кривые адсорбции IV типа с петлей гистерезиса, указывающие на наличие мезопор в системах. Наблюдалось увеличение удельной поверхности при добавлении третьего допанта в систему по сравнению с исходным образцом 0 [4]. Полимодальные распределения пор

по размерам наблюдались в диапазоне 2-16 нм. Микропоры (<2 нм, согласно методу t-plot) в синтезированных катализаторах не наблюдались.

Исследование каталитической активности образцов определяли в модельной реакции окисления CO. Конверсия монооксида углерода повышалась с повышением температуры, и кривые имеют S-образный тип (рис.2). Образец 9 (Cu_{0.08}Mn_{0.02}Nd_{0.05}Ce_{0.85}O₂) имеет наименьшую температуру полного окисления CO. Видно, что система, содержащая неодим, более активна, чем система, допированная самарием, поэтому для образцов 1 (T_{100%} = 180°C) и 9 (T_{100%} = 130°C)

температура отличается на 50°C. Основной температурный диапазон для неодимовых систем составляет 130 – 230°C, а для самариевых систем – 250 – 350°C. Заметим, что увеличение содержания самария, приводящее к образованию дополнительной фазы оксида меди, мало влияет на

каталитическую активность. При этом активность образца 5 близка по значению к активности образца 1. По-видимому, это связано с тем, что отдельной фазы оксида меди CuO было меньше (0.8 мас.%), чем в других образцах (1.7 – 1.9 мас.%).

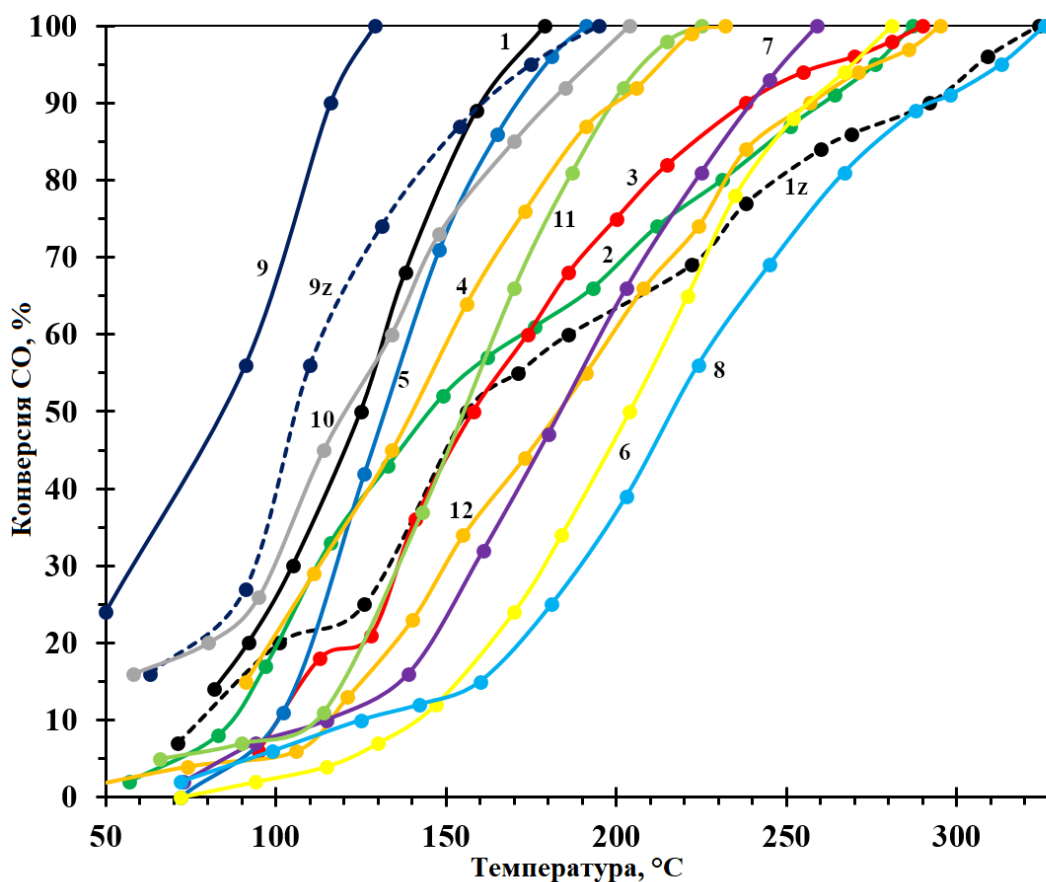


Рисунок 2. Каталитическая активность образцов в реакции окисления СО

В результате данной работы были получены стабильные и перспективные катализаторы окисления СО на основе диоксида церия. Среди катализаторов система $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Nd}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$ показала высокую каталитическую активность благодаря высокой концентрации кислородных вакансий на границе раздела. Также данная система может использоваться в качестве носителя для процессов окислительного катализа (парциальная и полная конверсия углеводородов, каталитическое окисление сажи).

Список литературы

1. Trovarelli A. Catalysis by Ceria and Related Materials. – 2-nd edition — London: Imperial College Press, 2013. — 888 p.
2. He D., Hao H., Chen D. et al. Synthesis and application of rare-earth elements (Gd, Sm, and Nd) doped ceria-based solid solutions for methyl mercaptan catalytic decomposition // Catal. Today. 2017. Vol. 281. P. 559-565.
3. Rao B.G., Sudarsanam P., Nallappareddy P.R.G. et al. Selective allylic oxidation of cyclohexene over a novel nanostructured $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ catalyst // Res. Chem. Intermed. 2018. Vol. 44. P. 6151-6168.
4. Zagaynov I.V., Naumkin A.V., Grigoriev Yu.V. Perspective intermediate temperature ceria based catalysts for CO oxidation // Appl. Cat. B. 2018. Vol. 236. P. 171-175.
5. Zagaynov I.V., Konovalov A.A., Koneva E.A. Investigation of structure and morphology of Cu-Mn-Zr-Ce-O solid solutions // Lett. Mater. 2018. Vol. 8. P. 135-139.
6. Zagaynov I.V., Fedorov S.V., Goldberg M.A. Electrical properties of Cu-Mn-Zr co-doped ceria electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell application // Process. Appl. Ceram. 2019. Vol. 13. P. 244-249.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

УДК 546.56;546.47;546.72;546.6

Щербакова Л.А., Колесников А.В, Колесников В.А.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО – АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И КОАГУЛЯНТОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ОУ-Б ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Щербакова Лариса Александровна, магистрант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, РХТУ им. Менделеева, Москва.

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

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

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

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

+7(915)055-58-03 lara.sherbakova@gmail.com

Изучена эффективность электрофлотационного извлечения углеродного материала из водного раствора. Изучена роль ПАВ и коагулянтов в присутствии фоновых электролитов. Установлено, что при добавлении поверхностно-активного вещества марки NaDDS совместно с коагулянтом (AlCl₃) степень извлечения угля марки ОУ-Б составляет 96%, что свидетельствует об эффективности процесса электрофлотационного извлечения.

Ключевые слова: Электрофлотация, активированный уголь, сорбция, фильтрация, сточные воды, ПАВ, коагулянт.

THE INFLUENCE OF SURFACE - ACTIVE SUBSTANCES AND COAGULANTS OF THE EFFICIENCY OF ELECTROFLOTATION FOR EXTRACTION OF ACTIVATED CARBON FROM WASTEWATER

Shcherbakova L.A., Kolesnikov A.V, Kolesnikov V.A.

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

The influence of the efficiency of the flotation process for extraction of activated carbon from wastewater. Studied the role of surfactant and coagulant substances, depending in the presence of the background electrolyte. The efficiency of their electroflotation extraction of Nickel and zinc ions was determined. It was found that when adding a surfactant of the NaDDS brand together with a coagulant (AlCl₃), the degree of extraction of OU-B brand coal is 96%, that established the process of electroflotation extraction is effective.

Keywords: Electroflotation, activated carbon, sorption, filtration, waste water, PAV, flocculant.

Вода является самым ценным ресурсом нашей планеты, так как необходима для существования всех живых организмов. Сточные воды и промышленные отходы загрязняют природные водоемы, что негативно сказывается на экологии. Поэтому проблема нехватки воды становится все более явной. Для того чтобы предотвратить истощение запасов водных ресурсов, требуется разработка современных эффективных способов обезвреживания и утилизации техногенных отходов.

Применение порошкообразных активированных углей (ПАУ) в качестве сорбента позволяет достичь требуемой степени очистки сточных вод промышленных производств от органических и неорганических загрязнителей. Как известно, активированный уголь обладает развитой внутренней поверхностью, благодаря которой эффективно адсорбирует многие вещества. Активированный уголь нашел свое применение во многих процессах химической технологии. [1]

Для повышения степени очистки промышленных стоков активированные угли вводят непосредственно в водную фазу, так как эффективность такого процесса выше, по сравнению с адсорбцией в стационарном слое на фильтрах.

Однако, из-за того, что размер частиц порошкообразных углей обладает небольшим радиусом (5 – 7 мкм) извлечь дисперсную фазу при помощи классических методов (седиментация, фильтрация и флотация) очень трудно. Поэтому поиск условий эффективного извлечения углей является актуальной научной задачей. В качестве альтернативного способа предложен метод электрофлотации.

Электрофлотационный процесс базируется на электрохимических и физико-химических явлениях, при которых происходит разделение твердой и жидкой фазы исследуемого раствора. При пропускании через обрабатываемую жидкость постоянного электрического тока на электродах происходит образование газовых пузырьков (O₂ и H₂). В объеме жидкости происходит адгезия данных пузырьков с частицами загрязнений и образование нового флотокомплекса "частица – пузырьки газа", после чего данные агрегаты всплывают на поверхность жидкости, образуя устойчивый пенный слой флотошлам [2].

Введение в обрабатываемый раствор органических добавок ПАВ и флокулянтов позволяет значительно увеличить эффективность и

интенсивность ЭФ процессов. [3] Как влияют добавки на степень извлечения высокодисперсного углеродного материала можно проследить по таблицам 1, 2 и 3.

Основным параметром, определяющим эффективность ЭФ процесса, является степень извлечения α дисперсной фазы: $\alpha_{ЭФ} = [(C_{исх} - C_{ост})/C_{исх}] * 100\%$, где $C_{исх}$, $C_{ост}$ - соответственно

исходная и остаточная концентрация дисперсной фазы в водной среде, г/м³ (мг/л).

Анализ остаточной концентрации углеродного материала проводился турбидиметрическим методом с использованием мутномера марки НИ 98703. Схема лабораторной электрофлотационной установки представлена на рисунке 1 и описана в литературе [2].

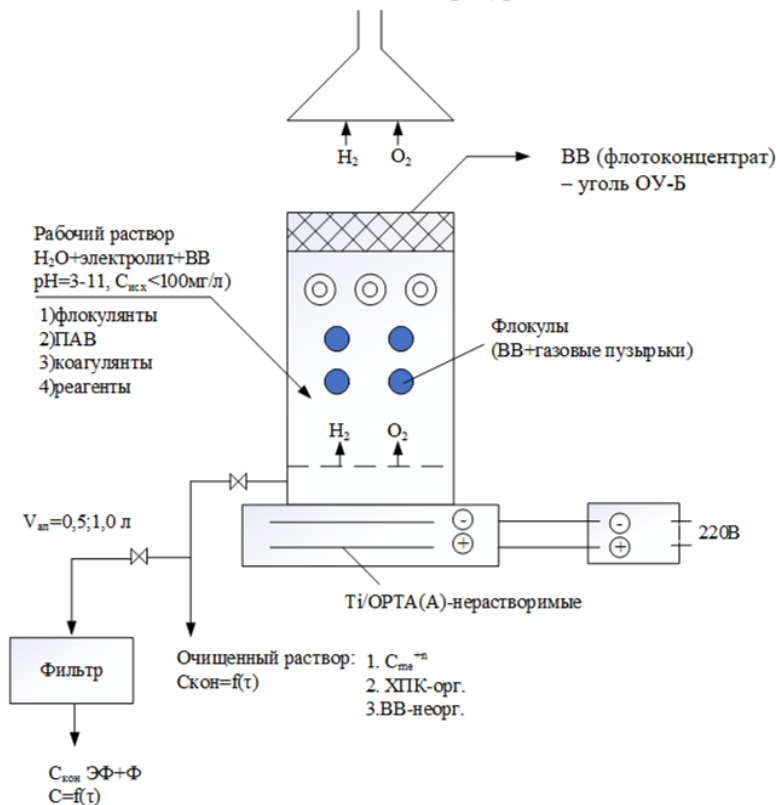


Рис. 1. Схема лабораторной электрофлотационной установки периодического действия.

Для приготовления модельных растворов использовались следующие реактивы: активированный уголь ОУ-Б, NaCl квалификации хч. Модельные растворы готовились на дистиллированной воде. В качестве добавок применялся катионный ПАВ NaDDS (Додecilсульфат натрия, 50%, вода) и коагулянт AlCl₃.

Экспериментальные результаты влияния ПАВ и коагулянта на эффективность электрофлотационного извлечения активированного угля в присутствии фонового электролита NaCl приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость кинетики извлечения активированного угля ОУ-Б от введения добавок в присутствии фонового электролита NaCl

τ, мин	Степень извлечения активированного угля ОУ-Б α _{ЭФ} , %		
	Без добавок	AlCl ₃	AlCl ₃ +NaDDS
5	14	40	81
10	14	36	96
20	7	34	89
30	3	33	79

Условия эксперимента: pH = 7; i_v = 0,2 А/дм²; Δm_{ОУ-Б} = 100 мг; c_{ПАВ} = 5 мг/л; C_{коаг} = 10 мг/л; C_{фон} = 1 г/л

Из полученных данных можно сделать вывод, что совместное добавление коагулянта и ПАВ позволяет повысить степень электрофлотационного извлечения активированного угля в 2 раза по сравнению с системой, в которой присутствует только коагулянт, и в 7 раз по сравнению с системой, в которой добавки отсутствуют.

Таблица 2 – Зависимость кинетики извлечения активированного угля ОУ-Б от введения добавок в присутствии фонового электролита NaCl

τ, мин	Степень извлечения активированного угля ОУ-Б α _{ЭФ} , %		
	Без добавок	AlCl ₃	AlCl ₃ +NaDDS
5	6	29	31
10	5	24	30
20	6	24	30
30	8	23	29

Условия эксперимента: pH = 7; i_v = 0,2 А/дм²; Δm_{ОУ-Б} = 100 мг; c_{ПАВ} = 5 мг/л; C_{коаг} = 5 мг/л; C_{фон} = 10 г/л

Как видно из таблицы 2, изменение степени извлечения активированного угля при введении в раствор добавок, проявляется не так явно по

сравнению результатами, приведенными в таблице 1. Совместное добавление в систему коагулянта и ПАВ повышает степень извлечения незначительно, по сравнению с системой, в которой присутствует коагулянт, а относительно системы, в которой добавки отсутствуют эффективность электрофлотационного процесса увеличивается в 5 раз.

Таблица 3 – Зависимость кинетики извлечения активированного угля ОУ-Б от введения добавок в присутствии фонового электролита NaCl

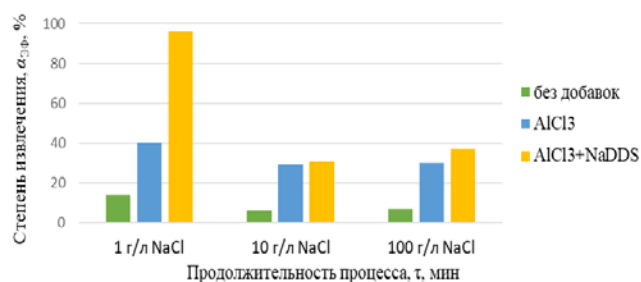
τ , мин	Степень извлечения активированного угля ОУ-Б $\alpha_{ЭФ}$, %		
	Без добавок	$AlCl_3$	$AlCl_3+NaDDS$
5	7	30	37
10	6	25	30
20	6	24	29
30	6	24	28

Условия эксперимента: $pH = 7$; $i_v = 0,2 \text{ A/дм}^2$; $\Delta m_{\text{ОУ-Б}} = 100 \text{ мг}$; $c_{\text{ПАВ}} = 5 \text{ мг/л}$; $C_{\text{коаг}} = 5 \text{ мг/л}$; $C_{\text{фон}} = 100 \text{ г/л}$

Исходя из полученных данных (таблица 3) можно сделать вывод, что введение в систему добавок повышает эффективность электрофлотационного процесса в 5 раз по сравнению с системой, в которой коагулянт и ПАВ отсутствуют.

На рисунке 1 представлена обобщенная диаграмма по влиянию добавок на эффективность электрофлотационного извлечения частиц ОУ-Б в присутствии фонового электролита с различной концентрацией.

Рис. 1. Влияние добавок на степень извлечения частиц ОУ-Б из водного раствора в присутствии фонового электролита NaCl



Таким образом, лучший эффект обнаружен при совместном введении композиции из коагулянта и

органического компонента (ПАВ) с концентрацией фонового электролита 1 г/л NaCl. В данном случае степень электрофлотационного извлечения углеродного порошка достигла 96% спустя 10 минут ведения процесса ЭФ (табл.1). Однако со временем флотошлам теряет свои свойства, и дисперсная фаза частично спускается в объем аппарата. Следовательно, данная система эффективна, если конструкция электрофлотатора устроена таким образом, что флотошлам удаляется периодически скребком, тем самым не успевает накопиться на поверхности очищаемой жидкости и осесть обратно в раствор.

Установлено, что при максимально возможном извлечении угля из системы и последующей фильтрацией удается достичь степень очистки модельного раствора до 99%.

Найдены оптимальные условия электрофлотационного извлечения угля марки ОУ-Б: $pH = 7$; $i_v = 0,4 \text{ A/л}$; $\Delta m_{\text{ОУ-Б}} = 100 \text{ мг}$; $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ г/л}$; $c_{\text{коаг}} = 10 \text{ мг/л}$; $c_{\text{ПАВ}} = 5 \text{ мг/л}$. В качестве коагулянта: $AlCl_3$; в качестве ПАВ: NaDDS (додецилсульфат натрия, анионной природы); адсорбция с ОУ-Б 30 мин. Степень извлечения α составила 96%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева (проект № 3-2020-004)

Список литературы

1. Уголь активированный марки ОУ-Б [Электронный ресурс] / URL: <https://www.mtkisorbent.ru/ugol-aktivnyjaktivirovannyj/ugli-aktivnye-na-drevesnoj-osnove/ugolaktivnyj-ou-b-detail> (дата общ. 20.04.19).
2. Колесников В.А., Кисиленко П.Н., Колесников А.В. Методы очистки сточных вод гальванохимических производств: в 2 ч.: учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018.
3. В.П. Мешалкин, В.А. Колесников, А.В. Десятов, Милютина А.Д., Колесников А.В. Физико-химическая эффективность процесса электрофлотации высокодисперсного углеродного наноматериала из водных растворов с поверхностно-активными веществами// Доклады Академии Наук. 2017. Т.476, №2. С.166-169.

УДК 544.6;546.47;546.56;546.74

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

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛИГАНДА NH_4OH НА СОВМЕСТНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ, НИКЕЛЯ И ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПАВ

Аунг Пьяе, аспирант 3 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

e-mail: aungpyae05@gmail.com

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

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

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

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

Изучено воздействие лиганда NH_4OH концентрацией 500 мг/л на процесс электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений меди, никеля и цинка. Показано, что лиганды образуют комплексы с ионами металлов. В результате электрофлотационное извлечение ионов металлов затруднено. Описана зависимость влияния побочных электрохимических реакций на эффективность электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений меди, никеля и цинка. Установлено, что размер частицы оказывает большое влияние на процесс образования дисперсной фазы в пенный продукт, что прямопропорционально влияет на эффективность электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений меди, никеля и цинка. Доказано, что исследованные поверхностно-активные вещества сульфоксильного и азотосодержащего типа при рН от 8 до 10 снижают эффективность электрофлотационного извлечения ионов меди, никеля и цинка. При рН=11 электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений меди, никеля и цинка в присутствии поверхностно-активных веществ STM_b , STM_x и Флон-1 увеличивается до 94-98%, что говорит о трудности извлечения ионов металлов в связи с образованием труднорастворимых комплексов.

Ключевые слова: электрофлотация, очистка сточных вод, медь, никель, цинк, органические композиции, STM_b , STM_x , Флон-1.

EFFECT OF THE NH_4OH LIGAND ON THE CO-EXTRACTION OF HARD-TO-DISSOLVE COPPER, NICKEL AND ZINC COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF INDUSTRIAL SURFACTANTS

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

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

The effect of the NH_4OH ligand with a concentration of 500 mg/l on the process of electroflotation extraction of difficult-to-dissolve copper, Nickel and zinc compounds was studied. It is shown that ligands form complexes with metal ions. As a result, electroflotation extraction of metal ions is difficult. The dependence of the influence of side electrochemical reactions on the efficiency of the electroflotation process for the extraction of sparingly soluble compounds of copper, nickel and zinc is described. It was found that the particle size has a large effect on the formation of the dispersed phase in the foam product, which directly affects the efficiency of electroflotation extraction of insoluble compounds of copper, nickel and zinc. It is proved that the studied surfactants of sulfoxyl and nitrogen-containing types at pH from 8 to 10 reduce the efficiency of electroflotation extraction of copper, Nickel and zinc ions. At pH=11, electroflotation extraction of hard-to-dissolve copper, Nickel and zinc compounds in the presence of surface-active substances STM_b , STM_x and Flon-1 increases to 94-98%, which indicates the difficulty of extracting metal ions due to the formation of hard-to-dissolve complexes.

Keywords: electroflotation, wastewater treatment, copper, nickel, zinc, organic compositions, STM_b , STM_x and Flon-1.

Ежедневно в сточные воды сбрасывается большое количество отходов с производств. На данный момент одной из самых востребованных и важных задач охраны окружающей среды является очистка сточных вод от загрязнения. Коэффициент эффективности безвреживания токсичных отходов,

которые образуются на производственных предприятиях значительно снижен. Поэтому ученые стремятся к созданию и доработке высокоэффективного очистного оборудования.

