



Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования «БЕЛОРУССКИЙ ГО-
СУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»



Инновационные материалы и технологии – 2021

Материалы международной научно-технической
конференции молодых ученых

г. Минск, Республика Беларусь
19-21 января 2021 г.



International Scientific and Technical Conference
of Young Scientists

Innovation Materials and Technologies

January 19-21, 2021
Minsk, Republic of Belarus

УДК 001.895

ББК 72.4

И66

Инновационные материалы и технологии : материалы Меж-
дунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, г. Минск, 19–21 янв. 2021 г.
[Электронный ресурс] – Минск : БГТУ, 2021. – 628 с.
ISBN 978-985-530-920-9.

Сборник составлен по материалам докладов международной на-
учно-технической конференции молодых ученых. В представленных
материалах отражены современные тенденции синтеза и исследования
новых неорганических веществ и материалов, наноматериалов, элек-
трохимических процессов, методы и средства химического анализа,
контроля и исследования веществ и материалов.

Сборник рассчитан на использование работниками и научными
сотрудниками, занимающимися вопросами в области синтеза новых
веществ и материалов, электрохимических процессов, разработки ме-
тодов химического анализа и контроля, аспирантами и студентами со-
ответствующих специальностей.

Редакционная коллегия:

Главный редактор	ректор, д-р техн. наук, проф. И.В. Войтов
Члены редколлегии:	почетный ректор, канд. хим. наук, проф. И.М. Жарский зав. кафедрой Х,ТЭХПиМЭТ, канд. хим. на- ук, доц. А.А. Черник

ISBN 978-985-530-920-9

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2021

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:

Председатель

ВОЙТОВ И.В. – ректор Белорусского государственного технологического университета, профессор

Заместители председателя:

ЖАРСКИЙ И.М. – Почетный ректор Белорусского государственного технологического университета, профессор

ЧЕРНИК А.А. – зав. кафедрой Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ, канд. хим. наук, доцент

Члены оргкомитета

ЦЫГАНОВ А.Р. – академик НАНБ, первый проректор БГТУ;

АГАФОНОВ Д.В. – канд. техн. наук, доцент, СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, РФ;

АЛИСИЕНОК О.А. – канд. хим. наук, доцент кафедры Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ;

БАРСУКОВ В.З. – д-р хим. наук, профессор, КНУТД, Киев, Украина;

БОБОВСКА Изабелла – Ph.D., Lodz University of Technology, Лодзь, Польша;

БОГОМАЗОВА Н.В. – канд. хим. наук, доцент кафедры Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ;

ДОРМЕШКИН О.Б. – проректор по научной работе БГТУ, профессор, д-р техн. наук;

ЗАЙКОВ Ю.П. – д-р хим. наук, профессор, ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, РФ;

КОНСТАНТИНОВ В.М. – зав. кафедрой материалы в машиностроении БНТУ, д-р техн. наук, профессор;

КУРИЛО И.И. – зав. кафедрой физической, коллоидной и аналитической химии, канд. хим. наук, доцент;

ЛИНЮЧЁВА О.В. – д-р техн. наук, профессор, НТУУ «КПИ», Киев, Украина;

МАТЫС В.Г. – канд. хим. наук, доцент кафедры Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ;

МАЦУКЕВИЧ И.В. – зав. лабораторией магниевых соединений ИОНХ НАН Беларуси, канд. хим. наук;

МУРАШКЕВИЧ А.Н. – д-р техн. наук, профессор кафедры Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ;

СТРЕЛЬЦОВ Е.А. – зав. кафедрой электрохимии БГУ, д-р хим. наук, профессор.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ НА ПАЯЕМОСТЬ И КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ Sn-Ag

В современной радио- и микроэлектронной аппаратуре используется большое количество подвижных и неподвижных электрических контактных соединений, выполненных пайкой, от надежности которых зависит надежная работа всего устройства или системы. Для обеспечения требуемых показателей надежности детали контактных соединений покрываются материалами, обеспечивающими высокую способность к выполнению операций пайки [1].

В данной работе изучены покрытия сплавами на основе *Sn* и *Ag*. Для исследований использовали электролит, следующего состава, г/л: 43 г/л SnSO_4 , 196 г/л H_2SO_4 , комплексообразователь 15,2 г/л $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 0,8 г/л гидрохинон, неионогенный ПАВ 8 г/л неонол АФ-9-10, 0,85 г/л AgNO_3 .

Исследовано влияние плотности поляризующего тока и ультразвуковых колебаний (УЗК) на структуру и функциональные свойства.

Для оценки смачиваемости припоями тонких пленок рассчитали коэффициент растекания припоя SAC305 $K_{\text{пр}}$ по формуле (1) и согласно таблице 1, охарактеризовали паяемость покрытий:

$$K_{\text{р}} = \frac{H_{\text{пр}} - H_{\text{к}}}{H_{\text{пр}}} \times 100\%, \quad (1)$$

где $H_{\text{пр}}$ – высот навески припоя;

$H_{\text{к}}$ – высота расплавленной капли припоя.

Коррозионную стойкость покрытий оценили по скорости саморастворения покрытий $t_{\text{с}}$, нанесенных на латунные подложки и имеющих толщину 6,0 мкм. Скорость саморастворения металла измеряли гравиметрическим методом. Образец помещали в агрессивную среду (30% раствор NaCl) на 194 часа, затем рассчитывали изменение массы образца за время его нахождения в растворе по формуле (2)

Таблица 1 – Оценка паяемости покрытий

Паяемость	К _р , %
Очень плохая	<60
Плохая	60-70
Удовлетворительная	70-80
Хорошая	80-85
Очень хорошая	85-90
Отличная	90-95
Идеальная	95-100

$$t_c = \frac{\Delta m}{S \cdot t}, \quad (2)$$

где Δm – изменение массы образца после коррозии ($m_w = \frac{m_1 - m_0}{m_0}$, где

m_1 и m_0 – масса образцов соответственно после и до коррозии), г;

S – площадь покрытия, м²;

t – время выдержки образцов в растворе NaCl, ч.

Внешний вид покрытий сплавом *Sn-Ag* в зависимости от плотности приложенного тока меняется от светло-серого мелкозернистого равномерного до темного крупнозернистого неравномерного (рисунок 1). Применение ультразвука повышает равномерность покрытий, улучшает внешний вид при низких плотностях тока (рисунок 2).

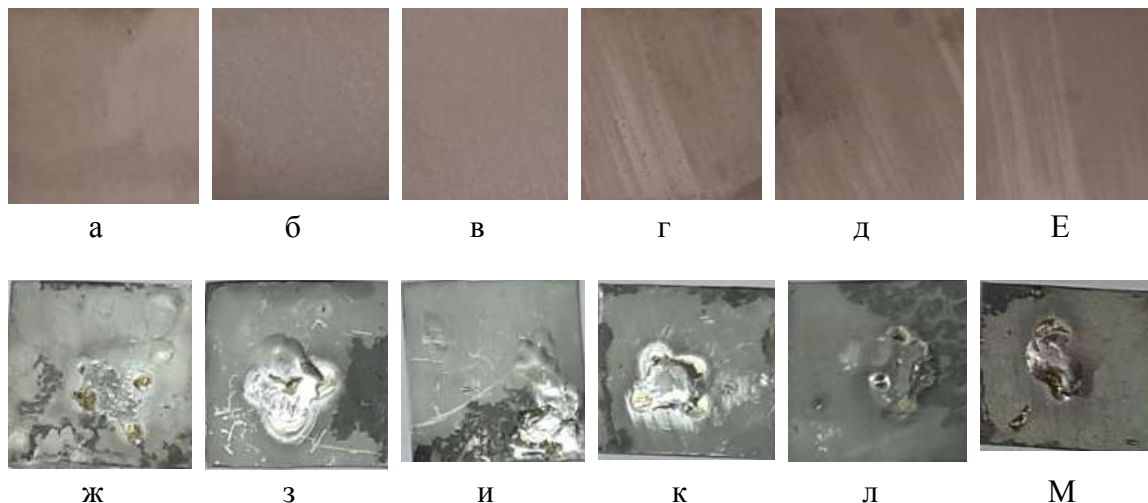


Рисунок 1 – Покрытия сплавом *Sn-Ag*, полученные при различном значении плотности постоянного тока, А/дм²:

а,ж – 1; б,з – 2; в,и – 2,5; г,к – 4; д,л – 5; е,м – 5,8

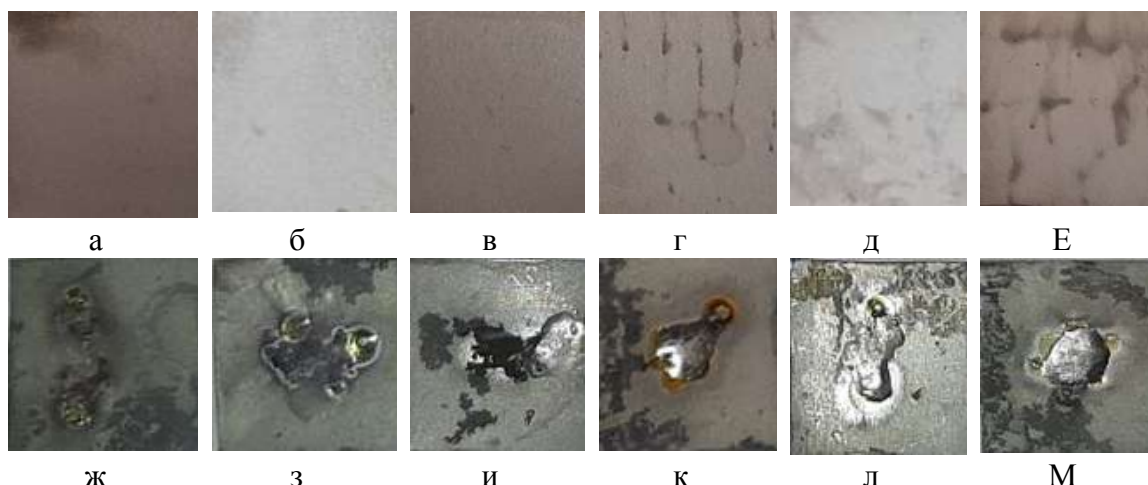


Рисунок 2 – Покрyтия сплавом $Sn-Ag$, полученные при различном значении плотности постоянного тока, A/dm^2 и с добавлением УЗК: а,ж – 1; б,з – 2; в,и – 2,5; г,к – 4; д,л – 5; е,м – 5,8

Применение ультразвука увеличивает выход металла по току (рисунок 3). При увеличении плотности катодного тока условия для разряда ионов Sn и Ag улучшаются и суммарное значение катодного выхода по току увеличивается, достигая своего оптимума. Ультразвук с интенсивностью $0,75 \text{ Вт/см}^2$ способствует перемешиванию электролита и повышает предельное значение плотности катодного тока.

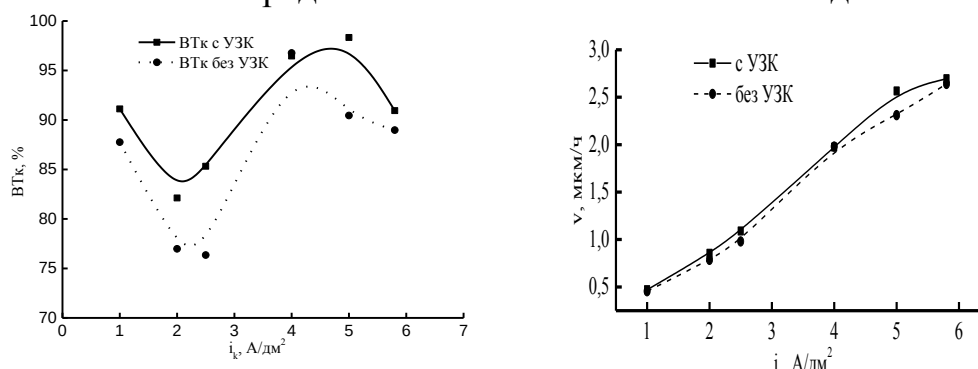


Рисунок 3 – Влияние ультразвука на выход металла по току и скорость осаждения покрытий на постоянном токе

Коэффициента растекания припоя SAC305 для свежесосажденных образцов составляет 92,7 – 98,4 % (таблица 2), что соответствует показателю очень хорошей склонности к пайке. Скорость саморастворения минимальна для покрытий, полученных в условиях второго предельного тока, когда содержание серебра как компонента сплава минимальное. Однако для покрытий, полученных с УЗК, она минимальная для первого предельного тока.

Далее образцы с нанесенным покрытием сплава *Sn-Ag* подвергались процессу естественного старения в течение 6 месяцев в условиях исследовательской лаборатории. Результаты последующего определения величины K_p показали, что образцы покрытия сплавом *Sn-Ag* сохраняют высокое значение показателя паяемости в течение длительного периода времени. Применение ультразвуковых колебаний незначительно увеличивает значение K_p .

Таблица 2 – Влияние ультразвуковых колебаний на коэффициент растекания припоя и скорость саморастворения металла.

i_k , А/дм ²	Электроосаждение без УЗК			Электроосаждение с УЗК		
	K_p (свежее покрытие)	K_p (после хранения)	скорость саморастворения металла	K_p (свежее покрытие)	K_p (после хранения)	скорость саморастворения металла
1	96,35	97,55	0,061	96,675	90,675	0,129
2	94,575	91,625	0,057	96,225	92,6	0,040
2,5	93,45	95,3	0,055	93,825	95,125	0,045
4	98,4	91,875	0,028	93,725	90,65	0,114
5	92,7	91,075	0,141	95,45	94,75	0,218
5,8	96,725	93,425	0,025	94,175	91,725	0,134

Проведенные исследования позволили установить интенсифицирующее влияние ультразвуковых колебаний на процесс формирования электрохимических покрытий сплавом *Sn-Ag*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьмар, И.И. Особенности формирования паяемых и стабильных при хранении покрытий сплавами на основе олова / И.И. Кузьмар, Л.К. Кушнер, А.А. Хмыль, В.К. Василец, А.М. Гиро, Д.Ю. Гульпа // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2018. – т. 18. – № 2. – С. 501-504.

METHODOLOGY FOR EVALUATION OF SOLDER PASTE STENCIL NANO-COATINGS' EFFICIENCY AND ECONOMIC BENEFITS

Abstract— In terms of cost, weight, volume and reliability, present methods of production of traditional electronic assemblies have practically reached limitations. Surface mounting (SMT) technology enables more reliable assemblies to be manufactured with a lower weight, volume and expense.

Innovative materials and processes would be required for surface mount technology to remain in close touch with other parts of the electronics industry. Nano-coating systems have been developed by various manufacturers to solder paste printing to solve these problems. The benefits include decreased underside washing, reduced bridges, improved solder paste removal and increased efficiency.

How will performance be evaluated and more likely to be adopted with many nanotechnologies already on the market?

This paper provides a systematic methodology for evaluation of solder paste stencil nano-coatings' efficiency and economic benefits. All of them will be examined and measured, for example under-side washing, bridging, performance transfer by SAR's, solder pulp geometry, post-press cleaning and coating abrasion resistance. The current coatings will be contrasted with the results. An economic impact debate will be included in the current and future design of SMTs.

Keywords Nano-coating, stencil, transfer efficiency, underside cleaning, bridging, solder paste release.

EXPERIMENTAL METHODOLOGY

Four stencil nano-coatings were evaluated and compared to an uncoated stencil as a baseline. For the purposes of this paper, the coatings were named A, B, C and D and the uncoated stencil was named U. Several criteria were used to evaluate the function and performance of each coating. The function of nano-coatings can be separated into two categories: surface function and aperture function. Surface function was evaluated through measurement of contact angle, underside cleaning, and bridging performance. Aperture function was evaluated by solder paste release measured as transfer efficiency. The robustness or durability of the coatings

was evaluated through mechanical abrasion and chemical testing. The methodology for each criterion is explained below. Contact angle is a measurement of the hydrophobicity or lipophobicity of a surface. Hydrophobicity literally means water fearing, and lipophobicity means oil fearing. Nano-coatings must provide the benefits of hydrophobicity and oleophobic. Solder paste fluxes are more like oil than water in terms of polarity, but can have the properties of both. The nano-coating must provide the benefit of “fluxophobicity.” The main function of a nano-coating is to cause the solder paste to de-wet and to release from the stencil. Contact angle is one way to gage the “fluxophobic” ability of a nano-coating.

Contact angle was measured using a goniometer and two different liquids. Deionized water was used to measure the hydrophobicity of the nano-coatings. N-hexadecane was used to measure the oleophobicity of the nano-coatings. The contact angle increases as the liquid de-wets from the surface. High contact angles indicate desirable de-wetting performance.

Cleaning the underside of the stencil is a standard practice in the solder paste printing process. Cleaning is typically done on a cycle after a certain number of prints. The frequency of cleaning is dictated by the solder paste, the print parameters, the stencil, the circuit board, and the technology used. In this experiment, evaluation of the underside of the stencil was done visually after 20 prints with no cleaning.

Bridging is a common issue, and is becoming more common especially as components become smaller and pitch becomes tighter. One source of bridging is the tendency for solder paste to stick to the under-side of the stencil. The solder paste is then transferred to the next circuit board printed, causing bridging. The test board used for this evaluation includes a pattern which detects bridging. This pattern was also used for evaluation of solder paste brick profile through the course of 20 prints.

Solder paste release is a key to the success of the solder paste printing process. The goal of the printing process is to put the desired amount of solder paste into the correct place on the circuit board. In this evaluation, solder paste release was evaluated through measurement of solder paste volume and calculation of transfer efficiency. Transfer efficiency is defined as follows.

$$TE (\%) = (\text{volume of solder paste printed}) \div (\text{volume of stencil aperture}) \times 100\%$$

Transfer efficiency was measured in BGA arrays with surface area ratios (SAR) of 0.575 in the 0.5 mm BGA and 0.500 in the 0.4 mm BGA.

Twenty boards were printed with each stencil and solder paste volume was measured. Average transfer efficiency was calculated for each

SAR. Robustness was evaluated through the use of an ASTM abrasion test D2486 [1].

Chemical resistance was evaluated by adding a variety of chemicals to the scrub testing pad. The contact angle was measured after each type of test. A reduction in contact angle is the indicator that the coating is wearing and losing efficacy.

Surface Function – Contact Angle

Contact angle measurements were made multiple times and average values are reported here (Table 2).

Table 2: Contact Angle on Nano-coatings

Coating	Contact Angle DI water (deg)	Contact Angle n-Hexadecane (deg)
Coating A	103	60
Coating B*	101	66
Coating C*	109	70
Coating D	105	64
Uncoated (U)	54	9

All of the coatings tested significantly improve contact angle when compared to an uncoated stencil. Multiple lots of coatings B and C were tested and found to give inconsistent performance. In summary, the increase in contact angle as compared to an uncoated stencil displays the desired properties of hydrophobicity and oleophobicity.

-Surface Function – Underside Cleaning

Underside cleaning was evaluated after a run of 20 consecutive solder paste prints with no cleaning during the run. The bottom of the stencil was inspected.

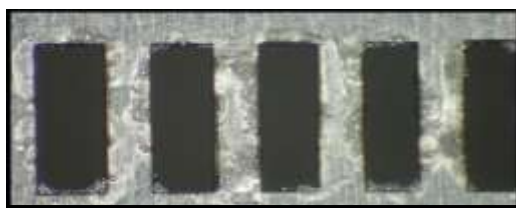


Fig. 2. Bottom Side of an Uncoated Stencil After 20 Prints

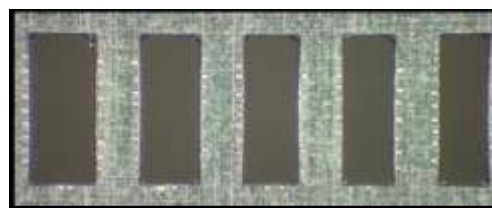


Fig. 3. Bottom Side of a Nano-Coated Stencil After 20 Prints

The uncoated stencil shows solder paste adhering between the apertures (Fig. 2). After 20 prints, solder paste is not present on the nano-coated

stencil bottom (Fig. 3). All of the nano-coatings tested (A, B, C, and D) displayed the same performance in this test.

CONCLUSIONS

Similar performance in some areas and variations in others were evaluated by nano-coatings. The cost to apply most nano-coatings is negligible when compared to the potential savings in cleaning materials, solder paste waste, yield improvements and avoidance of rework. If an increase in transfer efficiency is desired, then this can be achieved through the use of certain coatings. The user should be aware of the benefits and negative impacts when making a decision to use a nano-coating.

ACKNOWLEDGMENT

The authors gratefully acknowledge the Strength of Material Laboratory at the Voronezh State Technical University for providing the experimental assistant.

REFERENCES

1. ASTM D2486, "Standard Test Methods for Scrub Resistance of Wall Paints", Reapproved 2012.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ПОЛЯРИЗАЦИИ НА МОРФОЛОГИЮ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ ЦИНК-НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТ

Электроосаждение сплавов является сложным процессом, в котором различные факторы электролиза влияют на скорость зарождения и рост гальванических осадков. К перспективным направлениям контроля состава и микроструктуры гальванических покрытий относят применение нестационарных режимов электролиза [1-3]. Как известно [1-3], разряд того или иного вида ионов на поверхности электрода возможен только при достижении определенного значения потенциала. Методы получения электролитических слоев наложением на гальваническую ванну прямоугольных потенциостатических импульсов позволяют практически мгновенно реализовать на электроде условия для осаждения металла или сплава необходимого состава.

В предшествующих работах [4,5] был выбран состав раствора и режим осаждения покрытий сплавом цинк-никель-кобальт. Задача настоящей работы заключается в исследовании влияния состава раствора по катионам разряжающихся металлов на формирование микроструктуры покрытий системы цинк-никель-кобальт при наложении на рабочий электрод (сталь Ст45) потенциостатического импульсного режима электролиза. Состав гальванического раствора и методика эксперимента приводится в работах [4,5]. Значения потенциалов приводятся относительно 0,1 Н хлоридсеребряного электрода сравнения. Микроструктура образцов исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа Aspek Explorer FEI со встроенным энергодисперсионным анализатором.

Согласно полученным результатам сканирующей электронной микроскопии в сульфатно-глицинатном растворе цинкования получены плотноупакованные осадки пластинчатой конфигурации, характерной для цинка (рис.1). Микроструктура покрытий цинк-никель значительно отличается от осадков цинка: покрытие формируется из мелкодисперсных зерен сплава.

Анализ хроноамперограмм осаждения покрытий цинком и сплавом цинк-никель показал наличие диффузионных ограничений формирования гальванических осадков, а также важную роль химической стадии электродного процесса. Был проведен расчет величины адсорбции электроактивных частиц на катоде. Значение величины ад-

сорбции электроактивных частиц повышается с увеличением компонентов раствора осаждения гальванических покрытий. Таким образом, на процесс образования мелкодисперсных зерен осадка цинк-никель оказывает влияние наряду с фазовым составом покрытия повышение роли химической стадии процесса разряда электроактивных частиц на электроде.

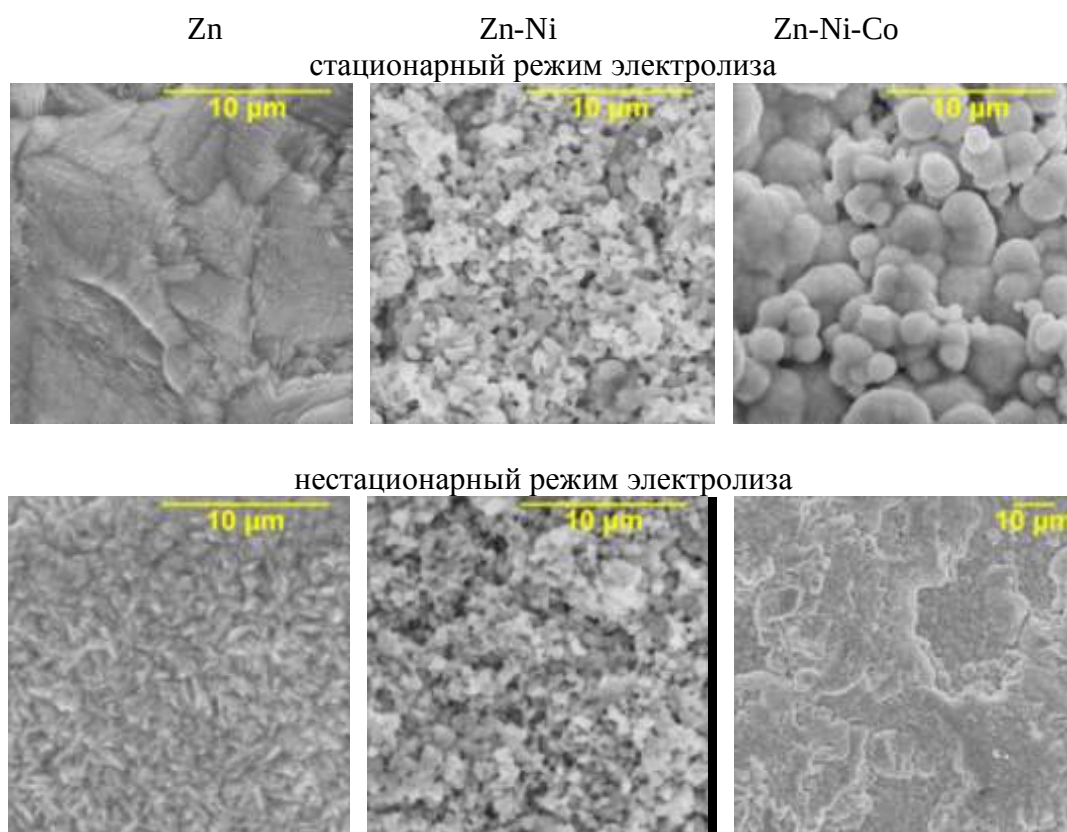


Рисунок 1 - СЭМ-изображения покрытий системы Zn-Ni-Co, полученных из сульфатно-глицинатных электролитов в стационарном (потенциал поляризации $E = -1200$ мВ) и нестационарном ($E_1 = -1200$ мВ $\tau_1 = 20$ с при $E_2 = -600$ мВ $\tau_2 = 1$ с) режиме электролиза

При введении ионов кобальта в раствор несколько увеличивает размер и повышается плотность упаковки зерен гальванического осадка (рис. 1).