Техногенные отходы, которые сбрасываются в сточные воды гальванического производства

содержат в себе большое количество органических и неорганических соединений. В зависимости от применяемых операций при обработке металлических изделий на производстве это могут быть ПАВы различной природы, моющие составы, ионы тяжелых металлов и др [2, 3].

В сточных водах производства часто присутствуют ионы лиганда NH_3 , NH_4OH , тартрат, пирофосфат ЭДТА. В этом случае извлечение ионов металлов образующих с лигандами комплексы неэффективно[4].

Самым эффективным способом очистки сточных вод гальванического производства является метод электрофлотации (ЭФ). Его главными преимуществами являются высокая скорость электрофлотационного процесса и интенсивное выделение дисперсной фазы в пенный продукт. Также преимуществом перед другими методами очистки сточных вод является простота изготовления аппаратов и их обслуживания [1].

При прохождении электрического тока через систему образуются пузырьки газа H_2 и O_2 , которые слипаются с коллоидными частицами. Образование и всплытие при электролизе воды пузырьков обеспечивает высокий эффект удаления загрязнения. Разделение системы происходит путем образования потока водорода и кислорода. Скорость образования дисперсной фазы в пенный продукт дает нам возможность судить об эффективности электрофлотационного процесса.

Основными стадиями электрофлотационного процесса являются:

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

Важной задачей при проведении электрофлотации является влияние побочных электрохимических реакций на проведение электрофлотационного процесса.

Так, например, изменение кислотно-основных свойств и окислительно-восстановительного потенциала среды, изменение ионного состава, растворение дисперсной фазы, уменьшение количества образующего газа при побочных реакциях – действуют как положительно, так и отрицательно на эффективность ЭФ процесса.

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

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

$$\alpha = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}})}{C_{\text{исх}}} \times 100\%$$

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

Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов проводилась методом электрофлотации по стандартизированной методике [5] с добавлением различных промышленных ПАВ различной природы.

В таблице 1 представлена сравнительная характеристика анионных $\text{СТМ}_\text{л}$ и $\text{СТМ}_\text{х}$ и катионного Флон-1 ПАВов отечественного производства, которые использованы в работе.

Таблица 1. Сравнительная характеристика поверхностно-активных веществ различной природы.

	$\text{СТМ}_\text{л}$	$\text{СТМ}_\text{х}$	ФЛОН-1
Вид	Оксигидрильные собиратели сульфоксильного типа. Мыла талловых масел лиственных и хвойных. В состав мыла талловых масел входят непредельные (олеиновая, линолевая, линоленовая) кислоты, гидроксикислоты и нейтральные вещества (спирты, альдегиды, углеводороды и тд).		Катионный собиратель азотосодержащего типа. Ацетат первичных аминов кокосовой фракции в изопропиловом спирте.
Общ. формула	$\text{R} - \text{COOMe}$		$\text{R} - \text{NH}_2$
Применение	Высокоэффективные собиратели для флотации несulfидных минералов (фосфатных, кальциевых и.т.д), апатит, флюоритсодержащих руд.		При флотации силикатных материалов: кварц, слюда, литиевые и бериппиевые руда.

Таблица 2. Влияние природы поверхностно-активных веществ на электрофлотационное извлечение смеси труднорастворимых соединений меди, никеля и цинка в различном диапазоне рН.

ПАВ	<i>a</i> , %											
	<i>pH</i> -8			<i>pH</i> -9			<i>pH</i> -10			<i>pH</i> -11		
	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn
Без ПАВ	71	54	42	91	83	90	96	98	99	98	99	99
Флон-1	89	28	60	92	48	94	92	90	92	93	93	98
СТМ _л	51	45	35	91	82	95	94	94	98	94	95	98
СТМ _х	96	89	97	96	98	98	97	99	97	97	98	98

Примечание: условия экспериментов: $c(\text{Cu}^{2+}) = 25 \text{ мг/л}$, $c(\text{Ni}^{2+}) = 25 \text{ мг/л}$, $c(\text{Zn}^{2+}) = 25 \text{ мг/л}$, $c(\text{NH}_4\text{OH}) = 500 \text{ мг/л}$, $j_v = 0.4 \text{ А/л}$; время – 20 мин.

Установлено, что наиболее эффективно процесс извлечения смеси труднорастворимых соединений меди, никеля и цинка протекает при $\text{pH}=11$ в присутствии катионного ПАВ Флон-1. Степень извлечения составляет 97-98%, что показывает нам об эффективности процесса. Объясняется данный эффект адсорбцией данного ПАВ на поверхности гидроксидов металлов и снижения поверхностного натяжения. В диапазоне pH 8-10 электрофлотационное извлечение смеси труднорастворимых соединений меди, никеля и цинка в присутствии ПАВ различной природы затруднено, так как формирование дисперсной фазы протекает медленно. Присутствие ПАВ СТМ_л и СТМ_х во всем диапазоне pH затрудняют электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений меди, никеля и цинка, что связано с образованием комплексов, затрудняющих извлечение.

Таким образом, при добавлении в систему лиганда NH_3 , NH_4OH , тартрат, пирофосфат ЭДТА в присутствии ПАВ сульфоксильного СТМ_л и СТМ_х или азотсодержащего Флон-1 типа можно сделать вывод, что электрофлотационное извлечение смеси труднорастворимых соединений меди, никеля и цинка затруднено в диапазоне pH 8-10. При этом при $\text{pH}=11$ эффективность электрофлотационного извлечения повышается и достигает 98%.

Работа проводилась при финансовой поддержке Ди. Менделеев (проект №1. 3-2020-004).

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 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.
- Аунг П., Хейн Т.А., Колесников В.А., Давыдова Т.В. Электрофлотационное извлечение ионов Cu, Ni из водных растворов в присутствии лиганда NH_4OH . // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, — 2019, — Т. 3, — С. 254-254.
- Колесников А.В., Ачкасов М.Г., Канделаки Г.И., Коваленко В.С., Колесников В.А. Повышение эффективности процесса электрофлотационного извлечения гидроксидов металлов в составе многокомпонентных систем из водных сред. // Журнал прикладной химии, издательство Наука. — 2018, — Т. 91, — С. 793-797.
- Колесников В.А., Колесников А.В., Ильин В.И. Электрофлотация в очистке сточных вод от нефтепродуктов, красителей, ПАВ, лигандов и биологических загрязнений. // Теоретические основы химической технологии. — 2019, — Т. 53, №2, — С. 205-228.

УДК 504.062:66.061.35:669.2

Кондратьева Е.С., Губин А.Ф. Колесников В.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭКСТРАГЕНТА ДХ-510А ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Кондратьева Екатерина Сергеевна, главный специалист кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; e-mail: kondratevaes@gmail.com

Губин Александр Федорович, ведущий научный сотрудник технологического центра «Экохимпроект»;

Колесников Владимир Александрович, д.т.н., заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

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

Приведены результаты исследований закономерностей экстракции ионов никеля (II) аммиачно-сульфатных растворов экстрагентом ДХ-510А, относящимся к классу β-дикетонов. Изучено влияние рН водной фазы и концентрации экстрагента на закономерности процесса. Отмечено, что степень извлечения ионов никеля (II) максимальна в диапазоне рН от 8.5 до 9.5.

Ключевые слова: гальваношламы, экстракция, регенерация, экология, никель.

RESEARCH OF THE POSSIBILITY OF USING THE EXTRACTANT DX-510A FOR NICKEL EXTRACTION FROM GALVANIC WASTES.

Kondratyeva Ekaterina Sergeevna, Gubin Alexander Fedorovich, Kolesnikov Vladimir Alexandrovich

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

The extraction of nickel (II) ions with DX-510A β diketone from ammonia-sulfate solutions is reported. The effects of the aqueous phase pH and extracting agent concentration on the process have been investigated. The highest nickel (II) ion recovery is observed at pH 8.5–9.5.

Keywords: electroplates, extraction, regeneration, ecology, nickel.

Проблема разработки способов утилизации отходов гальванических производств и в настоящее время остается актуальной задачей.

Утилизация твердых отходов, называемых гальваношламами, путем захоронения на специальных полигонах не является решением проблемы, поскольку гальваношламы не являются абсолютно нерастворимыми веществами, содержат ионы тяжелых металлов, которые при вымывании проникают в водоносные слои и загрязняют воду и почву. Кроме того, захоронение гальваношламов приводит к безвозвратным потерям большого количества цветных металлов, используемых в гальванических производствах.

Разработка методов переработки, снижающих опасность отходов гальванических цехов пытаются решить многие специалисты, работающие в области экологии гальванических производств. Непрерывно совершенствуются технологии переработки жидких отходов, разрабатываются системы регенерации технологических растворов и конечно предлагаются способы переработки гальваношламов. Одним из перспективных направлений считается гидрометаллургический подход, при котором проводится растворение шлама с последующим извлечением ценных компонентов методами жидкостной экстракции. В этой связи перспективной считается аммиачное растворение, поскольку в таких растворах легко растворяются соединения

меди, никеля и других цветных металлов и в меньшей степени соединения железа и алюминия. Однако в этом случае возникает необходимость разработки специальных экстрагентов, способных извлекать целевой металл из аммиачных сред.

Имеются данные и о том, что для этих целей могут быть использованы органические вещества, относящиеся к классу β-дикетонов [1,2], причем некоторые из них могут входить в состав целевых экстрагентов, например для извлечения ионов меди (II) или никеля (II) из аммиачных растворов.

В РХТУ им. Д.И. Менделеева был разработан экстрагент, получивший коммерческое название ДХ-510А, основным действующим веществом которого также является β-дикетон. Данный экстрагент хорошо зарекомендовал себя для извлечения ионов меди (II) при регенерации медно-аммиачных растворов печатных плат. Было установлено, что в случае применения экстрагента ДХ-510А реакции экстракции и реэкстракции протекают достаточно быстро, за 30 и 60 секунд соответственно. Характеризуется длительностью работы без изменения свойств, отсутствием соэкстракции ионов аммония. Эти обстоятельства делают данный экстрагент конкурентоспособным по сравнению с зарубежному аналогом марки LIX 54 [3].

Это обстоятельство определило интерес к изучению возможности использования этого экстрагента для экстракции других металлов,

например ионов никеля (II) из аммиачных сред, что и стало задачей данных исследований.

В первую очередь было исследовано влияние pH на степень извлечения ионов никеля (II) из модельных растворов. Для экстракции использовали раствор ДХ-510А в керосине марки КО-30, водные растворы готовили из сернокислых солей, а pH варьировали от 2,0 до 11,0 соответствующим добавлением серной кислоты или раствора аммиака.

Экстракцию ионов никеля (II) из модельных водных растворов проводили при соотношении объемов водной и органической фаз 1:1.

Отмечено, что экстракционное равновесие достигается за время порядка 30 секунд. Результаты этих исследований представлена на рисунке 1.

Из представленных данных видно, что с повышением pH раствора до 9,0 степень извлечения ионов никеля(II) увеличивается, однако при дальнейшем увеличении pH она уменьшается. Подобная зависимость была получена и при экстракции ионов меди (II).

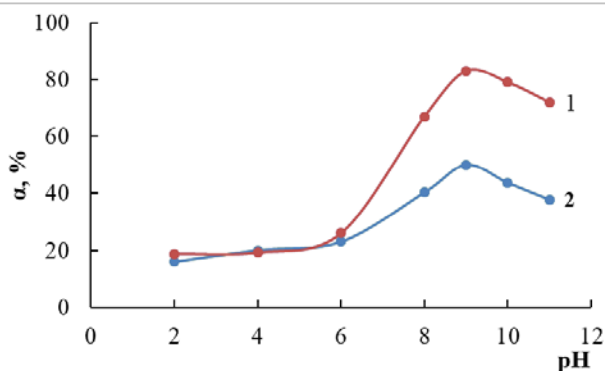


Рис.1. Зависимость степени извлечения ионов меди (II) (1) и ионов никеля(II) (2) при экстракции раствором 1,4 моль/л ДХ-510А в керосине Концентрация металлов в модельных растворах 0,50 моль/л.

Уменьшение степени извлечения в щелочном диапазоне pH может быть связано с существованием иона никеля в довольно прочном аммиачном комплексе, что затрудняет его переход в органическую фазу. Тогда, общее снижение степени извлечения ионов никеля (II) по сравнению с данными, полученными для извлечения ионов меди (II), может быть связано с соэкстракцией ионов аммония.

Для определения возможности соэкстракции ионов аммония была проведена ИК- спектроскопия органических растворов. Были подготовлены три образца: первый представлял собой экстрагент ДХ-510А, второй – экстрагент после его контакта с водным раствором, содержащим сульфат никеля; третий образец получен после контакта экстрагента с сульфатно-аммиачным раствором никеля.

Сравнение спектров показывает, что при контакте с аммиачным раствором никеля, на ИК-спектре обнаружено несколько пиков в областях длин волн 3419 -3089 см⁻¹, которые соответствуют

антисимметричным и симметричным валентным колебаниям NH₃ группы.

Кроме того, для ИК- спектров органической фазы, полученных при ее контакте с аммиачными растворами никеля обнаруживается пик в области 1558 см⁻¹, что можно отнести к вырожденным деформационным колебаниям NH₃ группы. Также при длине волны 673- 677 см⁻¹ обнаружен пик, характеризующий образование связи Me – O.

Таким образом, можно предположить, что структура экстрагируемого комплекса для никеля имеет структуру, в состав которой входит некоторая аммиачатная форма.

С другой стороны известно, что экстракционные свойства β-дикетоннов связана с наличием подвижного атома водорода в его енольной форме, что придает кислотные свойства экстрагенту. Наличие этого свойства экстрагента способствует разрушению аммиачатного комплекса иона металла на границе раздела фаз. Тогда можно ожидать, что увеличение концентрации действующего вещества в составе экстрагента, увеличивает его кислотные свойства, что благоприятно скажется на экстракции ионов никеля (II).

В следующей серии опытов было исследовано влияния концентрации активного вещества органической фазы на экстракцию ионов никеля, результаты которых представлены на рисунке 2.

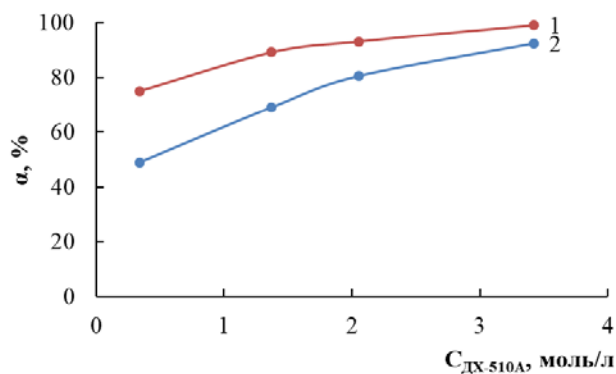


Рис.2. Зависимость степени извлечения ионов меди (II) (1) и ионов никеля(II) (2) от концентрации ДХ-510А. pH 9,0, растворитель- керосин, концентрация металлов в модельных растворах 0,50 моль/л.

Как следует из представленного графика, степень извлечения металлов увеличивается при росте концентрации экстрагента. Можно считать, что при содержании активного вещества порядка 3,5 моль/л наблюдается удовлетворительная степень извлечения ионов никеля (II), которая достигает значений порядка 90% и приближается к показателям экстракции, полученным для ионов меди (II).

Еще одним важным свойством экстрагента является его способность вступать в реакции реэкстракции. В случае β-дикетоннов, реэкстракция обычно проводится раствором сильной

неорганической кислоты. Для выявления особенностей реэкстракции ионов никеля (II) были приготовлены органические растворы с содержанием ионов никеля (II) порядка 0,25 моль/л и использованы растворы серной кислоты с концентрациями от 0,5 до 2,0 моль/л. Увеличение концентрации серной кислоты положительно сказывается на увеличении степени извлечения ионов никеля (II). При использовании 2,0 моль/л раствора серной кислоты достигается устойчивая реэкстракция, степень извлечения составляет 92%. Показано, что реэкстракция протекает достаточно быстро, но хуже чем для ионов меди (II) время достижения равновесного состояния несколько превышает 60 секунд.

Таким образом, установлена возможность применения экстрагента ДХ-510А для извлечения никеля из аммиачных растворов. Экстракция и реэкстракция характеризуются высокими скоростями протекания процессов. Установлено, что экстракция ионов никеля(II) сопровождается

образованием аммиаксодержащего органического комплекса.

Список литературы

1. Witt K., Radzimska-Lenarcik E. The role of β -diketones in the extraction of cobalt (II) and nickel (II) ions// IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering —2018—427 . doi:10.1088/1757-899X/427/1/012004
2. Hu J.G., Chen Q.Y., Hu HP, Qiu B.B., Xie A.Y., Yin Z.L. Extraction behavior of nickel(II) in ammoniacal sulfate solution with sterically hindered beta-diketone //Separation and Purification Technology—2012—Vol.95— p.136-143.
3. Чекмарев А. М., Кондратьева Е. С., Колесников В. А., Губин А. Ф. Исследование закономерностей экстракции ионов меди (II) из медно-аммиачных растворов экстрагентом класса β -дикетонов // Доклады академии наук—2016— том 470— № 2—с. 1–4. — 2016. — №23. — С. 181 - 184.

УДК 66.087.4; 675.043.42

Аунг Пьяе, Колесников А.В., Стоянова А.Д.

ВЛИЯНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО КАТИОННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА НА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СМЕСИ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА

Аунг Пьяе, аспирант 3 года обучения кафедры ТНВ и ЭП;

Колесников Артем Владимирович, к.т.н., доцент кафедры ИМиЗК.

Стоянова Алёна Дмитриевна, к.т.н., старший преподаватель кафедры ТНВ и ЭП; milyutina_alena_rhtu@mail.ru.

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

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

Изучено электрофлотационное извлечение смеси металлов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} из водного раствора. Для дополнительной очистки водного раствора применялся метод фильтрации. Экспериментально установлено влияние катионного поверхностно-активного вещества ФЛОН-1 на степень извлечения труднорастворимых соединений металлов.

Ключевые слова: электрофлотация, поверхностно-активное вещество, степень извлечения, цветные металлы.

INFLUENCE OF INDUSTRIAL CATIONIC SURFACE-ACTIVE SUBSTANCE ON ELECTROFLOTATION EXTRACTION OF METAL MIXTURE FROM AQUEOUS SOLUTION

Aung Pyae, Kolesnikov Artem Vladimirovich, Stoyanova Alyona Dmitrievna

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

The electroflotation extraction of a mixture of metals Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} from an aqueous solution was studied. The filtration method was used for additional purification of the aqueous solution. The effect of cationic surfactant FLON-1 on the degree of extraction of sparingly soluble metal compounds is experimentally established.

Keywords: electroflotation, surfactant, the degree of extraction, non-ferrous metals.

Из-за несовершенства многих промышленных технологий ежегодно в России сбрасывается в водоемы промышленными предприятиями около миллиарда кубометров сточных вод и десятки тысяч тонн ионов тяжелых металлов, таких как Cu, Sn, Zn, Ni, Cr, Al, Fe и другие [1].

Проблема удаления тяжелых металлов из сточных вод сейчас особенно актуальная. Плохо очищенные сточные воды поступают в природные водоемы, где тяжелые металлы накапливаются в воде и донных отложениях, становясь таким образом источником вторичного загрязнения. Соединения тяжелых металлов сравнительно быстро распространяются по объему водного объекта. Частично они выпадают в осадок в виде карбонатов, сульфатов, частично адсорбируются на минеральных и органических осадках. Вследствие чего содержание тяжелых металлов в отложениях постоянно увеличивается, и когда адсорбционная способность осадков исчерпывается, тяжелые металлы поступают в воду, что и приводит к экологическому кризису. Штрафные санкции за сброс тяжелых металлов в воду становятся все жестче, но это не решает проблемы [1].

В последние годы предпочтение отдается разработке и внедрению мембранных и электрохимических методов как наиболее соответствующих комплексным требованиям водоподготовки и водоочистки. Электрофлотация

в настоящее время является одним из перспективных и эффективных методов очистки сточных вод.

Определение закономерностей процесса электрофлотационного извлечения смеси гидроксидов металлов (Cu, Ni, Zn, Fe, Cr) в присутствии катионного поверхностно-активного вещества ФЛОН-1 является основной целью данного исследования.

Материалы и методика

Извлечение смеси загрязняющих ионов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) из водного раствора, содержащего сульфат-ионы, осуществлялось в непроточном электрофлотаторе с нерастворимыми анодами [1].

В процессе исследований использовали катионное поверхностно-активное вещество ФЛОН-1 (ацетат первичных аминов кокосовой фракции в изопропиловом спирте).

Эксперименты проводили с использованием водного раствора в присутствии фонового электролита 1 г/л Na_2SO_4 при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ C$) при pH 7,0-10,0. Индивидуальная концентрация каждого металла в растворе составляла 20 мг/л. Концентрация ФЛОН-1 – 1-10 мг/л. Объемная плотность тока – 0,4 А/л. Контроль pH осуществляли с помощью pH-метра (иономера) ЭВ-74 со стандартными

стеклянным (ЭСЛ 43-07) и хлоридсеребряным электродами.

По окончании процесса электрофлотации раствор фильтровали с помощью фильтровальной бумаги марки «Синяя лента». Определение концентрации ионов металлов в растворах проводилось на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-АФА по стандартизированной методике [2].

Эффективность процесса извлечения ионов металлов из раствора оценивали по степени извлечения α (%), которую рассчитывали по формуле (1), где $c_{исх}/c_{кон}$ – исходная/конечная концентрация иона металла, мг/л:

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

Результаты и их обсуждение

Были получены экспериментальные данные электрофлотационного извлечения смеси ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} в виде труднорастворимых гидроксидов соответствующих металлов, образующихся при pH 7,0 и 10,0, из водных растворов без добавки катионного ПАВ ФЛОН-1 (таблица 1).