Электронные спектры покрытий отражают их качественный состав (рис.2). На спектрах осадков цинк-никель и цинк-никель-кобальт присутствуют пики как цинка, так и никеля (рис. 2 б, в). Электронный спектр тройного покрытия характеризуется относительно более высокими пиками никеля (рис. 2в), что косвенно указывает на повышение содержания никеля в осадке. Пик кобальта не отмечен, что может

быть связано с малым количеством этого компонента в составе покрытия [5].

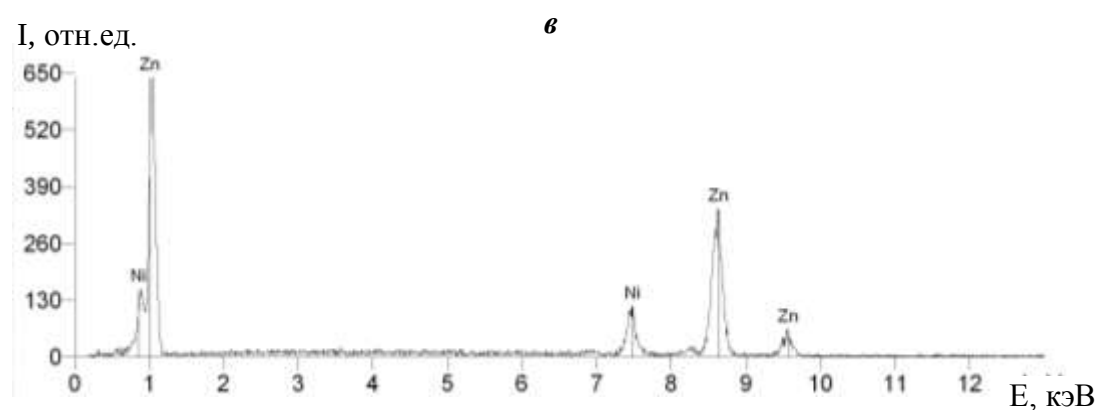
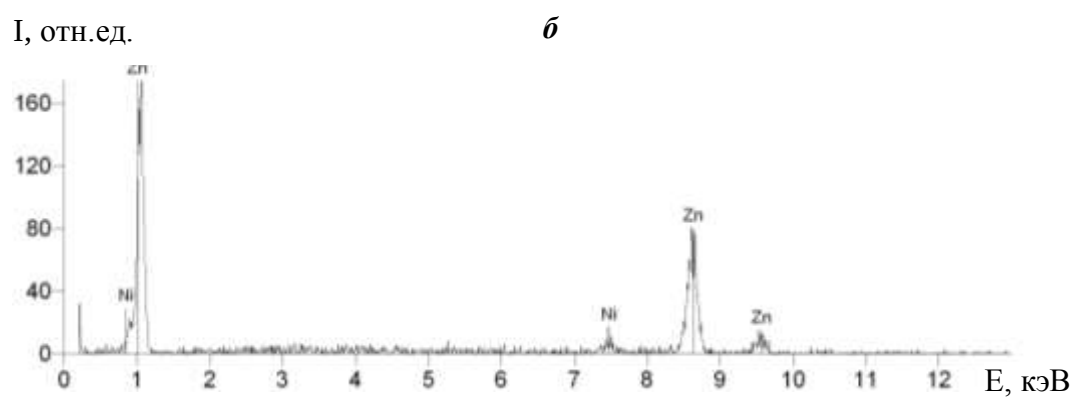
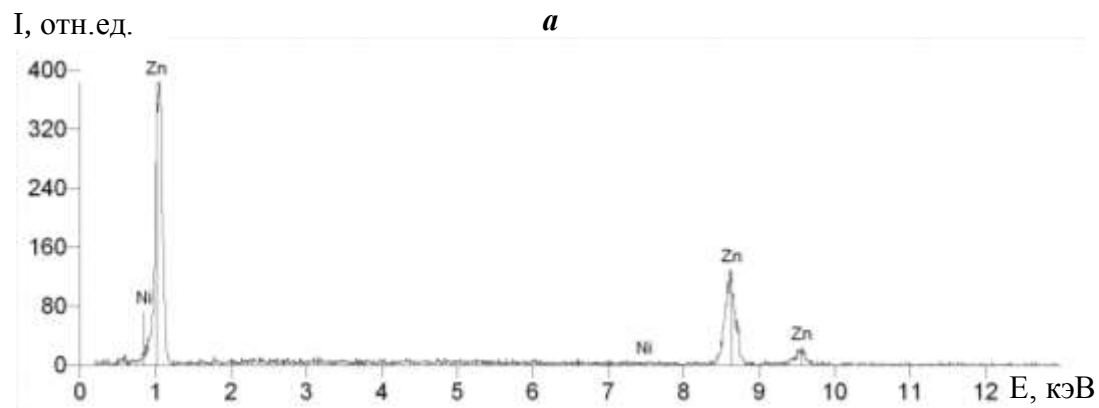


Рисунок 2 – Электронные спектры покрытия стали цинком (а), сплавом цинк-никель (б), цинк-никель-кобальт (в), осажденного в сульфатно-глицинатном рас

В растворе при наложении на стальной электрод потенциала $E = -1200$ мВ

При наложении на катод нестационарного режима импульсной потенциостатической поляризации отмечена общая тенденция к фор-

мированию более мелкодисперсного осадка (рис.1). Влияние состава раствора на микроструктуру осадков аналогично стационарному режиму электролиза. Благоприятное влияние коротких импульсов поляризации электрода на морфологию и качество покрытий связывают с увеличением количества центров кристаллизации [1-3]. Отмечена тенденция к росту величины адсорбции Ge с количеством импульсов при электролизе в нестационарном режиме поляризации электрода. В электролитах осаждения сплавов зависимость Ge от номера цикла усложняется. Рост значения Ge сменяется снижением величины адсорбции. Полученный результат может быть следствием, как усиления диффузионных ограничений разряда, так и изменения морфологии и качественного состава подложки. Во всех исследованных растворах примерно к 30 циклу величина адсорбции достигает стационарного значения. Можно предположить, что к этому времени на электроде и в приэлектродном слое раствора устанавливаются стационарные скорости диффузионно-электрохимических процессов с участием электроактивных частиц.

Таким образом, в исследованных условиях электролиза наиболее мелкозернистые, компактные покрытия получены в нестационарном режиме электролиза в растворе осаждения тройного осадка цинк-никель-кобальт.

ЛИТЕРАТУРА

1. Effect of Fe and Co co-deposited separately with Zn-Ni by electrodeposition on ASTM A624 steel / R.P. Oliveira, D.C. Bertagnolli, L. da Silva and etc. // *Applied Surface Science*. 2017. V.420. P.53-62.
2. Fashu, S. Recent work on electrochemical deposition of Zn-Ni(-X) alloys for corrosion protection of steel / S. Fashu, R. Khan // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2019. V. 66. N 1. P. 45-60.
3. Киреев, С.Ю. Интенсификация процессов электроосаждения металлов с использованием различных режимов импульсного электролиза / С.Ю. Киреев // *Перспективные материалы*. 2016. № 11. С. 5-15.
4. Ченцова, Е.В. Влияние содержания аминокислотной кислоты на электроосаждение сплава цинк-никель-кобальт / Е.В. Ченцова, С.Ю. Почкина, Н.Д. Соловьева // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2020. Т.28. № 1. С.42-49.
5. Chentsova, E.V. Kinetics of electrodeposition of zinc-nickel alloy from sulfate-glycinate electrolyte / E.V. Chentsova, S.Yu. Pochkina, N.D. Solovyova, M.I. Lopukhova // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2019. Т. 62. № 4. С. 128-134.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

Получение и преобразование энергии важнейшая часть современного мира. Однако большинство существующих механизмов выделяет бросовое тепло, которое в дальнейшем не используется. В связи с этим, материалы, способные напрямую преобразовывать тепловую энергию в электрическую – термоэлектрические материалы (ТЭМ), вызывают особый интерес. Среди всех материалов для создания ТЭМ лучшими кандидатами являются полупроводники вследствие оптимальной концентрации носителей заряда и значений термоЭДС.

Основной характеристикой ТЭМ является безразмерная термоэлектрическая (ТЭ) эффективность или добротность, определяемая соотношением Иоффе $zT = S^2 T / \rho (\kappa_L + \kappa_e)$, где S – коэффициент термоЭДС, ρ – удельное электросопротивление, κ_L и κ_e – коэффициент решеточной и электронной теплопроводности ТЭМ, T – абсолютная температура.

Таким образом, для получения высокого значения эффективности необходим материал, обладающий большим значением коэффициента термоЭДС, высоким показателем электропроводности и низкой теплопроводностью. Следовательно, основной задачей является нахождение оптимального соотношения этих величин, связанных между собой через концентрации и подвижности носителей заряда, а также создать пути для препятствия распространения фононов.

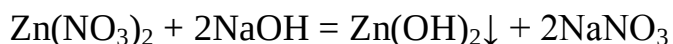
Оксидные ТЭМ обладают высокой химической стабильностью в сравнении с классическими Bi_2Te_3 , SiGe , PbTe . Среди термоэлектрических материалов ZnO выделяется высоким коэффициентом термоЭДС, термической стабильностью, невысокой стоимостью и не токсичен. Однако высокое электрическое сопротивление и высокая теплопроводность не позволяют достигнуть высоких значений zT .

Существуют различные способы повышения эффективности: легирование, инженерия дефектов, настройка зонной структуры, энергетическая фильтрация зарядов, ограничение фононного транспорта путем создания центров рассеяния для понижения общей теплопро-

водности, например, внедрением второй фазы. Недавние исследования показывают, что ТЭ добротность может быть повышена путем легирования ZnO ионами Al^{3+} , Ni^{2+} [1], Ga^{3+} , In^{3+} [2], в основном за счет снижения электросопротивления.

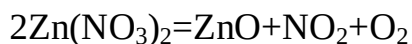
В данной работе был проведен анализ влияния методов получения оксида цинка на ТЭ свойства. Для сравнения были выбраны следующие методы получения: химическое осаждение (CP), ультразвуковой спрей-пиролиз (USP), коммерческий порошок (SS) использовался в качестве рефератного. После определения самого эффективного метода с точки зрения ТЭ добротности были получены составы, легированные никелем и алюминием.

Прекурсором для получения ZnO служил гидроксид цинка, полученный осаждением из раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ раствором щелочи NaOH, по реакции:



Осаждение проводили при комнатной температуре, $\text{pH} = 13$, и непрерывном перемешивании. Полученный осадок гидроксида промывали до полной отмывки ионов растворенной соли, которую контролировали по pH раствора над осадком. Оксидный образец получали прокаливанием в муфельной печи при температуре 923 К (температура была определена на основе данных ТГ-анализа).

Для получения оксида цинка методом спрей-пиролиза использовали раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который распыляли при помощи УЗ-генераторов с частотой 1,7 МГц. Полученный аэрозоль раствора посредством насосов с постоянной скоростью подавали в печь. Температура печи составляла 923 К. В реакционной зоне печи происходило разложение соли до оксида и далее твёрдые частицы были собраны на фильтр.



Рентгенофазовый анализ (РФА) показал, что все порошки имеют структуру ZnO в модификации вюрцит (PDF #36-1451). Диаметр частиц по БЭТ – 101 нм, 290 нм, 546 нм для коммерческого, полученного пиролизом и осаждением соответственно. Консолидация порошков производилась методом искрового плазменного спекания (ИПС). Плотность, измеренная гидростатическим взвешиванием, составила 96-98 %.

В ходе измерения тепло- и электрофизических свойств было установлено, что в области рабочего диапазона температур материала

дисперсность порошка не сильно влияет на теплопроводность, в то время как электрическое сопротивление заметно падает для образцов, полученных осаждением и спрей пироллизом. Данные образцы имеют наибольшую эффективность, показанную на рисунке 1, что является основанием для дальнейшей оптимизации материала с помощью легирования и внедрения вторичной фазы в матрицу ZnO.

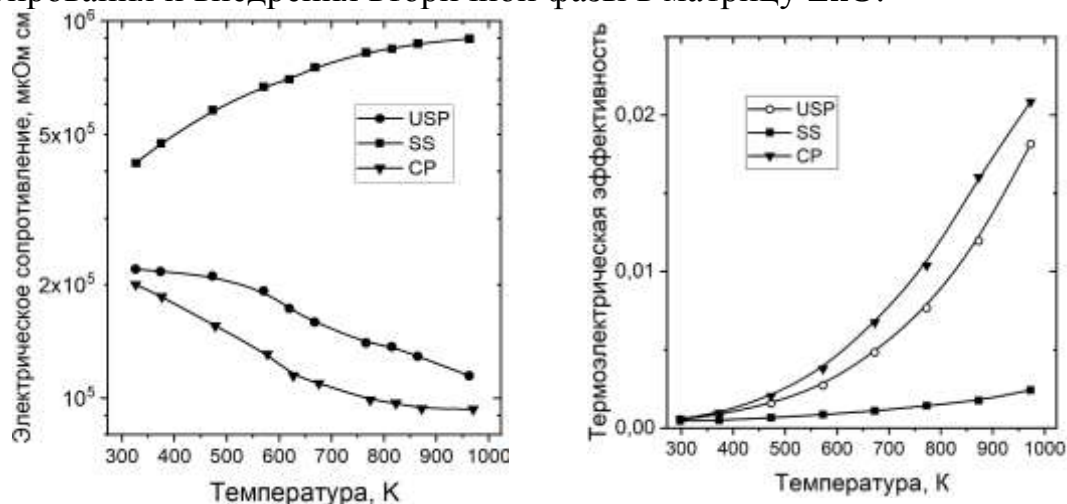
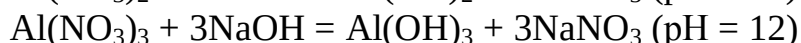
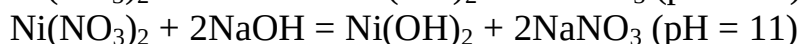
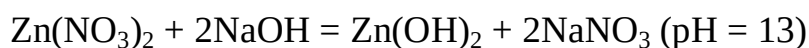


Рисунок 1 – Свойства порошков, полученных разными методами

В качестве прекурсоров для получения композитов химического состава $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{NiO})_x$ ($x=0; 0.01; 0.03; 0.06$) и $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0; 0.02; 0.04; 0.06$) были использованы: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и NaOH . Химическое осаждение проводилось при постоянной $\text{pH} = 13$ для $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{pH} = 11$ для синтеза $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{pH} = 12$ для $\text{Al}(\text{OH})_3$. Уравнения реакции для получения гидроксидов:



В результате реакции образовывались гелеобразные осадки, которые отделялись от раствора методом декантации с последующим центрифугированием. Далее осадок прокаливали при температуре 973 К до получения оксидов ZnO и NiO и при температуре 673 К для получения Al_2O_3 . Затем полученные оксиды подвергались смешиванию в стехиометрическом соотношении в планетарной мельнице в атмосфере вакуума для получения смесей порошков состава $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{NiO})_x$ ($x=0; 0.01; 0.03; 0.06$), $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0; 0.02; 0.04; 0.06$). Методом РФА для образцов, легированных Ni обнаружены следующие фазы: ZnO, оксид никеля; для образцов легированных Al: ZnO и шпинель состава ZnAl_2O_4 . Объемные образцы получены методом ИПС.

Образцы, в которых присутствует алюминий показали большую ТЭ добротность. Данный факт может быть объяснен тем, что вторичная фаза ZnAl_2O_4 может выступать в роли центров рассеяния фононов и более того вследствие близкого ионного радиуса Al^{3+} Zn^{2+} возможно образование твердого раствора замещения в решетке ZnO , что повысит концентрацию носителей заряда, приводящее к снижению электросопротивления и, как следствие, повышению ТЭ добротности.

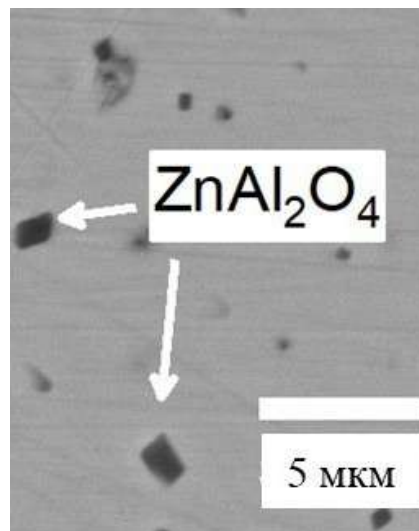
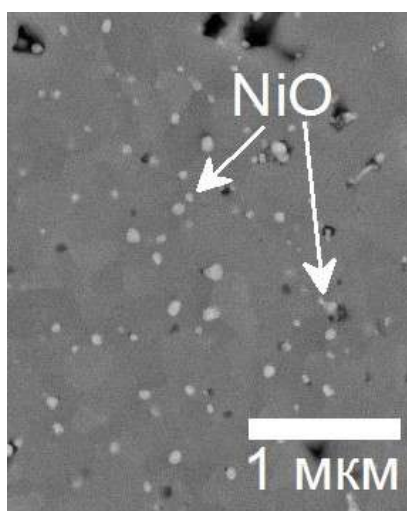
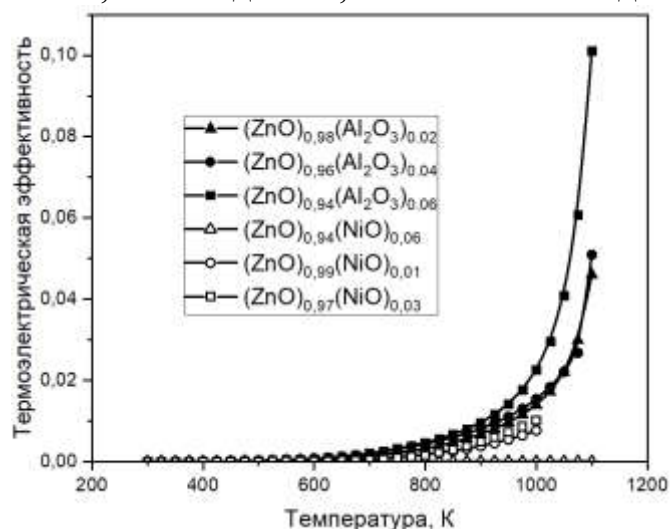
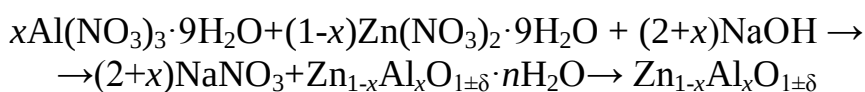


Рисунок 2 – Свойства образцов, легированных оксидами

Для получения твердого раствора замещения $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ использовался метод соосаждения с подобной технологией, описанной выше.



В ходе РФА не было обнаружено примесных фаз, образцы являются однофазными.

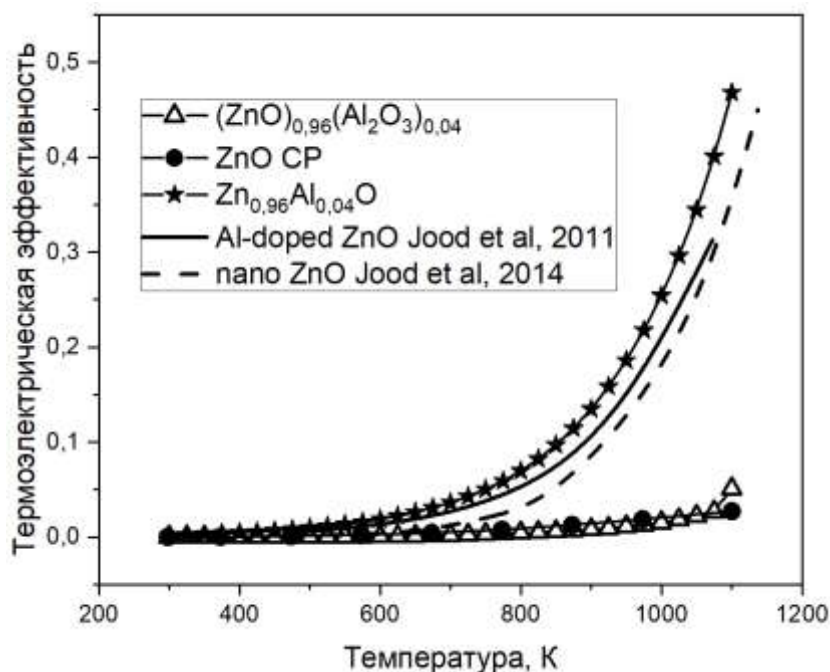


Рисунок 3 – Эффективность образцов с оксидом алюминия полученного методом хим. соосаждения

Было обнаружено, что легирование ZnO ионами Al^{3+} позволяет значительно повысить ТЭ добротность. Внедрение иона Al^{3+} в решетку ZnO значительно снижает электросопротивление за счет создания донорных уровней в запрещенной зоне. Решеточный вклад теплопроводности также снижается из-за изменения параметров решетки, вызванных внедрением Al.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Zhang D. B. et al. Enhanced Al/Ni co-doping and power factor in textured ZnO thermoelectric ceramics prepared by hydrothermal synthesis and spark plasma sintering // Journal of Alloys and Compounds. – 2016.
- 2 Pham A. T. T. et al. Effect of annealing temperature on thermoelectric properties of Ga and In dually doped-ZnO thin films // Journal of Alloys and Compounds. – 2018.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ОКСИДА ЦИНКА НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СКУТТЕРУДИТА

Единичным элементом термоэлектрического модуля является термопара, состоящая из двух разнородных элементов с р- и n-типом проводимости. В качестве материала элементов традиционно используются полупроводники – термоэлектрические материалы. Однако, коэффициент полезного действия современных устройств не превышает 10 – 12 %. В связи с этим продолжают поиски более эффективных материалов.

С практической точки зрения важнейшим параметром, определяющим свойства термоэлектрического материала, является его термоэлектрическая добротность:

$zT = \frac{S^2 T}{(\kappa_L + \kappa_e) \rho}$, где S – коэффициент термоЭДС, ρ – удельное электросопротивление, κ_L и κ_e – коэффициент решеточной и электронной теплопроводности ТЭМ, T – абсолютная температура. Данный параметр определяется транспортными характеристиками материала.

Для получения термоэлектрического материала необходимо вещество, обладающее низким сопротивлением, высоким коэффициентом термоЭДС и низкой, преимущественно решеточной, теплопроводностью. Сочетание низкой теплопроводности и высокой электропроводности полупроводника описал Слэк в своей концепции «Фононное стекло – электронный кристалл» [1]. В концепции термоэлектрики состоят из атомов двух типов – «хозяев» и «гостей». Молекулы хозяина представляют собой решетку, построенную из прочных ковалентных связей. В ее пустотах располагаются подвижные атомы или молекулы гостя, способные колебаться внутри предназначенного для них объема. Их колебание рассеивает фононы тем самым, снижая теплопроводность. При этом поведение гостя никак не сказывается на электропроводности хозяина – ее обеспечивают электроны, перемещающиеся по ковалентным связям каркаса. Т.е. происходит независимая оптимизация теплопроводности и электропроводности. Скуттерудиты – типичный пример этого класса материалов. В их кристаллических структурах атомы переходного металла и элемента 15 группы составляют ковалентный каркас, имеющий строение минерала скутте-

рудита CoAs_3 , в больших пустотах которого располагаются катионы – раттлеры.

В данной работе как наиболее перспективный $\text{InCo}_4\text{Sb}_{12}$ был получен методом индукционной плавки. С целью изучения влияния вторичной фазы на термоэлектрические свойства, скуттерудиты смешивались в шаровой мельнице в стехиометрических соотношениях с нанопорошком ZnO для получения композита $(\text{InCo}_4\text{Sb}_{12})_{1-x}\text{ZnO}_x$ ($x = 0; 0,01; 0,027; 0,074$ массовых долей). Консолидация осуществлялась методом искрового плазменного спекания ($T_{\text{спекания}} = 650^\circ\text{C}$ в $t = 10$ мин, $P = 50$ МПа.)

С помощью сканирующей электронной микроскопии было показано, что материалы представляют собой композит – гомогенные области $\text{InCo}_4\text{Sb}_{12}$ с небольшой частью окисленного индия до In_2O_3 и с включениями ZnO .

Присутствие примесных фаз было подтверждено результатами рентгенофазового анализа (РФА), представленными на рисунке 1.