Таблица 1 – Исследование процесса электрофлотационного извлечения смеси труднорастворимых соединений Cu, Ni, Zn, Cr, Fe из водных растворов при pH 7,0 и 10,0

Время, мин	α , %									
	pH 7,0					pH 10,0				
	Cu	Ni	Zn	Cr	Fe	Cu	Ni	Zn	Cr	Fe
20	88	33	62	89	82	49	46	51	47	50
20+ф	99	61	85	98	97	89	85	98	98	97

$C_{\Sigma}[Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}] = 100$ мг/л; $i_v = 0,4$ А/л; $C(Na_2SO_4) = 1$ г/л

Установлено, что при pH 7,0 металлы Cu, Cr, Fe имеют довольно высокие степени извлечения – 80-89 %, тогда как при pH 10,0 эффективность извлечения данных металлов снижается до 47-50%. Фильтрация растворов проб этих металлов позволила увеличить степени извлечения до 90-97 %.

Степени извлечения Ni^{2+} и Zn^{2+} после электрофлотации достигают 33-62% при обоих значениях pH.

При добавлении катионного поверхностно-активного вещества ФЛОН-1 концентрацией 1 мг/л процесс электрофлотации протекал не эффективно – степень извлечения всех вышеперечисленных металлов достигала 2-5%.

Экспериментальные данные влияния ФЛОН-1 концентрацией 5 мг/л на эффективность электрофлотационного извлечения смеси труднорастворимых соединений Cu, Ni, Zn, Cr, Fe

из водного раствора при различных pH представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние катионного ПАВ ФЛОН-1 (5 мг/л) на эффективность электрофлотационного извлечения смеси труднорастворимых соединений Cu, Ni, Zn, Cr, Fe из водного раствора

Время, мин	α , %									
	pH 7,0					pH 10,0				
	Cu	Ni	Zn	Cr	Fe	Cu	Ni	Zn	Cr	Fe
20	82	22	74	86	82	90	39	89	95	85
20+ф	97	38	93	99	90	97	49	99	99	94

$C_{\Sigma}[Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}] = 100$ мг/л; $C(Na_2SO_4) = 1$ г/л; $C(ФЛОН-1) = 5$ мг/л; $i_v = 0,4$ А/л

Данные таблицы 2 показали, что при pH 7,0 в присутствии 5 мг/л катионного ПАВ ФЛОН-1 достаточно эффективно извлекаются металлы Cu, Zn, Cr, Fe – степени извлечения достигают 82%, 74%, 86%, 82% соответственно. Фильтрация раствора позволила увеличить степени извлечения данных металлов до 93-99%.

При смещении pH в щелочную сторону степени извлечения Cu, Zn, Cr, Fe составили 89-95%. Фильтрация, как дополнительный метод очистки данного раствора, позволила повысить степень извлечения металлов до 94-99%.

Низкая степень извлечения ионов никеля (II) объясняется тем, что в данной области pH 7,0-10,0 не достаточна для образования труднорастворимого гидроксида никеля (II) не в полной мере.

Исследование по влиянию 10 мг/л катионного ПАВ ФЛОН-1 на эффективность электрофлотации смеси труднорастворимых соединений Cu, Ni, Zn, Cr, Fe из водного раствора при различных pH представлена в таблице 3.

Таблица 3 – Влияние катионного ПАВ ФЛОН-1 (10 мг/л) на эффективность электрофлотационного извлечения смеси труднорастворимых соединений Cu, Ni, Zn, Cr, Fe из водного раствора

Время, мин	α , %									
	pH 7,0					pH 10,0				
	Cu	Ni	Zn	Cr	Fe	Cu	Ni	Zn	Cr	Fe
20	85	18	68	85	80	97	49	98	95	39
20+ф	97	34	86	93	90	99	50	99	96	92

$C_{\Sigma}[Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}] = 100$ мг/л; $C(Na_2SO_4) = 1$ г/л; $C(ФЛОН-1) = 5$ мг/л; $i_v = 0,4$ А/л

При добавлении в систему 10 мг/л катионного поверхностно-активного вещества ФЛОН-1 эффективность электрофлотационного процесса труднорастворимых гидроксидов практически не изменилась по сравнению с результатами

эксперимента, где концентрация ФЛОН-1 была равна 5 мг/л (таблица 2).

Степени извлечения металлов Cu, Zn, Cr достигали 68-85% при pH 7,0 и 95-98% при pH 10,0. Однако увеличение pH до 10,0 повлияло на эффективность электрофлотации ионов железа (III) - степень извлечения упала до 39 %. Это может быть связано с частичным растворением труднорастворимого гидроксида железа (III) при данном значении pH. Фильтрация раствора позволила увеличить степени извлечения металлов Cu, Zn, Cr и Fe до 86-99% вне зависимости от pH среды.

Заключение

Таким образом, была определена возможность электрофлотации смеси труднорастворимых соединений Cu, Ni, Zn, Cr, Fe из водного раствора в присутствии промышленного катионного поверхностно-активного вещества ФЛОН-1.

Установлено, что добавка ФЛОН-1 с концентрацией 1 мг/л подавляет

электрофлотационное извлечение металлов. Тогда как концентрация 5-10 мг/л ФЛОН-1 позволяет извлекать металлы Cu, Zn, Cr, Fe со степенью извлечения 70-85% при pH 7,0 и 90-98% при pH 10,0.

Отмечено, что добавление Флон-1 подавляет процесс электрофлотационного извлечения ионов Ni²⁺ при pH 7,0.

Список литературы

1. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий [Текст] / Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И. и др.: Под ред. Колесников В.А. – М.: Химия, 2007. – 304 с.
2. Гайдукова А.М. Извлечение металлов переменной валентности из водных растворов с использованием электрохимических и физических методов: дис. ... канд. техн. наук. М., 2016. 155 с.

УДК 66.087.4; 675.043.42

Стоянова А.Д., Колесников В.А., Владимирская З.С.

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СМЕСИ МЕТАЛЛОВ Cu, Ni, Zn, Cr, Fe ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА В ПРИСУТСТВИИ СЫРЫХ ТАЛЛЫХ МАСЕЛ

Стоянова Алёна Дмитриевна, к.т.н., старший преподаватель кафедры ТНВ и ЭП; milyutina_alena_rhtu@mail.ru;

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

Владимирская Зоя Сергеевна, студент 4 курса бакалавриата кафедры ТНВ и ЭП.

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

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

Исследовано извлечение смеси металлов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} из водного раствора методом электрофлотации с последующей фильтрацией. Экспериментально установлено влияние анионного поверхностно-активного вещества (мыла сырых таллых масел лиственных пород древесины) на степень извлечения труднорастворимых соединений металлов.

Ключевые слова: электрофлотация, поверхностно-активное вещество, сырые таллые масла, степень извлечения, цветные металлы.

ELECTROFLOTATION EXTRACTION OF A METAL MIXTURE (Cu, Ni, Zn, Cr, Fe) FROM AN AQUEOUS SOLUTION IN THE PRESENCE OF RAW MELTED OILS

Stoyanova Alyona Dmitrievna, Kolesnikov Vladimir Aleksandrovich, Vladimirskaia Zoya Sergeevna

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

The extraction of a metals mixture of Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} studied from an aqueous solution by electroflotation followed by filtration. The effect of anionic surfactant (soaps of raw melted oils of hardwood) on the degree of extraction of sparingly soluble metal compounds is experimentally established.

Keywords: electroflotation, surfactant, raw melted oil, the degree of extraction, non-ferrous metals.

Одной из актуальных задач охраны окружающей среды является обезвреживание жидких токсичных техногенных отходов. Загрязнение водных объектов жидкими отходами происходит на всех стадиях производственного цикла: от добычи полезных ископаемых, их обогащения, переработки, промышленного использования в различных отраслях до складирования отходов. Источники загрязнений могут иметь в своем составе вредные компоненты, в число которых могут входить весьма токсичные вещества: ионы тяжелых металлов, органические соединения, в том числе нефтепродукты, фенолы, поверхностно-активные вещества и др. Их содержание в воде строго регламентируется нормативными документами [1].

Одним из эффективных методов очистки сточных вод сложного состава является электрофлотация, применяемая, как правило, в сочетании с другими современными технологиями. Для электрофлотационной очистки характерны отсутствие вторичных загрязнений и низкие энергозатраты, что является существенным преимуществом перед другими электрохимическими методами [1].

В настоящее время в качестве реагента-собирателя для флотационного обогащения нефелинсодержащих руд в основном используют анионные ПАВ - мыла талловых масел лиственных и хвойных пород древесины. Поэтому целью

настоящей работы является выявление закономерностей процесса электрофлотационного извлечения смеси гидроксидов металлов (Cu, Ni, Zn, Fe, Cr) в присутствии промышленного анионного поверхностно-активного вещества – мыла сырых талловых масел лиственных пород древесины (СТМл).

Материалы и методика

Извлечение смеси загрязняющих ионов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) из водного раствора, содержащего сульфат-ионы, осуществлялось в непроточном электрофлотаторе с нерастворимыми анодами [1].

Для получения мыла использовали сырое талловое масло лиственных пород, составом: 37,7 % - жирные кислоты, 31,8 % - смоляные кислоты, 7,0 % - стерины, 11,2 % алифатические спирты, 9,1 % смолы. Молекулярная масса СТМл – 333 г/моль.

Исследования проводили с использованием водного раствора в присутствии фонового электролита 1 г/л Na_2SO_4 при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ C$). Индивидуальная концентрация каждого металла в растворе составляла 20 мг/л. Концентрация СТМл – 1-10 мг/л. Объемная плотность тока – 0,4 А/л. Контроль pH осуществляли с помощью pH-метра (иономера) ЭВ-74 со стандартными стеклянным (ЭСЛ 43-07) и хлоридсеребряным электродами.

По окончании процесса электрофлотации раствор фильтровали с помощью фильтровальной бумаги марки «Синяя лента». Определение концентрации ионов металлов в растворах проводилось на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-АФА по стандартизированной методике [2].

Эффективность процесса извлечения ионов металлов из раствора оценивали по степени извлечения α (%), которую рассчитывали по формуле (1), где $c_{\text{исх}}/c_{\text{кон}}$ – исходная/конечная концентрация иона металла, мг/л:

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

Результаты и их обсуждение

В начале работы были проведены исследования извлечения смеси ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} в виде труднорастворимых гидроксидов соответствующих металлов, образующихся при pH 7, из водных растворов в отсутствие СТМл (таблица 1).

Таблица 1 – Исследование процесса электрофлотационного извлечения смеси труднорастворимых соединений Cu, Ni, Zn, Cr, Fe из водных растворов

Время, мин	$\alpha, \%$				
	Cu	Ni	Zn	Cr	Fe
20	88	33	62	89	82
20+ф	99	61	85	98	97

$C_{\Sigma}[\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}] = 100 \text{ мг/л}; i_v = 0,4 \text{ А/л}; C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ г/л}; \text{pH} = 7,0$

После включения электрофлотатора пузырьки, выделяющихся газов O_2 и H_2 , захватывали хлопья бледно-желтого цвета загрязнений и поднимали их на поверхность раствора, образуя устойчивый пенный слой. Раствор становился прозрачным.

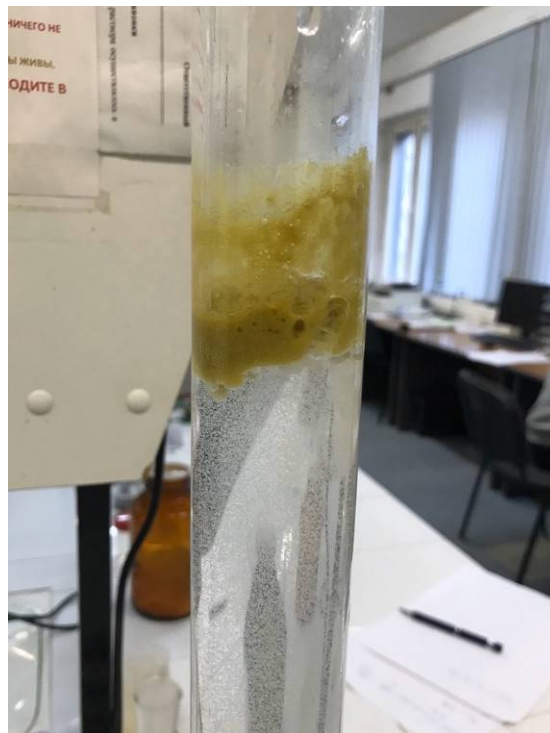


Рисунок 1 - Пенный слой (флотошлам) электрофлотационного извлечения смеси металлов из водного раствора. Условия: $C_{\Sigma}[\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}] = 100 \text{ мг/л}, i_v = 0,4 \text{ А/л}; c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ г/л}; \text{pH} = 7,0$

Опираясь на результаты эксперимента (таблица 1), можно сделать вывод, что металлы Cu, Cr, Fe имеют довольно высокие степени извлечения – 82-89 %. Фильтрация растворов проб этих металлов позволила увеличить степени извлечения до 97-99 %.

Далее водный раствор смеси металлов исследовали с добавлением анионного ПАВ СТМл различной концентрации. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние анионного ПАВ СТМл на эффективность электрофлотационного извлечения смеси труднорастворимых соединений Cu, Ni, Zn, Cr, Fe из водного раствора

Время, мин	$\alpha, \%$														
	СТМл 1 мг/л					СТМл 5 мг/л					СТМл 10 мг/л				
	Cu	Ni	Zn	Cr	Fe	Cu	Ni	Zn	Cr	Fe	Cu	Ni	Zn	Cr	Fe
20	95	15	70	96	85	90	17	66	96	87	95	28	87	94	95
20+ф	96	30	82	99	90	93	25	79	98	93	97	37	90	97	96

$C_{\Sigma}[\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}] = 100 \text{ мг/л}; i_v = 0,4 \text{ А/л}; C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ г/л}; \text{pH} = 7,0$

При добавлении в систему анионного поверхностно-активного вещества СТМл наблюдается повышение эффективности электрофлотационного процесса труднорастворимых гидроксидов Cu, Cr и Fe. Степень извлечения данных металлов составила 87-96% вне зависимости от концентрации СТМл. Отмечено, что более эффективное извлечение ионов железа (III) достигалось при концентрации СТМл 10

мг/л, тогда как на степень извлечения ионов хрома (III) и меди (II) концентрация СТМл не влияла.

Менее эффективно процесс электрофлотации протекал для извлечения металлов никеля (II) и цинка (II) – степень извлечения достигала 15-28% и 66-77% соответственно. Эффективное извлечение ионов Zn^{2+} было установлено при добавлении 10 мг/л СТМл. Последующее фильтрование растворов позволило увеличить степень извлечения.

Наглядно полученные данные представлены на рисунке 2.

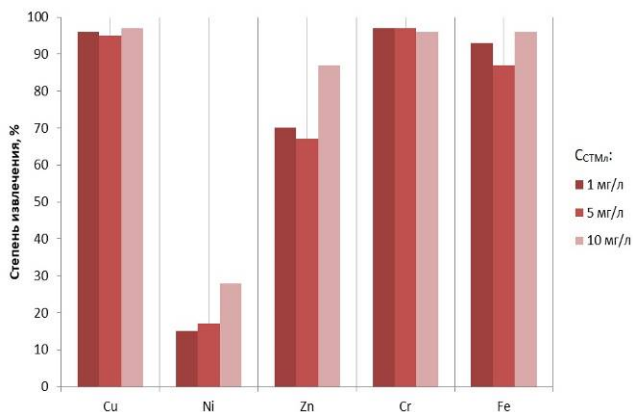


Рисунок 2 - Влияние концентрации анионного ПАВ СТМл на степень извлечения смеси труднорастворимых соединений Cu, Ni, Zn, Cr, Fe из водного раствора.
Условия: $C_{\Sigma}[Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}] = 100$ мг/л; $i_v = 0,4$ А/л; $C(Na_2SO_4) = 1$ г/л; $pH = 7,0$

Заключение

Таким образом, была показана возможность электрофлотации смеси труднорастворимых соединений Cu, Ni, Zn, Cr, Fe из раствора при введении промышленного анионного поверхностно-активного вещества – мыла сырых талловых масел лиственных пород древесины.

Установлено, что добавка СТМл подавляет процесс электрофлотационного извлечения ионов Ni^{2+} . В то же время СТМл практически влияет на степень извлечения ионов Zn^{2+} .

Однако в присутствии данного ПАВ эффективно протекает электрофлотация таких ионов металлов, как Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} .

Список литературы

1. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий [Текст] / Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И. и др.: Под ред. Колесников В.А. – М.: Химия, 2007. – 304 с.
2. Гайдукова А.М. Извлечение металлов переменной валентности из водных растворов с использованием электрохимических и физических методов: дис. ... канд. техн. наук. М., 2016. 155 с.

УДК 339.138:628.477.6

Щербакова Г.А., Колесников А.В., Колесников В.А.

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПОЛИОКСИХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ

Щербакова Галина Александровна, студентка 2 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

e-mail: gala.sherbakowa@gmail.com

Колесников Артём Владимирович, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии.

Колесников Владимир Александрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

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

В данной статье представлено исследование, посвящённое очистке сточной воды от композиций полиоксихлорида алюминия и поверхностно-активных веществ методом электрофлотации.

Ключевые слова: электрофлотация, поверхностно-активные вещества, полиоксихлорид алюминия

ELECTROFLOTATION POLYOXYCHLORIDE ALUMINIUM

Shcherbakova Galina Alexandrovna, Kolesnikov Artem Vladimirovich, Kolesnikov Vladimir Alexandrovich

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

This article presents a study on the treatment of waste water from the compositions of aluminium polyoxychloride and surface-active substances by electroflotation.

Keywords: electroflotation, surface-active substances, aluminium polyoxychloride

На сегодняшний день здоровье и продолжительность жизни людей во многом зависит от качества питьевой воды. Её функции в организме человека колоссальны. Это и материальный, и энергетический, и кислородный обмен с окружающей средой, и поддержание гомеостаза, и буферизация многих жизненно важных процессов. Существует очень много важных условий для существования жизни, но вода является самым главным из них, ведь все живые организмы на 60-80% состоят из воды.

Работа промышленных предприятий также возможна только при наличии воды. Она входит в состав готового продукта, влияет на чистоту продукции, на охлаждение и поддержание температуры технологических процессов и материалов. Но интенсифицированная производственная деятельность влечёт за собой большое количество сточных вод. С неочищенными или недостаточно очищенными производственными отходами, в водоёмы попадает широкий спектр токсичных веществ, приводящий к серьёзным угрозам, таким как загрязнение грунтовых вод, разрушение озонового слоя, вспышки инфекционных заболеваний, вымирание флоры и фауны и другим катастрофическим последствиям. Поэтому уже сейчас необходимо предпринимать меры по предотвращению утилизации сточной воды, не прошедшую очистку различной степени и глубины [1].

С экологической точки зрения, гальванические предприятия представляют наиболее опасные производства из всех существующих. Это объясняется тем, что самый большой вред человеческому организму наносят ионы тяжёлых металлов, на порядок превышая воздействие разливов нефти, химических удобрений, радиоактивных отходов и шума.

Прежде чем утилизировать производственные отходы, необходимо подробно изучить процесс

очистки реальных сточных вод гальванических производств. Важно понимать, что не существует чёткой концепции обезвреживания жидких отходов промышленных предприятий (растворы, сточные воды). Поэтому первоочередной задачей является разработка различных технологических схем в зависимости от состава сточных вод, а также требований, предъявляемых к степени очистки и качеству воды. Кроме того, необходимо создание новых конструкций аппаратов для более быстрого и эффективного применения разработанных технологий с учётом ресурсосберегающих технологий и экономической целесообразности [1].

Существует великое множество методов очистки сточных вод и один из наиболее универсальных и эффективных способов является электрофлотация. Она отличается высокой надёжностью, простотой конструкции установки, возможностью автоматизации, отсутствием вторичного загрязнения воды, а также высокой степенью очистки от примесей взвешенных веществ, тяжёлых металлов и органических соединений [2].

Данный метод очень популярен при совместном использовании с коагулянтами различной природы. В данной работе был исследован алюминиевый коагулянт UltraPAC. В зависимости от pH гидроксид алюминия формирует соединения, обеспечивающие эффективную адсорбцию загрязнений на высокоразвитой внутренней поверхности, очищая воды от большинства загрязнений уже на первом этапе очистки. UltraPAC это коагулянт с высоким содержанием высокомолекулярного полимерного алюминия, не имеющий аналогов на Российском рынке. Преимуществом полиоксихлорида алюминия является меньшее солесодержание, по сравнению с тем, которое образуется в результате использования сульфата алюминия, что следует учитывать при подготовке

воды для нужд теплоэнергетики и некоторых других производств.

В качестве показателя эффективности процесса была выбрана степень извлечения полиоксихлорида алюминия α , %:

$$\alpha = \frac{С_{исх} - С_{кон}}{С_{исх}} * 100\%$$

Сначала установили влияние вида фонового электролита, а также введение анионного поверхностно-активного вещества NaDDS (додецилсульфат натрия) на процесс очистки воды от ионов алюминия концентрацией 50 мг/л.

Проведённый анализ показал, что добавление в систему додецилсульфата натрия значительно улучшает процесс извлечения полиоксихлорида алюминия, увеличивая эффективность процесса до 95-99% при фоновых электролитах NaCl и Na₂SO₄ соответственно. Дополнительная микрофильтрация в большинстве случаев увеличивает степень извлечения до 99% (рис.1)

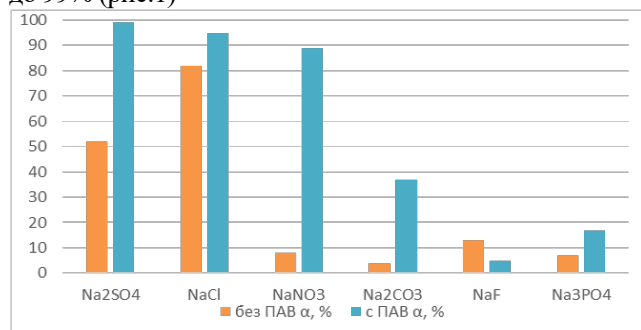


Рисунок 1. Степень электрофлотационного извлечения Al(OH)₂Cl при введении ПАВ, %

Условия эксперимента: $c(Al^{3+}) - 50$ мг/л, $c(фон) - 1$ г/л, $c(ПАВ (NaDDS)) - 5$ мг/л, $J_v - 0.4$ А/л, $\tau = 20$ мин, $pH - 7$

Далее изучили влияние вида фонового электролита и введение додецилсульфата натрия на процесс очистки воды от ионов алюминия концентрацией 100 мг/л.