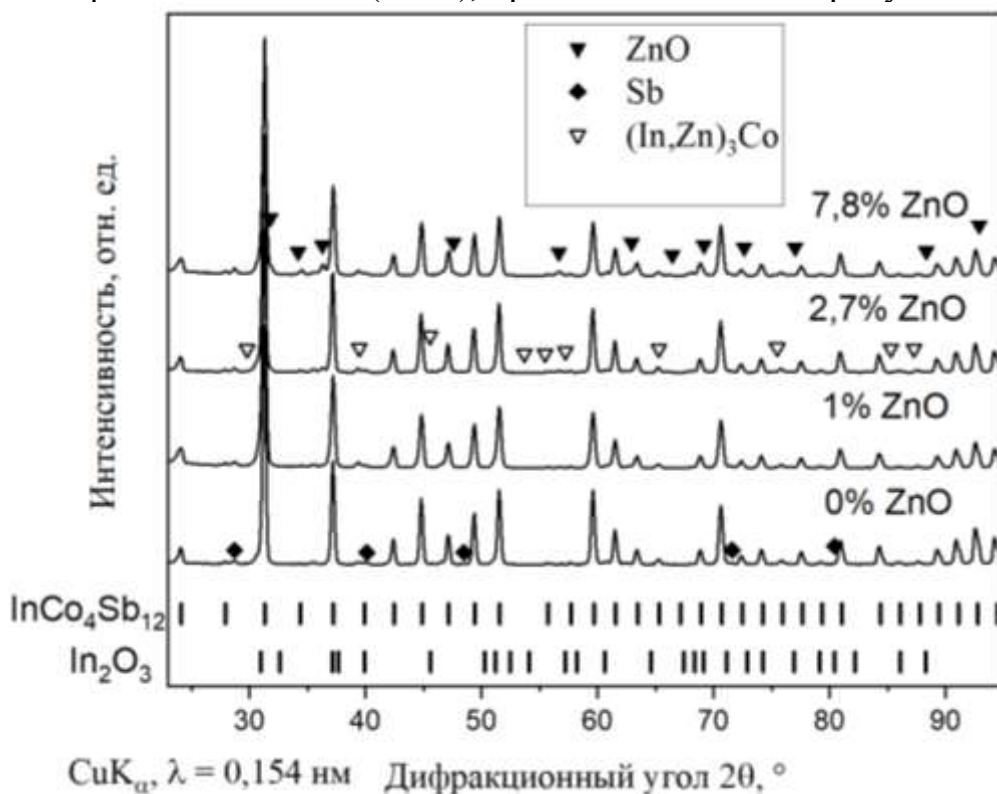


Рисунок 1 – Результаты рентгенофазового анализа

Исследования температурных зависимостей транспортных свойств показали, что все полученные образцы являются электронными полупроводниками. Было установлено, что влияние добавки ZnO на электрофизические свойства фазы $\text{InCo}_4\text{Sb}_{12}$ является незначительным.

Теплопроводность полученных образцов выше для тех, где присутствует оксид цинка, однако ниже, чем наблюдалось в литературе [2].

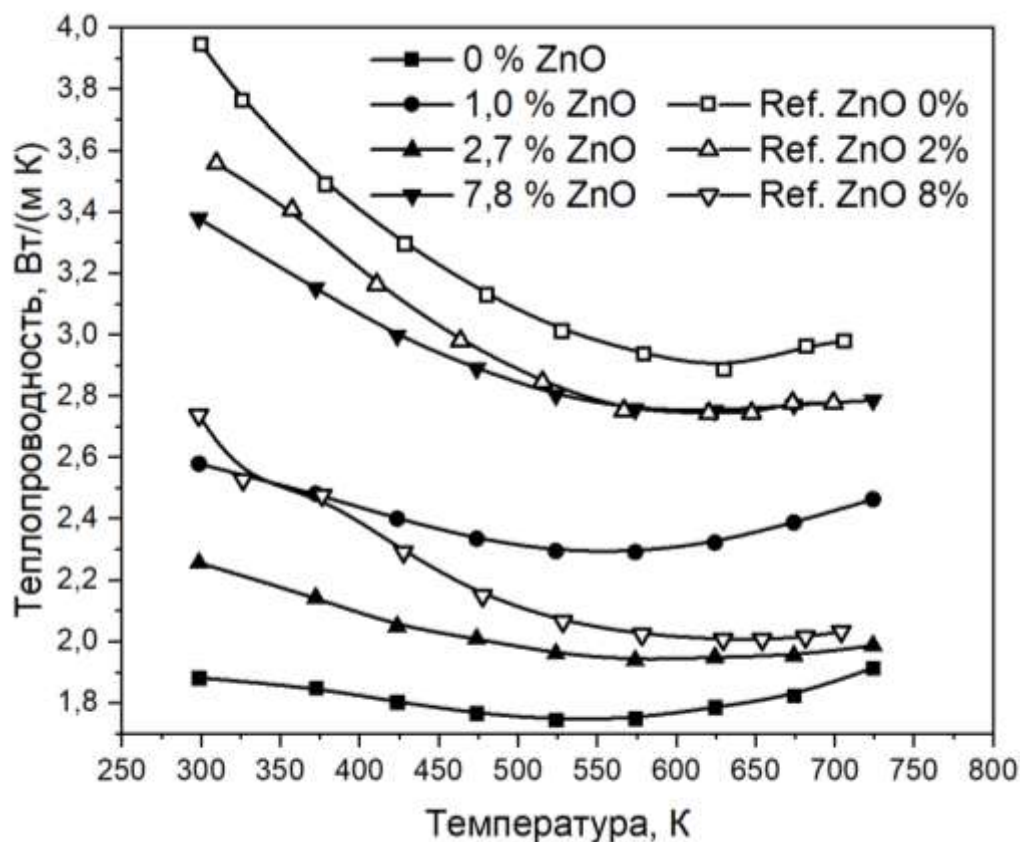


Рисунок 2 – Теплопроводность полученных образцов

На основании посчитанной термоэлектрической эффективности можно предположить, что значения для образцов с оксидом цинка демонстрируют достаточно высокие значения. Данный эффект является положительным с точки зрения экономической эффективности в силу низкой стоимости оксида цинка. Тем самым материал с высокой эффективностью будет дешевле.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 G.A. Slack, in "Handbook of Thermoelectrics, ed. by D.M. Rowe (CRC Press, FL, 1995).
- 2 Chubilleau C. et al. Thermoelectric properties of $\text{In}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudites with embedded PbTe or ZnO nanoparticles // Journal of alloys and compounds. – 2014.

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛЮМОСИЛИКАТА И ЖЕЛЕЗА (III) В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ТЕТРАЦИКЛИНА

Антибиотики тетрациклинового ряда являются широко применяемыми лекарственными средствами. Они находят применение не только в лечении заболеваний человека, но и в сельском хозяйстве для уменьшения расходов и повышения производительности. Поэтому сточные воды фармацевтических, сельскохозяйственных и других предприятий содержат антибиотики или их метаболиты. Не все современные методы очистки сточных вод могут обеспечить достаточно качественную обработку. Систематическое и неконтролируемое поступление тетрациклина в организм человека оказывает токсическое и канцерогенное воздействие.

Хорошо известен способ [1] окислительной деструкции широкого спектра органических соединений под действием пероксида водорода. Для ускорения данной реакции применяют катализаторы различной природы, например, ионы металлов или их наночастицы, алюмосиликаты и т.д. [2]. Синтетические алюмосиликаты обладают необходимым комплексом физико-химических свойств и одновременно с этим экономически доступны, а благодаря своей развитой поверхности их можно использовать в качестве матрицы-носителя при химическом модифицировании поверхности.

Целью настоящей работы явилось изучение фотокаталитической деструкции тетрациклина на поверхности тонких плёнок синтетических алюмосиликатов, модифицированных наночастицами железа(III) и ионами железа (III) в растворе пероксида водорода.

На первом этапе работы синтезировали тонкопленочные покрытия на основе синтетических алюмосиликатов электрохимическим методом. Электролиз проводили в электрохимической ячейке при постоянном напряжении 26 В и 30 В. Выбор напряжения сделан на основе результатов, полученных нами ранее [3] при изучении морфологии и каталитической активности в реакциях окисления модельного органического растворителя. Состав электролита и методика обработки электродов, а также результаты исследований природы и геометрических характеристик поверхности опубликованы нами ранее [4]. Установлена периодичность структуры полученных пленок, определен размер пор (не более 500 нм), расстояние между соседними порами (не более 100 нм), площадь поверхности образцов колеблется в интервале 585 -

631 м²/г, толщина пленок колеблется в интервале от 900 нм до 2,1 мкм. На рисунке 1 приведены АСМ-изображения тонких пленок, полученных при напряжении 26 В и 30 В.

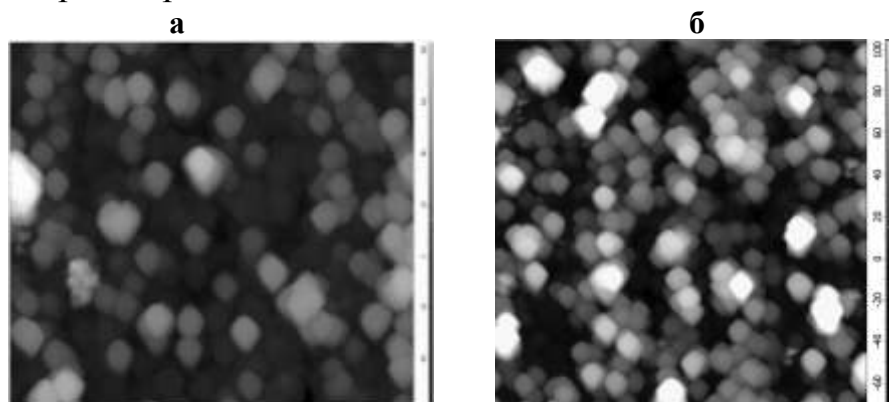


Рисунок 1. – АСМ-изображение тонкой пленки алюмосиликата: 26 В, 3*3*0,1 мкм (а); 30В, 4x4x0,2 мкм (б)

Наночастицы на основе железа(III) получены по методике основанной на гидролизе водного раствора хлорида железа(III) при нагревании до 85°C и одновременной УЗ-обработкой в течении 15 минут, 25 кГц. Для фракционирования полученных частиц по размеру использовали центрифугирование в течение 60 минут (5000 об⁻¹). Размер частиц определен с помощью анализатора Photocor Mini и составил 100-430 нм. Далее проводили иммобилизация наночастиц железа(III) и ионов железа (III) в полученную ранее алюмосиликатную матрицу-пленку.

Реакцию фотокаталитического окисления тетрациклина проводили в растворах пероксида водорода с концентрацией 2.6 М. Композитный материал выступал в качестве катализатора реакции разложения H₂O₂.

В реакциях деградации тетрациклина при облучении УФ (256 нм) в растворах пероксида водорода были испытаны алюмосиликатные пленки, модифицированные наночастицами железа (III), аналогичные пленки, но модифицированные ионами железа (III) и пленки без модификации. Кинетические кривые окисления тетрациклина приведены на рис. 2 (а-в). Анализ графиков показывает близость реакции к псевдопервому порядку. Ввиду этого кинетическое уравнение данного процесса декструкции выглядит следующим образом $\ln(C/C_0) = -kt$, где C_0 – начальная концентрация красителя, C – концентрация красителя в момент времени t , k – константа скорости реакции.

Можно предположить следующий механизм декструкции тетрациклина [5]. На первом этапе происходит генерация электронно-дырочной пары за счет поглощения фотона с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны композитного материала. Далее носители

заряда диффундируют к поверхности материала. На следующем этапе свободные электроны реагируют с свободным кислородом, содержащимся на поверхности алюмосиликата, пероксидом водорода и водой. Происходит образование гидроксильного ($\cdot\text{OH}$) и супероксидного ($\text{O}_2^{\cdot-}$) радикалов. Благодаря их высокой активности происходит окисление молекулы тетрациклина.

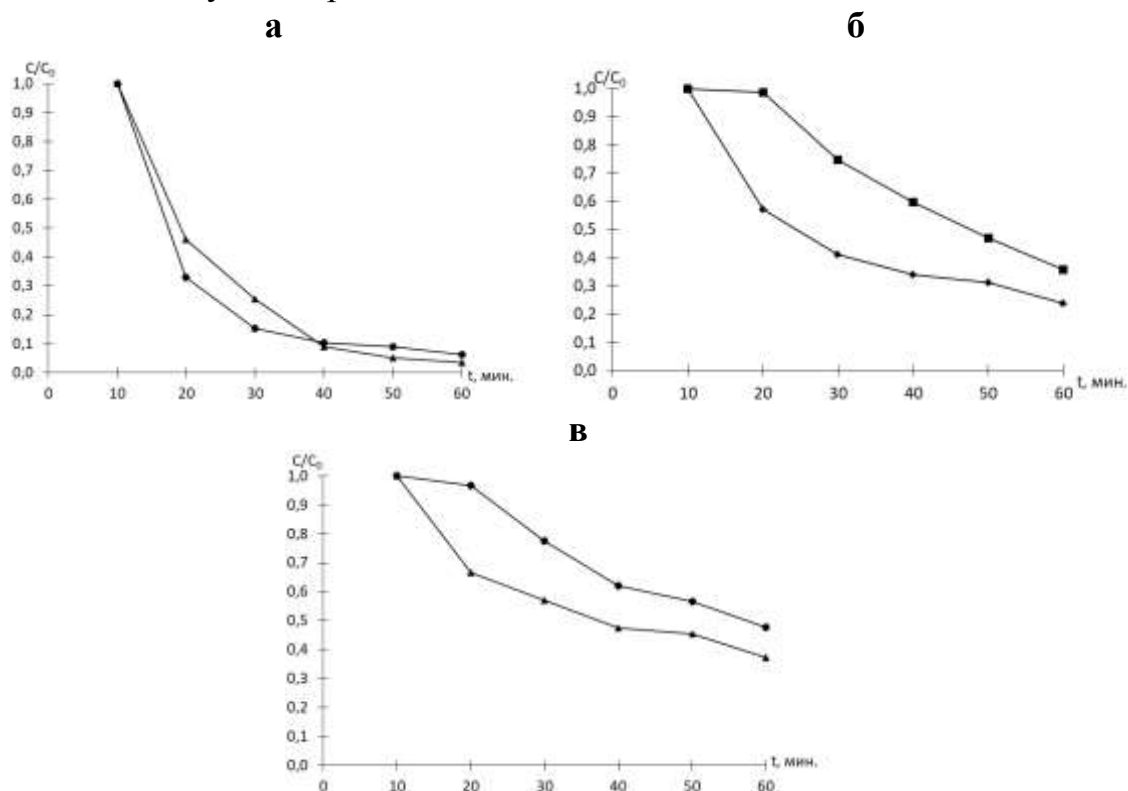


Рисунок 2. – Кинетические кривые деструкции тетрациклина при УФ в растворе пероксида водорода: на пленках модифицированных наночастицами железа (III) (а), пленках модифицированных ионами железа (III) (б), чистых пленках (в)

Анализируя графики, можно сделать вывод о том, что текстурные характеристики поверхности образцов в совокупности с размером и природой частиц иммобилизованных на поверхности оказывает решающего влияния на скорость деструкции тетрациклина в растворе пероксида водорода. Так иммобилизация ионов железа (III) не оказывает существенного изменения каталитических свойств исходных алюмосиликатных пленок. Иная картина наблюдается при введении в алюмосиликатную матрицу наночастиц на основе железа(III). В этом случае каталитическая активность возрастает из-за проявления так называемого размерного эффекта.

Таким образом, в работе показана возможность применения композитного материала на основе синтетических алюмосиликатов и

наночастиц железа (III). Показано влияние размера и природы частиц железа (III) на свойства получаемых композитов. Полученные данные полезны как для фундаментальной науки, при исследовании свойств низкоразмерных структур, так и в прикладном характере при получении новых композитных и функциональных материалов на основе алюмосиликатов, обладающих улучшенным комплексом каталитических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1.Ndolomingo, M.J., Meijboom, R. Kinetics of the catalytic oxidation of morin on geAl_2O_3 supported gold nanoparticles and determination of gold nanoparticles surface area and sizes by quantitative ligand adsorption. *Appl. Catal. B* 199, 2016, P. 142-154.

2.Appavu, B., Thiripuranthagan, S. Visible active N, S coedoped $\text{TiO}_2/\text{graphene}$ photocatalysts for the degradation of hazardous dyes. *J. Photochem. Photobiol.A* 340, 2017. P.146-156

3.Горшков А.И., Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р. Влияние условий синтеза на текстурные характеристики тонких пленок синтетических алюмосиликатов // V Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов», 16 - 18 мая 2019г., Новосибирск. / Сборник трудов. – Новосибирский государственный технический университет. 2019. С.233-235.

4.Горшков А.И., Грибанов Е.Н., Каталитическая активность двумерных покрытий на основе синтетических алюмосиликатов // Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии - 2020», 9 - 10 января 2020г., г. Минск, Республика Беларусь. / Сборник трудов. – Белорусский государственный технологический университет. 2020. С.250-252.

5.Lee K., Hamid S., Lai C. // *Journal of Nanomaterials*. 2015. №1-3. P. 1-10.

FACTORS AFFECT A MULTILAYER PRINTED CIRCUITS BOARD'S BENDING RIGIDITY

Abstract— The need to minimize weight, environmental requirements and customer requirements forces automakers to focus on Printed Circuit Boards (PCBs) design. These multi-use PCBs usually contain multiple layers of epoxy composite sandwich fiber s reinforced with epoxy glass fiber between copper foil. This multilayer PCBs essentially show mechanical stress due to their flexural stiffness. This multilayer PCBs can have mechanical properties determined by their flexural stiffness. However, flexural stiffness analysis is complicated by complex woven composite properties. In this study, an analytical model proposed a Finite Element (FE) describing the flexural behaviors of multilayer woven fiber composite PCBs. This study used both FE modelling using CREO Parametric 7 software and experiment. The availableness of this FE model was verified by a comparison with each other, as there was little difference between numerical simulations and experimental results.

Keywords— Multilayer Printed Circuit Board, Finite Element Method, CREO Parametric, Woven Fibre, Bending Stiffness.

I.Introduction

The material mesh density is governed by the space between the threads which is usually not the same for the two orthogonal directions that know as fill yarns and warp yarns and vertical to the bottom. One among the foremost common fiberglass fabrics used for computer circuit boards is “type 7628 (FR-4)”. Thus, in multilayer PCBs, the fabric properties for the fiberglass/epoxy layer are orthotropic. Generally, the strain-stress relationship is as follows:

$$\varepsilon_i = S_{ij}, \quad i, j = 1, \dots, 6$$

For an orthotropic material, the number of “independent elastic constants” might be decreased to 9 if “one” is chosen as reference coordinate of the system along the principal planes of symmetry of the material. In terms of engineering constants, the ratio of deformations and stresses are:

E_i ($i = 1, 2, 3$), ν_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$), G_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) Where; E -Young's modulus, ν – Poisson's ratio, G - shear modulus. They can be determined using the pure shear and the uniaxial tension tests and is normally formulated as bellow:

$$[S_{ij}] = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & -\frac{\nu_{21}}{E_2} & -\frac{\nu_{31}}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{12}}{E_1} & \frac{1}{E_2} & -\frac{\nu_{32}}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{13}}{E_1} & -\frac{\nu_{23}}{E_2} & \frac{1}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{23}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{31}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} \end{bmatrix}$$

II. Material properties

Typically, multilayer PCBs are composed of multiple layers of woven fibreglass/epoxy composite backing sandwiched between copper foils. Woven glass cloth is usually made from long glass fibres or strands. To make a woven glass fabric, a large number of strands are tied together and woven up to and materials, like the actual PP used for a cell phone. Nevertheless, the two types of samples have a different thickness

value as 1.0 mm (1.0 t) and 0.8 mm (0.8 t) which were laminated using a vacuum pressure (V-press) and then cut into 50mm x 30mm with a router. TABLE1 shows the properties of the material that were employed in preparing the prototypes i.e. the FR-4 “woven glass fibre/ epoxy resin” and the copper.

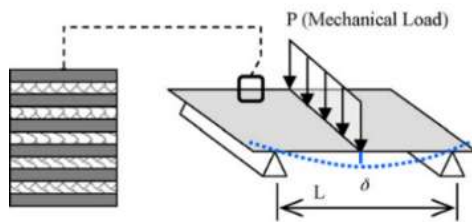


Fig.1 Three -point bending test (schematic diagram. oration).

TABLE.1 Shows The Properties Of The Material

Material	E1 (GPa)	E2 (GPa)	G12 (GPa)	ν_{12}	$\rho(\text{Kg/m}^3)$
FR-4	22	22	3.5	0.28	1940
Copper	103	103	39.7	0.33	8940

For each test piece, the holding force has been shown to increase almost in proportion to the deflection. Once the 1.0 t was twisted to 5 mm,

it released a force value of 99.3 N, while the 0.8 t revealed a force value of 47.7 N when it was bent to the same value.

III. RESEARCH METHODS.

1- To reduce the computation effort and because of the multilayer PCBs symmetry, only half of the definite piece was modelled and simulated, Fig. 2 (a).

2- The system coordinate i.e., XYZ was set towards the main PCBS material guiding system with 1, 2 & 3 coordinate system to make the PCBS width and the length in the Y and X directions, respectively.

3- Similarly, the simply maintained and symmetric about the X plane was appointed as boundary conditions while the mechanical load was simulated in the same way of the real test, Fig. 2 (a).

4- Because of the low thickness value for the PCB, the casing element was selected in the current model. The coat section was utilized to determine its material type, layer structure and layer's orientation.

5- During the FE modelling, each woven fibre glass/ epoxy layer was divided to 2 thin layers, Fig. 2 (b), to effectively express the woven fibre web bending since the woven fiberglass was fabricated from two layers. Fiber bundles are in two orthogonal directions. The filaments of the filling and bending directions were directed at 0 ° and 90 °, respectively.

6- displays information on finite element models for many multilayer structures as shown in Fig.2 (b). For numerical simulations in the three-point bending test, the mechanical load should linearly change as of 0 to the real value, during the test, after 1 minute.

7- The highest loading force of the class models is 99.3 N and 47.7 N respectively, which is consistent with the real results, during the test. The 195 quadrangular elements and 642 knots were interlaced to represent each FE for the PCB model.

8- Modelling results for the 1.0 mm layer model and the deflection distribution are presented in Fig.3 (a) and (b) respectively.

9- Each of the two models showed a deflection value of 4.997 mm and 4.992 mm, respectively which are similar actual bending test results at 5 mm deflection.

10- The 0.06% and 0.16% error rates in the simulation results can reflect the high reliability of the FE analyses that were carried out.

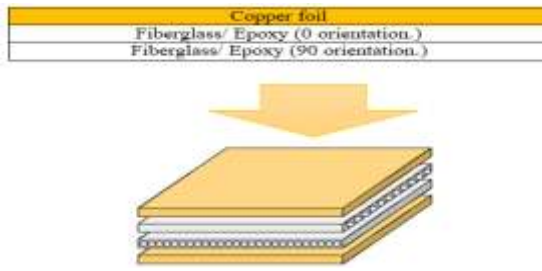


Fig. 2 Numerical assessment for the 3-point bending.

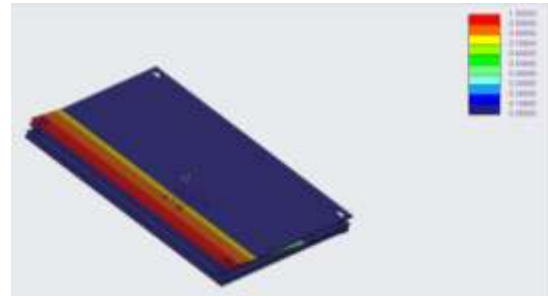


Fig.3 Deflection results of 47.7N model: test the layers and the fibre orientation model

IV.PARAMETRIC STUDY

Accordingly, various fibre size parts and textile pattern with changing textile properties of the multilayer optical fibre/epoxy of PCBs. More than a few FE models were developed to evaluate the effect of weave style and fibre size fraction on multilayer PCBs. The fibre size fraction and tissue type of all models are presented in Table 2. An equivalent structural load was utilized during the numerical simulation modelling.

TABLE 2. Fiber Volume Fraction and Weave-Style of Each finite Element Model.

Model number	1	2	3	4	5	6
0° direction Vf	0.52	0.6	0.66	0.6	0.6	0.75
90° direction Vf	0.4	0.6	0.52	0.4	0.75	0.6
Total Vf	0.46	0.6	0.59	0.5	0.68	0.68

To assess the bending stiffness, its model 1 factor was assigned to 1. Then the bending stiffness factors of the opposite models, orderly, were found to be equal to 1.1, 1.15, 1.08, 1.13 and 1.36.

Compared to these results, it is shown that the direction of filling of a higher fibre volume fraction can increase the flexural stiffness of a glass fibre/epoxy laminated PCBs.

In spite of the fact that the portions of the total fibre size in Mode 2 and Model 3 are nearly the same, Model 2 showed lower flexural stiffness modulus than Mode 3. Similar behaviour (at similar working conditions) Mode 5 showed compared to Mode 6.

This can be related to reason of being the direction of filling the fibre volume fraction is more important than the direction of the winding.

V.CONCLUSION

The main target of the current research is focused on the development of a FEM that accurately describes the bending behaviour of a multi-

layer PCBS made of woven fibre composite, as well as assessing the influence of factors that can influence the flexural stiffness of a multilayer PCBS. Two kinds of woven composite fibre PCBS samples have been developed and tested with a 3-point bending test, and two types of woven composite fibre PCBS samples have been analysed. Two similar finite element models were subsequently developed and modelled with the software of CREO PARAMETRIC. Analysis of the outcomes of these models hewed that the flexural rigidity of multi-layer PCBs can be improved by high-fibres bundles in the direction of filling the network. Such results have practical implications and play an important role in the increasing demand in the present PCBS industry for thinning and bending PCBs.