Эксперимент подтвердил влияние фоновых электролитов и ПАВ на эффективность процесса электрофлотации. Приведённые данные на рисунке 2 отражают закономерность, которую можно наблюдать и на рисунке 1.

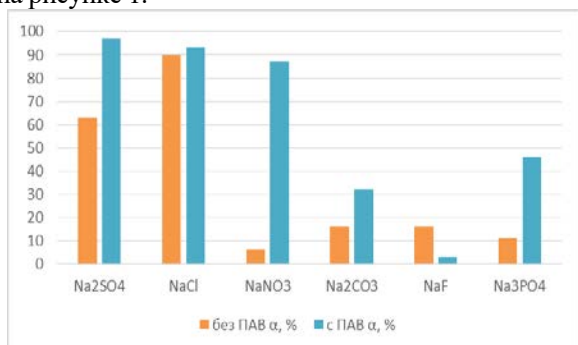


Рисунок 2. Степень электрофлотационного извлечения Al(OH)₂Cl при введении ПАВ, %

Условия эксперимента: $c(Al^{3+}) - 100$ мг/л, $c(фон) - 1$ г/л, $c(ПАВ (NaDDS)) - 5$ мг/л, $J_v - 0.4$ А/л, $\tau = 20$ мин, $pH - 7$

В подавляющем большинстве случаев дополнительная микрофильтрация увеличивала степень извлечения до 99%.

Определив, что сульфатный, хлоридный и нитратный электролиты являются оптимальными, дальнейшие эксперименты продолжали с их использованием.

Далее изучили влияние водородного показателя, получив зависимости степени электрофлотационного извлечения алюминия от величины pH.

Таблица 1. Степень ЭФ извлечения Al(OH)₂Cl, %

pH	$\alpha_{ЭФ}$, % (Na ₂ SO ₄)	$\alpha_{ЭФ}$, % (NaCl)	$\alpha_{ЭФ}$, % (NaNO ₃)
5	50	6	5
6	93	81	3
7	97	93	87
8	97	66	56
9	93	36	32
10	71	39	13

Условия эксперимента: $c(Al^{3+}) - 100$ мг/л, $c(электролит) - 1$ г/л, $c(ПАВ (NaDDS)) - 5$ мг/л, $J_v - 0.4$ А/л, $\tau = 20$ мин

Таблица 2. Степень ЭФ извлечения Al(OH)₂Cl с дополнительной микрофильтрацией, %

pH	$\alpha_{ЭФ+Ф}$, % (Na ₂ SO ₄)	$\alpha_{ЭФ+Ф}$, % (NaCl)	$\alpha_{ЭФ+Ф}$, % (NaNO ₃)
5	97	33	19
6	99	90	26
7	99	99	97
8	99	99	96
9	97	94	93
10	81	80	75

Условия эксперимента: $c(Al^{3+}) - 100$ мг/л, $c(электролит) - 1$ г/л, $c(ПАВ (NaDDS)) - 5$ мг/л, $J_v - 0.4$ А/л, $\tau = 20$ мин

Таким образом, было установлено, что добавление NaDDS в систему расширяет диапазон извлечения Al(OH)₂Cl. Наиболее эффективно процесс протекает при pH - 7,8, достигая степени извлечения 97% (в сульфатном фоне) спустя 20 минут процесса. При pH - 5 процесс электрофлотации подавляется и степень извлечения составляет 50%. При pH = 10 алюминий начинает растворяться, о чём свидетельствует процесс микрофильтрации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева (проект № 3-2020-004).

Список литературы

1. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И. и др. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий / Под. ред. Колесникова В.А. М.: Химия, 2007.

2. Колесников В. А., Колесников А. В., Ильин В. И. Электрофлотация в очистке сточных вод от нефтепродуктов, красителей, ПАВ, лигандов и биологических загрязнений. обзор. Часть 2 // ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ Издательство: Федеральное государственное унитарное предприятие Академический научно-издательский, производственно-полиграфический и книгораспространительский центр Наука (Москва) ISSN: 0040-3571. — 2019. — Т. 53, № 2. — С. 205–228.

УДК 541.135

Васильев А.С., Журавлев В.И., Жиркова Ю.Н., Голубина Е.Н.

ПРОЦЕССЫ НА ТВЕРДОМ И ЖИДКИХ КАТОДАХ В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ЛИТИЯ

Васильев Александр Семенович, студент 3 курса химико-технологического факультета;**Журавлев Владимир Иванович**, к.х.н., доцент, декан химико-технологического факультета;**Жиркова Юлия Николаевна**, старший преподаватель кафедры «Технология неорганических, керамических, электрохимических производств»;**Голубина Елена Николаевна**, д.х.н., профессор кафедры «Фундаментальная химия»;

e-mail: VIZhuralev@nirhtu.ru

Новомосковский институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия

Коммутаторным методом исследованы процессы, протекающие на твердом молибденовом катоде и жидких индиевом, таллиевом, оловянном и свинцовом катодах в расплаве хлорида лития. Влияние добавок хлоридов щелочноземельных металлов на протекание катодных процессов рассмотрено на молибденовом катоде. Установлено протекание катодного процесса перезаряда ионов лития до субионов, которое всегда предшествует выделению лития в чистом виде или в сплав. Оценены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы лития и его ионов в хлоридном расплаве при 973 К. Показано, что совместное выделение щелочноземельных металлов с литием уменьшается в ряду от кальция к барию. Показано, что величины деполаризации выделения лития в жидкие металлические катоды хорошо согласуются с данными по коэффициентам активности лития в разбавленных сплавах с этими металлами. Величины деполаризации в начале выделения лития в сплавы при 973 К превышают 1 В, достигая максимума в сплавах с оловом. Выделение лития в жидкие сплавы протекает в широком интервале плотностей тока и сопровождается концентрационной поляризацией со стороны жидких сплавов.

Ключевые слова: литий, хлорид лития, щелочноземельные металлы, жидкие катоды, молибденовый катода, сплав, потенциал, поляризация, деполаризация.

PROCESSES ON SOLID AND LIQUID CATHODES IN MELTS BASED ON LITHIUM CHLORIDE

Vasiliev A.S., Zhuravlev V.I., Zhirkova Yu.N., Golubina E.N.

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

The commutator method was investigation the processes occurring on solid molybdenum and liquid indium, thallium, tin, and lead cathodes. The effect of alkaline earth metal chloride additives on the course of cathodic processes is considered at the molybdenum cathode. The cathodic process of lithium ions to subions has been established, which always precedes the release of lithium in its pure form or into an alloy. The standard redox potentials of lithium and its ions in a chloride melt were evaluated at 973 K. It is shown that the co-precipitation of alkaline earth metals with lithium decreases in the order from calcium to barium. It was shown that the depolarization values of lithium release into liquid metal cathodes are in good agreement with the data on the activity coefficients of lithium in dilute alloys with these metals. The depolarization values at the beginning of lithium precipitation into alloys at 973 K exceed 1 V, reaching a maximum in tin alloys. The release of lithium into liquid alloys occurs over a wide range of current densities and is accompanied by concentration polarization from the side of the liquid alloys.

Key words: lithium, lithium chloride, alkaline earth metals, liquid cathodes, molybdenum cathodes, alloy, potential, polarization, depolarization.

Литий, редкий щелочной металл, обладающий рядом специфических физико-химических свойств [1], которые определяют его возрастающее применение в современной технике и технологиях. Он используется как в чистом виде, так и в составе сплавов в качестве раскислителей, модификаторов в черной и цветной металлургии, для получения специальных сплавов, например, со свинцом, алюминием, медью [1]. Наибольшее значение литий, его сплавы и соединения имеют для изготовления разнообразных химических источников тока, в том числе литий-ионных аккумуляторов [2]. Важным является тот факт, что основным способом получения чистого лития, а также его сплавов, является высокотемпературный электролиз хлоридных расплавов с твердыми или жидкими металлическими катодами [1-3].

Исследования в области электрохимии лития и его сплавов достаточно обширны и акцентированы на изучении термодинамических характеристик сплавов лития [4-6]. Кинетика катодных процессов исследовалась при 673 К в расплавах (3Li-2K)Cl коммутаторным методом на жидких катодах из металлов II-V групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева [3]. В работе подробно рассмотрены также вопросы протекания металлотермических реакций (МТР) с участием лития и оксидов катодных металлов. К настоящему времени накоплен определенный экспериментальный материал о природе процессов, протекающих в расплавах хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов на жидкометаллических и твердых электродах, рассмотренный в [7], который необходимо учитывать

при рассмотрении процессов в литийсодержащих расплавах.

Целью настоящей работы было получение данных о процессах электровосстановления лития из чистого расплава хлорида лития, оценка стандартных потенциалов окислительно-восстановительных процессов, устанавливающихся в системе Li-LiCl, а также оценка параметров совместного разряда ионов лития и щелочноземельных металлов (щ.з.м.) на твердом молибденовом катоде. Измерение величины деполаризации при получении жидких сплавов лития с индием, таллием, свинцом и оловом изучено в широком диапазоне концентраций в процессе электролиза расплава хлорида лития при 973 К.

Измерения поляризации электродов проводили импульсным гальваностатическим (коммутаторным) методом в интервале плотностей тока (10-4-101) А/см². Время импульсов поляризации и пауз составляло 15 с. Потенциалы катода измеряли с помощью высокоомного цифрового вольтметра относительного хлорного электрода сравнения, после разрыва цепи поляризации. Расплавы тщательно обезвоживались и в ходе опыта находились под атмосферой аргона. Температура в процессе эксперимента поддерживалась равной 973 ± 3 К, как описано в [8].

Катодные поляризационные кривые (кпк) твердого молибденового и жидких индиевого, таллиевого, свинцового и оловянного электродов измерены в расплавах хлорида лития. Кроме того, получены КПК для молибденового электрода в бинарных расплавах LiCl с CaCl₂, SrCl₂ или BaCl₂. На рисунке приведены поляризационные кривые молибденового и жидких индиевого и оловянного катодов в расплаве хлорида лития.

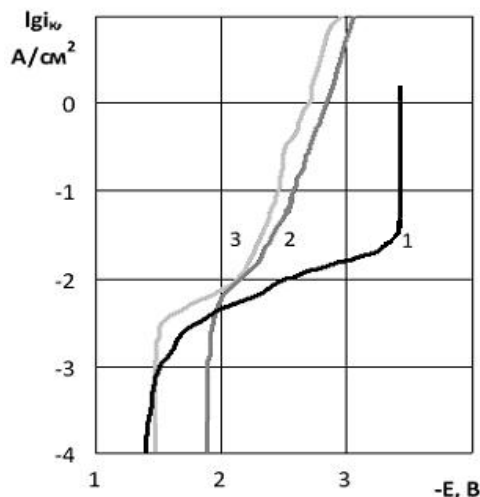


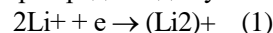
Рис. Поляризационные кривые молибденового (1) и жидких индиевого (2) и оловянного (3) катодов в расплаве хлорида лития.

Следует отметить, что ход КПК для пар индиевого и таллиевого, а также свинцового и оловянного катодов – подобен. Кроме того установлено, что общий ход поляризационных кривых для молибденового катода в расплавах индивидуального хлорида лития и при добавлении в расплав 20 мол.% CaCl₂, 15 мол.% SrCl₂ или 12 мол.% BaCl₂ – подобен ходу кривой 1

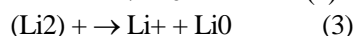
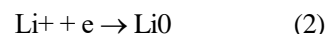
на рис. Этот факт свидетельствует о протекании однотипных процессов, отличающихся лишь количественными характеристиками. Следует отметить, что ход КПК молибденового электрода в расплаве хлорида натрия при 1103 К [8], аналогичен ходу кривой 1 на рис., также описывающей выделение щелочного металла без катодной поляризации. При поляризации окисленных молибденовых катодов [9] и окисленных катодов из цветных металлов [3] отмечалось протекание металлотермических реакций с участием Na, K и Li, соответственно.

При интерпретации хода КПК принимали во внимание ранее установленные общие закономерности процессов, протекающих при электролизе хлоридных расплавов щелочных и щелочноземельных металлов на твердом и жидких катодах [7,10]. В первую очередь – это данные о термодинамических характеристиках лития и щ.з.м. в жидких сплавах, их ионов в солевых расплавах, включая субионы, о процессах протекания МТР, о стандартных потенциалах электроактивных компонентов электрохимической системы.

Первой задачей работы была оценка стандартных потенциалов в системе Li-LiCl при 973 К по результатам катодной поляризации твердого индифферентного молибденового электрода в расплаве LiCl – кривая 1 рис. Видно, что при увеличении i_k от 10-4 А/см² до 2 А/см² последовательно протекают процессы: осаждение катионов Mo³⁺, перешедших в расплав за счет коррозии, которая протекает при потенциале близком к стационарному (ест), а также последующий перезаряд Li⁺ до субионов по реакции



Процесс (1) протекает плотностях тока от $i_k=1$ мА/см² до остаточной плотности тока, $i_{ост}=40$ мА/см². При этом в прикатодном слое накапливаются субионы (Li₂)⁺, а окислительно-восстановительный потенциал электролита смещается до значения -3,422 В, при котором достигается предельное содержание субионов лития в расплаве при данной температуре. При этом же потенциале на катоде выделяется литий по реакциям



Постоянное значение потенциала катода $-3,422 \pm 0,003$ В является равновесным для всех возможных окислительно-восстановительных реакций в системе, согласно положениям работы [11].

Таким образом, можно записать

$$E_{Li^+/Li}^p = E_{(Li_2)^+/Li}^p = E_{Li^+/(Li_2)^+}^p \quad (4)$$

По данным о растворимости лития в хлориде лития [11], оценили долю Li⁺, перешедшего в субионы при 973 К (0,0156 мол. дол.). С учетом равновесия (4),

рассчитали стандартные потенциалы $E_{Li^+/Li}^0$ и $E_{Li^+/(Li_2)^+}^0$, а значение $E_{(Li_2)^+/Li}^0$ рассчитали используя правило Лютера. Величины стандартных потенциалов составляли: -3,421 В, - 4,115 В и -2,725 В, соответственно.

Значение $E_{Li^+/Li}^0 = -3,421 \pm 0,003$ при 973 К удовлетворительно согласуются с величиной -3,430 В из спектра данных от -3,430 до -3,550 В, приведенных в [10]. Анализ кривых КПК показывает, что интервал потенциалов протекания процесса (1) широк и ограничен началом выделения чистого лития. По аналогии с результатами работы [9] можно полагать, что в этой области потенциалов, при наличии оксидов на молибдене, могут протекать и МТР с участием лития (его субионов). Надо отметить, что на КПК молибденового электрода в расплавах LiCl – X MeCl₂ перед началом выделения металлов (сплавов Li(Me))

протекает перезаряд не только ионов Li⁺, но и ионов Me²⁺, до субионов Me⁺.

Оценили возможную деполяризацию при восстановлении литием и щ.з.м. оксидов молибдена (ΔE_{МТР}) по МТР типа



Рассчитанные с учетом данных [7] значения равновесных потенциалов $E_{Li^+/Li}^P$ и $E_{Me^{2+}/Me}^P$, возможные потенциалы протекания реакций (5), (6) на КПК (EMTP) в расплавах на основе LiCl, приведены в табл.1.

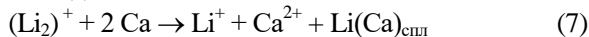
Таблица 1. Параметры металлотермических реакций оксидов молибдена с литием, кальцием, стронцием, барием в расплавах LiCl и LiCl - XMeCl₂, при 973 К

Расплав	$- E_{Li^+/Li}^P, В$	$- E_{Me^{2+}/Me}^P, В$	МТР MoO _x + Li; Me	ΔE _{МТР} , В	-E _{МТР} , В
LiCl	3,422	-	MoO ₂ + Li	1,42	2,00
			MoO ₃ + Li	1,62	1,80
LiCl + 20 % CaCl ₂	3,440	3,466	MoO ₂ + Ca	1,70	1,76*
			MoO ₃ + Ca	1,90	1,56*
LiCl + 15 % SrCl ₂	3,434	3,616	MoO ₂ + Sr	1,50	2,12*
			MoO ₃ + Sr	1,77	1,85*
LiCl + 12 % BaCl ₂	3,431	3,737	MoO ₂ + Ba	1,30	2,44*
			MoO ₃ + Ba	1,46	2,28*

* для МТР с участием Ca, Sr, Ba

Следует отметить, что характеристических полувольт, как в работе [7], на молибденовом катоде в хлориде лития, а также в расплавах LiCl – X MeCl₂ при рассчитанных значениях E_{МТР} – не наблюдается. Это свидетельствует об эффективности осушки расплавов и отсутствии следов оксидов на электродах.

Совместное выделение лития с кальцием, стронцием или барием возможно из расплавов, приведенных в табл. 1 при $i_k > i_{ocm}$. Значение остаточных плотностей тока, i_{ocm} , в бинарных расплавах больше, чем в чистом LiCl (0,04 А/см²) за счет протекания дополнительной реакции $Me^{2+} \rightarrow Me^+$. Исходя из близости $E_{Li^+/Li}^P$ и $E_{Ca^{2+}/Ca}^P$ (табл. 1) термодинамически возможно протекание реакции сплавообразования через диспропорционирование субионов лития и кальция в прикатодном слое



При более высоких плотностях тока реализуется совместный разряд Li⁺ и Me²⁺ с образованием бинарных жидких сплавов Me(Li) на катоде.

По условиям совместного разряда двух металлов с образованием сплава Me(Li) отношение их мольнодолевых концентраций X_{Me}/X_{Li} описывается выражением

$$\frac{X_{Me}}{X_{Li}} = \exp \left[\frac{F(2E_{Me^{2+}/Me}^P - E_{Li^+/Li}^P - E_{cпл})}{RT} \right] \quad (8)$$

Выражение (8) отвечает условию, когда E_{cпл} описывается одновременно по реакциям

$$E_{Li^+/Li(Me)} = E_{Li^+/Li}^P - \frac{RT}{F} \ln X_{Li} \quad (9)$$

$$E_{Me^{2+}/Li(Me)} = E_{Me^{2+}/Me}^P - \frac{RT}{2F} \ln X_{Me} \quad (10)$$

Согласно [1] диаграммы состояния Li-Me при 973 К характеризуются наличием области жидких сплавов Li(Me) до 86 мол.% для Ca и до 96 мол.% Sr и Ba без образования равновесных интерметаллических соединений.

С учетом близости относительных электроотрицательностей Li и Ca, Sr, Ba приняли поведение компонентом сплавов близким к идеальному, т.е. $\gamma_{Li} \approx \gamma_{Me} \approx 1$. Выражения (8-10) использовали для оценки состава сплавов, а также выхода по току щ.з.м. (BT_{Me}), который рассчитывали по выражению

$$BT_{Me} = 2\Theta / (2\Theta + 1) \quad (11)$$

приняв обозначение величины $X_{Me}/X_{Li} = \Theta$.

Параметры КПК полученные на молибденовом катоде и теоретическая оценка показателей сплавообразования в системе Li-Me по уравнениям (8-11) приведены в табл.2.

Таблица 2. Показатель катодной поляризации молибдена в расплаве LiCl и LiCl - MeCl₂

Расплав	$-E_{стац}, В$	$i_{ост}, mA/cm^2$	$-E_{н.в.}, В$	$-E_{снл}^*, В$	$BT_{Me}, \%$	X_{Me}/X_{Li}	$X_{Me}, \text{мол.}\%$
LiCl	1,370	40	3,410	3,422	-	-	-
LiCl + 20 % CaCl ₂	1,390	80	3,380	3,400	40	0,32	24
LiCl + 15 % SrCl ₂	1,350	50	3,460	3,470	3,8	0,02	2,0
LiCl + 12 % BaCl ₂	1,375	70	3,460	3,485	0,3	0,0014	0,14

* значение потенциала сплава при $i = 2 \text{ A/cm}^2$ на КПК.

Из данных приведенных в табл.2 видно, что в ряду добавок MeCl₂ в расплав от CaCl₂ до BaCl₂ смещаются потенциалы начала сплавообразования и более выражено $-E_{снл}$ при 2 A/cm^2 . При этом сплавы обогащаются литием, а выход по току щ.з.м. уменьшается почти в сто раз с 40 до 0,3 % (табл.2). Основную роль при этом играет разность величин $E_{Li^+/Li}^p$ и $E_{Me^{z+}/Me}^p$ (табл. 1). Катодная поляризация ($\Delta E/\Delta i$) на участках сплавообразования КПК (от $E_{н.в.}$ до $E_{снл}$) мала, что свидетельствует о незначительных изменениях X_{Me}/X_{Li} для сплавов.

Выделение лития в сплавы без примесей других щелочноземельных металлов возможно при использовании LiCl и жидких катодов, аналогично выделению натрия из хлорида натрия в жидкие сплавы [8]. Выделение лития в сплавы при 673 К из (3Li-2K)Cl [3] не исключает сосаждение двух щелочных металлов. Кроме того, при 973 К растворимость лития в жидких индии и таллии неограниченна, а в олове и свинце составляет до 70 и 75 мол. %, соответственно [1]. Межатомное взаимодействие в системе Li-In, Tl, Pb, Sn выражено сильнее, чем для других щелочных металлах, что обусловлено образованием интерметаллических соединений LiIn, LiTl ($T_{пл} < 973 \text{ K}$) и Li₇Pb₂, Li₁₃Sn₅

($T_{пл} > 973 \text{ K}$) [1]. С учетом рекомендованных значений коэффициентов активности лития в сплавах Li(Me) [10], которые постоянны в области Генри, а также величины $E_{Li^+/Li}^0$, определили условные стандартные потенциалы сплавов Li(Me) в хлориде лития при 973 К - $E_{Li^+/Li(Me)}^{0*}$. Для сплавов лития с индием, таллием, свинцом и оловом они составили -3,035; -3,035; -2,934 и -2,890 В, соответственно.