REFERENCES

- 1 ASHWIN BALASUBRAMANIAN, “PLATE ANALYSIS WITH DIFFERENT GOOMETRIES AND ARBITRARY BOUNDARY,” The University of Texas at Arlington in Partial Fulfillment of the Requirements, 2011.
- 2 Z. H. Al-Araji, N. A. Swaikat, A. Muratov, and A. V Turetsky, “Modeling and Experimental Research of Vibration N Properties of A Multi-Layer Printed Circuit Board,” 2019, doi: 10.1109/SICN47020.2019.9019364.
- 3 E. N. Brown and N. R. Sottos, “Thermoelastic Properties of Plain Weave Composites for Multilayer Circuit Board Applications,” no. May, 2014.
- 4 Z. Chen and Z. Chen, “Effective Mitigation of Shock Loads of Embedded Electronics in Smart Ammunitions by Polymeric Encapsulation by Effective Mitigation of Shock Loads of Embedded Electronics in Smart Ammunitions by Polymeric Encapsulation,” 2014.
- 5 J. F. J. Veldhuijzen van Zanten, G. A. Schuerink, A. H. J. Tullemans, R. Legtenberg, and W. W. Wits, “Method to determine thermoelastic material properties of constituent and copper-patterned layers of multilayer printed circuit boards,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 6, pp. 4900–4914, 2018, doi: 10.1007/s10854-017-8449-2.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Современная химическая промышленность не может обойтись без катализаторов, так как многие процессы, например, органические синтезы, представляют собой сложные каталитические реакции. Кроме того, катализаторы применяются в дожигателях выхлопных газов в автомобилестроении [1].

В настоящее время для реализации этих процессов используют блочные ячеистые катализаторы, которые обладают хорошими характеристиками массообмена, имеют низкое сопротивление газовому потоку, высокую механическую прочность. К недостаткам керамических блочных катализаторов относятся высокая хрупкость, низкая теплопроводность и низкая термостабильность [2-3]. Одним из способов устранения перечисленных недостатков, может быть, создание металлических высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) с последующим формированием на них развитого слоя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Катализаторы на такой основе, обладая развитой поверхностью и высокой каталитической активностью, в отличие от гранулированных и блочных катализаторов, имеют высокую теплопроводность, механическую прочность и низкое аэродинамическое сопротивление.

Из литературы известно, что у керамических ВПЯМ, изготовленных из оксидов алюминия или алюмосиликатов, более высокая удельная площадь поверхности, чем у металлических ВПЯМ. Однако, у керамических ВПЯМ, в отличие от металлических, высокая чувствительность к термоударам и низкая теплопроводность, что ограничивает сферу применения носителей данного типа [4].

Для того, чтобы расширить область применения данных структур, целесообразно объединение преимуществ металлических и керамических ВПЯМ. С этой целью на каркас из никеля осаждается слой из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что позволяет получить удельную поверхность сравнимую с поверхностью керамических ВПЯМ [5].

Объектом исследования в данной работе был никелевый высокопористый ячеистый материал с нанесенным композитным покрытием из никеля толщиной 20 мкм с включениями дисперсной фазы (2-5 мкм) оксида алюминия или диоксида титана. Оксиды в поверхностном слое являются центрами формирования слоя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или TiO_2 , а

также способствуют увеличению адгезии дисперсного спеченного порошка оксида металла к никелевой поверхности ВПЯМ.

Образцы никелевого ВПЯМ получали путем осаждения никелевого покрытия толщиной 130-150 мкм на полимерную матрицу из пенополиуретана (ППУ) ааточно-лабиринтной структуры. Для придания ППУ электропроводности, перед электрохимическим осаждением на него никеля, на поверхность ППУ наносился токопроводящий состав на основе смеси порошка никеля и графита со связующим из спирторастворимого клея.

Исследовано влияние природы и количества дисперсной фазы в электролите на характеристики гальванического покрытия на никелевом ВПЯМ. В качестве дисперсной фазы использовали порошкообразный оксид алюминия и диоксид титана.

Установлено оптимально содержание дисперсной фазы в электролите, составляющее 25 г/л дисперсного Al_2O_3 . При этом в покрытие включается около 20% дисперсной фазы.

Установлено, что осыпаемость последующего слоя $\gamma-Al_2O_3$, нанесенного на композиционное покрытие с таким содержанием дисперсной фазы значительно меньше, чем при нанесении на чистую никелевую поверхность. Увеличение содержания оксида алюминия в электролите более 25 г/л приводит к осыпаемости осаждаемого покрытия.

Установлено, что поверхностный слой никеля, содержащий дисперсную фазу, увеличивает срок службы катализатора в процессе окисления монооксида углерода, благодаря большей устойчивости к термоциклированию полученного катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Catalytic Combustion for Gas Turbine Applications / Johansson E.N., Papadimas D., Thevenin P.O., Ersson A.G., Gabrielsson R., Menon P.G., Bjornbom P.H., Jaras S.G. // Catalysis - A Specialist Periodical Report Royal Society of Chemistry. - 1999. - V. 14. - P. 183-235.
2. Разработка блочного катализатора сотовой структуры и реактора очистки выхлопных газов от оксидов азота / В.А. Вешкин, Е.Р. Грабовецкая, В.А. Лобойко, А.В. Кобзев. // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. - 2015. - № 5. - С. 223-227.
3. Гидродинамика сотовых катализаторов отработанных газов / В.Г. Булаев. // Экология и промышленность России. - 2003. - №2 - с. 17-19.
4. Каталитический элемент: пат. RU 2417840 Рос. Федерация № 2009139305/04, заяв. 26.10.2009 опуб. 10.05.2011.

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЛЬФРАМАТОВ ВИСМУТА

Разработка новых материалов в качестве мембран электрохимических устройств является актуальным направлением для химических исследований. На сегодняшний день ведется активное изучение разнообразных сложных оксидов с целью получения соединения с заданными физико-химическими свойствами и с широкой областью применения. Оксид висмута является перспективным материалом, на основе которого возможно синтезировать соединения с кубической структурой, обладающих высокими значениями электропроводности благодаря наличию кислородных вакансий и высокой поляризуемости катионов Bi^{3+} [1-5]. К таким соединениям относятся и вольфраматы висмута с флюоритоподобной структурой, влияние гетеровалентного замещения на структуру и характеристики которых в литературе практически не представлено.

Поэтому целью работы является получение вольфраматов висмута $\text{Bi}_{23}\text{W}_{4-x}\text{V}_x\text{O}_{46.5-\delta}$, $\text{Bi}_{22}\text{W}_{4.5-x}\text{V}_x\text{O}_{47.25-\delta}$, $\text{Bi}_{22}\text{W}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{48-\delta}$ ($x=0.0-0.3$, $\Delta x=0.05$) с высокой кислородно-ионной проводимостью, которые будут механически и химически стабильны в среднем температурном интервале (500-700 °C).

Образцы были получены твердофазным методом с закалкой и аттестованы с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3, CuK_α -излучение). Сложные оксиды имеют кубическую структуру (пр. гр. $Fm3m$). Оценка морфологии поверхности спеченных брикетов была проведена методом сканирующей электронной микроскопии EVO LS 10 (Carl Zeiss NTS, Германия) с энергодисперсионным анализатором Inca X-Max 150 (Oxford Instruments, Великобритания) на образцах $\text{Bi}_{23}\text{W}_4\text{O}_{46.5}$ и $\text{Bi}_{22}\text{W}_{4.4}\text{V}_{0.1}\text{O}_{47.25}$. Установлено, что вольфраматы висмута образуют плотную керамику с низкой пористостью (рис. 1), что положительно влияет на кислородно-ионную проводимость образцов. Результаты исследования элементного состава показывают небольшой недостаток висмута в пределах 5% от номинального состава образцов, что может быть связано с летучестью висмута при высоких температурах синтеза (1000 °C).

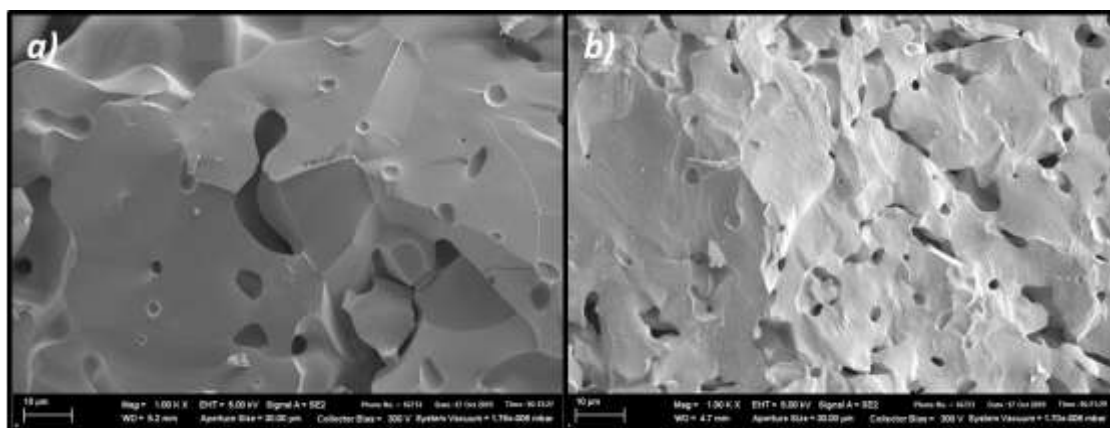


Рисунок 1. – Микроизображения поверхности сколов

а) $\text{Bi}_{22}\text{W}_{4.4}\text{V}_{0.1}\text{O}_{47.25}$, б) $\text{Bi}_{23}\text{W}_4\text{O}_{46.5}$

Образцы являются термически устойчивыми в интервале 30–950 °С, что подтверждено методами термогравиметрического анализа (термоанализатор TG STA 409 PC Luxx) и дилатометрии (дилатометр DIL 402 C). Коэффициент термического расширения составляет порядка $13 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Электропроводность вольфрамов висмута исследована методом импедансной спектроскопии (импедансметр Z-3000X фирмы "Elins"). Измерения проводили в двухконтактной ячейке в режиме охлаждения в интервале 850–300 °С. Результаты представлены в виде температурных зависимостей общей электропроводности сложнооксидных соединений (рис. 2). Определено, что введение ионов ванадия в структуру вольфрамов висмута приводит к значительному росту электропроводности за счет увеличения числа кислородных вакансий при гетеровалентном замещении ($\sigma(\text{Bi}_{23}\text{W}_4\text{O}_{46.5}) = 3.81 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\sigma(\text{Bi}_{23}\text{W}_{3.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{46.5-\delta}) = 1.12 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T = 750 \text{ } ^\circ\text{C}$).

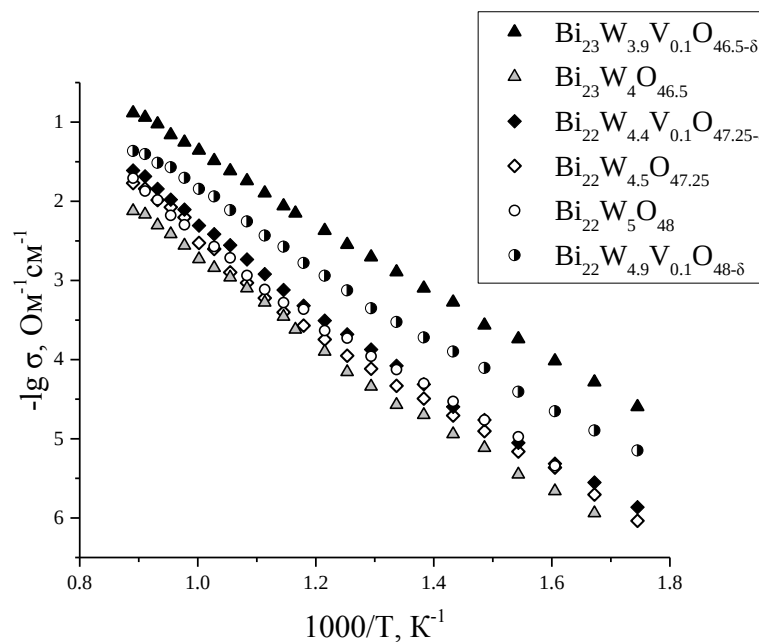


Рисунок 2. – Температурные зависимости электропроводности вольфраматов висмута

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (задание АААА-А20-120061990010-7).

ЛИТЕРАТУРА

- 1Mairesse G. Bismuth-Based Oxide Conductors Novel Structural and Electrical Features / Fast Ion Transport in Solids, 1993.
- 2Azad A. M. Review bismuth oxide-based solid electrolytes for fuel cells / Journal of Materials Science, 1994.
- 3Boivin J. C. Recent Material Developments in Fast Oxide Ion Conductors / Chemistry of Materials, 1998.
- 4Shuk P. Oxide ion conducting solid electrolytes based on B_2O_3 / Solid State Ionics, 1996.
- 5Fung K. Z. Phase Stability, Phase Transformation Kinetics, and Conductivity of Y_2O_3 - Bi_2O_3 Solid Electrolytes Containing Aliovalent Dopants / Journal of the American Ceramic Society, 1991.

УДК 546.62+546.64+546.75

М.К. Шаухин¹, Г.И. Щербакова², О.Н. Абрамов², А.А. Флотский²
(¹МИРЭА-Российский технологический университет Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

²ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»)

ПОЛИМЕРНЫЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ИТТРИЙОКСАНАЛЮМОКСАНОВ

Хромсодержащие иттрийоксаналюмоксановые олигомеры [1], общей формулой $(Cr_k)(Al_m)(Y_n)[(OR)_p(OR^{**})_s(OR^*)_x(OH)_zO_y]_{(k+m+n)}$ синтезированные соконденсацией органоиттрийоксаналюмоксанов [2] с ацетилацетонатом хрома, могут обладать волокнообразующими свойствами. Характеристические температуры хромсодержащего иттрийоксаналюмоксанового олигомера с мольным отношением $Al/Y \approx 2$, $Al/Cr \approx 100$ приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристические температуры волокнообразующих органохромоксанииттрийоксаналюмоксанов.

Олигомер, моль	*T ₁ , °C	**T ₂ , °C	*** Область волокнообразования, °C	****T ₃ , °C
Al/Y ≈ 2 Al/Cr ≈ 100	119	160	165–175	>205

*T₁ – температура размягчения

**T₂ – температура начала волокнообразования

***Область волокнообразования – хорошо формуется тонкое непрерывное волокно

****T₃ – температура затвердевания

Изучен процесс расплавного формования хромсодержащих иттрийоксаналюмоксановых олигомеров с мольным отношением $Al/Y \approx 2$, $Al/Cr \approx 100$. Эксперименты по формованию волокон проводили на машине формования Spinning System KS42 “FOURNE” с экструдером шнекового типа.

Экструзия считается непрерывным процессом производства, таким образом, во время процесса формования все основные параметры, такие как температура и давление расплава, должны быть неизменными и постоянными. Точность нагнетающего действия расплава на фильеру, обеспечивается применением в конструкции экструдера шестеренчатого насоса. Подача расплава шестеренчатым насосом дос-

тигается принудительно, в результате – хорошая стабильность величины производительности.

Принципиальная схема применяемого экструдера для формования многофиламентного полимерного волокна из хромсодержащих иттрийоксаналюмоксановых олигомеров с мольным отношением $Al/Y \approx 2$, $Al/Cr \approx 100$ представлена на рисунке 1.

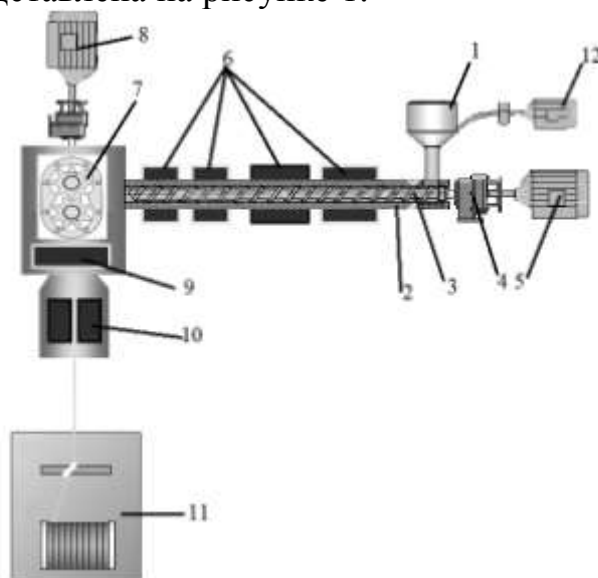


Рисунок 1 – Узел формования (экструзионно-формовочный узел): 1 – загрузочный бункер; 2 – материальный цилиндр; 3 – шнек; 4 – муфта; 5 – привод экструдера; 6 – нагревательные элементы; 7 – шестеренчатый насос; 8 – привод шестеренчатого насоса; 9 – фильтрный комплект; 10 – подфильтрная печь; 11 – устройство намотки волокна; 12 – вакуумный насос.

Перед формованием, обязательно определяли оптимальную температуру волокнообразования (таблица 1). Далее заранее включали формовочную машину FOURNE и настраивали нагрев рабочих частей с учетом данной температуры.

Хромсодержащий иттрийоксаналюмоксан в количестве ≈ 200 г загружали в измельченном состоянии малыми порциями в бункер машины формования, бункер продували инертным газом, при необходимости бункер вакуумировали. Затем запускали вращение шнека и шестеренчатого насоса и подбирали параметры формования, необходимые для работы в автоматическом режиме. Первые 10-20 минут происходил подбор необходимых параметров: скорости вращения шестеренчатого насоса; давления расплава, создаваемого шнеком; температуры расплава. Только после того, как добивались оптимального течения расплава, вращение экструдера и шестеренчатого насоса останавливали, излишки расплава удаляли с места крепления филь-

ры, устанавливали фильерный комплект, предварительно нагретый на 50 °С выше, чем температура формования. Затем немного выдерживали, чтобы уравнивать температуры фильерного комплекта и рабочих частей машины формования. На поверхность фильеры, при необходимости, можно наносить вакуумную смазку, препятствующую залипанию волокна на фильере. Затем запускали экструдер и шестеренчатый насос, выставляли заранее подобранные параметры.

В таблице 2 приведены оптимальные параметры формования хромсодержащих иттрийоксаналюмоксановых олигомеров с молярным отношением $Al/Y \approx 2$, $Al/Cr \approx 100$ с целью получения полимерных волокон.

Таблица 2. Оптимальные условия формования хромсодержащих органоиттрийоксаналюмоксанов.

Температура формования, С°	Давление, bar	Параметры формования	Примечание
160	0→45	$V_{\text{поршня}} = 0,3 \text{ см}^3/\text{мин}$ $V_{\text{намотки}} = 50 \text{ об/мин}$	Есть течение расплава, ломается на приемке
165 - 175	0	$V_{\text{поршня}} = 0,3 \text{ см}^3/\text{мин}$ $V_{\text{намотки}} = 50 \text{ об/мин}$	Хорошее формование
180	0	$V_{\text{поршня}} = 0,3 \text{ см}^3/\text{мин}$	Нет течения расплава, началось газовыделение (деструкция)

На рисунке 2 представлены фильерный комплект (рисунок 2а) и приемное устройство (рисунок 2б).



(а)



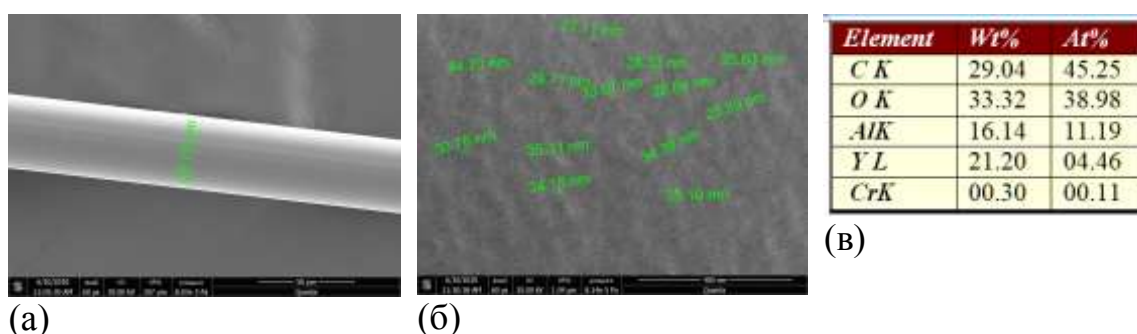
(б)



(в)

Рисунок 2 – Формование полимерного волокна: а - фильерный комплект; б - приемное устройство; в - шпули с волокном.

Морфология поверхности полимерных волокон (по результатам СЭМ) ровная, гладкая, волокна имеют цилиндрическую форму. Диаметр волокна ~ 40 мкм (рисунок 3а). Структура торцевой поверхности волокна имеет мелкозернистый характер, размер зерна от 25 нм до 45 нм (рисунок 3б). Элементный состав волокна представлен на рисунке 3в.



Таким образом методом расплавного формования хромсодержащих иттрийоксаналюмоксанов с $Al/Y \approx 2$, $Al/Cr \approx 100$ изготовлены полимерные волокна - предшественники керамических алюмоиттриевых волокон гранатового состава, модифицированных хромом $Y_3(Cr_xAl_{1-x})_5O_{12}$ [3].

Такие керамические волокна могут быть использованы для создания принципиально новых высокотемпературных керамокомпозитов конструкционного и функционального назначения, перспективных образцов летательной техники, ядерного материаловедения и высокотемпературной электроники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко, Н.Б. Кутинова, Д.В. Сидоров, М.С. Варфоломеев, М.Г. Кузнецова, М.В. Полякова, А.Е. Чернышев, А.И. Драчев, Г.Ю. Юрков. Синтез иттрийсодержащих органоалюмоксанов. Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 10. С. 1187-1192.
2. Г.И. Щербакова, Н.Б. Кутинова, М.С. Варфоломеев, А.И. Драчев, П.А. Стороженко. Органохромоксанииттрийоксаналюмоксановые олигомеры: синтез, свойства, пиролиз. Изв. АН Сер. хим. 2020. Т. 69. № 8. С. 1492-1502.
3. G.I. Shcherbakova, P.A. Storozhenko, T.L. Apukhtina, N.B. Kutinova, M.S. Varfolomeev, A.I. Drachev, A.A. Ashmarin. Organoelementoxanealumoxanes – precursors of ceramic fibers of oxide composition. XV International Russian-Chinese Symposium “Advanced Materials and Processes” 2019 J. Phys.: Conf. Ser. 1347. (2019) 012049.

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ УГЛИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Подземные воды являются основным источником питьевого водоснабжения для ряда стран. Такие источники оцениваются рядом показателей качества, в частности наличием различных микроорганизмов. Обеззараживание воды позволяет инактивировать их до установленных требований. Используемые методы обеззараживания (обработка хлором и его производными, озонирование [1], УФ-облучение, ультразвук и т.д.) приводят к значительным экономическим затратам и усложняют технологическую схему станции. В последнее время большой интерес вызывает получение полифункциональных фильтрующих загрузок. Использование такого рода фильтрующего материала на станциях водоподготовки может устранить недостатки традиционных методов обеззараживания, а также решить ряд других проблем, такие как удаление металлов (*As*, *Fe*, *Mn*, *Zn*, *Hg*), нитратов и фосфатов.

В данном исследовании были изучены бактерицидные свойства полифункциональных загрузок [2, 3] к инаktivации микроорганизмов. Модификация углей осуществлялась методом экзотермического горения в растворах с нанесением на поверхность материала оксида цинка (*ZnO*), обладающего высоким антибактериальным эффектом [4]. В качестве модифицируемых материалов были выбраны уголь на кокосовой основе (*AC*) и антрацит (*AN*) как одни из широко применяемых материалов. Преимуществом их использования является доступность, относительная дешевизна, высокая пористость и удельная поверхность материала.

Методология определения эффективности инаktivации микроорганизмов осуществлялась согласно ГОСТ 30726-2001: смешение 1 г образца с 10 мл среды (питательный бульон с культурой микроорганизмов группы кишечной палочки (*Escherichia Coli*) [5] с концентрацией $C=10^4$ КОЕ/мл), перемешивание в шейкере-инкубаторе в течение $T = 1$ час при температуре $t = 30$ °C с частотой вращения $n = 180$ об/мин, высеив из нулевого разведения и размещение образцов на поверхность среды. Посевы навески продукта в жидкие среды считают положительными, если при последующем пересеве и подтверждении характерных колоний хотя бы в одной колонии будут обнаружены *E. Coli*.

Микробиологические показатели качества питьевой воды:

1) число микроорганизмов – количество бактерий и других микроорганизмов, содержащихся в 1 мл воды. По санитарно-гигиеническим нормам, количество бактерий в 1 мл питьевой воды не должно превышать 100;

2) коли-индекс – показывает количество обнаруженных бактерий кишечной палочки *E.Coli* в 1 л воды (≤ 3 бактерий);

3) коли-титр – это минимальный объем воды в мл, в котором обнаруживается одна бактерия кишечной палочки *E.Coli* (≥ 300 мл).

Результаты проведенных исследования показали, что модифицированный с помощью оксида цинка антрацит (AN–Ze) снизил количество микроорганизмов группы *E.Coli* на 98% в сравнении с исходным AN. Использование модифицированного угля (AC–Ze) также позволило снизить количество микроорганизмов, но из-за высокой пористости материала лишь на 12% в сравнении с исходным AC. Таким образом, была подтверждена эффективность модифицированных материалов не только для обезжелезивания подземных вод [2, 3], но и инактивации микроорганизмов.

ЛИТЕРАТУРА

1 Romanovski, V. Comparison of different surface disinfection treatments of drinking water facilities from a corrosion and environmental perspective / V. Romanovski, P. M. Claesson, Y. S. Hedberg, // Environmental Science and Pollution Research – 2020. – Vol. 27, Is. 11. – P. 12704–12716.

2 Propolsky, D. Modified activated carbon for deironing of underground water / D. Propolsky, E. Romanovskaia, W. Kwapinski, V. Romanovski // Environmental Research. – 2020. – Vol. 182.

3 Romanovski, V. New approach for inert filtering media modification by using precipitates of deironing filters for underground water treatment / V. Romanovski // Environmental Science and Pollution Research – 2020. – Vol. 27. – P. 31706–31714.

4 Zhang, L. ZnO nanofluids – A potential antibacterial agent / L. Zhang, Y. Ding, M. Povey, D. York // Progress in Natural Science – 2008. – Vol. 18, Is. 8. – P. 939–944.

5 Литусов, Н. В. Эшерихии : учеб. пособие / Н. В. Литусов. – Екатеринбург : Изд-во УГМА, 2016. – 36 с.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ИЗ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Значительную часть отходов химических производств занимают отходы гальванических производств, которые представляют собой гетерогенные дисперсные системы, разнообразного химического состава. Учитывая большое количество накопленных и образующихся на предприятиях отходов гальванических производств, вопросы их вторичного использования имеют важное значение.

Гальванические отходы относятся к отходам 1–3 классов опасности. Состав данных отходов представлен смесью труднорастворимых гидроксидов, сульфидов тяжёлых металлов, соединений кальция и магния, железосодержащих соединений. Из обследованных нами 9 предприятий средний состав отходов гальванических производств следующий: С – 8,9, О – 28,4, Na – 1,9, Si – 1,7, P – 3,2, S – 3,5, Ca – 5,7, Cr – 7,9, Fe – 27,7, Sn – 3,7, Pb – 55,9, Mn – 4,8, Zn – 8,3, Cu – 2,2, Ni – 0,2, Mo – 4,1. Нестабильность гальваношламов по химическому составу и по консистенции (от жидкой суспензии до пастообразного состояния) является одним из основных факторов, отрицательно влияющих на поиск решения по их использованию. В настоящее время проработаны следующие направления применения отходов гальванических производств: получение строительных материалов или добавки в виде порошков к смесям, извлечение металлов. Нами предлагаются варианты получения на их основе материалов, пригодных для очистки сточных вод: сорбентов и фотокаталитических материалов (рисунок 1).



Рисунок 1. – Перспективные направления использования отходов гальванических производств

Из анализа современных литературных источников [1] можно сделать вывод, что для обеспечения использования отходов гальванических производств в качестве вторичного сырья возможно использование новых технологий синтеза (рисунок 2) [1, 2].

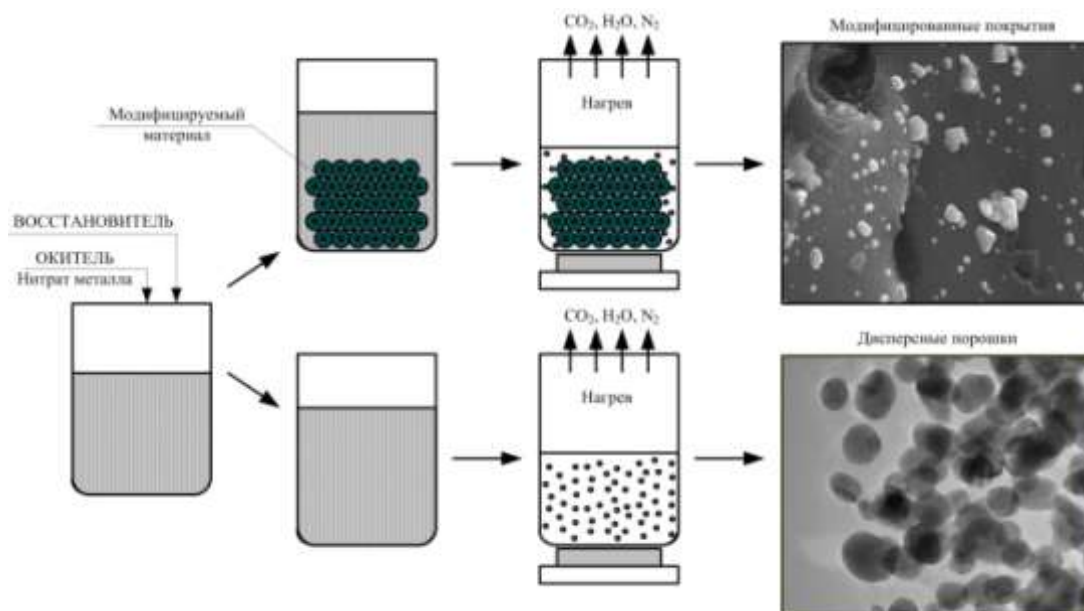


Рисунок 2. – Перспективные направления использования отходов гальванических производств

Наличие в составе отходов железа и никеля может обеспечить магнитные свойства получаемых материалов, что позволит эффективно выделять их из обрабатываемых сред. Наличие в первую очередь цинка обеспечит высокие фотокаталитические свойства синтезируемых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Romanovski V. Agricultural Waste Based-Nanomaterials: Green Technology for Water Purifications / Aquanotechnology. 1st Edition. Applications of Nanomaterials for Water Purification. Editors: Kamel Abd-Elsalam, Muhammad Zahid. Elsevier. – 2020. – P. 567–585.
2. Романовский В.И. Железо-цинк-содержащие фотокатализаторы из осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания / В.И. Романовский, Д.М. Куличик, М.В. Пилипенко // Водоочистка. – 2019. – №4(178). – С. 71–77.
3. Горелая О.Н., Романовский В.И. Сорбент для очистки нефте-содержащих сточных вод на основе отходов станций обезжелезивания / О.Н. Горелая, В.И. Романовский // Водоснабжение и санитарная техника. – 2020. – № 10, – С. 48–54.

ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ВОДОПОДГОТОВКИ

Вторичное использование отходов производства – актуальная задача промышленности и экономики во всем мире. Однако использование многих отходов ограничено из-за многокомпонентности и изменчивости их состава. В то же время существует ряд отходов, которые не содержат высокотоксичных наполнителей, имеют низкокомпонентный состав и могут рассматриваться как перспективный вторичный сырьевой ресурс [1]. Среди таких отходов можно упомянуть кальцийсодержащие шламы от процессов водоподготовки (осадок коагуляции, извести недопал). В настоящее время они практически не используются. Производство таких кальцийсодержащих осадков от процессов очистки воды составляет около 5–6 тысяч тонн в год. Для рассматриваемых отходов сегодня разработаны в основном простые методы их повторного использования, включая стадии сушки, измельчения и прокаливания, например, как малоэффективные сорбенты и добавки для улучшения почвы или добавки к строительным материалам. Насколько известно авторам, в литературе не было обнаружено никаких высокотехнологичных процессов обработки этих материалов. В странах бывшего СССР эти отходы также в основном не используются, а накапливаются (десятки тысяч тонн в год) и хранятся в специально отведенных местах.

Ранее в Белорусском государственном технологическом университете проводились исследования по производству синтетического гипса из отходов карбонатного сырья и серной кислоты [2, 3]. Отходы водоподготовки, такие как извести недопал и шлам от коагуляции воды, представлены в основном кальцийсодержащими веществами [4, 5]. Исходя из этого, мы выбрали способ получения синтетического дигидрата сульфата кальция путем разложения кальцийсодержащих веществ с помощью серной кислоты. Были получены образцы дигидрата и ангидрида сульфата кальция. Рентгенограммы полученных образцов представлены на рисунке 1:

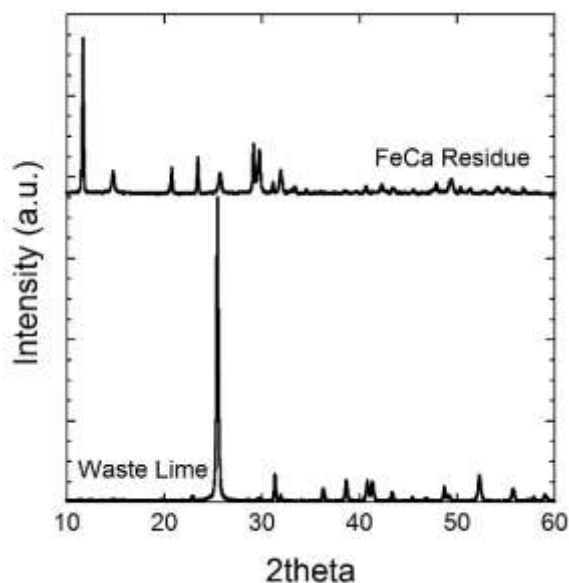


Рисунок 1. – Рентгенограммы полученных образцов

Из рисунка 1 видно, что при тех же условиях синтеза из осадка коагуляции был получен чистый дигидрат сульфата кальция. Оксид железа из исходного материала превращается в сульфат железа и попадает в маточный раствор, тем самым позволяя ему отделиться. При использовании в качестве кальцийсодержащего сырья извести недопала была получена ангидритная форма сульфата кальция. Это связано с наличием в этом материале чистого СаО при гидратации которого выделяется дополнительная теплота, повышающая температуру реакционной смеси.

Получение гипса из кальцийсодержащих отходов водоподготовки позволяет решить проблемы накопления отходов, а также позволяет получать дигидрат сульфата кальция с частицами необходимого размера и формы и чистотой более 95 мас. %.

На основании данных дифференциально-термического анализа установлено, что дегидратация синтетического дигидрата сульфата кальция начинается при температуре 105 °С, эндотермический эффект при 145 °С указывает на потерю 1,5 молекул воды, температура 165 °С соответствует переходу дигидрат в полугидрат. Для природного гипсового камня температура фазовых переходов на 15-20 °С выше, чем у синтетического гипса. Эндотермический эффект с минимумом при 800 °С соответствует разложению остатков карбонатсодержащих соединений, которых остается менее 5 мас. % в твердой фазе.

Полученный синтетический гипс в дальнейшем может быть использован как при получении композиционных материалов, так и в качестве сырья при производстве гипсовых вяжущих. Оставшийся фильтрат, содержащий сульфат железа, может быть использован в

дальнейшем как коагулянт, что делает данную технологию безотходной и закрытой. Маточный раствор имеет в своем составе такие вещества как $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и MgSO_4 в достаточном количестве – проведенные предварительные исследования показали солесодержание 50 г/л, что открыло возможность его использования как коагулянта.

Предлагаемая комплексная переработка позволяет получать синтетический гипс, коагулянт на основе фильтрата, что поможет решить проблему с гипсовым сырьем и снизить импорт гипсового камня, а также коагулянта необходимого для осуществления нужд белорусских предприятий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Романовский, В.И. Термохимическая и механохимическая переработка отходов сетчатых полимеров: дис. ...канд. тех. наук: 25.00.36 – Геоэкология; 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов / В.И. Романовский; БГТУ. – Минск, 2008. – 178 с.

2. Kamarou, M. Structurally controlled synthesis of calcium sulphate dihydrate from industrial wastes of spent sulphuric acid and limestone / Kamarou M. et al. // *Environmental Technology & Innovation*. – 2020. – Vol. 17. – p. 100582.

3. Комаров, М.А. Получение синтетического гипса из техногенного сырья и переработка его на высококачественные гипсовые вяжущие / М.А. Комаров, М.И. Кузьменков, Н.Г. Короб, Д.М. Кузьменков // Девятая международная конференция «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий», Минск, 20-21 сентября 2018 г. – Минск 2018. – С. 96–101.

4. Романовский, В.И. Анализ загрязнений источников питьевого водоснабжения в Республике Беларусь / В.И. Романовский // Вестник БрГТУ. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – 2014. – №2. – С. 65–67.

5. Романовский, В.И. Получение керамических материалов строительного назначения с использованием отходов станций обезжелезивания / В.И. Романовский, Е.В. Крышилович, П.А. Клебеко // *Вода magazine*. – 2018. – №2(126). – С. 8–11.

КОАГУЛЯНТЫ ИЗ ОСАДКОВ ВОДОПОДГОТОВКИ ТЭЦ

Известно, что в процессе водоподготовки образуются отходы, характеризующиеся достаточной чистотой и малокомпонентным составом. Это обеспечивает их потенциальную возможность для использования. Например, данные отходы могут быть переработаны в материалы, пригодные для очистки природных и сточных вод [1–5]. При подготовке воды из поверхностных водных объектов, одной из первых стадий используется коагуляция. Для этого используются известь и коагулянты, например, соли алюминия и/или железа. Для исследований использовали осадок коагуляции, образующийся в процессе водоподготовки на ТЭЦ г. Бреста. Данный осадок содержит 12,1% железа и 27,2% алюминия, а также примеси кремния – 7,4%, кальция – 4,2%, марганца – 3,9%, хлора – 1,7% (остальное кислород).

Таблица – Результаты коагуляции

Коагулянт	Сухой остаток, мг/л	Остаточное содержание Fe, мг/л	Оптим. доза	Эффективность	pH
Исходная вода	н/о	<0,1	–	–	7,54
$Al_2(SO_4)_3$	740	<0,1	0,2	80,0	7,55
$Fe_2(SO_4)_3$	747	<0,1	0,2	86,6	7,42
$AlCl_3$	375	<0,1	0,1	88,3	7,87
$FeCl_3$	255	<0,1	0,15	88,7	7,91
wAlFe-Cl	475	<0,1	0,15	87,9	7,96
wAlFe-SO ₄	615	0,17	0,15	72,4	7,75
$Al_2(SO_4)_3 + wNaAlO_2$	650	<0,1	0,3	84,5	8,12
$Fe_2(SO_4)_3 + wNaAlO_2$	746	0,13	0,3	90,0	7,84
$AlCl_3 + wNaAlO_2$	610	<0,1	0,3	93,3	8,04
$FeCl_3 + wNaAlO_2$	765	<0,1	0,3	94,1	7,98
wAlFe-Cl + wNaAlO ₂	555	0,15	0,3	89,5	8,08
wAlFe-SO ₄ + wNaAlO ₂	542	0,18	0,3	84,6	8,06

Для получения коагулянта использовались растворы соляной и серной кислот, а также раствор гидроксида натрия. Полученные рас-

творы коагулянтов из отхода ($w\text{AlFe-Cl}$, $w\text{AlFe-SO}_4$ и $w\text{NaAlO}_2$) сравнивались с товарными сульфатами и хлоридами железа и алюминия (таблица).

Эффективность полученных коагулянтов сравнивалась с товарными по следующим показателям очищенной воды: сухой остаток, остаточное содержание железа и алюминия, оптимальная доза коагулянта, эффективность при оптимальной дозе, pH обработанной воды. Исследуемый диапазон дозы коагулянта составлял 50–300 мг/л с шагом в 50 мг/л.

Полученные результаты показывают, что коагулянты из отходов водоподготовки ТЭЦ показывают сравнимые результаты с товарными по всем исследуемым показателям.

ЛИТЕРАТУРА

1 Romanovski, V. New approach for inert filtering media modification by using precipitates of deironing filters for underground water treatment / V. Romanovski // Environmental Science and Pollution Research – 2020. – Vol. 27. – P. 31706–31714.

2 Романовский, В.И. Водоудерживающие свойства агрегатов, полученных из отходов отработанных ионообменных смол / В.И. Романовский, В.Л. Грузинова // Вестник БрГТУ. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – 2013. – №2. – С. 101–103.

3 Романовский, В.И. Поверхностные свойства агрегатов, полученных из отходов отработанных ионообменных смол / В.И. Романовский, В.Л. Грузинова // Вестник БрГТУ. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – 2013. – №2. – С. 103–106.

4 Романовский, В.И. Железосодержащие фотокатализаторы из осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания / В.И. Романовский, Д.М. Куличик, М.В. Пилипенко, Е.В. Романовская // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2019. – С. 24–28.

5 Романовский, В.И. Термохимическая и механохимическая переработка отходов сетчатых полимеров: дис. ...канд. тех. наук: 25.00.36 – Геоэкология; 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов / В.И. Романовский; БГТУ. – Минск, 2008. – 178 с.

**ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ ВОССТАНОВИТЕЛЯ НА НЕФТЕЕМКОСТЬ
МАГНИТНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ОСАДКОВ СТАНЦИЙ ОБЕЗ-
ЖЕЛЕЗИВАНИЯ**

В последние годы все больший интерес для изучения в зарубежных публикациях [1] представляет использование отходов в качестве сорбционных материалов [2, 3]. Ранее нами были получены магнитные порошковые сорбенты из осадков очистки промывных вод станций обезжелезивания [4, 5] для очистки водных сред от нефтепродуктов. Меняя количество восстановителя в реакциях синтеза методом экзотермического горения в растворах было установлено, что при избытке восстановителя в сравнении со стехиометрическим можно получать оксиды металлов с меньшей валентностью металла, вплоть до чистого металла. В случае использования железосодержащих отходов это обеспечило бы придание им магнитных свойств. В то же время неизвестно как скажется влияние восстановителя на удельную поверхность и соответственно нефтеемкость (НЕ, г/г) полученных материалов.

Методика синтеза и анализа полученных сорбентов подробно изложена в изложена в статьях [2, 3]. Результаты значений нефтеемкости полученных образцов показаны на рисунке.

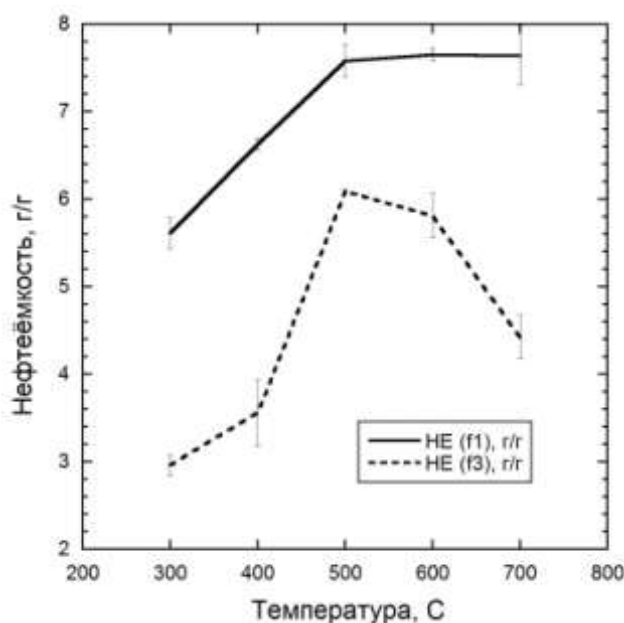


Рисунок – Нефтеёмкость синтезированных магнитных сорбентов

Полученные данные свидетельствуют о том, что наилучшие значения нефтеёмкости получены для образцов, где для синтеза использовалось стехиометрическое количество восстановителя ($f=1$) в сравнении с результатами для образцов, где количество восстановителя было в 3 раза больше стехиометрического ($f=3$). В данном эксперименте в качестве восстановителя использовался глицин. Дальнейшие исследования удельной поверхности, фазового состава, элементного анализа и наличия остаточных функциональных групп на поверхности частиц позволит более точно обосновать полученную разницу значений нефтеёмкости почти в 2 раза. Если сравнивать с рыночными продуктами, то полученные значения сопоставимы с коммерческим целлюлозным материалом 2,5–5 г/г и аэрогелем ПВДФ 3–7 г/г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Romanovski V. Agricultural Waste Based-Nanomaterials: Green Technology for Water Purifications / Aquananotechnology. 1st Edition. Applications of Nanomaterials for Water Purification. Editors: Kamel Abd-El salam, Muhammad Zahid. Elsevier. – 2020. – P. 567–585.
2. Грузинова, В.Л. Сорбционные свойства и эксплуатационные характеристики угольных волокнистых материалов / В.Л. Грузинова, В.И. Романовский // Вестник полоцкого государственного университета. Серия F. Строительство. Прикладные науки. Инженерные сети, экология и ресурсоэнергосбережение. – 2015. – №16. – С. 141–145.
3. Романовский, В.И. Отходы синтетических материалов для очистки нефтесодержащих сточных вод / В.И. Романовский, В.Л. Грузинова // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2018. – №1. – С. 24–29.
4. Горелая, О.Н. Магнитный сорбент из отходов водоподготовки для очистки нефтесодержащих сточных вод / О.Н. Горелая, В.И. Романовский // Вестник БрГТУ. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – 2020. – №2. – С. 61–64.
5. Горелая, О.Н. Сорбент для очистки нефтесодержащих сточных вод на основе отходов станций обезжелезивания / О.Н. Горелая, В.И. Романовский // Водоснабжение и санитарная техника. – 2020. – № 10, – С. 48–54.

ПЕРИСТАЛЬТИЧЕСКИЙ МИКРОНАСОС НА ОСНОВЕ БЫСТРОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АКТЮАТОРА: ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ИЗГОТОВЛЕНИЕ

Введение

Микрофлюидика является одной из наиболее актуальных и интенсивно развивающихся отраслей инженерной науки. Микрофлюидные системы оперируют малыми объемами жидкости и широко используются в биологии и медицине. Перспективными микрофлюидными системами являются компактные устройства доставки лекарств. Как правило они представляют из себя резервуар с лекарством, которое выталкивается движением мембраны через иглу и попадает в организм. Движение мембраны создает актюатор. Существует несколько типов актюаторов. Осмотические актюаторы не требуют внешнего питания, но не позволяют доставлять лекарства дозированно. Тепловые актюаторы просты в изготовлении, но медлительны и отличаются высоким энергопотреблением. Пьезоэлектрические актюаторы обеспечивают высокое давление мембраны, точную дозировку лекарств, но имеют большие размеры, высокое рабочее напряжение и несовместимы с микротехнологией изготовления. Наиболее энергоэффективным и полностью совместимым с микротехнологией является представленный ранее электрохимический актюатор, основанный на электролизе переменной полярности [1]. Он представляет собой рабочую камеру с двумя электродами, заполненную электролитом и закрытую эластичной мембраной (рисунок 1). Один электрод заземляется, на второй подается серия микросекундных импульсов напряжения переменной полярности. Над электродами образуются нанопузырьки водорода и кислорода. В камере создается избыточное давление, толкающее мембрану вверх. Вследствие малых размеров камеры актюатор за один цикл вытесняет менее 1 нл жидкости. После отключения напряжения газ в камере исчезает за миллисекунды в ходе спонтанной реакции между водородом и кислородом. Рабочая частота актюатора достигает 1 кГц и на несколько порядков превышает частоту работы традиционных электрохимических устройств. Насос, построенный на базе такого актюатора, может обеспечивать высокий расход жидкости в сочетании с высокой точностью дозировки, и поэтому является пер-

спективным для использования в различных микрофлюидных системах, в т.ч. портативных устройствах доставки лекарств. Работа посвящена проектированию и изготовлению микронасоса.

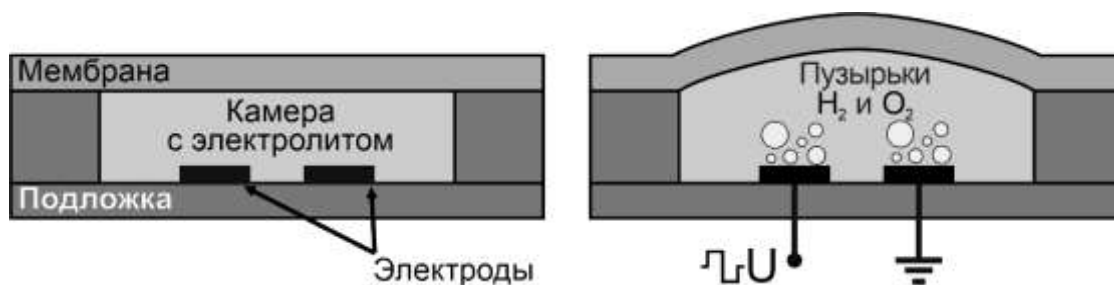


Рисунок 1 – Устройство и принцип действия электрохимического актюатора

Принцип работы насоса

Насос представляет собой три актюатора с независимым управлением, над которыми проходит канал с перекачиваемой жидкостью. Перекачка осуществляется за счет перистальтического движения мембран. Рабочий цикл состоит из шести шагов, показанных на рисунке 2. Жидкость перемещается в заданном направлении дозированными порциями.

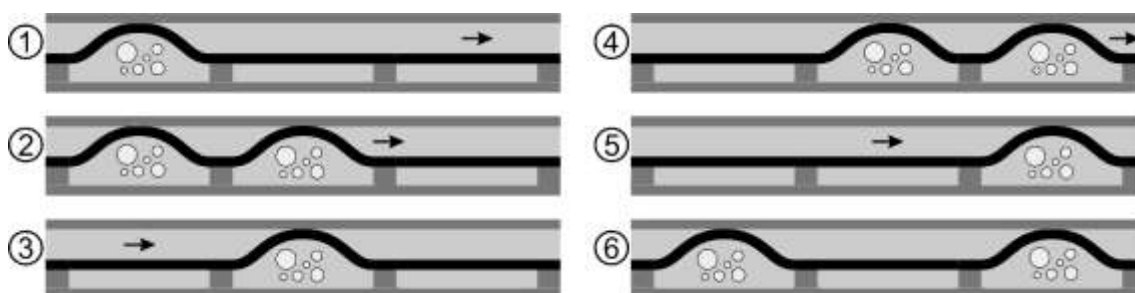


Рисунок 2 – Принцип работы насоса. Направление движения жидкости показано стрелками

Электролитом служит молярный раствор сульфата натрия в дистиллированной воде. В качестве материала электродов используется титан. Среди множества металлов, он наименее подвержен деградации в электролизе переменной полярности [2]. Для успешной перекачки мембрана должна перекрывать канал, поэтому его высота не должна превышать максимальное отклонение мембраны, составляющее 10 мкм. Ранее мембрана изготавливалась из полидиметилсилоксана (ПДМС) [1], однако этот материал является газопроницаемым. Попадание газа в канал может вывести насос из строя, поэтому ПДМС было решено заменить на нитрид кремния SiN_x . Материал каналов должен иметь хорошую адгезию к подложке и быть совместимым с мик-

ротехнологией. Этим требованиям удовлетворяет фоторезист SU-8. Диаметр камеры составляет 500 мкм.

Изготовление насоса

Изготовленное устройство схематично изображено на рисунке 3. Камеры актюаторов сформированы в слое фоторезиста SU-8 толщиной 10 мкм на стеклянной подложке (подложка 1). Диаметр камер и расстояние между ними составляют 500 мкм. Материалом электродов является проводящий слой алюминия толщиной 500 нм, покрытый рабочим слоем титана 200 нм. Металлы нанесены методом магнетронного распыления, форма электродов задавалась взрывной литографией. Электроды имеют прямоугольную форму. Их ширина составляет 250 мкм, расстояние между электродами – 100 мкм.