Потенциалы жидких сплавов в области Генри описываются уравнением вида

$$E_{Li^+/Li(Me)} = E_{Li^+/Li}^{0*} - \frac{RT}{F} \ln X_{Li} \quad (12)$$

В кинетических условиях, на КПК, значения потенциалов по уравнению (12) отвечают поверхностной концентрации лития (X_{Li}^s).

На рис. приведены типичные поляризационные кривые представленные жидким индиевым (2) и оловянным (3) катодами в расплаве хлорида лития. В табл.3 приведены характеристические параметры КПК для индиевого, таллиевого, свинцового и оловянного катодов в расплаве хлорида лития при 973 К.

Таблица 3. Показатели катодной поляризации жидких катодов в расплаве хлорида лития

Металл катода, Мl	$-E_{стац}, В$ для Мl	$-E_{н.в.}, В$ для Li	$\Delta E_{деп}, В$	X_{Li} мол. дол.	$-E_{снл}, В$ при 1 A/cm^2	$\Delta E_{ден}, В$ при 1 A/cm^2
In	1,875	2,160	1,26	$3 \cdot 10^{-5}$	2,820	0,60
Tl	1,960	2,180	1,24	$4 \cdot 10^{-5}$	2,800	0,62
Pb	1,520	2,090	1,33	$4 \cdot 10^{-5}$	2,700	0,72
Sn	1,450	2,040	1,38	$4 \cdot 10^{-5}$	2,650	0,77

Следует отметить, что для жидких металлов стационарные потенциалы коррозии отрицательнее, чем для молибдена (-1,370 В) и соответственно больше токи коррозии, а остаточные токи, не превышают 20 mA/cm^2 . Область выделения лития с образованием жидких сплавов с индием и таллием не ограничена, а на оловянных и свинцовых катодах в области плотностей тока выше $7,5 \text{ A/cm}^2$ наблюдается повышение концентрационной поляризации. В работе [3] подобные участки предельных плотностей тока четко прослеживаются при катодном токе $3,5 - 4 \text{ A/cm}^2$ и связываются с образованием на поверхности катода гетерогенного сплава (образования интерметаллического соединения). Данные настоящей работы и [3]

удовлетворительно согласуются с учетом данных о растворимости лития при 973 и 673 К. Значения деполяризации сплавообразования лития на участке КПК при 1 A/cm^2 и $0,1 \text{ A/cm}^2$, как приведено в [3], близки.

Полученные данные катодной поляризации полностью подтверждают протекание процессов с диффузионным контролем со стороны сплавов и ограничения, связанные с образованием двухфазных сплавов. Результаты измерений и термодинамических расчетов потенциалов протекания процессов сплавообразования удовлетворительно согласуются.

Работа поддержана грантом Российского фонда
фундаментальных исследований проект
19-03-00194.

Список литературы

1. Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов. Справочник. – М.: Металлургия, 1986. – 248 с.
2. Морачевский А.Г., Попович А.А., Демидов А.И. Применение лития, его сплавов и соединений в химических источниках тока. Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. – 2016. - Т. 238, № 1. – С. 65-79.
3. Темногорова Н.В., Демидов А.И., Морачевский А.Г. Исследование процесса выделения лития на жидких металлических катодах // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. – 1979. - Т. 1, № 3. – С. 89-96.
4. Морачевский А.Г., Демидов А.И. Термодинамические свойства сплавов лития // Журнал физической химии. - 1983. - Т. 57, № 9. – С. 2113-2128.
5. Морачевский А.Г., Демидов А.И. Сплавы литий-кремний: фазовая диаграмма, электрохимические исследования, термодинамические свойства, применение в химических источниках тока // Журнал прикладной химии. - 2015. - Т. 88, № 4. – С. 513-533.
6. Морачевский А.Г. Термодинамические свойства и электрохимические исследования сплавов системы литий-олово // Журнал прикладной химии. - 2015. - Т. 88, № 7. – С. 993-1012.
7. Волкович А.В., Журавлев В.И. Электрохимия кальция, стронция, бария. Галогенидные расплавы. - Новомосковск: РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал). – 2017. – 285 с.
8. Волкович А.В., Кривопушкин А.В., Чекалова Л.С., Хоришко Б.А. Потенциалы осаждения натрия на жидкометаллических катодах // Журнал физической химии. - 1975. - Т. 49, № 9. – С. 2423-2424.
9. Журавлев В.И., Волкович А.В., Ничков И.Ф., Виноградова А.М. Электродные процессы на окисленных цинковом и молибденовом катодах // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. – 1982. - Т. 3, № 1. – С. 27-31.
10. Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. – Челябинск.: Металлургия, Челябинское отделение. 1993. – 232 с.
11. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. – М. Наука. 1973. – 247 с.

УДК 541.135

Максимов И.С., Журавлев В.И., Жиркова Ю.Н., Голубина Е.Н.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЖИДКИХ КАТОДОВ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Максимов Иван Сергеевич, студент 3 курса химико-технологического факультета;**Журавлев Владимир Иванович**, к.х.н., доцент, декан химико-технологического факультета;**Жиркова Юлия Николаевна**, старший преподаватель кафедры «Технология неорганических, керамических, электрохимических производств»;**Голубина Елена Николаевна**, д.х.н., профессор кафедры «Фундаментальная химия»;

e-mail: VIZhuralev@nirhtu.ru

Новомосковский институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия

На основании поляризационных зависимостей, полученных коммутаторным методом, изучены процессы на жидких катодах из индия, таллия, свинца и олова в расплавах хлоридов лития и щелочноземельных металлов при 973 К. Потенциалы жидких металлических катодов измерены при изменении плотности тока поляризации от 10^{-4} до 10 А/см². Поляризационные кривые для индия и таллия, а также для свинца и олова во всех расплавах имеют подобные участки. Хлориды кальция, стронция и бария вводили в расплав хлорида лития в количестве 20, 15 и 12 мол. %, соответственно. Проведен анализ хода катодных поляризационных кривых на основании теоретического расчета составов образующихся сплавов. Расчеты составов сплавов проведены на основании данных о термодинамических характеристиках лития и щелочноземельных металлов в сплавах с катодными металлами. Показано, что в сплавы с индием и таллием в основном выделяется литий, а в сплавы со свинцом и оловом в большем количестве выделяются щелочноземельные металлы. Доля щелочноземельных металлов в сплаве увеличивается при возрастании плотности тока и соответственно потенциалов образующихся сплавов.

Ключевые слова: хлориды лития, кальция, стронция, бария, жидкие катоды, индий, таллий, свинец, олово, потенциал, поляризация.

POLARIZATION OF LIQUID CATHODES IN THE MELTS OF LITHIUM CHLORIDE AND ALKALINE EARTH METALS

Maksimov I.S., Zhuravlev V.I., Zhirkova Yu.N., Golubina E.N.

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

Based on the polarization dependences obtained by the commutator method, we studied the processes on liquid cathodes from indium, thallium, lead, and tin in molten lithium chlorides and alkaline earth metals at 973 K. The potentials of liquid metal cathodes were measured by changing the polarization current density from 10^{-4} to 10 A / cm². The polarization curves for indium and thallium, as well as for lead and tin in all melts, have similar sections. Chlorides of calcium, strontium and barium were introduced into the molten lithium chloride in the amount of 20, 15 and 12 mol. %, respectively. The course of the cathodic polarization curves is analyzed based on a theoretical calculation of the composition of the resulting alloys. The calculations are based on the theoretical characteristics of lithium and alkaline earth metals in alloys with cathode metals. It has been shown that lithium is mainly released in alloys with indium and thallium, and in alloys with lead and tin, alkaline earth metals are found in large quantities. The proportion of alkaline earth metals in the alloy increases with increasing current density and, accordingly, the potential of the alloys.

Key words: chlorides of lithium, calcium, strontium, barium, liquid cathodes, indium, thallium, lead, tin, potential, polarization.

Сплавы лития и щелочноземельных металлов (щ.з.м.) с различными легкоплавкими электроположительными металлами (MI), в т.ч. с In, Tl, Pb, Sn, представляют практический интерес [1]. Они применяются как специальные сплавы, раскислители, элементы конструкций литий-ионных аккумуляторов [2]. Использование жидких металлических катодов позволяет реализовать выделение щ.з.м. с высокой селективностью, например, относительно калия и натрия [3]. В отличие от натрия и особенно калия в сплавах Li(MI) коэффициенты активности лития всегда меньше 1 [4], что увеличивает возможности совместного

осаждения лития с кальцием, стронцием и барием в сплавы.

Процессы, протекающие в расплавах LiCl + 20 мол. % CaCl₂, LiCl + 15 мол. % SrCl₂, LiCl + 12 мол. % BaCl₂ на жидких катодах из индия, таллия, свинца или олова изучали анализируя ход катодных поляризационных кривых (КПК), полученных импульсным гальваностатическим (коммутаторным) методом. Время поляризации и пауз составляло по 15 с. Потенциалы электродов измеряли относительно хлорного электрода сравнения. Анодное и катодное пространства в расплаве разделялись асбестовой диафрагмой. Расплав находился под атмосферой

аргона. Массу навесок металлов брали по 1 г. Полученные зависимости представляли в координатах $\lg i_k - E_{cm}$ (КПК). Интервал изменения тока поляризации составлял от 10^{-3} до 10 A/cm^2 . Температуру $973 \pm 3 \text{ K}$ контролировали по хромель-алюмелевой термопаре, помещаемой в рабочую зону.

Известно, что ход катодных поляризационных кривых с жидкими катодами определяется составом и термодинамикой сплавов [3], пределами растворимости [1] выделяющихся в сплав металлов. Согласно строения двойных диаграмм состояния щ.з.м. – Мl и Li – Мl видно, что металлы IIIa подгруппы (индий, таллий) и IVa подгруппы (свинец, олово), образуют различные по растворимости сплавы при 973 К. Так литий неограниченно растворяется в индии и таллии, а со свинцом и оловом имеет жидкую область до 70-75 мол. % [1]. Для растворимости всех щ.з.м. ее большие величины в сплавах с оловом и свинцом (от 25 до 40 мол. %) и меньшие значения в индии (от 14 до 22 мол. %). При этом во всех сплавах растворимость щ.з.м. уменьшается в ряду от кальция к барию [1].

После выдержки 1 ч в исследуемым расплавах стационарные потенциалы жидких металлических электродов (E_{cm}) устанавливаются в традиционной последовательности: $\text{Sn} > \text{Pb} > \text{Tl} > \text{In}$. При этом E_{cm} для пар In , Tl и Pb , Sn , составляют $-(1,82-2,00) \text{ В}$ и $-(1,45-1,56) \text{ В}$, соответственно. Закономерно, что плотности тока коррозии металлов IIIa подгруппы больше, чем для рассмотренных металлов IVa подгруппы. Исходя из приведенных данных, а также из данных о термодинамических характеристиках щ.з.м. и лития в указанных сплавах с Мl, можно рассматривать КПК индия в расплаве $\text{LiCl} + 12 \text{ мол. \% BaCl}_2$ и КПК олова в расплаве $\text{LiCl} + 20 \text{ мол. \% CaCl}_2$ – типичными для соответствующих групп катодных металлов. Указанные КПК приведены на рис.

В работе [3] рассмотрены методы расчета потенциалов сплавов, избирательности жидких катодных металлов к щ.з.м. относительно щелочных металлов, для чего используются данные о термодинамических характеристиках потенциалопределяющих компонентов в солевой и металлической фазах системы. Были использованы данные о стандартных потенциалах $E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0$, а

также о коэффициентах активности щ.з.м. в металлических сплавах из работы [5].

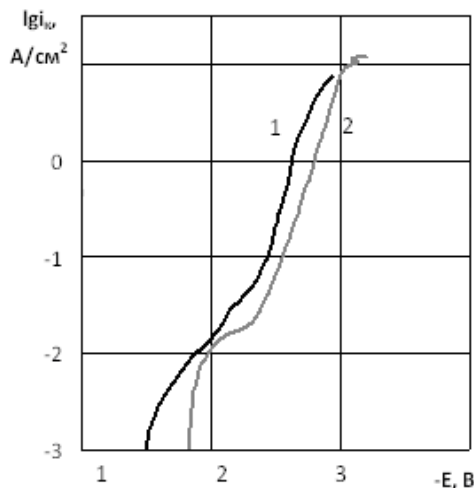


Рис. Поляризация жидких оловянного (1) и индиевого (2) катодов в расплаве $\text{LiCl} + 20 \text{ мол. \% CaCl}_2$ (1) и $\text{LiCl} + 12 \text{ мол. \% BaCl}_2$ (2)

Теоретическую оценку состава сплавов, образующих при потенциалах, отвечающих потенциалам участков сплавообразования на КПК от $-2,35 \text{ В}$ на индиевом (кривая 1 рис.) и от $-2,26 \text{ В}$ на оловянном (кривая 2 рис.) катодах, целесообразно проводить с использованием величины условных равновесных потенциалов $\text{Me}(\text{Ml})$ и $\text{Li}(\text{Ml})$ в исследуемых расплавах - $E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}(\text{Ml})}^{p*}$ и $E_{\text{Li}^+/\text{Li}(\text{Ml})}^p$.

Эти величины рассчитаны по выражениям

$$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}(\text{Ml})}^{p*} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Me}^{z+}} - \frac{RT}{2F} \ln \gamma_{\text{Me}} \quad (1)$$

$$E_{\text{Li}^+/\text{Li}(\text{Ml})}^p = E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Li}^+} - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\text{Li}} \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) применены для расчета составов сплавов, в которых коэффициенты активности щ.з.м. и лития постоянны, что реализуется, как правило, при X_{Me} и X_{Li} меньше 5 мол. % [4,5]. Результаты расчетов величин $E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}(\text{Ml})}^{p*}$ и $E_{\text{Li}^+/\text{Li}(\text{Ml})}^p$ в исследуемых расплавах при 973 К приведены в таблице.

Таблица. Значения условных равновесных потенциалов сплавов лития, кальция, стронция, бария с легкоплавкими металлами в бинарных расплавах вида $\text{LiCl} - X \text{ MeCl}_2$

Расплав $\text{LiCl} - X \text{ мол. \% MeCl}_2$	Сплав $\text{Me}(\text{Ml})$ $\text{Li}(\text{Ml})$	Значения $-E^{p*}$, для сплавов			
		In	Tl	Pb	Sn
$\text{LiCl} + 20 \text{ \% CaCl}_2$	$\text{Ca}(\text{Ml})$	2,865	3,026	2,826	2,733
	$\text{Li}(\text{Ml})$	3,054	3,054	2,953	2,909
$\text{LiCl} + 15 \text{ \% SrCl}_2$	$\text{Sr}(\text{Ml})$	2,987	3,108	2,960	2,876
	$\text{Li}(\text{Ml})$	3,049	3,049	2,948	2,904
$\text{LiCl} + 12 \text{ \% BaCl}_2$	$\text{Ba}(\text{Ml})$	3,102	3,169	2,898	2,842
	$\text{Li}(\text{Ml})$	3,046	3,046	2,945	2,901

Потенциалы сплавов на КПК E_{cnl} в общем случае отвечает трехкомпонентным сплавам – Me, Li(MI). При этом величины E_{cnl} могут быть описаны как через потенциал щ.з.м. в сплаве, так и через потенциалы лития в нем, т.е.

$$E_{cnl} = E_{Me^{2+}/Me(MI)}^{p*} - \frac{RT}{2F} \ln X_{Me} \quad (3)$$

$$E_{cnl} = E_{Li^+/Li(MI)}^{p*} - \frac{RT}{F} \ln X_{Li} \quad (4)$$

Как показано в [3] выполнение условий, описываемых уравнениями (3) и (4) дает возможность рассчитывать величины избирательности металла катода (MI) к щелочноземельному металлу относительно щелочного при их совместном выделении в сплав Me, Li(MI) - $\Theta'_{MI, Me/Li}$.

$$\Theta'_{MI, Me/Li} = \frac{X_{Me}}{X_{Li}} = \exp \left[\frac{F \left(2E_{Me^{2+}/Me}^{p*} - E_{Li^+/Li}^{p*} - E_{cnl} \right)}{RT} \right] \quad (5)$$

Значения E_{cnl} брались из данных на КПК, а соответствующие величины E^{p*} - из таблицы. В кинетических условиях величины E_{cnl} включают концентрационные поляризации со стороны расплава и сплава. Предельные плотности тока на КПК проявляются только выше 3 - 4 А/см², что позволяет считать поляризацию со стороны расплава незначительной и считать, что E_{cnl} описывается через поверхностные концентрации X_{Me}^s и X_{Li}^s . Уравнение (5) применимо при X_{Me} и X_{Li} не превышающих 0,05 мол. дол. [4,5].

Используя данные таблицы по формулам (3-5) определили, что при поверхностному содержанию 5 мол. % Ва сплаве в Ва(In) отвечает величина $E_{cnl} = -2,976$ В на КПК, а при 5 мол. % Са в сплаве Са(Sn) на КПК $E_{cnl} = -2,607$ В. Отношение содержания компонентов сплавов при указанных потенциалов сплавов: $X_{Ba}/X_{Li} = 0,114$, при этом, при этом $X_{Ba}^s = 0,05$ мол. дол., а $X_{Li}^s = 0,43$ мол. дол. Для сплава Са, Li(Sn) величина $X_{Ca}/X_{Li} = 10,4$ и при $X_{Ca}^s = 0,05$ мол. дол. значение $X_{Li}^s = 0,0048$ мол. дол. Значения выходов по току щ.з.м. (BT_{Me}) составили 95 % для кальция в сплаве с оловом и 5 % для бария в сплаве с индием. Важно отметить, что в начале

сплавообразования, $E_{cnl} = E_{н.в.}$ при катодном токе 0,03-0,04 А/см², X_{Me} уменьшается, а величина X_{Li} растет. Например, при $E_{н.в.}$ при выделении кальция в жидкое олово его выход по току уменьшается до 5 %, а величина X_{Ca}/X_{Li} уменьшается от 10,4 до 0,029. Следует отметить, что достижению потенциалов $E_{н.в.}$ предшествуют процессы перезаряда катионов, в первую очередь $2Li^+$ до $(Li_2)^+$. Сравнение с данными выделения Са, Sr, Ва из расплавов типа KCl - X MeCl₂ на оловянных и свинцовых катодах [3], показывает относительное увеличение сосаждения лития, по сравнению с калием. Интервал получения жидких сплавов Me, Li(MI) широк и достигает 4 А/см² при рассматриваемых условиях.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований проект 19-03-00194.

Список литературы

1. Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов. Справочник. – М.: Металлургия, 1986. – 248 с.
2. Морачевский А.Г., Попович А.А., Демидов А.И. Применение лития, его сплавов и соединений в химических источниках тока. Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. – 2016. - Т. 238, № 1. – С. 65-79.
3. Волкович А.В., Журавлев В.И. Электрохимия кальция, стронция, бария. Галогенидные расплавы. - Новомосковск: РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал). – 2017. – 285 с.
4. Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. – Челябинск.: Металлургия, Челябинское отделение. 1993. – 232 с.
5. Волкович А.В., Журавлев В.И., Трофимов И.С. Термодинамика сплавов щелочноземельных металлов. - Новомосковск: ФГБОУ ВПО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал). – 2015. – 210 с.

УДК 543.552+544.653.2

Беспрозванная Р., Царькова Т.Г., Горончаровская И.В., Евсеев А.К., Крюков А.Ю., Шабанов А.К.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ НИТРИТА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ПАСТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Беспрозванная Рона, бакалавр 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Царькова Татьяна Григорьевна, к.х.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Горончаровская Ирина Викторовна к.х.н., старший научный сотрудник отделения общей реанимации, ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3, e-mail: goririna22@gmail.com

Евсеев Анатолий Константинович, д.х.н., ведущий научный сотрудник отделения общей реанимации, ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3

Крюков Александр Юрьевич, к.х.н., доцент кафедры физической химии; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Шабанов Аслан Курбанович, д.м.н., старший научный сотрудник отделения общей реанимации, ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3

В настоящей работе исследован процесс электрохимического окисления нитрита натрия на пастовом электроде на основе углеродных нанотрубок, модифицированном полиметиленовым голубым. При проведении поляризационных измерений на исследуемом электроде в растворе нитрита было обнаружено появление волны электроокисления с максимумом при потенциале около 800 мВ (Ag/AgCl). Установлено, что высота пика окисления зависит от концентрации нитрита в широком диапазоне концентраций.

Ключевые слова: нитрит, углеродные нанотрубки, полиметиленовый голубой, углеродный пастовый электрод, вольтамперометрия

ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF NITRITE ON MODIFIED CARBON NANOTUBES PASTE ELECTRODE

Besprozvannaya R., Tsarkova T.G., Goroncharovskaya I.V. *, Evseev A.K. *, Kryukov A.Yu., Shabanov A.K. *

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

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

In present work the electrochemical oxidation of nitrite was studied at poly (methylene blue) modified carbon nanotubes paste electrode. The appearance of an electrooxidation wave on polarization curves on studied electrode in a nitrite solution with a maximum at a potential of about 800 mV (Ag/AgCl) was observed. It was established that peak current depended linearly on the nitrite concentration in a wide range of concentration.

Keywords: nitrite, carbon nanotubes, polymethylene blue, carbon paste electrode, voltammetry

Введение

Контроль уровня оксида азота (NO) является в настоящее время актуальной задачей, поскольку известно, что он является важной сигнальной молекулой, участвующей в процессах вазодилатации и воспаления [1]. Нарушения в продуцировании оксида азота, влечет негативные последствия для организма [1, 2], в частности, избыточное продуцирование NO может способствовать развитию окислительного стресса [2].