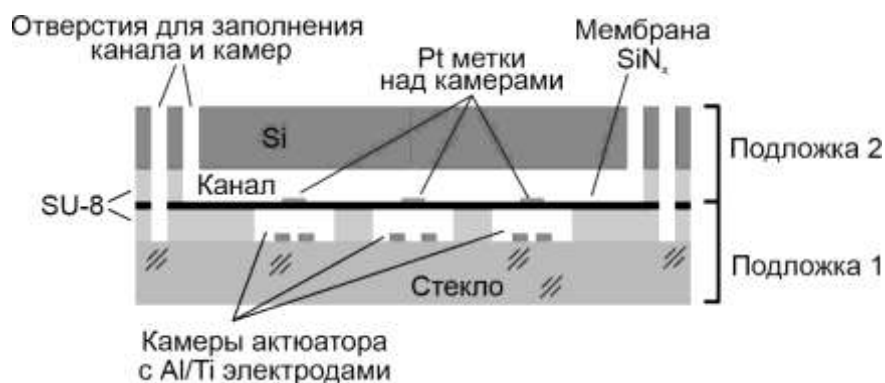


Рисунок 3 – Схематичное изображение насоса в разрезе

На промежуточную кремниевую пластину методом магнетронного распыления и взрывной литографии наносятся платиновые метки для отслеживания хода мембраны. Они представляют собой площадки диаметром 50 мкм и толщиной 100 нм. Далее эта пластина покрывается слоем SiN_x толщиной 300 нм и обрабатывается методом плазменного травления. После формирования рисунка пластина срачивается со стеклянной подложкой (подложка 1). После этого кремний удаляется методом травления в плазме, оставляя пленку SiN_x с платиновыми метками сращенной с SU-8.

Вторая кремниевая пластина (подложка 2) содержит каналы для перекачиваемой жидкости, а также входные и выходные отверстия и окна для контактных площадок. Однако плазменное травление выполняется не на всю глубину пластины, чтобы дать возможность сформировать каналы в слое SU-8 толщиной 10 мкм на противоположной стороне. После экспонирования и проявления SU-8 пластина срачивается со стеклянной пластиной. Заключительными этапами выполняется окончательное травление отверстий и разделение полу-

ченной сборки на отдельные чипы с помощью установки дисковой резки. Фотография насоса представлена на рисунке 4.



Рисунок 4 - Изготовленный микронасос: а – общий вид, б – актюатор, вид сверху

Заключение

Спроектирован и изготовлен микронасос на основе быстрого электрохимического актюатора. Рабочим принципом актюатора является электролиз воды, выполняемый микросекундными импульсами напряжения переменной полярности. Насос содержит три актюатора, работающие по перистальтической схеме. Изготовление насоса выполняется с применением стандартных техпроцессов микроэлектроники. Для изготовления необходимы стеклянная пластина и две кремниевые пластины диаметром 100 мм, а также шесть фотошаблонов для контактной УФ-литографии. Изготовлено несколько десятков образцов, в дальнейшем планируется исследовать их рабочие характеристики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-79-10038.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Uvarov I.V., Lokhanin M.V., Postnikov A.V., Melenev A.E., Svetovoy V.B. Electrochemical membrane microactuator with a millisecond response time // Sens. Actuators B. 2018. V. 260. P. 12.
- 2 Шлепаков П.С., Уваров И. В., Наумов В. В., Световой В.Б. Дegradaция электродов в электрохимическом процессе переменной полярности // Материалы конференции «Инновационные материалы и технологии – 2020». 2020. С. 629.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО МЕТОДА ПРИ ИЗУЧЕНИИ ТЕРМОФОСФАТОВ ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫ- ЗЫЛКУМОВ

В задачу настоящего исследования входило изучение основных закономерностей процесса термической активации природных фосфатов в присутствии различных солей и создание эффективной технологии получения термофосфатного удобрения.

Для определения химического и минералогического состава фосфатного сырья нами были проведены рентгенографический, ИК-спектроскопический и дифференциально-термический анализы.

В частности идентификацию минералогического исходного фосфатного сырья определяли методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 в области частот $400-4000\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили прессованием с KBr.

При получении фосфорнокалийных удобрений использованы карбонат и сульфат калия химически чистые, а также кварцевый песок Навоийского месторождения. На основании вышеуказанного определяли температурный интервал варьирования температуры процесса термощелочной обработки низкосортных фосфоритов ЦК.

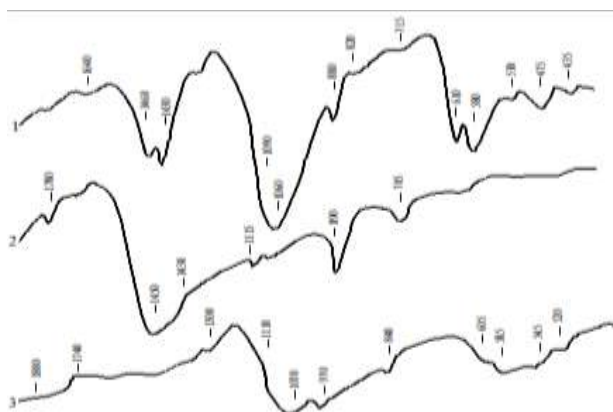
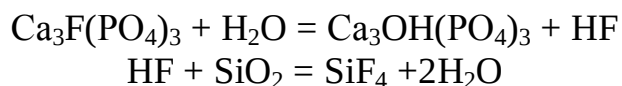


Рис. 1. ИК-спектры: 1 – рядовая фосфоритовая мука; 2 – кальцинированная сода; 3 – термофосфатное удобрение с добавкой кальцинированной соды

При этом устанавливается сложное равновесие, которое ведет к образованию двойных кальциево - натриевых фосфатов. Присутствие в составе фосфорита фторидов (0.4 мас.% F) свидетельствует о наличии зерен апатита, кристаллическая решетка которых при термической обработке разрушается с выделением фтористых газов:



Имеющиеся в сырье в виде примесей, карбонаты магния, железа и алюминия диссоциируют на углекислый газ и оксиды, которые также участвуют в образовании двойных магниево-калиевого и магниево-кальциевого фосфатов.

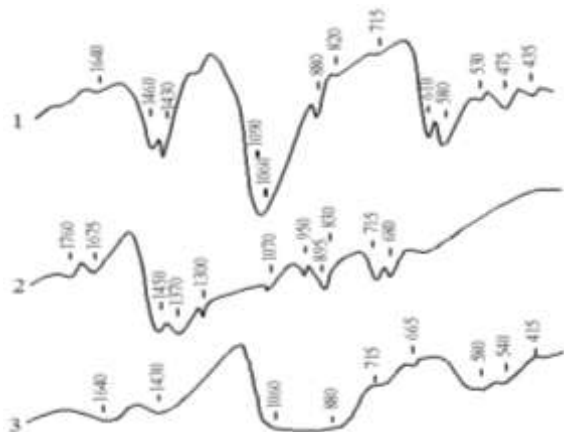


Рис. 2. ИК-спектры: 1-рядовая фосфоритовая мука; 2-карбонат калия; 3-термофосфатное удобрение с добавкой карбоната калия

ИК-спектры исходного низкосортного фосфорита Центральных Кызылкумов и продуктов его спекания с карбонатами представлены на рис. 1. Максимумы поглощения для термофосфатов (крив. 3), в основном, наблюдаются в том же интервале значений, что для чистого $\text{P}\sim\text{NaCaPO}_4$ (520, 545, 605, 840, 970, 1070, 1300 cm^{-1}). Характер кривых указывает на достаточно низкую степень кристалличности продуктов, что и обуславливает их более

высокую растворимость (следовательно, и усвояемость) по сравнению с исходным фосфоритом. В термофосфатах содержание исходной фосфатной части (1060, 1430 cm^{-1}) незначительно, практически отсутствуют также линии, характерные для Na_2CO_3 .

Экспериментальные данные показали, что при 25 $^{\circ}\text{C}$ с постепенным увеличением концентрации карбамида в течение 60 минут растворимость термофосфатов повышается, а после 240 минут растворяется в пределах 0.70-0.25% P_2O_5 .

Аналогичная закономерность наблюдается при температурах 25 и 50 $^{\circ}\text{C}$ в 10, 20, 30 и 40%-ных растворах аммиачной селитры. Растворимость термофосфатов увеличивается в пределах 0.81-0.47 и 0.84-0.68%, соответственно. Как показывают данные по растворимости термофосфатов при 25 и 50 $^{\circ}\text{C}$ в 10, 20, 30 и 40%-ных растворах хлорида и сульфата калия, растворимость термофосфатов с повышением концентрации удобрений повышается от 0.45 до 0.56%.

ИК-спектры исходного низкосортного фосфорита Центральных Кызылкумов и продуктов его спекания с карбонатами представлены на рис. 2. Максимумы поглощения для термофосфатов (крив. 3), в основном, наблюдаются в том же интервале значений, что для чистого p-KCaPO_4 (415, 540, 665 cm^{-1}).

Пологий характер кривых указывает на достаточно низкую степень кристалличности продуктов, что и обуславливает их более высокую растворимость (следовательно, и усвояемость) по сравнению с исходным фосфоритом. В термофосфатах содержание исходной фосфатной части ($1060, 1430 \text{ см}^{-1}$) незначительно, практически отсутствуют также линии, характерные для K_2CO_3 .

В ИК- спектрах фосфорита проявляются явные полосы поглощения, соответствующие антисимметричным валентным и деформационным колебаниям иона PO_4^{3-} . Понижение симметрии правильного тетраэдра PO_4^{3-} до C_2 приводит к расщеплению трижды вырожденного колебания на три в области частот $566\text{-}600 \text{ см}^{-1}$ и $1026\text{-}1066 \text{ см}^{-1}$. В спектрах фосфорита частоты колебаний $880; 1430 \text{ см}^{-1}$ относятся к кальциту.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что путем термощелочной переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов в присутствии калийных солей можно получить фосфорсодержащие удобрения типа – термофосфата. Полученные удобрения обладают хорошими физико-химическими свойствами, т.е. не гигроскопичны и практически не слеживаются.

Общая сумма содержание питательных веществ в термофосфатных удобрениях составляют в пределах $57\text{-}60\%$ ($\text{P}_2\text{O}_5_{\text{общ.}} + \text{CaO}_{\text{усв.}}$). В отличие от водорастворимых форм, присутствующая в удобрении лимоннорастворимая форма фосфатных компонентов способствует повышению использования фосфора растениями на любых почвах и связана с уменьшением процесса ретроградации. Являясь слабощелочными, термофосфаты одновременно усредняют почвенную кислотность и могут использоваться как самостоятельно, так и в составе тукокмесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нурмуродов Т.И., Эркаев А.У., Мирзаев А.У., Ахтамова М.З. Исследование процесса получения экстракционной фосфорной кислоты из фосфоконцентрата Центральных Кызылкумов // Universum: Технические науки: электрон научн. журн. 2018 № 7(52). С. URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/6162>. (02.00.00 №1)
2. Нурмуродов Т.И., Комилов Ж., Тураев М.П.. Трансформация формы P_2O_5 при термохимической активации природных фосфатов «Горно-металлургический комплекс: проблемы и их решения»г.Алмалык, 8 апреля 2015. -С.147

3. Позин и др. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот) часть II, X.Москва-1974г. 1053 с.
4. Nikita V.Chukanov, Alexandr D.Chervonnyi. Infrared Specroscopy of Minerals and Related Compounds. Springer International Publishing Switzerland 2016. <https://www.springer.com/series/13488>
5. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., МИР. 1991. 536 с.

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАДМИЯ ИЗ ОТРАБОТАННОГО КАДМИЙ-КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Введение. При производстве ацетальдегида путем пропускания ацетилено-паровой смеси в АО «Навоиазот» используется «Катализатор кадмий-кальций-фосфатный (ККФ-Н)». Сырье для его синтеза имеется: кадмий АО «Алмалыкский ГМК», отработанный катализатор ККФ АО «Навоиазот». Для налаживания производства ККФ катализатора, в том числе через рецайклинг, необходима соответствующая технология. Однако, тема утилизации Cd-отходов в литературе мало освещена. Известно лишь следующее. В изобретении [1] рекомендована регенерация отработанного ККФ-катализатора отмывкой горячей дистиллированной водой, с фильтрацией, сушкой и таблетированием. Однако, регенерированный катализатор малоактивен из-за неполного удаления с его поверхности каталитических «ядов». Более надежный способ – селективное извлечение кадмия и его рецайклинг. В этом случае подходящим растворителем отработанного ККФ-катализатора является азотная кислота: из раствора аммиаком выделяют гидроксиды кадмия и кальция [2]. Другой растворитель – серная кислота. Из ее растворов Cd извлекают электромембранным электролизом [3], с очисткой от примесей цементацией [4,5]. После удаления Fe^{3+} -ионов, электролиз кадмия ведут при плотности тока 100-400 А/м² (чистота Cd-продукта 98-100%, извлечение 92%). Из безэлектролизных способов извлечения Cd эффективен метод сорбции.

Экспериментально показана возможность переработки отработанного катализатора АО «Навоиазот», с рецайклингом Cd.

Цель работы: разработка технологии селективного извлечения кадмия из отработанного катализатора ККФ в виде металла, оксида или соли для повторного использования, проведение ее испытания.

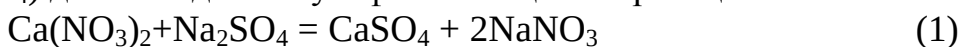
Методы и материалы. Доли CdO, CaO и P₂O₅ в отработанном ККФ-Н определяли по методу [11] и на спектрометре ICP-MS. Графит из проб выделяли при фильтровании растворов разложения ККФ. Сорбцию катионов вели на смоле Purolite C100H. Метод ее подготовки: 10 мл смолы 24 ч замачивали в воде, затем через нее пропустили 4 объема 5% H₂SO₄ [12].

Результаты и обсуждение. Для организации укрупненного

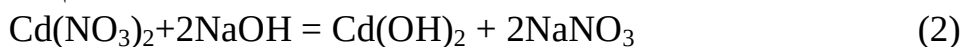
опытно-лабораторного испытания способа извлечения кадмия из отработанного катализатора ККФ согласие АО «Навоиазот» провести его на территории получено. Составлен технологический регламент.

Описание технологических операций.

1,0 кг отработанного катализатора измельчить в шаровой мельнице до 0,1 мм. Затем ККФ растворяется в 10 л азотной кислоты (1:1). Нерастворившаяся часть (уголь) отфильтровывается. Очистка раствора ККФ от ионов Са (II) проводится следующим образом: полученный раствор нейтрализуется щелочью (NaOH) до pH~0, нагревается до кипения (до появления первых пузырьков). К полученному раствору добавляется стехиометрическое количество сульфата натрия (990 гр Na₂SO₄) для осаждения сульфата кальция по реакции:



Полученный осадок сульфата кальция оставляется на 1 день для созревания осадка сульфата кальция. При этом осаждается примерно 90-95% кальция. Осадок сульфата кальция отфильтровывается. Анализ маточного раствора выявил неизменность концентрации ионов Cd (II) в растворах до и после отделения кальция. Полученный раствор (фильтрат) нейтрализуется 10 М раствором натрия гидроксида до pH 6-7 по реакции:



Полученный осадок гидроксида кадмия (частично включающий фосфат кальция) отфильтровывается и промывается водой для удаления нитрат-ионов. Затем растворяется в 10 л 1 М раствора серной кислоты



При этом было изучено влияние pH раствора осаждения кадмия на его извлечение (табл. 1).

Таким образом, было установлено значение оптимального pH раствора pH 7,5 осаждения гидроксида кадмия, которое обеспечивает более высокую степень извлечения кадмия, 97%, в сернокислом растворе. Раствор фильтруется для отделения осадка фосфата кальция. Так как на протяжении всего процесса переработки: от начала – азотнокислого растворения отработанного ККФ-катализатора, до конца – сернокислотного растворения гидроксида кадмия, в полученном растворе остаются фосфат-ионы. Для получения чистой соли кадмия раствор сульфата кадмия пропускается через ионообменную смолу Purolite C-100 (объемом 2,0 л). Степень сорбции 99,9%. Затем кадмий десорбируется 6 объемами 2 М раствора соляной кислоты. Степень десорбции 98%. Степень извлечения Cd из ККФ равна 95 %. Применяли следующие расходные материалы (табл. 2).

Таблица 1 – Влияние pH раствора осаждения кадмия на его извлечение

№ пп	pH	Содержание Cd, г/л	Извлечение Cd из отработанного ККФ-катализатора, %
1	5,8	3,80	76
2	6,0	3,95	79
3	6,5	4,25	85
4	7,5	4,95	97
5	8,0	4,50	90
6	8,8	3,50	70

Таблица 2 – Расходуемые материалы (на 1 кг отработанного ККФ)

Материал	Норма расхода, кг (л)
HNO ₃ (пл. 1,35 г/см ³)	5 (л)
Na ₂ SO ₄	1,0
NaOH	2,0
H ₂ SO ₄ (пл. 1,83 г/см ³)	1,05
Катионит Purolite C-100	2,0 (л)
HCl (пл. 1,1 г/см ³)	2,6

Вели непрерывный контроль изменения концентраций кадмия, фосфора и кальция в технологических растворах переработки отработанного ККФ-катализатора (табл. 3). Предложена принципиальная технологическая схема переработки отработанного катализатора ККФ. Разработан разовый технологический регламент проведения укрупненного опытно-промышленного испытания.

Заключение. Разработана принципиальная технологическая схема переработки отработанного катализатора ККФ и технология селективного извлечения кадмия из отработанного катализатора ККФ в виде металла, оксида или соли для повторного использования (рецайклинга).

Таблица 3 – Содержание Cd, P, Ca в технологических растворах извлечения кадмия

эта п	Наименование пробы	Содержание элементов, мг/л		Извлече- ние, %
1	Раствор азотнокислого выщелачивания Cd из ККФ-катализатора	Cd	9700	97
		P	29000	99
		Ca	14600	99
2	Маточный раствор после сульфатного осаждения Ca из азотнокислого раствора	Cd	9650	99
		P	197,0	0,6
		Ca	144,9	98
3	Маточный раствор после осаждение гидроксида кадмия	Cd	1,41	0,014
		P	1,7	0,86
		Ca	1,9	1.31
4	Раствор сернокислотного выщелачивания кадмия из гидроксида кадмия	Cd	9600	99,4
		P	1,5	79
5	Раствор после сорбции	Cd	1,1	99,9
6	Раствор после десорбции	Cd	9500	98
Общ. извлечение кадмия из отр ККФ, %		95		

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. СССР № 295578. В.Э. Гааг, Н.В. Петрушева. Способ регенерации кадмийкальцийфосфатного катализатора. Заявл. 13.01.1970, Оpubл. 12.11.1971. Бюлл.№8
2. Горин Ю.А. Госхимгидрат, ТЗ (1959). – С. 8 (194) – 14 (200); Т2 (1959). - С. 85 (177) - 88 (180).
3. Murthy Z.V.P. (2014) Cadmium, Recovery of. In: Drioli E., Giorno L. (eds) Encyclopedia of Membranes. Springer, Berlin, Heidelberg
4. Ligiane R.Gouvea, Carlos A.Morais. Recovery of zinc and cadmium from industrial waste by leaching/cementation // Minerals Engineering, Volume 20, Issue 9, August 2007, Pages 956-958. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.04.016>
5. C.A. Nogueira, F.Delmas, New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni–Cd batteries by solvent extraction // Hydrometallurgy Volume 52, Issue 3, June 1999, Pages 267-287, [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00026-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00026-2)

ЛЕГИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ ВАНАДИЕМ И РЕНИЕМ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ

Введение. НПО АО «Алмалыкский ГМК» располагает собственным рением, образуемом при переработке Мо-концентрата [1]. Целесообразно использовать его, наряду с ванадием, для легирования существующих марок товарных твердых сплавов, которые не удовлетворяют потребителя по эксплуатационным характеристикам. Повысить ресурс бурового и станочного инструмента из них - актуальная задача НПО АО «Алмалыкский ГМК». Решение ее видится на пути создания технологии структурирования и легирования твердых сплавов системы «карбид вольфрама-кобальт». Пока же твердый сплав ВК-6, в практике буровых работ, станочного инструмента обнуживает, в сравнении с импортными аналогами, пониженные износостойкие свойства. Возможные причины этого явления:

- неоптимизированная структура компонентов сплава;
- нежелательные примеси в сырье;
- возможное легирование импортных аналогов.

Имеются сообщения об эффективности легировании ванадием твердых сплавов системы WC-Co, в диапазоне концентраций 1-12 вес. %. Получаемый сплав не теряет твердость, характерную для ультрадисперсных систем WC-Co. Плотность материалов WC-VC-Co ниже, чем у WC-Co с равным содержанием Co. Микротвердость фаз V_8C_7 и WC, по Виккерсу: 2900 и 2000 HV. Прочность по Пальквисту тонкодисперсных WC-VC-Co сплавов или равна, или выше, чем у WC-Co сплавов той же объемной доли Co, но выше, чем у сверхтонких WC-Co равной твердости [2].

Объект исследования – компоненты производства сплава ВК-6 в НПО АО «Алмалыкский ГМК», соединения ванадия и рения.

Цель работы: разработка технологии получения твердого сплава системы WC-VC-Co, повышенной износостойкости, с выбором оптимальной доли VC, в диапазоне 1-12%, рения карбида – 1-3%.

Результаты и их обсуждение. Контроль химического состава образцов выполнен на ААС- и ICP-спектрометрах: Perkin-Elmer 3030B, Aligent 7500 ICP MS. Контроль поверхности твердых сплавов осуществлялся на сканирующем электронном микроскопе ZEISS EVO MA 10, Carl Zeiss Group, с увеличением до 1000000 крат, разрешением

до 0,4 нм, с детектором рентгеноспектрального микроэлементного анализа. Рентгенофазовый контроль - на рентгеновском дифрактометре EMPYREAN XDR с измерениями «на просвет», с зондом элементного анализа рентгенофлуоресценцией. Испытания износостойкости выполнены на пилотной установке, твердости по Роквеллу HRA - в НПО АО «Алмалыкский ГМК». На 1-м этапе синтезированы 4 образца ВК-6, с заменой 1% WC на 1% VC; проведены сравнительные измерения микротвердости по Роквеллу и износостойкости, выполнена их электронная микроскопия (рис. 1-2).

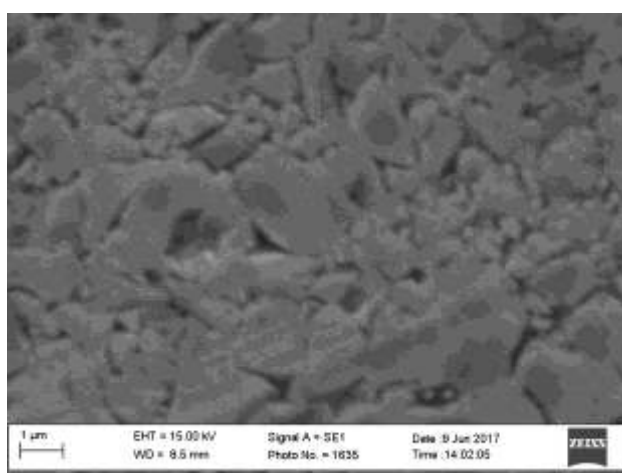


Рис. 1. Вид поверхности образца №1 (без ванадия)

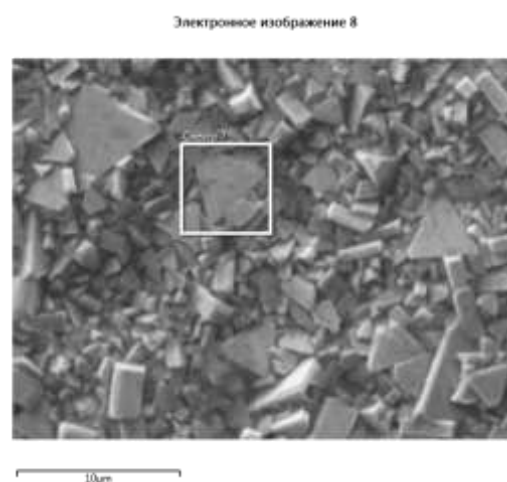


Рис. 2. Вид поверхности образца №2 (с ванадием)

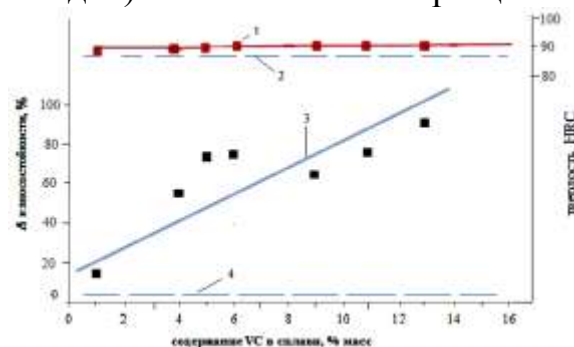


Рисунок 3. – Данные о твердости и износостойкости образцов (Задание №1)

Предусмотрены 3 задания: легирование ванадием; легирование рением; использование вольфрамового сырья повышенной степени очистки. Все образцы испытаны относительно сплава ВК-6. По заданию 1 изготовлены и испытаны на твердость и износ WC-VC-Co образцы (рис. 3). По заданию 2 - WC-ReC-Co образцы (таблица). По заданию 3 – образцы «ВК-6-модифицированный 5% рения с дополнительной очисткой» (таблица).

Таблица 1 Результаты физико-механических испытаний образцов из модифицированного ТС ВК-6

№ образца	Опытные образцы, состав, % масс			Твердость HRA	Дизносостой- кости %
	WC	Co	Re		
Образцы по заданию №2					
19	93	6	1	89,4	33,33
20	89	6	5	89,0	38,46
21	94	6	0	88,5	
22	94	6	0	88,5	
№ образца	Опытные образцы, состав, % масс			HRA	
	WC	Co	VC		
Образцы по заданию №3					
23	89	6	5	89,1	57
24	94	6	0	88,7	
25	89	6	5	89,3	0
26	94	6	0	88,9	
27	89	6	5	89,7	65,3
28	94	6	0	89,3	

Установлено, что у нелегированных образцов HRA 88,5; у легированных ванадием HRA 88,7, то есть, введение 1% VC повышает твердость. Показано, что легирование 1% карбидом ванадия сплава ВК-6 повышает его износостойкость на 17-29%. Проведено исследование поверхности образцов, показавшее, что введение в сплав добавки ванадия ингибирует рост зерна сплава, способствуя его наноструктурированию. На втором этапе выполнено повторный синтез модифицированных ванадием и рением образцов сплава ВК-6 в широком диапазоне концентраций легирующих добавок. Проведено сравнительное испытание образцов сплава ВК-6, легированных ванадием, рением, изготовленных из сырья разной степени очистки на твердость по Роквеллу, износостойкость. Проведено их рентгеноструктурное исследование.

Изготовлены образцы на основе сырья повышенной степени очистки (4 степени) 4 пробы, на основе порошка W металлического из паравольфрамата аммония - продукта гидрометаллургического цеха полуфабрикатов вольфрама НПО ПРМиТС), по схеме переоочистки:

1) ПВА-0: растворение ПАВ-0 в азотной кислоте до получения вольфрамовой кислоты; фильтрация; промывка вольфрамовой кислоты до нейтрального значения pH; фильтрация; растворение вольфра-

мовой кислоты в аммиачной воде; упарка раствора вольфрамата аммония; выделение кристаллов ПВА;

2) ПВА-1 - переочисткой ПВА-0;

3) ПВА-2 - переочисткой ПВА-1;

4) ПВА-3 - переочисткой ПВА-2;

Выводы: 1) Модифицированные ванадием твердые сплавы WC-VC-Co (карбида ванадия: от 1 до 16% масс.), на примере сплава ВК-6, оказались на $\approx 3\%$ более твердыми и до 90% более стойкими к износу, по сравнению со сплавом ВК-6 с равным содержанием кобальта. 2) Модифицированные рением твердые сплавы WC-ReC-Co (карбида рения: от 1 до 5% масс.), на примере сплава ВК-6, оказались на $\approx 3\%$ более твердыми и на 35% более стойкими к износу, по сравнению со сплавом ВК-6 с равным содержанием кобальта. 3) Дополнительная очистка W-сырья сплава WC-ReC-Co (карбида рения 5% масс.), по сравнению со сплавами: «ВК-6» и «ВК-6-модифицированный 5% рения без дополнительной очистки», привела к росту сопротивления износу: с 38,5% (сплав «ВК-6-модифицированный 5% рения»), до 57,0% (однократная) и 65,3% (трехкратная очистка) сплава «ВК-6-модифицированный 5% рения с дополнительной очисткой». 4) Внедрение разработки позволит увеличить ресурс работы инструмента на 30-35%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rasulova, S.N., Guro, V.P., Safarov, E.T., Adinaev, X.F. (2020). Metals recovery from molybdenite concentrate by electrooxidation and leaching. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 848 (2020) 012076 IOP Publishing doi:10.1088/1757-899X/848/1/012076.

2. du Randt, D., Luyckz, S., Marcoulides, D., Northrop, I.T. and Whitefield, D.J. (2000). A comparison between ultrafine WC -Co and fine WC-VC-Co alloys', Int. J. of Materials and Product Technology, Vol. 15, Nos 3/4/5, pp. 270–274.

Х.Ф. Адинаев, Е.Т. Сафаров, В.П. Гуро
(Институт общей и неорганической химии АН РУз, г. Ташкент, Узбекистан)

ПЕЧЬ ПСЕВДООЖИЖЕННОГО СЛОЯ ДЛЯ ОБЖИГА МО- ДИБДЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

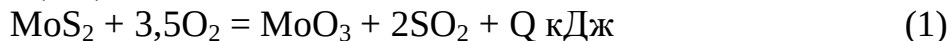
Введение. Технологией молибдена АО «Апмалыкский ГМК» предусмотрен обжиг молибденитового концентрата (МОК) состава (в %): влажность 0,42, Мо 38; Re 0,7; Cu 2,5; P 0,009; Sb 0,025; WO₃ 0,05; S 25,2; SiO₂ 10,8, с получением огарка промышленного продукта, с содержанием МоО₃ не менее 97%. Вследствие близости температур возгорания молибденита 500–510°C и начала спекания огарков 580–590°C, обжиг ведут при температуре в слое 550–570°C [1]. На практике, для повышения возгона семиоксида рения, эту температуру повышают до 580-590 °C (выше растут потери Мо из-за давления паров МоО₃), тем самым процесс идет в зоне риска налипания. Пока для окислительного обжига МОК применяют барабанную печь, где затруднено поддержание температуры обжига, а перегрев приводит к спеканию материала и неполному окислению сульфидов.

Скорость обжига МоS₂ лимитируется диффузией кислорода и отводом диоксида серы из зоны реакции. Печь КС, из всех печей, обеспечивает минимум сопротивления диффузии. Недостатком ее также является низкая производительность. Известны конструкции, пришедшие ей на смену: подовые и печи кипящего слоя. Из-за пыления сульфидных руд при обжиге и потери сырья предварительно их окомковывают. В качестве связующего гранулирования традиционно применяют бентонит или каолин, но в последние годы сообщается об органических связующих, взамен глинистых связующих [2-3]. В связи с недостатками вышеуказанной технологии АО «Алмалыкский ГМК»: разубоживании огарка промышленного продукта молибденового по молибдену из-за введения в шихту 8-10% каолина, закономерен интерес к альтернативной технологии гранулирования и обжига МОК.

Цель работы: разработка пилотной печи КС для испытания новой «безкаолиновой» технологии производства Мо огарка.

Объекты исследования: шихта МОК состава, %: Мо 36,10; Re 0,055; Си 1,57; S 28, 73 со связующими: каолином Ангренского месторождения, водорастворимыми органическими полимерами растительного (СК-К, СК-Д) и синтетического (СК-1) происхождения. Образцы

гранул с различными связующими получали в промышленном грануляторе ЦПРМ МПЗ комбината. Обжиг их, согласно (1), осуществляли в муфельной и барабанной печах цеха, а также в пилотной печи кипящего слоя (КС):



Скорость обжига при температуре выше 600 °С лимитируется диффузией кислорода и отводом продукта - диоксида серы, из зоны реакции. Для ее увеличения целесообразно уменьшить сопротивление диффузионных стадий за счет измельчения Мо-содержащих фаз и повышения пористости гранул. Рациональным оказался обжиг Мо-сырья в КС-слое, где снижено такое сопротивление, при 580 °С, ответственный за окисление МОК до МоО₃.

Установлено, что в отсутствии перемешивания гранул, в первых двух печах гранулы на основе полимеров СК-К, СК-Д спекаются из-за неполного сгорания органического компонента, а в печи КС – нет. В нем частицы материала находятся в восходящем потоке газа, характеризующимся интенсивным движением частиц. В такое состояние зернистый материал переходит при достижении некоторой критической скорости газового потока, определяемой из зависимости между сопротивлением слоя и линейной скоростью газа. Преимущества обжига в КС вытекают из его особенностей:

- 1) Благодаря хорошему контакту частиц с газом химические реакции в КС протекают быстро;
- 2) Подвижность слоя, подобная подвижности жидкости, позволяет легко осуществить непрерывную выгрузку, «вытекание» материала из печи через разгрузочную трубу;
- 3) КС обладает высокими теплопроводностью и коэффициентом теплопередачи. Избыточное тепло из слоя отводится.

Разработана технология производства и применения альтернативного каолину беззолного компонента шихты гранулирования, отличающегося от каолина повышенным, на 5%, содержанием Мо в огарке промышленного продукта молибденового, а также лучшими гидрометаллургическими свойствами его переработки на Re, Мо, Au, Ag. В результате отказа от барабанной печи в пользу печи КС ускоряется выпуск товарной продукции: с 7 ч времени обжига до 1 ч. В результате исследования гранул и огарка из речи КС, установлено, что применение в шихте Мо-концентрата полимерных связующих имеет преимущество перед применением каолина: необходимое количество полимера - в 4-10 раз меньше, по сравнению с каолином, обеспечивая полное извлечения Re и Мо из огарка.

Разработана и изготовлена пилотная печь кипящего слоя (КС)

[4], с габаритами, мм: 2000x2000x1000 и массой 700 кг, частично автоматизированная, с контролем температуры и ее регулированием. В обжиговой зоне создан блок улавливания серного ангидрида и семиоксида рения. Для нее предусмотрен отказ от каолинового связующего и переход к беззольному органическому связующему СК [5] - декстрину, с расходом 1,0-1,5 % сухого вещества на 100 кг шихты. Качество полученных в печи КС окатышей соответствует техническим условиям TSh 64-23283880-07:2013. Прочность их удовлетворительная. Режимы обжига: в барабанной печи 7 ч, в печи КС - 1 ч. Реализован способ переработки огарка Мо-концентрата, полученного обжигом гранулированного Мо-концентрата, сформированного на основе полимерных связующих по Технологической инструкции НПО АО «Алмалыкский ГМК» производства молибденовых соединений ТИ48-4208-5-24-2002.

Гранулирование образцов шихты гранулирования МОК разной природы провели в АО «Алмалыкский ГМК», получив контрольную (на основе каолина) и опытную (на основе СК) партии. Время их гранулирования 1 час, полимерное связующее на тарель гранулятора подавался предварительно разбавленный водой в объемном соотношении 1:6, затем гранулы доводились до диаметра 2-4 мм и прочностной кондиции водой и подавались на сушку и обжиг. Режимы обжига в барабанной печи комбината и в печи КС совпадали по температуре (570 °C), но различались по времени: в первом случае - 7 ч, во втором - 1 ч. После обжига пробы проанализированы (Perkin-Elmer 3030B и ICP- Aligent 7500 ICP). Поверхность гранул отсканирована (SEM ZEISS EVO MAЮ, CarlZeiss Group). В результате локального рентген-флюоресцентного микроанализа партии 1а следует, что добавка в шихту МОК 8% каолина обезубоживает материал по Мо, по сравнению с образцами других партий на основе органических связующих. сгоравших при обжиге, образуя пористую структуру, способствующую большей степени окисления молибденита до MoO_3 . Этот вывод подтвержден электронной микроскопией участков поверхности и данными о большей пористости огарка из безкаолиновой шихты, полученными методом сорбции газообразного азота.

Образцы, обожженные в печи КС за 0,5-1,0 ч, окислены полностью по молибдениту, до Мо-ангидрида. А каолин-содержащие образцы, обожженные, для сравнения, в барабанной печи, за 7 ч, содержат небольшую долю неокисленного молибденита.

Пилотная печь КС создана для исследований режимов обжига. Она содержит: - реактор в виде вертикальной теплоизолированной трубы с съемным дном-вставкой, имеющий патрубки с фланцами для

подачи горячего воздуха снизу и его вывода с обработанным порошком в циклон сверху; - фланец-заглушку сверху реактора для обеспечения технического доступа; - устройство загрузки гранул порошка сульфидного концентрата сбоку, закрываемое толстостенным кварцевым стеклом; - двухслойную сетчатую поверхность под дном-вставкой реактора для прохождения горячего воздуха через слой гранул порошка концентрата сульфидных руд; - воздухогреющий двухконтурный котел. Печь снабжена скруббером для улавливания возгона семиоксида рения. Проводится оптимизация режимов ее работы для составления технического задания на проектирование промышленной печи КС.

Выводы: Проведено предварительное сравнительное испытание полимерных связующих взамен каолина при шихтовании Мо-концентрата. Разработан режим обжига гранул на их основе в печи кипящего слоя, взамен барабанной печи. Выявившее преимущество новой технологии (новый состав шихты и замена барабанной печи КС) перед существующей. Рекомендовано провести набор статистики результативности обжига МОК в изготовленной пилотной печи КС для подготовки технического задания на проектирование промышленной установки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуро, В. П., Юсупов, Ф. М., Сафаров, Е.Т., Рахматкариева, Ф. Г. (2016). Выбор оптимального связующего для гранулирования молибденитового концентрата. ISSN0 372-2929. Цветные металлы. 2 (68-73). DOI: <http://dx.doi.org/10.17580/tsm.2016.02.11>.
2. Патент RU 2353678. Способ окомкования сульфидных молибденитовых концентратов. Палант А.А. (RU), Горбачев М.И. (RU), Морозов И.В.(RU), Москаленко С.А.(RU). МПК C22B1/244 (2006.01). Оpubл.: 27.04.2009. Заявка: 2007125956/02, от 10.07.2007. Дата нач. отсч. срока дейс. патента: 10.07.2007.
3. Патент UZ IAP 06177. Способ окомкования сульфидных молибденитовых концентратов, Приоритет 23.01.2020 по заявке IAP 20170198, авторы: Гуро В.П., Ибрагимова М.А., Сафаров Е.Т. Выдан 31.03.2020. Бюл. № 3.
4. Рузиев, У.Н., Гуро. В.П., Адинаев, Х.Ф., Эрназаров, У. Р. (2020). Пилотная печь кипящего слоя для обжига сульфидных минералов. Горный вестник Узбекистана. 2 (81), (50-52).
5. TSh 23766064-05:2017 «Полимеров СК водные растворы. Технические условия». Узстандарт. Ташкент - 2017.

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНОГО МОЛИБДЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА В РАСТВОРАХ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ

Введение. Ранее рассмотрены вопросы депассивации поверхности сульфидных минералов [1-2], а также кинетики ее окисления, на примере молибденитового концентрата (МОК) и сульфидного концентрата месторождения Кокпатас [3]. Также известны попытки описания механизма пассивации сульфидов металлов, в том числе дисульфида молибдена [4], а также окисления МОК в растворах HNO_3 , NaClO . Для последнего известно, что его проще генерировать в растворе (10% NaCl , H_2O , Na_2CO_3) при достаточной анодной поляризации. Выход гипохлорита зависит от режима электролиза, концентрации NaCl , перемешивания, т.ж, температуры, плотности тока, но мало – от pH. При подкислении продукционного раствора-пульпы МОК, вместе с Re, осаждается $\text{MoO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$. Низкий выброс хлора при pH 10 позволяет считать процесс экологически чистым [5].

Цель работы: получить данные о кинетике выщелачивания в гипохлоритном электролите молибденитового концентрата для развития основ процесса его гидрометаллургической переработки.

Объект исследования: Мо-концентрат, %: 38 Мо; 0,7 Re; 2,5 Cu; 0,009 P; 0,025 Sb; 0,05 WO_3 ; 25,2 S; 10,8 SiO_2 ; 0,42 H_2O .

Методы и материалы. Использована установка выщелачивания вращающегося диска из МОК, с контролем результата методами гравиметрии и элемент-аналитических измерений. Активный хлор NaClO определяли по ГОСТ 18190-72 йодометрически, активный свободный хлор – титрованием метиловым оранжевым.

Результаты и их обсуждение. Целесообразно было, на основе электрохимических измерений, при анодном потенциале +850 мВ (х.с.э.), получить кинетические характеристики окисления МОК и сравнить их с реагентным окислением при ОВП +850 мВ (х.с.э.), в растворе 12% NaClO . Кинетику реагентного растворения МОК изучали методом вращающегося диска (ВД) (рис. 1).

Для построения этих зависимостей использовали следующие расчеты растворения дисульфида молибдена во вращающемся диске:

$$m_i = q_i \cdot \left(\frac{V}{v_i} - i \right) + \sum_{i=1}^n q_i, \quad (1)$$

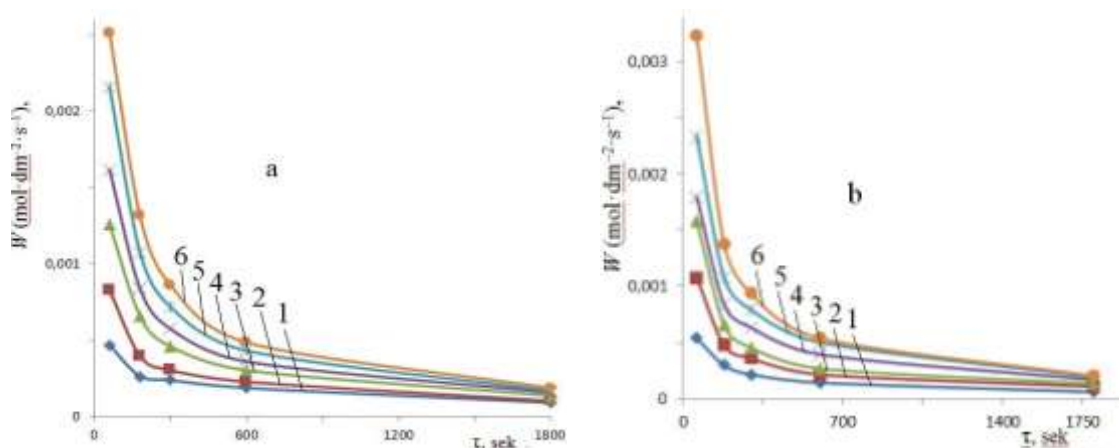


Рис. 1. Зависимость W - t окисления MoS_2 ВД (расчет по Mo(VI) , при ω , об/мин, 1–0; 2–140; 3–380; 4–480; 5–700; 6–840; в электролите NaClO , 12%, O_2 ; а, б – температура, $^\circ\text{C}$, соответственно: 24, 45;

где: V – общий объем раствора, см^3 ; v_i – объем i -й пробы, см^3 ; q_i – масса металла в i -й пробе, г; n – количество проб; m_i – масса растворенного материала к моменту после отбора i -й пробы, г. Количество металла, перешедшего в раствор с 1 дм^2 ВД, Q_i (моль· дм^{-2}) определяли по (2):

$$Q_i = \frac{m_i}{M \cdot S}, \quad (2)$$

где M – молярная масса металла, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Строили кинетические кривые $Q_i = f(\tau)$, по тангенсу угла наклона которой находили скорость растворения W . Прямолинейные участки, с изломами, на графических зависимостях рис. 1-3 подтверждают диффузионный (смешанный в местах изломов) контроль реакций окисления МОК, установленный электрохимическим способом [4].

Исходя из закономерностей растворения ВД [11-12], Q и W находятся в степенной или экспоненциальной (для T) зависимости от: концентрации окислителя C , скорости вращения ω , времени τ , константы скорости k :

$$Q = k \cdot C^n \cdot \omega^m \cdot \tau^p \cdot \exp(-E_{акт} / RT) \quad (3)$$

или:

$$W = dQ/d\tau = p \cdot k \cdot C^n \cdot \omega^m \cdot \tau^{p-1} \cdot \exp(-E_{акт}/RT) \quad (4)$$

Логарифмирование (4) дает (5):

$$\ln Q = \ln k + n \cdot \ln C + m \cdot \ln \omega + p \cdot \ln \tau + q/T, \quad (5)$$

где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, что создает возможность расчета показателей степени – порядков реакций, выделяя парные эффекты: « $W-C$ », « $C-T$ », « $C-\omega$ », « $\omega-T$ » при изучении кинетики растворения ВД из сульфидов металлов. Для MoS_2 в щелочном электролите гипохлорита натрия, оценили зависимости скорости окисления его от концентрации окислителя и pH. Для этого построены зависимости « $W-C$ » и « $W-pH$ » (рис. 2-3).

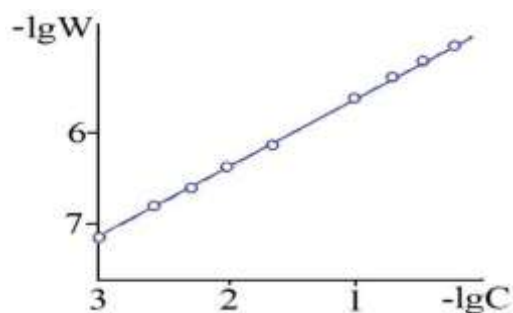


Рис. 2. Зависимость W для Мо (моль·дм⁻²·с⁻¹) от концентрации (C) NaClO (моль·дм⁻³), 298 К, ω 300 min⁻¹ и pH 11,8

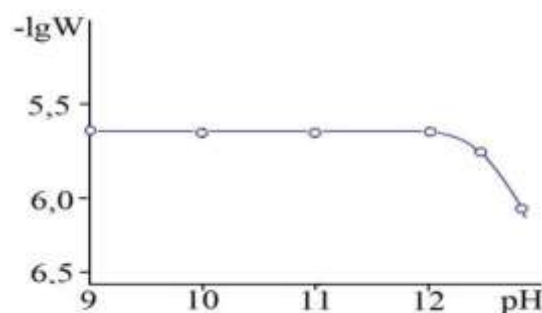


Рис. 3. Зависимость W для Мо (моль·дм⁻²·с⁻¹) от pH при 298 К, ω = 300 min⁻¹ при [NaOCl] 0,1 моль·дм⁻³.

Первая производная функции W от концентрации гипохлорита (после логарифмирования) (рис. 5) определила экспериментальное значение порядка реакции по реагенту-окислителю: $n = 0,73$ (показатель степени концентрации C). Щелочность среды на скорость процесса не влияла до pH 12 (рис.3).

Таблица. – Энергия активации $E^*_{\text{акт}}$ реакции растворения МоК по Мо

t, сек	60	300	1800
W , моль·дм ⁻² ·с ⁻¹ , ω об в мин = 0			
$T=22^\circ\text{C}$	$4.663 \cdot 10^{-4}$	$2.151 \cdot 10^{-4}$	$8.958 \cdot 10^{-5}$
$T=45^\circ\text{C}$	$5.381 \cdot 10^{-4}$	$2.366 \cdot 10^{-4}$	$5.972 \cdot 10^{-5}$
E_a	4189.9	2787.2	11862.3
W , моль·дм ⁻² ·с ⁻¹ , ω об в мин = 380			
$T=22^\circ\text{C}$	$12.555 \cdot 10^{-4}$	$4.517 \cdot 10^{-4}$	$13.14 \cdot 10^{-5}$
$T=45^\circ\text{C}$	$15.783 \cdot 10^{-4}$	$4.589 \cdot 10^{-4}$	$13.513 \cdot 10^{-5}$
E_a	6694.2	462.6	819.9
W , моль·дм ⁻² ·с ⁻¹ , ω об в мин = 700			
$T=22^\circ\text{C}$	$21.523 \cdot 10^{-4}$	$7.171 \cdot 10^{-4}$	$16.722 \cdot 10^{-5}$
$T=45^\circ\text{C}$	$23.316 \cdot 10^{-4}$	$7.887 \cdot 10^{-4}$	$19.111 \cdot 10^{-5}$
E_a	2340.9	380.6	3906.8

При 22 и 45 °С рассчитаны значения энергии активации $E^*_{\text{акт}}$ реакции растворения МОК по ионам Мо(VI) (табл.). $E^*_{\text{акт}}$ находили из зависимости констант скорости процессов от обратной температуры, по уравнению Аррениуса, для значений угловой скорости 0-700 об/мин, для времени отбора проб, начиная с момента погружения ВД в электролит, в диапазоне 0-1800 сек.

Выводы. Методом вращающегося диска, для реагентного окисления дисульфида молибдена в растворе электролита 12% NaClO, получены параметры кинетического уравнения процесса выщелачивания: порядок реакции по концентрации окислителя и энергия активации процесса твердофазной диффузии ионов молибдена (VI) из кристаллической решетки минерала (в составе молибденитового концентрата) в жидкую фазу раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Расулова, С.Н., Гуро, В.П., Ибрагимова, М.А., Сафаров, Е.Т. (2018). Окисление и пассивация поверхности сульфидных руд. *Узбекский химический журнал*, 1, (15-21).
2. Rasulova, S.N., Guro, V. P., Ibragimova, M.A., Safarov, E.T. (2018). Oxidation and passivation of sulfide ores in gold and molybdenum hydrometallurgy / Conference proceedings: Metal-2018, 27th International Conference on Metallurgy and Materials. May 23rd-25th 2018. Brno, Czech Republic, EU. P. 1442-1447.
3. Rasulova, S.N., Guro, V.P., Safarov, E.T., Adinaev, X.F. (2020). Metals recovery from molybdenite concentrate by electrooxidation and leaching. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 848 (2020) 012076 IOP Publishing doi:10.1088/1757-899X/848/1/012076.
4. Pugaev, D., Nicol, M., Senanayake, G. (2011). The mechanisms of the passivation of sulfide minerals in oxidative leaching processes. *Proceedings of 6th Southern African Base Metals Conf.*, 2011.- P.39-48.
5. Darjaa, T., Okabe, T. H., Waseda, Y., & Umetsu, Y. (2000). Recovery of Molybdenum from Sulfide Concentrate by Electro-Oxidation and Precipitation. *Shigen-to-Sozai*, 116(3), 203–210. doi:10.2473/shigentosozai.116.203

АНАЛИЗ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛООТДАЧИ ПРИ КОНДЕНСАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПАРОВ

Аннотация: В работе изучено и анализировано эффективности процесса конденсации углеводородных паров в кожухотрубчатых теплообменных аппаратах, необходимо определено изменения величину коэффициента теплоотдачи по длине их зоны конденсации.