Короткое время жизни молекулы NO является причиной затруднительной прямой оценки уровня NO в организме, однако известны некоторые прямые методы [3]. Наиболее распространенными

методами оценки содержания NO в клинических лабораториях являются непрямые методы, позволяющие оценивать уровень NO по содержанию в биологических средах стабильных его метаболитов – нитрита и нитрата (NOx). Как правило, используют спектрофотометрический метод, который основан на реакции взаимодействия нитрита с первичными ароматическими аминами с получением окрашенных соединений. Для проведения такого анализа необходимо предварительное восстановление нитрита до нитрата [4], что делает данный метод довольно трудоемким и длительным.

Электрохимические методы могут быть хорошей альтернативой для определения нитрита,

поскольку лишены недостатков спектрофотометрического метода. В основе электрохимического метода оценки лежит реакция окисления нитрита до нитрата. Однако известно, что на немодифицированных классических электродах эта реакция протекает с большим перенапряжением [5]. Поэтому поиск новых электродных материалов и путей модифицирования поверхности классических электродов для определения нитрита является актуальной задачей.

В качестве материала сенсорных электродов могут быть использованы углеродные нанотрубки (УНТ), которые в последнее время получили широкое распространение в электроанализе [6], благодаря тому, что они обладают развитой поверхностью и способны катализировать процесс переноса электронов. Также для создания сенсорных электродов используют пленки редокс-активных полимеров, например, полиметиленового голубого (ПМГ) [7], которые благодаря наличию на своей поверхности редокс-активных центров могут катализировать процесс переноса электронов, а также обладают стабильностью. Таким образом, сочетание функционального электродного материала с высокоразвитой поверхностью в виде углеродных нанотрубок и редокс-активного полимера может быть перспективным для создания композитного электрода для определения нитрита.

Таким образом, целью данной работы является исследование электрохимического поведения нитрита на модифицированном пастовом электроде на основе нанотрубок.

Методика исследования

Углеродную пасту для рабочего электрода получали путем смешивания в необходимом соотношении по массе навески УНТ (ООО «Глобал СО») с вазелиновым маслом. Полученную пасту запрессовывали в специальный держатель с диаметром отверстия $d = 2$ мм. В качестве токоподвода использовали стальную проволоку. С целью гомогенизации углеродной пасты электрод выдерживали не менее 12 часов до проведения исследований.

Электрохимическое модифицирование рабочего электрода и поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата IPC-Pro L (ЗАО «Кронас», Россия) в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод (нас.), вспомогательного электрода – сетку из платинированного титана. Электрополимеризацию метиленового голубого проводили из раствора 0,02 М натрий-фосфатного буфера (phosphate buffered saline, PBS, pH=8), содержащего 2 мМ метиленового голубого и 0,1 М KCl в режиме циклической развертки от -400 до +1200 мВ со скоростью развертки потенциала 50 мВ/с в течение 50 циклов. Поляризационные измерения в рабочих растворах проводили в потенциодинамическом режиме в диапазоне

потенциалов от -400 мВ до +1100 мВ со скоростью развертки потенциала 50 мВ/с.

Анализ нитрита проводили в модельных растворах NaNO_2 в диапазоне концентраций от $2 \cdot 10^{-5}$ М до $5 \cdot 10^{-3}$ М.

Результаты и обсуждение

Первоначально были проведены электрохимические измерения в растворе нитрита натрия на немодифицированном пастовом электроде на основе углеродных нанотрубок (УНТ-ПЭ), которые показали, что процесс окисления нитрита протекает при потенциалах положительнее +600 мВ с максимумом при потенциале около +1000 мВ (Рис. 1, кривая 3), что практически не отличается от потенциалов окисления нитрита на традиционных твердых электродах, например, платиновом [5]. При исследовании процесса анодного окисления нитрита на электроде УНТ-ПЭ, модифицированном пленкой ПМГ, было обнаружено, что электроокисление нитрита так же происходит при потенциалах, положительнее +600 мВ, но с максимумом при потенциале около +800 мВ, который оказался на 200 мВ отрицательнее потенциала максимума окисления на немодифицированном электроде УНТ-ПЭ (Рис. 1, кривая 4). При этом стоит отметить, что окисление нитрита на модифицированном электроде происходит при более высоких плотностях тока с более выраженным пиком на вольтамперной кривой.

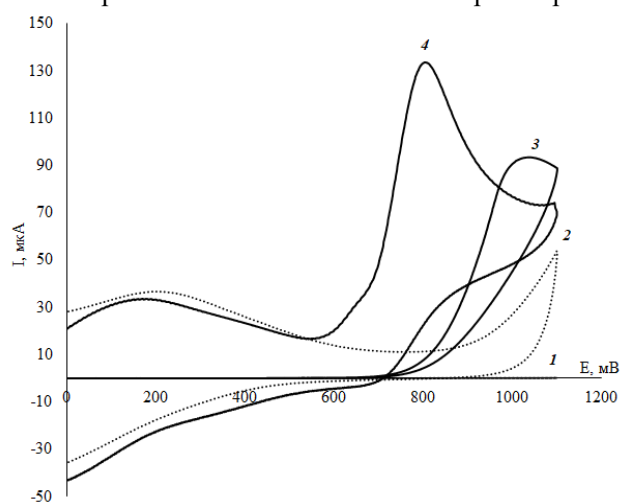


Рис. 1. Поляризационные кривые на пастовых электродах на основе УНТ: 1 – фон PBS, электрод УНТ-ПЭ, 2 – фон PBS, электрод УНТ-ПЭ/ПМГ, 3 – 5 мМ NaNO_2 , электрод УНТ-ПЭ, 4 – 5 мМ NaNO_2 , электрод УНТ-ПЭ/ПМГ

Для модифицированного пленкой ПМГ электрода была выявлена линейная зависимость величины тока в максимуме окисления нитрита от его концентрации во всем диапазоне исследованных концентраций (от $2 \cdot 10^{-5}$ М до $5 \cdot 10^{-3}$ М) (Рис. 2).

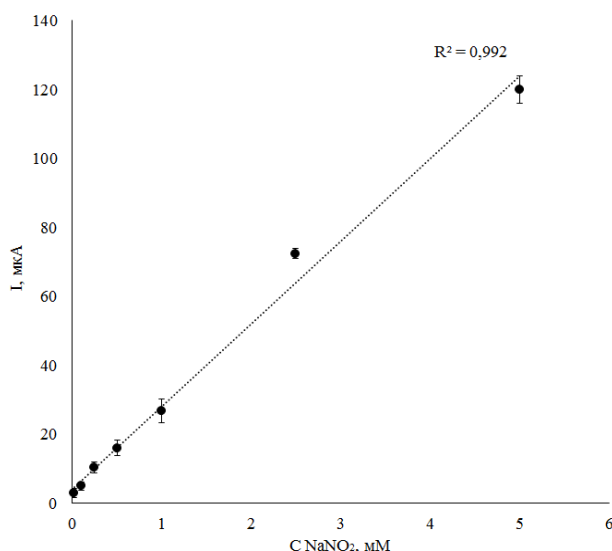


Рис. 2. Зависимость величины тока окисления от концентрации нитрита на электроде УНТ-ПЭ/ПМГ

Концентрации нитрита соответствуют необходимым для обнаружения концентрациям нитрита в биологических средах [8]. Модельные эксперименты в плазме крови, содержащей нитрит, показали отсутствие различий с измерениями в водных средах.

Заключение

Таким образом, модифицирование электрода на основе углеродных нанотрубок полиметиленовым голубым приводит к существенному увеличению аналитического сигнала при анализе растворов, содержащих нитрит. При этом модифицированный электрод позволяет проводить определение нитрита как в водных растворах, так и в плазме крови, что может быть использовано для разработки метода определения уровня NOx в биологических средах.

Список литературы

1. Sharma J.N., Al-Omran A., Parvathy S.S. Role of nitric oxide in inflammatory diseases // *Inflammopharmacology*. – 2007. – V. 15. – №. 6. – P. 252-259.
2. Соловьева А.Г., Кузнецова В.Л., Перетягин С.П., Диденко Н.В., Дударь А.И. Роль оксида азота в процессах свободнорадикального окисления // *Вестник Российской военно-медицинской академии*. – 2016. - № 1. – С. 228-233.
3. Taha Z.H. Nitric oxide measurements in biological samples // *Talanta*. – 2003. – V. 61. – № 1. – P. 3-10.
4. Голиков П.П., Николаева Н.Ю. Метод определения нитрита/нитрата (NOx) в сыворотке крови // *Биомедицинская химия*. – 2004. – Т. 5. – С. 79-85.
5. Bertotti M., Pletcher D. A study of nitrite oxidation at platinum microelectrodes // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 1997. – V. 8. – №. 4. – P. 391-395
6. Yáñez-Sedeño P., Pingarrón J.M., Riu J., Rius F.X. Electrochemical sensing based on carbon nanotubes // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2010. – V. 29. – P. 939-953
7. Erçarıkcı E., Dağcı K., Topçu E., Alanyaloğlu M. Electrochemical preparation of poly (methylene blue)/graphene nanocomposite thin films // *Materials Research Bulletin*. – 2014. – V. 55. – P. 95-101.
8. Клычникова Е.В., Тазина Е.В., Смирнов С.В., Спиридонова Т.Г., Жиркова Е.А., Борисов В.С., Годков М.А. Взаимосвязь биохимических показателей окислительного стресса, эндогенной интоксикации и регуляции сосудистого тонуса у больных с ожоговой травмой // *Анестезиология и реаниматология*. – 2015. – Т. 60. - № 1. – С. 45-49.

УДК 554.653.2/3

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

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ДЛЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА Li-O₂ АККУМУЛЯТОРА**Панченко Надежда Владимировна**, аспирант 2 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материаловРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Москва, ул. Миусская пл., д.9, e-mail: nadv.09@yandex.ru**Богдановская Вера Александровна** д.х.н., главный науч. сотр., лаборатория «Электрокатализ», Институт Физической химии и электрохимии им А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия**Радина Марина Владимировна** ст. науч. сотр., лаборатория «Электрокатализ», Институт Физической химии и электрохимии им А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия**Новиков Василий Тимофеевич**, к.х.н., профессор кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

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

Андреев Владимир Николаевич д.х.н., главный. науч. сотр., лаборатория «Электрокатализ»

Институт Физической химии и электрохимии им А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

Состав и структура положительного электрода Li-O₂ аккумулятора играют ключевую роль в оптимизации реакции восстановления/выделения кислорода в Li⁺ содержащем апротонном электролите. Исследованы электрохимические свойства углеродных нанотрубок (УНТ) предварительно подвергнутых модифицированию кислород- и азотсодержащими группами.

Ключевые слова: Li-O₂, УНТ, реакция восстановления кислорода, реакция выделения кислорода, Li₂O₂, апротонный растворитель.

MODIFIED CARBON NANOTUBES FOR POSITIVE ELECTRODE OF Li-O₂ BATTERY

Panchenko N.V., Bogdanovskaya V.A., Radina M.V., Novikov V.T., Andreev V.N.

The composition and structure of the positive electrode of Li-O₂ battery play a key role in the optimization of oxygen reduction / evolution reaction in Li⁺ containing aprotic electrolyte. The electrochemical properties of carbon nanotubes (CNTs) previously subjected to modification by oxygen and nitrogen-containing groups has been studied.

Keywords: Li-O₂, CNTs, oxygen reduction reaction, oxygen evolution reaction, Li₂O₂, aprotic solvent.

Системы Li-O₂ характеризуются высокой теоретической удельной энергией [1], что представляет большой потенциал для развития энергетики будущего. В основе работы Li-O₂ аккумулятора с апротонным электролитом лежит реакция электровосстановления/выделения кислорода через формирование и окисление пероксида лития (Li₂O₂) на положительном электроде. Частицы Li₂O₂ характеризуются низкой электронной проводимостью и плохо растворяются в апротонном растворителе [2]. Осадок Li₂O₂, по мере накопления на положительном электроде, блокирует доступ кислорода и катиона лития к активным центрам. Это приводит к снижению разрядной ёмкости аккумулятора. Кроме того, увеличивается перенапряжения при заряде Li-O₂, поскольку затруднено окисление Li₂O₂. Высокая реакционная активность надпероксида лития, образующегося при восстановлении кислорода, вызывает деградацию положительного электрода и/или растворителя, что способствует образованию побочных продуктов [3]. Следовательно, для реализации высоких энергетических характеристик Li-O₂ и его циклируемости, необходима оптимизация положительного электрода: создание материала с бифункциональными свойствами, обеспечивающими

накопление и окисление достаточного количества Li₂O₂, устойчивость материала к воздействию надпероксида лития и его стабильность при функционировании. Важную роль играют состав и свойства электролита, поскольку определяют путь реакции восстановления кислорода и влияют на стабилизацию LiO₂ в растворе, что замедляет пассивацию положительного электрода [4]. К числу таких свойств относят высокую сольватирующую способность растворителя, природу соли, и ее концентрацию в электролите, введение катионов в раствор, близких по размеру с супероксид анионом [5].

Благодаря таким свойствам как высокоразвитая поверхность, образованная мезопорами, электропроводность, устойчивость к деградации при циклировании УНТ представляют значительный интерес для использования в качестве основы бифункциональных каталитических систем для кислородной реакции. Кроме того, модифицирование УНТ кислород- и азотсодержащими группами способствует усилению их собственных каталитических свойств в РВК, а также оказывает влияние на морфологию и электронную структуру образующегося Li₂O₂, благодаря которой легче протекает его окисление и

увеличивается продолжительность работы Li–O₂ аккумулятора [6].

В настоящей работе методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) исследованы электрохимические характеристики УНТ, предварительно подвергнутых функционализации кислород- и азотсодержащими группами. Для образования кислородсодержащих групп на УНТ в работе использовали два способа функционализации в концентрированной азотной кислоте (УНТ_{HNO₃}) и в 1 М NaOH (УНТ_{NaOH}). Затем функционализированные УНТ допировали азотом (УНТ_{NaOH+N}, УНТ_{HNO₃+N}), где в качестве прекурсора использовали мочевины. Поляризационные кривые (ПК) получали в потенциодинамическом режиме при скорости развёртки потенциала 5 мВ/с в апротонном

электролите, насыщенном O₂. Электролит (0.25 М LiClO₄) готовили при использовании безводной соли (Sigma-Aldrich) и растворителя ДМСО, осушенного молекулярными ситами (3Å, Sigma -Aldrich). Выбор ДМСО в качестве растворителя обусловлен его высокой сольватирующей способностью по катиону Li⁺ [4]. Содержание воды в электролите, определённое по методу К. Фишера (917 Coulometer), составляло ~ 100 ppm. Оценку электрохимических свойств материалов проводили по величине количества электричества ($\sum Q_K$, $\sum Q_A$, мК/см²), потенциалам полуволны катодного участка ($E_{1/2}$, В), а также по потенциалам начала окисления ($E_{н.о.}$, В). По отношению $\sum Q_A/\sum Q_K$ судили об обратимости кислородной реакции. Величины, определённые по ПК (рис. 1), приведены в таблице.

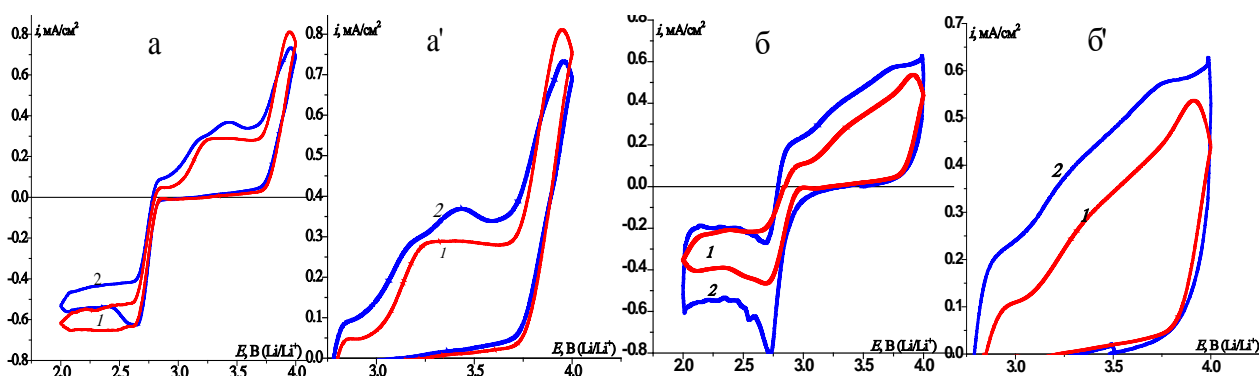


Рис. 1. Поляризационные кривые, полученные на различных УНТ: а, а' – соответственно ЦВА и анодный участок ЦВА на УНТ_{NaOH} (1) и УНТ_{HNO₃} (2); б, б' – соответственно ЦВА и анодный участок ЦВА на УНТ_{NaOH+N} (1) и УНТ_{HNO₃+N} (2); атмосфера кислорода, 0.25 М LiClO₄/ДМСО, скорость развёртки потенциала 5 мВ/с.

Таблица. Электрохимические характеристики, полученные для исследуемых материалов в атмосфере кислорода.

материал	$\sum Q_K$	$\sum Q_A$	$\sum Q_A/\sum Q_K$, %	$E_{1/2}$, В	$E_{н.о.}$, В
	Кл/см ²				
УНТ _{NaOH}	180	70.58	38	2.74	2.78
УНТ _{NaOH+N}	106.3	79.5	73	2.82	2.84
УНТ _{HNO₃}	148.9	103.4	69	2.74	2.78
УНТ _{HNO₃+N}	138	107	77.5	2.80	2.78

Совокупность результатов показывает, что допирование азотом функционализированных УНТ снижает вероятность протекания побочных процессов с участием материала электрода и/или растворителя, а также повышает каталитическую активность УНТ. Учитывая, что в случае УНТ_{NaOH} и УНТ_{HNO₃} наряду с РВК протекают побочные процессы, о чём свидетельствует максимум плотности тока на ЦВА при 4.0 В, можно заключить, что вклад этих процессов отразится на $\sum Q_K$ и $\sum Q_A$ и, следовательно, приведёт к их завышению относительно истинных значений, т.е., величин, отражающих только реакции восстановления/выделения кислорода (табл.). УНТ_{HNO₃+N} и УНТ_{NaOH+N} проявляют высокую

активность в РВК, на что указывает смещение потенциала полуволны на 50-60 мВ положительнее чем на УНТ, не содержащих азот. Показано, что несмотря на практически равные величины $E_{1/2}$ УНТ_{HNO₃+N} и УНТ_{NaOH+N}, УНТ, обработанные в HNO₃ характеризуется более высокой бифункциональной активностью в кислородной реакции, поскольку наряду с высокими величинами $\sum Q$ (табл.) $E_{н.о.}$ данного материала более отрицательный, что свидетельствует о снижении перенапряжения реакции окисления Li₂O₂. Полученные результаты можно объяснить наличием на поверхности УНТ функциональных групп, природа и концентрация которых определяют электрохимические свойства УНТ. В зависимости от

типа кислородсодержащих групп, присутствующих на поверхности УНТ, при допировании азотом реализуются различные электронные состояния атомов N и C, что определяет их разную активность в РВК. Карбоксильные группы, формирующиеся в процессе обработки УНТ азотной кислотой, наиболее эффективны в РВК. При этом в процессе допирования азотом этот тип групп замещается пиридиновой формой азота (двухкоординированный азот), проявляющей высокую активность в РВК. Дополнительное преимущество окисления УНТ HNO_3 заключается в том, что в данном случае возможно образование некоторого количества азотсодержащих групп (рис. 2), которые вносят дополнительный вклад в увеличение количества азота на поверхности УНТ. При допировании УНТ, предварительно насыщенных ОН-группами в процессе обработки раствором NaOH, создаётся конфигурация трёхкоординированного азота (графитовая форма), которая также является активной формой азота в РВК.

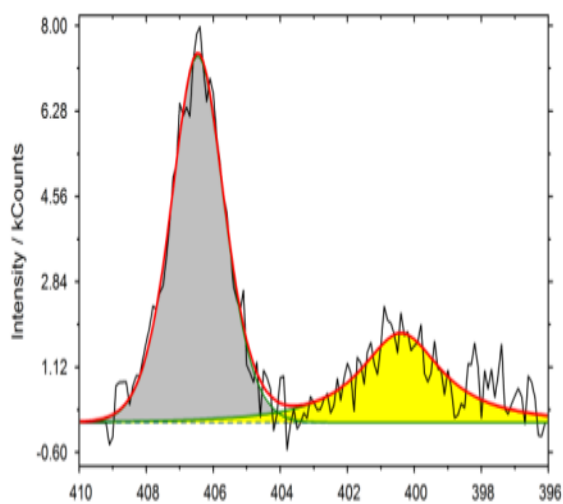


Рис. 2. РФЭ спектр УНТ, функционализированных HNO_3

Вместе с тем на основании полученных результатов нельзя выявить наиболее активную форму азота, поскольку фактором, определяющим активность УНТ $_{\text{HNO}_3+\text{N}}$, могут служить как природа азотсодержащих групп, так и их количественное содержание, а также природа и количество кислородсодержащих групп, и соотношение кислород- и азотсодержащих групп. Основываясь на представлении о реакционной способности кислородсодержащих функциональных групп, можно предположить их участие в побочных процессах в РВК. С другой стороны, возрастание плотности тока при 4.0 В может быть обусловлено окислительной деградацией УНТ при высоких потенциалах. Решение данных вопросов, позволит определить ключевые параметры, усиливающие бифункциональные свойства и стабильность УНТ и повысить степень обратимости кислородной реакции.

Таким образом, рассмотрено влияние различных видов функционализации на электрохимические характеристики УНТ. Установлено, что материалы допированные азотом, характеризуются более высокой каталитической активностью и устойчивостью к деградации в РВК. Для допирования азотом предпочтительна обработка азотной кислотой, поскольку в этом случае одновременно образуются кислород- и азотсодержащие группы. УНТ $_{\text{HNO}_3+\text{N}}$ являются перспективным материалом для положительного электрода, поскольку проявляют бифункциональную активность в реакции восстановления/выделения кислорода. Вместе с тем необходимо проведение дополнительных исследований данных материалов с целью установления влияния видов функционализации на структурные особенности материалов, которые являются одним из ключевых параметров, определяющих накопление и окисление продукта РВК.

Список литературы

1. Chaozhu Shu, Chang Wu, Jianping Long, Haipeng Guo, Shi-Xue Dou, Jiazhaio Wang. Highly reversible Li-O_2 battery induced by modulating local electronic structure via synergistic interfacial interaction between ruthenium nanoparticles and hierarchically porous carbon // *Nano Energy*. – 2019. – Vol.57. – Pp. 166–17.
2. Viswanathan, K. S Thygesen, J. S. Hummelshøj, J. K. Nørskov, G. Girishkumar et al. Electrical conductivity in Li_2O_2 and its role in determining capacity limitations in non-aqueous Li-O_2 batteries // *J. Chem. Phys.* – 2011. – Vol.135. – P.214704.
3. McCloskey B.D., Speidel A., Scheffler R., Miller D.C., Viswanathan V., Hummelshøj J.S., Nørskov J.K., Luntz A.C. Twin Problems of Interfacial Carbonate Formation in Nonaqueous Li-O_2 Batteries // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2012. – Vol.3. – №8. – Pp.997–1001.
4. Lee Johnson, Chunmei Li, Zheng Liu, Yuhui Chen, Stefan A. Freunberger, Praveen C. Ashok, Bavishna B. Praveen, Kishan Dholakia, Jean-Marie Tarascon and Peter G. Bruce. The role of LiO_2 solubility in O_2 reduction in aprotic solvents and its consequences for Li-O_2 batteries // *Nature chemistry*. – 2014. – Vol.6. – Pp.1091-1099.
5. Lei Qin, Wei Lv, Wei Wei, Feiyu Kang, Dengyun Zhai, Quan-Hong Yang. Oxygen-enriched carbon nanotubes as a bifunctional catalyst promote the oxygen reduction/evolution reactions in Li-O_2 batteries // *Carbon*. – 2019. – Vol.141. – Pp. 561-567.
6. Shoichi Matsuda, Yoshimi Kubo, Kohei Uosaki, and Shuji Nakanishi. Potassium Ions Promote Solution-Route Li_2O_2 Formation in the Positive Electrode Reaction of Li-O_2 Batteries // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2017. – Vol.8. – 1142–1146.

УДК 543.552:577.182.76

Липовая А.С., Царькова Т.Г., Евсеев А.К., Горончаровская И.В., Шабанов А.К., Кондратьева Е.С.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИКАЦИНА С ПОМОЩЬЮ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Липовая Анастасия Сергеевна, бакалавр 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, e-mail: natali.lipovaja2012@yandex.ru

Царькова Татьяна Григорьевна, к.х.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Евсеев Анатолий Константинович, д.х.н., ведущий научный сотрудник отделения общей реанимации, ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3

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

Шабанов Аслан Курбанович, д.м.н., старший научный сотрудник отделения общей реанимации, ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3

Кондратьева Екатерина Сергеевна, к.т.н., главный специалист кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Статья посвящена разработке электрохимического метода определения амикацина с использованием медиатора п-бензохинона. Показано, что предлагаемый метод позволяет проводить определение амикацина в широком диапазоне концентраций. Данный метод может быть использован в качестве альтернативы более дорогостоящим методам при проведении экспресс-анализов.

Ключевые слова: амикацин, циклическая вольтамперометрия, медиатор, антибиотик

AMIKACIN DETERMINATION BY CYCLIC VOLTAMMETRY

Lipovaya A.S., Tsarkova T.G., Evseev A.K. *, Goroncharovskaya I.V. *, Shabanov A.K. *, Kondratyeva E.S.

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

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

This article is devoted to the development of an amikacine determination electrochemical method using of the p-benzoquinone as mediator. It is shown the proposed method allows to determinate the amikacine in a wide range of concentrations. This method can be used as an alternative to more expensive methods for express-analysis.

Keywords: amikacine, cyclic voltammetry, mediator, antibiotic

Введение

Внедрение в клиническую практику новых или усовершенствованных антибиотиков требует разработки методов их количественного и качественного определения, как в коммерческих продуктах, так и биологических образцах. Важной группой антибиотиков, использующихся при лечении бактериальных инфекций, вызываемых преимущественно грамотрицательными микроорганизмами, являются аминогликозиды, одним из которых является амикацин (рис. 1).

В настоящее время, для определения концентрации амикацина используют достаточно трудоемкие методы ВЭЖХ и спектрофотометрию [1], в то время как электрохимические методики практически не применяют.

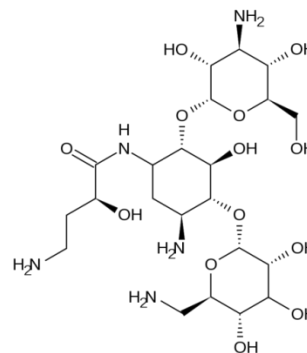


Рис. 1. Структурная формула амикацина.

В настоящее время исследователи не пришли к единому мнению об электрохимической активности амикацина, поскольку Jezowska-Wojczuk и др. [2] считают, что амикацин электрохимически неактивен, в то время как Norouzi и др. [4] указывает на возможность прямого

определения амикацина на золотом электроде. Однако чаще работы по электрохимическому определению амикацина посвящены либо модифицированию электродов [3], либо получению его производных, которые уже подвергаются электрохимическому анализу [2,5,6]. Известно, что амикацин может образовывать комплексы с хинонами, что использовалось в ряде спектрофотометрических методик определения амикацина [1]. В то же время данные комплексы могут быть электрохимически активными, что может быть использовано в разработке новых методов определения амикацина.

Целью данной работы являлась разработка электрохимического метода определения амикацина в водных растворах с использованием медиатора п-бензохинона.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования использовали водные растворы амикацина, приготовленные разбавлением лекарственного препарата на основе амикацина сульфата 0,15 М NaCl до требуемой концентрации ($1 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-6}$ М). В качестве медиатора использовали $1 \cdot 10^{-2}$ М раствор п-бензохинона (Лабтех, ч). Перед проведение измерения анализируемый раствор амикацина смешивали с раствором медиатора в соотношении 1:1, выдерживали 15 минут и проводили электрохимический анализ.

Определение амикацина проводили с использованием потенциостата IPC Pro-L (ЗАО «Кронас», Россия) в режиме циклической развертки потенциала в диапазоне $-600 \div 1000$ мВ со скоростью 25 мВ/с. В работе использовали трехэлектродную электрохимическую ячейку, где в качестве рабочего электрода использовали платиновый микроэлектрод, электрода сравнения – насыщенный Ag/AgCl электрод, вспомогательного электрода – сетку из платинированного титана.

Результаты и обсуждение

Основываясь на способности амикацина образовывать комплексы с хинонами, нами было предложено использовать п-бензохинон в качестве медиатора. Было обнаружено, что при взаимодействии водного раствора амикацина и водного раствора п-бензохинона происходит снижение пиков восстановления при потенциале -200 мВ и окисления при потенциале -100 мВ и появление дополнительного пика окисления при потенциале $+325$ мВ (рис. 2). Появление данного пика может указывать на протекание процесса электроокисления продукта взаимодействия амикацина и п-бензохинона.

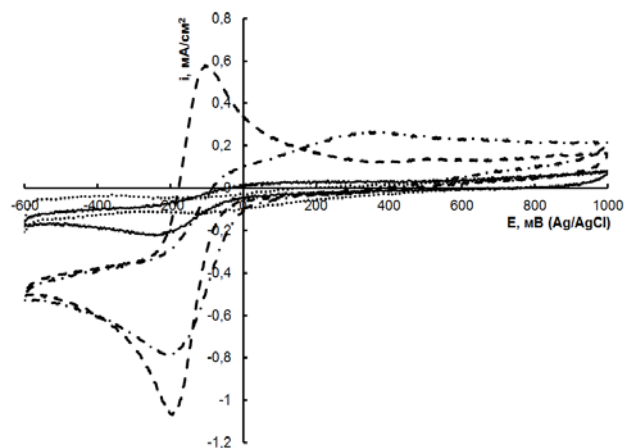


Рис. 2. Вольтамперограммы на платиновом электроде в растворе: — — 0,15 М NaCl (фон); ••• — $1 \cdot 10^{-2}$ М амикацин; --- — $1 \cdot 10^{-2}$ М п-бензохинон; -•- — $1 \cdot 10^{-2}$ М амикацин + $1 \cdot 10^{-2}$ М п-бензохинон.

При анализе вольтамперограмм, полученных в растворах с различной концентраций амикацина ($1 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-6}$ М), было отмечено, что наиболее заметные изменения наблюдается для пика окисления при потенциале порядка -100 мВ (Рис. 3). Что немаловажно, изменения уже отчетливо заметны при концентрациях более $5 \cdot 10^{-6}$ М, при том, что, терапевтическая пиковая концентрация амикацина в крови составляет до 40 мг/л, минимальная около 5 мг/л [7], т.е. $6,8 \cdot 10^{-5}$ М и $8,5 \cdot 10^{-6}$ М, соответственно.

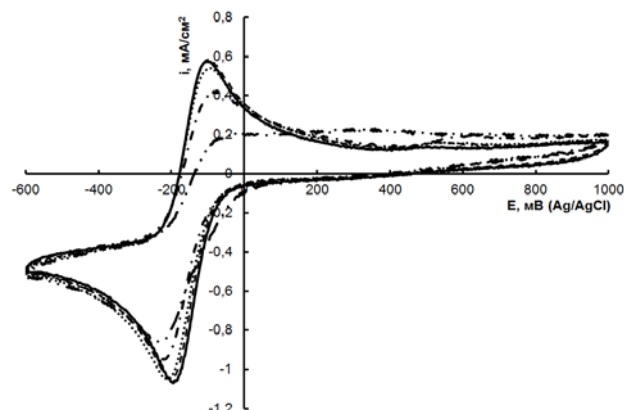


Рис. 3. Вольтамперограммы на платиновом электроде в растворе $1 \cdot 10^{-2}$ М п-бензохинона и амикацина с концентрацией: — — 0; --- — $5 \cdot 10^{-6}$ М; ••• — $5 \cdot 10^{-5}$ М; -•- — $5 \cdot 10^{-4}$ М; --- — $5 \cdot 10^{-3}$ М.

При этом была получена линейная зависимость величины тока пика окисления от концентрации амикацина в растворе в достаточно широком диапазоне концентраций ($5 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-6}$ М).

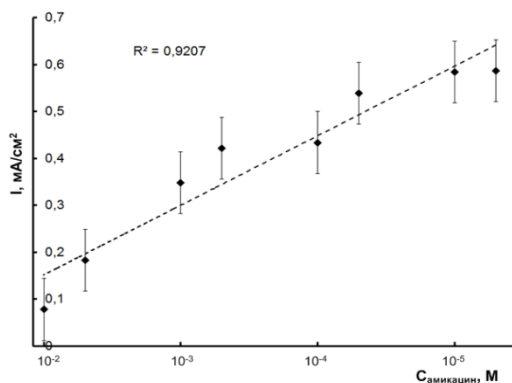


Рис. 4. Зависимость величины тока пика окисления гидрохинона от концентрации амикацина.

Заключение

Таким образом, было показана возможность электрохимического определения амикацина с использованием п-бензохинона в широком диапазоне концентраций. Данная методика может быть использована для разработки количественного метода определения концентрации амикацина в водных и биологических средах.

Список литературы

1. Usmani M., Ahmed S., Sheraz M., Ahmad I. Analytical Methods for the Determination of Amikacin in Pharmaceutical Preparations and Biological Fluids: A Review // Iranian Journal of Analytical Chemistry. – 2018. – Vol. 5, No. 2. – P. 39-55.
2. Jezùowska-Bojczuk M., Les'niak W., Bal W., Kozłowski H., Gatner K., Jezierski A., Sobczak J., Mangani S., Meyer-Klaucke W. Molecular Mechanism of Hydrogen Peroxide Conversion and Activation by Cu(II)-Amikacin Complexes // Chemical Research Toxicology. – 2001. – Vol. 14, No. 10. – P. 1353-1362.
3. Xu J.-Z., Zhu J.-J., Wang H., Chen H.-Y. Nano-Sized Copper Oxide Modified Carbon Paste Electrodes as an Amperometric Sensor for Amikacin // Analytical Letters. – 2003. – Vol. 36, No. 13. – P. 2723-2733.
4. Norouzi P., Bidhendi G.N., Ganjali M.R., Sepehri A., Ghorbani M. Sub-Second Accumulation and Stripping for Pico-Level Monitoring of Amikacin Sulphate by Fast Fourier Transform Cyclic Voltammetry at a Gold Microelectrode in Flow-Injection Systems // Microchimica Acta. – 2005. – Vol. 152, No. 1-2. – P. 123-129.
5. Xue-Liang W.A. Linear sweep polarographic determination of amikacin with amaranth as electrochemical probe // Chinese Journal of Analysis Laboratory. – 2006. – Vol. 6. – P. 43-45.
6. Wang X.L., Z.Y. Yu, Jiao K. Voltammetric studies on the interaction of amikacin with methyl blue and its analytical application // Chinese Chemical Letters. – 2007. – Vol. 18, No. 1. – P. 94-96.
7. Jenkins A., Thomson A.H., Brown N.M., Semple Y., Sluman C., MacGowan A., Lovering A.A., Wiffen P.J. Amikacin use and therapeutic drug monitoring in adults: do dose regimens and drug exposures affect either outcome or adverse events? A systematic review // Journal of Antimicrobial Chemotherapy. – 2016. – Vol. 71, No. 10. – P. 2754-2759.

УДК 661.183.2; 66.087.4

Ненашева А.С., Гайдукова А.М., Напреева А.Д.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ УГЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННЫМ МЕТОДОМ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК

Ненашева Анастасия Сергеевна, студентка 2 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

Гайдукова Анастасия Михайловна, к.т.н., старший преподаватель кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Напреева Алина Дмитриевна, студентка 4 курса факультета технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; alinanapreeva@mail.ru

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

В работе рассмотрена перспективность применения электрофлотационного метода для извлечения порошковых углей из водных растворов. Приведены данные, показывающие влияние коагулянта на основе хлорида железа (III) на степень извлечения углей. Установлено, что в присутствии коагулянта $FeCl_3$ повышается эффективность процесса извлечения углеродных сорбентов в кислой среде (α достигает 92 - 93%). Проведены исследования и подобраны композиции «коагулянт - органическая добавка» для наиболее полного извлечения порошковых углеродных материалов.

Ключевые слова: электрофлотация, активный уголь, коагулянт, флокулянт, поверхностно-активные вещества, электрохимия, сточные воды.

IMPROVING THE EFFICIENCY OF EXTRACTION OF COALS POWDER FROM WATER SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF ORGANIC AND INORGANIC ADDITIVES BY THE ELECTROFLOTATION METHOD

Nenasheva Anastasiia Sergeevna, Gaydukova Anastasiia Mikhailovna, Napreeva Alina Dmitrievna

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

The paper considers the prospects of using the electroflotation method for the extraction of powdered coals from aqueous solutions. Data are presented showing the effect of a coagulant based on iron (III) chloride on the degree of extraction of coal. It has been established that in the presence of the coagulant $FeCl_3$, the efficiency of the process of extracting carbon sorbents in an acidic medium increases (α reaches 92 - 93%). Research was conducted and compositions "coagulant - organic additive" were selected for the most complete extraction of carbon powder materials.

Keywords: electroflotation, activated carbon, coagulant, flocculant, surfactants, electrochemistry, wastewater.

С точки зрения физико-химических свойств, активные угли (АУ) являются уникальными сорбционными материалами [1-2], которые нашли применение для решения широкого спектра задач. Такие углеродные сорбенты используют в пищевой промышленности, гидрометаллургии, медицине, для очистки или поглощения паров и газов, но в основном их активно применяют в системах водоподготовки и очистки сточных вод [3-4].

В настоящее время используют классическую схему очистки с применением специальных сорбционных фильтров и колонн с активным углем. Однако данная технология имеет ряд существенных недостатков, например, возникает необходимость в периодической замене сорбционных элементов по мере их заполнения загрязняющими веществами, а также утилизация или рекуперация уже отработанных сорбционных материалов.

В качестве альтернативы предлагается порционно вводить углеродный сорбент непосредственно в объем очищаемой жидкости. Такая технология получила название «углевание». В работах [5-6] проводились исследования эффективности метода с целью извлечения ионов

тяжелых металлов, а также поверхностно-активных веществ из водных растворов. Анализ результатов исследований показал, что технология является достаточно эффективной, позволяющей очистить стоки пищевых, автомобильных и т.д. предприятий до санитарных норм.

В то же время необходимо решить проблему отделения углеродного сорбента от очищаемой воды. Одним из перспективных направлений может служить электрофлотационный метод, суть которого заключается в пропускании постоянного электрического тока через очищаемый раствор, при этом на электродах образуются пузырьки водорода и кислорода. Поднимаясь, они сталкиваются с частичками загрязнений, прилипают к ним, образуя пенный слой на поверхности раствора – флотошлам. Таким образом, электрофлотационный способ позволит достаточно быстро (~5-20 мин), без применения дорогостоящих реагентов, громоздкого оборудования и больших энергозатрат очистить воду до ПДК. Для интенсификации процесса электрофлотации предлагается вводить в малых концентрациях широко применяемый коагулянт

FeCl₃, а также органические добавки различной природы.

Методика и объекты исследований

В работе исследованы порошковые угли марок «ОУ-А», «РАУ» и «УАФ». Уголь марки «ОУ-А» изготовлен на основе древесины березы, уголь «РАУ» - на основе соломы рапса, «УАФ» - на основе каменного угля. Характеристика порошковых активных углей представлена в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики порошковых углей

Показатели	Марка угля		
	УАФ	ОУ-А	РАУ
Насыпной вес, г/дм ³	-	-	135
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,75	0,75	4,14
Объем микропор, см ³ /г	0,23	0,28	0,20
Массовая доля воды, %	5,0	10,0	2,4
Массовая доля золы общей, %	12,0	10,0	16,5
Адсорбционная активность по: -йоду, %	70	68	39
-метиленовому голубому, мг/г	-	225	87
Массовая доля железа в пересчете на Fe ³⁺ , %, не более	-	0,2	0,26

Из литературных источников известно, что введение в исследуемый раствор в малых концентрациях коагулянтов, органических добавок (например, ПАВ или флокулянты) либо композиции «коагулянт-органическая добавка» способствует значительному повышению эффективности электрофлотационного процесса извлечения загрязняющих веществ. Поэтому в данной работе применяли коагулянт FeCl₃, флокулянт катионного типа серии Superfloc C-496, ПАВ катионной и анионной природы – СептаПАВ ХСБ-50 и NaDDS соответственно.

Перед электрофлотационным процессом рабочий раствор, содержащий фоновую соль, коагулянт и органические добавки нужной концентрации, подвергают сорбционной обработке. Для этого в объем раствора добавляют углеродный материал и проводят перемешивание в течение 10-20 минут.

Исследования по извлечению частиц порошковых углей из раствора, моделирующего сточные воды, проводили в лабораторной непроточной электрофлотационной установке с нерастворимым анодом (ОРТА) и катодом в виде сетки из нержавеющей стали.

Эффективность процесса извлечения дисперсной фазы из раствора оценивали по показателю степени

извлечения – α (измеряется в %). Степень извлечения рассчитывается по формуле (1):

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

где $c_{\text{исх}}$ и $c_{\text{кон}}$ – исходная и конечная концентрация активного угля в растворе (мг/л).

Массовую концентрацию углеродного материала измеряли на мутномере марки НН 98703 турбидиметрическим методом. Данный прибор предназначен для анализа непрозрачных жидкостей и измерения содержания в растворе взвешенных частиц путем рассеяния света.

Остаточную концентрацию ионов Fe³⁺ измеряли фотометрическим методом на спектрофотометре СФ-2000 [8].

Результаты и их обсуждение

Зависимость степени извлечения порошковых углей различных марок от величины рН без добавок и в присутствии коагулянта FeCl₃ методом электрофлотации приведена в таблице 2.

Таблица 2. Влияние ионов Fe³⁺ на эффективность электрофлотационного извлечения углеродных сорбентов

рН	Степень извлечения угля после электрофлотации α , %					
	УАФ		ОУ-А		РАУ	
	-*	Fe ³⁺	-	Fe ³⁺	-	Fe ³⁺
4	0	92	4	93	4	28
5	0	46	7	32	5	12
6	0	43	3	6	7	5
7	0	2	2	3	6	3

Условия эксперимента: * - без добавок, $i = 0.4$ А/л, $c(\text{NaCl}) = 1$ г/л, $c(\text{AY}) = 200$ мг/л, $\tau = 10$ мин, $c(\text{Fe}^{3+}) = 25$ мг/л

По результатам видно, что присутствие коагулянта способствует повышению степени электрофлотационного извлечения из раствора порошковых углей, причем лучше всего процесс протекает в кислой среде. Присутствие в растворе коагулянта позволяет повысить степень извлечения углей на древесной основе и на основе каменного угля (ОУ-А и УАФ) до 92-93%. Влияние коагулянта на извлечение угля на основе рапса (РАУ) оказалось незначительное ($\alpha = 28\%$). Стоит также отметить, что в процессе электрофлотации на поверхности раствора образовывался пенный слой с включениями частиц угольного материала и частиц желтого цвета. Исследования по определению остаточной концентрации ионов Fe³⁺ показали, что помимо угля извлекается и коагулянт в виде гидроксида железа (III).

Известно, что введение в раствор органических добавок (ПАВ, флокулянты) способствует повышению эффективности электрофлотационного процесса. Поэтому далее были проведены исследования по влиянию данных добавок на степень извлечения углеродных материалов из водных растворов в присутствии коагулянта (таблица 3).

Таблица 3. Влияние композиции «Fe³⁺-органическая добавка» на эффективность извлечения порошковых углей методом электрофлотации

рН	Степень извлечения угля после электрофлотации α , %								
	УАФ			ОУ-А			РАУ		
	.*	Fe ³⁺	Fe ³⁺ + ПАВ ¹	-	Fe ³⁺	Fe ³⁺ + флок. ²	-	Fe ³⁺	Fe ³⁺ + ПАВ ³
4	0	92	96	4	93	79	4	28	54
5	0	46	53	7	32	76	5	12	70
6	0	43	43	3	6	74	7	5	56
7	0	2	14	2	3	81	6	3	42

Условия эксперимента: * - без добавок, 1 – СептаПАВ (к) 10 мг/л, 2 – Superfloc C-496 (к) 5 мг/л, 3 – СептаПАВ (к) 5 мг/л, $i = 0.4$ А/л, c (NaCl) = 1 г/л, c (АУ) = 200 мг/л, $\tau = 10$ мин, c (Fe³⁺) = 25 мг/л

Анализ полученных данных показал, что введение в исследуемый раствор композиции «коагулянт - органическая добавка» способствует наиболее полному извлечению углеродных сорбентов из раствора в процессе электрофлотации не только в кислой, но и в нейтральной среде. Исключение составляет уголь на древесной основе (ОУ-А): при рН=4 дополнительное введение флокулянта снижает эффективность процесса, степень извлечения падает с 93% до 79%.

Заключение

Таким образом, в ходе проведенных исследований были получены новые данные по извлечению порошковых углей различных марок из водных растворов методом электрофлотации. Отмечено влияние коагулянта FeCl₃ на эффективность извлечения углей. Проведены исследования и подобраны композиции «коагулянт - органическая добавка» для наиболее полного извлечения порошковых углеродных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева (проект 3-2020-003).

Список литературы

1. Paajanen A., Lehto J., Santapakka T., Morneau J. P. Sorption of Cobalt on Activated Carbons from Aqueous Solutions // Separation Science and Technology. 2011. P. 813-826.
2. Amerkhanova S., Shlyapov R., Uali A. The active carbons modified by industrial wastes in process of sorption concentration of toxic organic compounds and heavy metals ions // Colloids and Surfaces A. 2017. V. 532. P. 36-40.
3. Славинская Г. В., Куренкова О. В. Применение активных углей для очистки воды от органических веществ // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2013. №. 6. С. 71-87.
4. Мухин В. М. Производство и применение углеродных адсорбентов: учеб. пособие / В. М. Мухин, В. Н. Клушин / – М.: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.
5. Иванец М. Г., Гришпан Д. Д. [и др.] Очистка сточных вод различного состава модифицированными угольными сорбентами // Весці нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя «Хімічных навук». 2011. – № 3. – С. 70-75.
6. Hu J., Aarts A., Shang R., Heijman B., Rietveld L. Integrating powdered activated carbon into wastewater tertiary filter for micro-pollutant removal // J. Environ. Manage. 2016. Vol. 177. P. 45-52.
7. Долина Л. Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: Монография. Дн-вск.: Континент, 2008. С. 94.
8. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой [Электронный ресурс] / URL: <http://docs.cntd.ru/document/898902517> (дата обращения: 26.04.2020).

УДК 541.135

Тураев Д.Ю.

НОВЫЙ МЕТОД РЕГЕНЕРАЦИИ СОЛЯНОКИСЛЫХ МЕДНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ

Тураев Дмитрий Юрьевич, н.с., к.т.н. докторант, кафедра ТЭП, e-mail: membr_electr@mail.ru

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

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

Предложен способ регенерации солянокислых растворов травления меди. Ионы $Cu(II)$ восстанавливаются до ионов $Cu(I)$ раствором гидразина. Далее электролизом с нерастворимым анодом одну часть ионов $Cu(I)$ восстанавливают до Cu , одновременно с этим другая часть ионов $Cu(I)$ окисляется до ионов $Cu(II)$. Для предотвращения выделения хлора электролиз рекомендуется остановить, когда концентрация ионов $Cu(I)$ снизится до 5 г/л. Если при этом суммарная концентрация ионов $Cu(II)$ и $Cu(I)$ больше номинальной концентрации ионов $Cu(II)$ в свежем растворе, то добавление гидразина и электролиз повторяют. Перед использованием регенерируемого раствора оставшиеся ионы $Cu(I)$ окисляют кислородом воздуха. Выделившуюся на катоде медь можно использовать для частичной компенсации затрат на регенерацию.

Ключевые слова: солянокислый медно-хлоридный раствор травления меди, регенерация, безмембранный электролиз, гидразин.

NEW METHOD OF REGENERATION ACID-CHLORIDE COPPER-CHLORIDE SOLUTIONS OF PICKLING COPPER

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

The way of regeneration of chloride solutions of pickling of copper is offered. Ions $Cu(II)$ are reduced to ions $Cu(I)$ solution of hydrazine. Further electrolysis with the insoluble anode one part of ions $Cu(I)$ reduce to Cu , it is simultaneous with it other part of ions $Cu(I)$ oxidize to ions $Cu(II)$. For prevention of allocation of chlorine electrolysis is recommended to be stopped, when ion concentration $Cu(I)$ will drop to 5 g/l. If thus total ion concentration $Cu(II)$ and $Cu(I)$ more nominal ion concentration $Cu(II)$ in a fresh solution addition of hydrazine and electrolysis retry. Before use of a reclaimed solution the remained ions $Cu(I)$ oxidize air oxygen. The copper precipitated out on the cathode can be used for partial indemnification of expenses for regeneration.

Keywords: acid-chloride copper-chloride solutions of pickling copper, regeneration, non-membranes electrolysis, hydrazine.

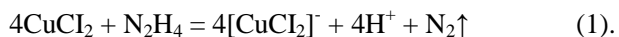
При изготовлении печатных плат используются солянокислые растворы травления меди на основе хлорида двухвалентной меди. Часто часть соляной кислоты заменяют на хлорид аммония и получают раствор содержащий, г/л: 100-150 $CuCl_2$, 150 NH_4Cl [1]. Если медно-солянокислый раствор содержит до 100-150 г/л ионов одно- и двухвалентной меди, то такой раствор медленнее травит медь и его следует заменить на новый либо регенерировать, например, окисляя ионы $Cu(I)$ раствором пероксида водорода [1], однако, этот способ малоэффективен, если раствор травления содержит в высокой концентрации только ионы $Cu(II)$. Реагентный йодид-гидразиновый способ требует затрат на рецикл йодид-ионов [2]. Безмембранный электролиз с нерастворимым анодом невозможно использовать из-за выделения хлора, если раствор не содержит вообще ионов $Cu(I)$. Если же концентрация ионов $Cu(I)$ достаточна, но также велика и концентрация ионов $Cu(II)$, то эффективность безмембранного электролиза резко

уменьшается. Мембранный электролиз с нерастворимым анодом можно использовать для регенерации [3], [4], но этот метод требует затрат на оборудование.

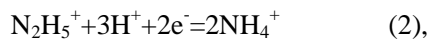
Совершенствование метода, изложенного в [2], приведено в [5] и заключается в восстановлении ионов $Cu(II)$ до ионов $Cu(I)$ раствором гидразина с последующим электролизом, который следует прекратить при снижении концентрации ионов $Cu(I)$ до уровня 5-10 г/л. Если при этом суммарная концентрация ионов одно- и двухвалентной меди не снизилась до требуемого уровня, то добавление гидразина и последующий электролиз надо повторить. Перед применением регенерируемого раствора остатки ионов $Cu(I)$ должны быть окислены кислородом воздуха. Рассмотрим подробнее способ, изложенный в [5], и отметим его особенности.

При действии раствора гидразина ионы $Cu(II)$ восстанавливаются до ионов $Cu(I)$, при этом

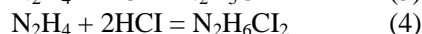
регенерируемый раствор посторонними ионами не загрязняется:



Термодинамически возможна реакция восстановления ионов Cu(I) до Cu, но мала скорость этого процесса даже при избытке добавляемого гидразина, избыток которого нежелателен, т.к. на катоде возможна реакция:



кроме того, избыточно добавленный, по отношению к реакции (1), гидразин нейтрализуется соляной кислотой, при этом дигидрохлорид гидразина имеет ограниченную растворимость в растворе HCl:



После завершения реакции (1) ведут электролиз, используя катод из графита или титана при $i_k=1-20\text{A}/\text{дм}^2$ и анод из графита или Pt/Ti, Pt/Nb при $i_a=1-5\text{ A}/\text{дм}^2$. Электролиз рекомендуется прекратить при снижении концентрации ионов Cu(I) до 5-10 г/л, а катод с осадком Cu вытащить из раствора. Если после электролиза окажется, что суммарная концентрация ионов Cu(II) и Cu(I) больше номинальной концентрации ионов Cu(II) для свежего раствора, то необходимо повторить добавление гидразина и последующий электролиз. Если же суммарная концентрация ионов Cu(II) и Cu(I) входит в диапазон номинальных значений концентрации ионов Cu(II) для свежего раствора травления, то ионы Cu(I) перед использованием раствора окисляют кислородом воздуха, например, с помощью работающей травильной машины, в которую при этом печатные платы не загружают.

Выделившуюся на катоде медь, при осуществлении процесса регенерации солянокислого медно-хлоридного раствора травления меди вышеописанным способом, можно сдать в пункты приема отходов цветных металлов с целью

частичной компенсации затрат на процесс регенерации.

Выводы

1. Предложен новый метод регенерации солянокислых растворов травления меди реагентно-безмембранным электролизом.
2. Используемый реагент не вносит дополнительных компонентов в состав солянокислого раствора травления меди, т.е. не загрязняет его.
3. Для проведения процесса регенерации требуются минимальные затраты на оборудование, а полученную на катоде медь можно использовать для компенсации затрат на процесс регенерации.

Литература

1. Ильин В.А. «Технология изготовления печатных плат». – Л. Машиностроение, 1984. – 77 с.
2. Тураев Д.Ю. Реагентный метод регенерации солянокислого медно-хлоридного раствора травления меди. Патент RU 2685103 С1 Россия. Заявлено 21.11.2017. Опубликовано 16.04.2019. Бюл. №11.
3. Кругликов С.С., Тураев Д.Ю., Бузикова А.М. Регенерация раствора травления меди в производстве печатных плат методом мембранного электролиза // Гальванотехника и обработка поверхности. 2009. Т.17. №1. С. 59-65.
4. Тураев Д.Ю., Кругликов С.С., Парфенова А.В. Изучение процесса регенерации травильного раствора на основе хлорида меди с помощью мембранного электролиза // Журнал прикладной химии. 2005 г. Т. 78. Вып. 9. С. 1469-1474.
5. Тураев Д.Ю. Реагентно-электролизный метод регенерации солянокислых медно-хлоридных растворов травления меди. Патент RU 2715836 С1 Россия. Заявлено 23.07.2019. Опубликовано 03.03.2020. Бюл. №7.

УДК 544.6, 546.76

Тхан Зо Хтай, Колесников В.А., Хейн Тху Аунг., Колесников А.В.

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МАГНИЯ КАЛЬЦИЯ БАРИЯ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Тхан Зо Хтай - аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Д.И. Менделеева, Россия, 125047 Москва, Миусская пл., 9; thanzawhtay20191993@gmail.com

Колесников Владимир Александрович - д.т.н., профессор, заведующий кафедрой ТНВ и ЭП; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047 Москва, Миусская пл., 9;

Хейн Тху Аунг - к.т.н., докторант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, РХТУ им. Менделеева, Россия, 125047 Москва, Миусская пл., 9;

Колесников Артём Владимирович - кандидат технических наук, старший научный сотрудник Технопарк «Экохимбизнес 2000+» РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047 Москва, Миусская пл., 9; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Представлены результаты экспериментальных исследований извлечения труднорастворимых соединений хрома (III) из водных растворов в присутствии поверхностно-активных веществ различной природы и ионов щелочноземельных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) методом электрофлотации. Проведен сравнительный анализ влияния указанных компонентов на эффективность электрофлотационного извлечения гидроксида хрома (III).

Ключевые слова: хром; электрофлотация; очистка сточных вод; поверхностно-активные вещества;

INFLUENCE OF MAGNESIUM CALCIUM BARIUM IONS ON THE PROCESS OF ELECTROFLOTATION EXTRACTION OF INSOLUBLE CHROMIUM COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF SURFACTANTS

Than Zaw Htay., Kolesnikov Vladimir Alexandrovich., Hein Thu Aung., Kolesnikov Artem Vladimirovich
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The results of experimental studies of the extraction of insoluble chromium (III) compounds from aqueous solutions in the presence of surfactants of various nature and alkaline earth metal ions (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) by the electroflotation method are being explained in this study. A comparative analysis of the influence of these components on the efficiency of electroflotation extraction of chromium (III) hydroxide is carried out.

Keywords: chromium; electroflotation; wastewater treatment; Surface-active substances; ions.

Гальванические производства могут содержать достаточно высокие концентрации ионов хрома (III), так и соединений хрома (VI). Источником поступления хрома служат ванны хромирования, анодирования алюминия, травление меди и латуни и ряд других процессов (например, кожевенное производство) [1,2]

В практике очистки сточных вод от ионов Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и т.д., в качестве реагентов для формирования труднорастворимых осадков и широко используют гидроксид натрия или карбонат натрия, гидроксиды кальция, магния и бария [3]. Классические реагенты - гидроксид натрия, карбонат натрия, гидроксид кальция используются в практике очистки сточных вод много лет, гидроксид магния начал применяться в последние 3-5 лет. Для очистки сточных вод от ионов металлов (Fe, Al, Cr, Ni, Zn, Co) используют технологии электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений (гидроксидов, фосфатов, карбонатов), также как процессы седиментации, флотации и фильтрации. Одним из электрохимических методов, используемых в практике очистки производственных сточных вод, является электрофлотационный, при котором извлечение загрязняющих веществ происходит при помощи электролизных газовых пузырьков. Для

последующего отделения дисперсной фазы используются седиментация, фильтрация и флотация.

Эффективность электрофлотационного процесса оценивали степень извлечения α (%), которую рассчитывается по формуле:

$$\alpha = (C_{исх} - C_{кон}) / C_{исх} * 100\%$$

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

Для проведения экспериментов по электрофлотационному извлечению готовились дисперсные системы $Cr_2(SO_4)_3$ с концентрацией 100 мг/л в водных растворах, в присутствии поверхностно-активных веществ различной природы, солей металлов ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$), в качестве фонового электролита – NaCl концентрацией 1 г/л

В таблице 1 представлены экспериментальные результаты, показывающие влияние ионов магния и поверхностно-активного вещества различной природы на кинетику процесса электрофлотационного извлечения гидроксида хрома(III) при pH=7.

Таблица 3. Влияние ионов Mg^{2+} на извлечение гидроксида хрома (III) в присутствии поверхностно-активных веществ

Время, мин	$\alpha, \% Cr(OH)_3$				
	Без Mg^{2+} и Без ПАВ	Mg^{2+} + Без добавок ПАВ	Mg^{2+} + ПАВ _(К)	Mg^{2+} + ПАВ _(А)	Mg^{2+} + ПАВ _(Н)
5	22	10	11	75	10
10	35	21	15	83	15
20	41	30	20	97	21

Примечание: условия экспериментов: $Cr^{3+} = 100$ мг/л; $Mg^{2+} = 0,5$ г/л; $NaCl = 1$ г/л; ПАВ = 5 мг/л; $i_v = 0,4$ А/л

Показано, что в отсутствие поверхностно-активных веществ без добавления ионов магния процесс электрофлотации протекает не весьма эффективно, степень извлечения хрома (III) за 20 минут достигает 41%. При введении системы ионов магния степень извлечения снижается спустя 20 минут на 30%. В тоже время введение анионного ПАВ, электрофлотационный процесс позволяет достичь высокой степени извлечения гидроксида хрома(III) в присутствии ионов магния (степень извлечения составляет 97%). Кроме того, присутствие различного ПАВ (катионного и неионогенного типов) процесс электрофлотации не весьма эффективно, степень извлечения хрома (III) за 20 минут достигает 20-21%.

На следующем этапе было изучено влияние ионов кальция и бария на процесс электрофлотационного извлечения и

микрофилтрационной доочистки модельных сточных вод от труднорастворимых соединений хрома (III) в присутствии поверхностно-активных веществ (таблицы 2 и 3).

Анализируя данные таблицы 2, показано, что введение ионов кальция негативно сказывается на процессе электрофлотации, степень извлечения не изменилось как в отсутствие ионов металлов. Наиболее существенное негативное влияние оказывают ионы кальция. При введении в систему анионного ПАВ и неионогенного ПАВ) с ионами кальция электрофлотационный процесс позволяет достичь высокой степени извлечения, которая спустя 20 минут достигает значения 87 и 96%. Введение катионного ПАВ негативно влияет на степень извлечения гидроксида хрома в присутствии ионов кальция (степень извлечения составляет 56%).

Таблица 2. Влияние ионов Ca^{2+} на извлечение гидроксида хрома (III) в присутствии поверхностно-активных веществ

Время, мин	$\alpha, \% Cr(OH)_3$				
	Без Ca^{2+} и Без ПАВ	Ca^{2+} + Без добавок ПАВ	Ca^{2+} + ПАВ _(К)	Ca^{2+} + ПАВ _(А)	Ca^{2+} + ПАВ _(Н)
5	22	11	53	80	70
10	35	25	54	91	75
20	41	40	56	96	87

Примечание: условия экспериментов: $Cr^{3+} = 100$ мг/л; $Ca^{2+} = 0,5$ г/л; $NaCl = 1$ г/л; ПАВ = 5 мг/л; $i_v = 0,4$ А/л

Таблица 3. Влияние ионов Ba^{2+} на извлечение гидроксида хрома (III) в присутствии поверхностно-активных веществ

Время, мин	$\alpha, \% Cr(OH)_3$				
	Без Ba^{2+} и Без ПАВ	Ba^{2+} + Без добавок ПАВ	Ba^{2+} + ПАВ _(К)	Ba^{2+} + ПАВ _(А)	Ba^{2+} + ПАВ _(Н)
5	22	14	62	90	11
10	35	27	64	94	23
20	41	44	67	95	43

Примечание: условия экспериментов: $Cr^{3+} = 100$ мг/л; $Ba^{2+} = 0,5$ г/л; $NaCl = 1$ г/л; ПАВ = 5 мг/л; $i_v = 0,4$ А/л

Введение ионов бария негативно сказывается на процессе электрофлотации, в тоже время введение бария с совместно с катионным ПАВ процесса электрофлотации более улучшается, чем в отсутствие ионов металлов. В случае наличия в системе неионогенного ПАВ процесс электрофлотационного извлечения гидроксида хрома подавляется при введении ионов бария степень извлечения спустя 20 минут обработки достигает 43%. В тоже время влияние ионов бария

совместно с анионным ПАВ положительно сказывается на процессе электрофлотационного извлечения, уже в первые 5 минут обработки степень извлечения превышает 90%. Влияние анионного ПАВ на кинетику электрофлотационного извлечения гидроксида хрома (III) в присутствии ионов кальция, магния и бария представлено на рисунке 1.

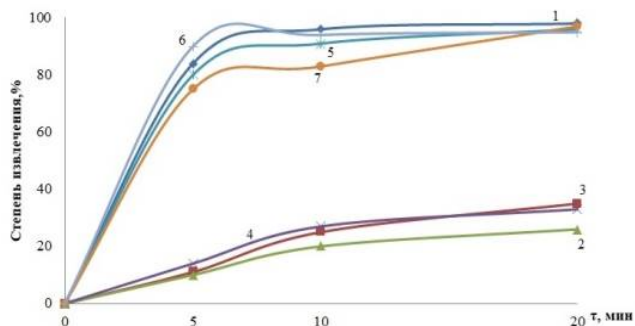


Рис. 1. Кинетика электрофлотационного извлечения труднорастворимых гидроксидов соединений Cr^{3+} .

Примечание: условия экспериментов: $\text{Cr}^{3+} = 100$ мг/л; $\text{NaCl} = 1$ г/л; $\text{Mg}^{2+} = 0,5$ г/л; $\text{Ca}^{2+} = 0,5$ г/л; $\text{Ba}^{2+} = 0,5$ г/л; $\text{pH} = 7$; ПАВ = 5 мг/л; $i_v = 0,4$ А/л, 1 - $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{ПАВ}_{(\text{A})}$; 2 - $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Mg}^{2+}$; 3 - $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Ca}^{2+}$; 4 - $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Ba}^{2+}$; 5 - $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Ca}^{2+} + \text{ПАВ}_{(\text{A})}$; 6 - $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Ba}^{2+} + \text{ПАВ}_{(\text{A})}$; 7 - $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Mg}^{2+} + \text{ПАВ}_{(\text{A})}$;

По результатам экспериментальных исследований установлено, что ионы металлы (Mg, Ca и Ba) с анионными ПАВ положительно влияют на кинетику процесса электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений хрома (III).

ВЫВОДЫ

В ходе проведённых экспериментальных исследований установлено, что адсорбция ионов магния, кальция и бария снижает степень электрофлотационного извлечения гидроксида хрома (III). При введении в систему анионных поверхностно-активных веществ, они адсорбируются на поверхности гидроксида

хрома(III), и делают её более гидрофобной, что положительно сказывается на процессе электрофлотации и способствует увеличению степени извлечения и в ряде случаев скорости процесса. Показано, что негативное влияние ионов (магния, кальция и бария) можно устранить введением катионного и неионогенного ПАВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания (проектная часть) №2020-004. Российском химико-технологическом университете им Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Колесников В.А., В.И. Ильин, Ю.И. Капустин, С.О. Варакин, П.Н. Кисиленко, Г.А. Кокарев. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий // М.: Химия. 2007.175 с.
2. Колесников А. В., Крючкова Л.А., Воробьева О.И. Влияние ПАВ на процесс электрофлотационного извлечения гидроксидов хрома из сточных вод промышленных производств. // Вода: химия и экология.2014. № 9. с. 28-34.
3. Тхан Зо Хтай., Масляникова Д.В. Влияние ионов магния, кальция и бария на эффективности электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений железа (III) в присутствии анионных ПАВ. // Успехи в химии и химической технологии.- 2019, Том 33. № 8(218). С 88-89.

**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 XXXIV

№ 4 (227)

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