Ключевые слова: теплообменные аппараты, конденсация, углеводородного сырья, газовый конденсат, коэффициент теплоотдача, конденсатор

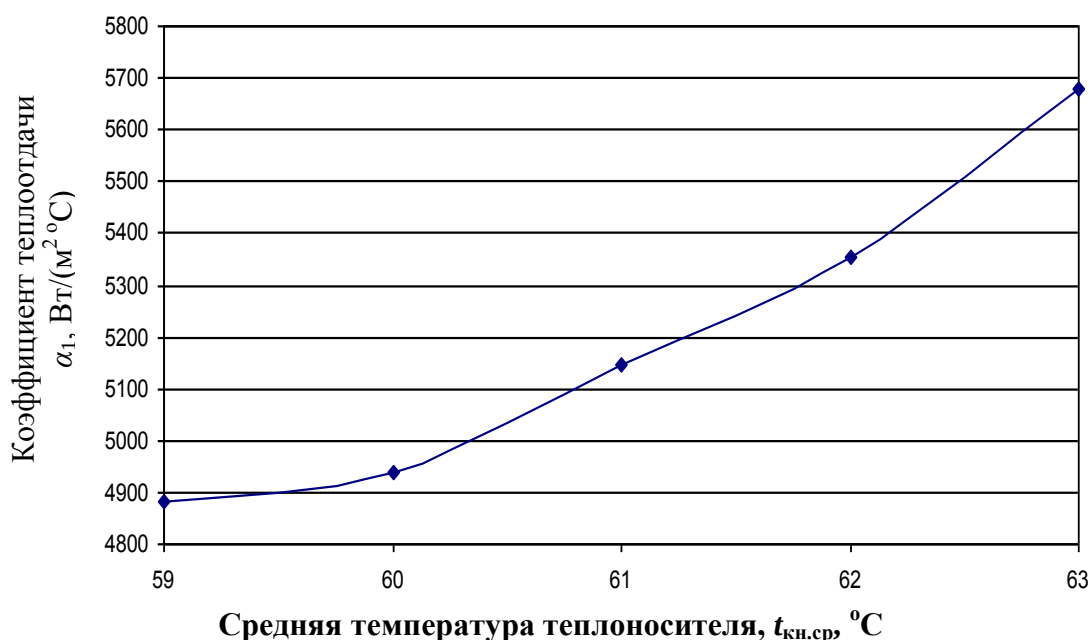


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплоотдачи α_1 от средней температуры потока газового конденсата $t_{кн.ср}$ в горизонтальных трубках опытного конденсатора

Как известно, в нефтеперерабатывающих предприятиях процесс конденсации паров топливных фракций и охлаждения образованного технологического конденсата осуществляется в кожухотрубчатых аппаратах, входящих в состав нефтеперегонных установок [1,2]. При этом в качестве охлаждающего агента используются потоки углеводородного сырья, подлежащего к нагреванию или холодную воду. Для анализа эффективности процесса конденсации углеводородных паров

в кожухотрубчатых теплообменных аппаратах необходимо определить изменения величину коэффициента теплоотдачи по длине их зоны конденсации [3].

Для расчета коэффициента теплоотдачи по длине зоны конденсации - теплопередающих труб использованы основные результаты проведенных опытов по изучению процесса конденсации паров углеводородного сырья (газового конденсата) на модельной установке, состоящей в основном из парового котла-испарителя и модульного кожухотрубчатого теплообменника –конденсатора. Основные геометрические параметры опытного конденсатора следующие (в мм): диаметр кожуха - 50x2,5, диаметр теплопередающих труб - 10x1,5, рабочая длина труб - 1000 и общее число труб - 7 шт.

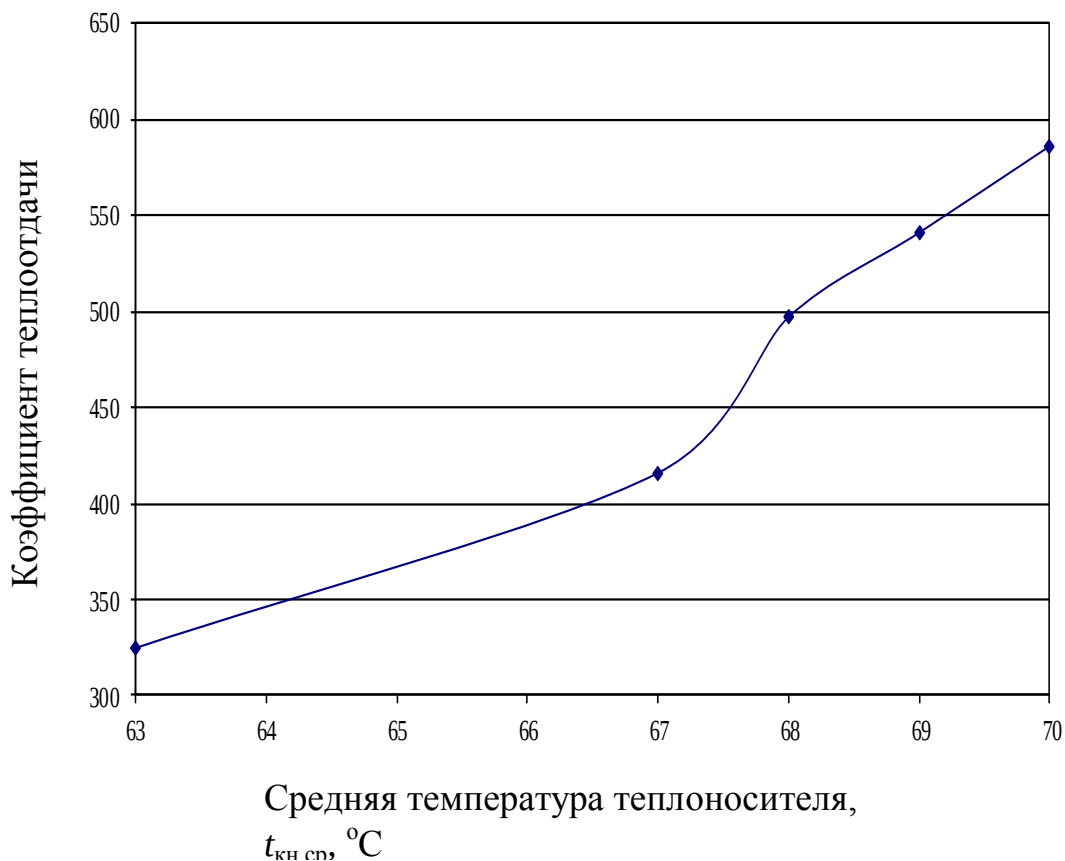


Рисунок 2. – Зависимость коэффициента теплоотдачи α_1 от средней температуры потока газоконденсата $t_{\text{кн. ср}}$ в вертикальных трубках опытного конденсатора.

Как видно из рис. 1, кривая зависимости коэффициента теплоотдачи $\alpha_1 = f(t_{\text{кн.ср}})$ характеризуется с высокой интенсивностью роста, что свойственно процессу конденсации паров. С ростом величины средней температуры потока газового конденсата $t_{\text{кн.ср}}$ от 59 до 63 °С происходит плавный рост коэффициент теплоотдачи α_1 в межтрубном пространстве горизонтального конденсатора соответственно по кривой линии от 4882 до 5678 Вт/(м²·К). При этом, небольшой рост повышения температуры на 4 °С приводит к повышению коэффициента теплоотдачи в 1,16 раза. При этом относительный рост теплоотдачи на 1 °С в интервале температур 59-60 °С составляет $\Delta\alpha_1 = 58$ Вт/(м² °С). Дальнейший рост величины $t_{\text{кн.ср}}$ в отрезке температур 62-63 °С способствует повышению величины $\Delta\alpha_1$ до 328 Вт/(м² °С).

На рис. 2 изображены кривые изменения коэффициента теплоотдачи со стороны конденсирующегося пара в зависимости от средней температуры теплоносителя в вертикальных трубках опытного конденсатора.

Из рисунка 2 видно, по мере повышения температуры потока газового конденсата от 63 до 70 °С значение коэффициента теплоотдачи α_1 в кожухе вертикального трубчатого конденсатора резко повышается почти по прямой линии от 325 до 586 Вт/(м²·К). При этом степень интенсивного роста значения коэффициента теплоотдачи в аппарате составляет 1,8 раза.

Таким образом, сравнение результатов проведенных опытов показал, что величина коэффициента теплоотдачи α_1 при конденсации паров углеводородного сырья (газового конденсата) в горизонтальных кожухотрубчатых аппаратах в среднем в 9,7 раза выше, чем в аналогичных вертикальных аппаратах. Однако, следует отметить, что интенсивность теплоотдачи в вертикальных аппаратах на 55,2 % выше, чем в горизонтальных аппаратах.

Относительно высоким температурным перепадом между теплоносителями (паром и конденсата) составляет $\Delta t_1 = 45-31$ °С. Это обстоятельство, по-видимому, также оказало своего влияния на увеличению величину α_1 в вертикальном аппарате.

На основании проведенных исследований можно отметить, что процесс конденсации достигает высокого значения при горизонтальном конденсаторе. В связи с этим необходимо технологические процессы в конденсации пара осуществлять при горизонтальном конденсаторе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глаголева О.Ф., Капустин В.М., Гюльмисарян Т.Г. и др. Технология переработки нефти. В 2-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти /Под ред. О.Ф. Глаголевой и В.М. Капустина. - М.: Химия, КолосС, 2006. – 400 с. - С. 314-316.
2. Скобло А.И., Молоканов Ю.К., Владимиров А.И. и др. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии: Учебник для вузов. - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Недра, 2000. - 677 с. - С. 566-572.
3. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. - 8-е изд., перераб. - М.: Химия, 1971. – 783 с. – С. 299-305, 314.

Рахматуллаева Н.Т.
(Ташкентский химико-технологический институт)
Абдурахимов А. Х., Жумаева Д. Ж.
(Институт общей и неорганической химии
Академии наук Республики Узбекистан)

ИССЛЕДОВАНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ АДсорбции БЕНЗОЛА НА АДсорбЕНТАХ ДРЕВЕСИНЫ ПАВЛОНИЯ

Аннотация. В статье рассматриваются вопросы адсорбции адсорбентов. Изучены зависимости кинетика адсорбции от температуры активации адсорбента, изотерма адсорбции паров бензола на активированными адсорбентами. Рассчитаны структурно-сорбционные параметры активированных адсорбентов, а также объемные показатели пористости активированных при различных температурах адсорбентов

Ключевые слова: адсорбция, адсорбент, изотерма, кинетика, активация, температура

В последнее время внимание мировых ученых нацелено на применение новых технологических процессов, которые расходуют меньше энергии, времени и т.п. В настоящее время в местной ликероводочной промышленности широко используют импортный адсорбент марки БАУ-А (активированный адсорбент, полученный на основе березовой древесины) при очистке водно-спиртовых растворов от вредных органических соединений. Регенерация этих адсорбентов не достаточно эффективна, т.к. в растворе при их применении остаются вредные примеси в значительных количествах.

В мировой науке широко изучен и обширно накоплен опыт получения адсорбентов из различного сырья. Особенно адсорбция адсорбентами паров и газов, термодинамические параметры адсорбентов, методы получения адсорбентов различного ассортимента и др. [1-6]. С развитием промышленного производства активированных углей, их применение неуклонно возрастает. В настоящее время они используются во многих процессах очистки сточных вод, пищевой промышленности, в процессах химической технологии и других [6-11]. Из литературы известно, что существуют различные методы получения углеродсодержащих адсорбентов на основе местного сырья [12]. Кроме того, очистка отходящих газов и сточных вод основана главным образом на адсорбцию углеродными адсорбентами [10]. Поэтому разработка нетрадиционного способа регенерации углеродного адсорбента с использованием микроволнового излучения считается актуальной задачей.

Для изучения кинетики адсорбции бензола адсорбентами активированными при различных температурах был выбран эксикаторный метод. Эксперименты проводили в следующей последовательности. Тщательно на аналитических весах измерялась масса (м, г) бензола помещаемого на дно эксикатора. Исследуемые образцы активированных адсорбентов весом 1 г. помещали в эксикатор над бензолом и наблюдали адсорбцию паров бензола на их поверхности. Промежуток времени, когда измерялась кинетика адсорбции составил от 5,5 до 3,5 ч, последнее измерение проведено через 24 ч. Результаты исследований зависимости кинетики адсорбции от температуры активации адсорбента приведены на рис.1.

Как видно на рисунке 1, адсорбция паров бензола на всех образцах быстро протекает в течение первых полутора часов, затем замедляется и с 3-3,5 ч в течение суток значение адсорбции не меняется. Образцы активированные при 700-800°C показали наибольшие значения, как по скорости адсорбции, так и по количеству адсорбированного бензола. По своим адсорбционным свойствам в данном случае они превосходят активированный уголь марки БАУ-А.

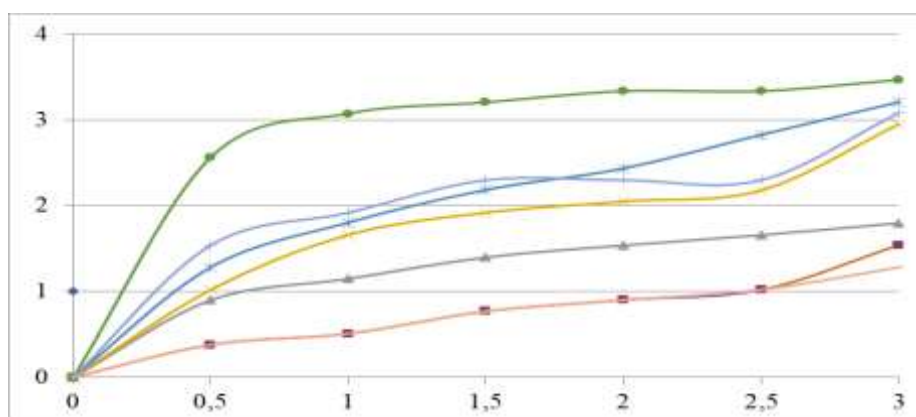


Рисунок 1. – Зависимость кинетики адсорбции от температуры активации адсорбента

На рисунке 2 приведены графики изотерм адсорбции паров бензола на парогазоактивированных в диапазоне 300-800°C температур адсорбентах. В данном случае образцы активированные при 600-800°C показали наивысшие значения, которые превосходят показатели активированного угля марки БАУ-А.

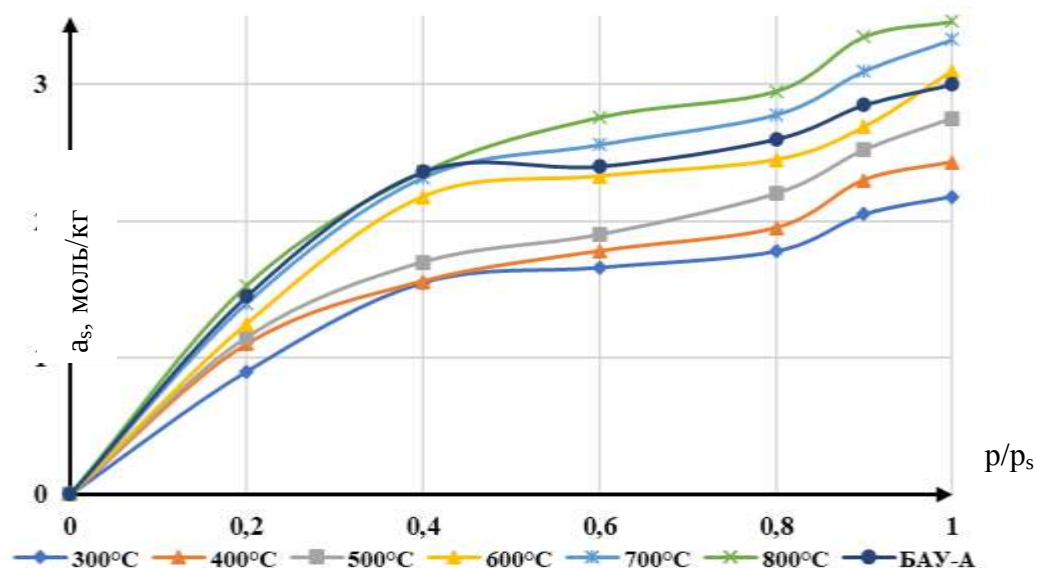


Рисунок 2. – Изотерма адсорбции паров бензола на активированных при температурах 300÷800°C адсорбентах

В таблице 1 приведены структурно – сорбционные параметры активированных при различных температурах адсорбентов, полученные при исследованиях эксикаторным методом над бензолом. Как видно из таблицы емкость монослоя адсорбента активированного при 300°C составляет 0,85 моль/кг, а для образца активированного при 800°C -1,39 моль/кг, то есть при повышении температуры активации адсорбентов, получаемых на основе древесины, соответственно увеличивается и монослойная емкость.

Установлено, что удельная поверхность и адсорбционная способность образцов, также возрастают с увеличением температуры активации.

Таблица 1. – Структурно-сорбционные параметры активированных адсорбентов по адсорбции паров бензола

№	Температура активация адсорбента, °C	Ёмкость монослоя, a_m , моль/кг	Удельная поверхность, S , м ² /г	Предельная адсорбция, a_s , моль/кг
1	300°C	0,85	204,9	2,18
2	400°C	0,93	225,0	2,43
3	500°C	1,0	240,8	2,8
4	600°C	1,19	286,6	3,1
5	700°C	1,28	308,7	3,3
6	800°C	1,39	334,7	3,46
7	БАУ-А	1,33	320,3	3,0

Например, если при активации адсорбента при 300°C $S=204,9$ м²/г, а $a_s=2,18$ моль/кг, то при 800°C активации $S=334,7$ м²/г и $a_s=3,46$

моль/кг. Образец активированного при 800°C адсорбента по данным показателям превосходит активированный уголь марки БАУ-А.

Были изучены объемные показатели пористости полученных при различных температурах активации адсорбентов, такие как объёмы микро-, мезапор и насыщения. Результаты исследований приведены в таблице 2.

Таблица 2. – Объемные показатели пористости активированных при различных температурах адсорбентов

№	Температура активации адсорбента, °C	Объём микропор, $W_0 \cdot 10^3$, м ³ /кг	Объём мезапор, $W_{me} \cdot 10^3$, м ³ /кг	Объём насыщения, $V_s \cdot 10^3$, м ³ /кг
1	300°C	0,173	0,02	0,193
2	400°C	0,187	0,03	0,217
3	500°C	0,207	0,041	0,248
4	600°C	0,233	0,04	0,273
5	700°C	0,274	0,02	0,294
6	800°C	0,281	0,026	0,307
7	БАУ-А	0,255	0,11	0,266

Результаты, приведенные, в таблице 2 показывают, что с увеличением объема микропор увеличивается и объем насыщения адсорбента парами бензола. Образцы полученные активацией при температурах 600, 700 и 800°C по объему насыщения превосходят показатели активированного угля марки БАУ-А.

Дальнейшие исследования нами продолжены на образцах активированных при 800°C, который был выбран как оптимальный температурный режим для термоактивации.

Как показывают результаты исследований при активации углей методом микроволнового излучения по сравнению с традиционным методом:

- времени активации требуется в 4-8 раз меньше;
- образцы активированные при 700°C по скорости адсорбции и количеству адсорбированного бензола превосходят промышленный активированный уголь марки БАУ-А, что достигается за счет увеличения объёма микропор у опытных адсорбентов

Таким образом, проведенные исследования позволяют рекомендовать разработанный способ для активации угля, без особых крупных капитальных затрат при производстве водно-спиртовых изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kucherenko V.A., Shendrik T.G., Tamarkina Yu.V., Mysyk R.D. Carbon. 2010. Vol. 48. no 15. pp. 45-56.
2. Manina T. S., Fedorova N. I., Semenova S. A., Ismagilov Z. R. Influence of alkaline environment on properties of adsorbents made of naturally oxidized coal of Kuzbass Koks i khimiya. 2013, no 5, pp. 25-28.
3. Mukhin V. M., Tarasov A.V., Klushin V. N. Active coals of Russia, Moscow, Metallurgiya, 2000, 352 p.
4. Chesnokov N. V., Mikova N.M., Ivanov I.P., Kuznetsov B. N. Production of carbon sorbents by chemical modification of fossil coal and plant biomass. Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya. 2014, vol. 7, no 1, pp. 42-53.
5. Shchipko M. L., Eremina A. O., Golovina V. V. Adsorbents made of carbon-bearing raw materials in the Krasnoyarsk Territory. Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya. 2008, vol. 1, no 2, pp. 166-180.
6. Tamarkina Yu. V., Tsyba N. N., Kucherenko V. A., Shendrik T. G. Production of porous materials by alkaline activation of different rank fossil coal. Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii. 2013, no 3, pp. 132-137.
6. Коновалов Н. П., Коновалов П. Н., Хайдурова А. А. Микроволновое излучение в технологии сушки угля // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2015. № 1(12). С. 74-79.
7. Абдурахимов А.Х., Жумаева Д.Ж. Исследование физико-химических и адсорбционных свойств углеродных адсорбентов для очистки водно-спиртовых растворов от примесей // Узбекский химический журнал, №4, 2019. С.2-8.
8. Пайгамов Р.А., Салиханова Д.С, Эшметов И.Д, Жумаева Д.Ж., Получение угольных адсорбентов из древесины местных сортов // Ўзбекистон кимё журналы, 2018. №2 Ташкент, С. 28-32.
9. Paygamov R.A., Jumaeva D.J., Kuldashева Sh.A., Eshmetov I.D. Obtaining import-substituting adsorbents based on charcoal //Journal Chemical technology monitoring and control. Tashkent. 2018. №. 1-2. P. 56-60.
10. Абдурахимов А.Х., Жумаева Д.Ж., Пайгамов Р., Эшметов И.Д., Салиханова Д.С. Подбор местного сырья для получения углеродных адсорбентов для очистки водно-спиртовых растворов Материалы конф., 2019, й. II-том, С.5-7.
11. Jumaeva Dilnoza J, Eshmetov I.D., Jumabaev B.A, Agzamkhodjayev A.A. Carbon adsorbents on the basis of brown coal of Angren for cleaning industrial wastewater. Jurnal «Of chemical technology and metallurgy». – Bulgaria, 2016. Vol. 51, N2. P. 210-214.
12. Jumaeva Dilnoza Jurayevna, Toirov Olimjon Zuvurovich. The obtainment of carbon adsorbents and their compositions for cleaning industrial wastewater // Austrian journal of technical and natural sciences. 2016. №3-4. P.67-70.

Аймурзаева Л. Г., Жумаева Д. Ж.,
Эшметов И. Д.
(Институт общей и неорганической химии
Академии наук Республики Узбекистан)

ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ТЕКСТИЛЬНЫХ ПРЕДПРИЯТИЯ

Аннотация. Разработана и предложена ступенчатая очистка для сточных вод производства текстильных предприятия от нежелательных примесей с коагуляционным методом. Предложена принципиальная технологическая схема сточных вод текстильных предприятий.

Ключевые слова: сточная вода, текстильная производства, коагуляционный метод, осветление, отходы.

Экологическая обстановка в нашей республике настоятельно ставит вопрос о повышении степени очистки вод различных производств. К наиболее трудной в техническом плане проблеме относится очистка окрашенных сточных вод текстильной, шёлкомотальной, лакокрасочной и других отраслей промышленности, что связано с огромным объёмом этих вод и широким, постоянно изменяющимся диапазоном используемых красителей.

Сточные воды наряду с красителями содержат, и другие сопутствующие органические и минеральные примеси: различные поверхностно-активные вещества, минеральные кислоты, хлориды, сульфаты, ионы тяжелых металлов и др. В зависимости от их соотношения в широких пределах изменяются цветность, мутность, рН, ионный состав воды. Поэтому универсальных способов очистки окрашенных сточных вод до настоящего времени не разработано. В то же время имеется множество разработок по обесцвечиванию окрашенных промышленных сточных вод до достаточно высоких степеней очистки, многие из которых не вышли за рамки лабораторных исследований

В наиболее развитых в техническом отношении странах текстильная промышленность занимает шестое место среди других отраслей промышленности, как по потреблению воды, так и по объёму промышленных сточных вод [1]. В число основных технологических операций текстильного производства входят такие водоемкие процессы, как крашение и мокрая отделка тканей. Сброс в канализацию отходов красильно-отделочных производств достигает весьма значительных величин, например, ПАВ до 90 % [2]. Однако, несмотря на то, что для обработки и крашения тканей и волокон на текстильных предприятиях используется ~ 300 различных химических реагентов, лишь 30-50 из них содержатся в сточных водах в

концентрации $> 5 \text{ мг/дм}^3$ и только 6-15 видов химических реагентов находится в виде истинно или коллоидно-растворенных веществ, т.е. наиболее трудно удаляемых [3]. Загрязняющие сточную воду вещества в основном имеют два источника происхождения – либо это загрязнения, переходящие в сточную воду в технологических процессах из тканей и волокон, либо загрязнения, поступающие в сточную воду из технологических растворов, используемых в процессах подготовки, отделки и крашения текстильных материалов. Если по второму типу загрязнений в специальной литературе имеются некоторые сведения, хотя и нуждающиеся в дополнении и анализе, то по первому типу информация практически отсутствует, что обусловлено в первую очередь сложностью идентификации этих примесей. Между тем вклад этого типа соединений в суммарную величину загрязнений сточной воды весьма существен. Так, по данным [4], 25-30 %, загрязняющих веществ в сточной воде составляют продукты расщипки и разрушения обрабатываемого волокна. По данным других исследований на долю шлихтующих препаратов в сточных водах приходится 50%, продуктов разрушения волокна – 25%, отделочных препаратов – 13,8%, химических веществ и красителей – 11% [5].

Из проведенных экспериментальных исследований выявлено, что для очистки текстильных промышленных стоков требуются ступенчатая очистка методом коагуляции. Но следует отметить что, стоков каждая предприятия имеет отличия с другими, по каким направлением они работают, так как сточные воды текстильных предприятий загрязнено с разными красителями, нефтегазовыми с нефтепродуктами, стоков маложирный комбинат в своем составе содержит нежелательных примесей, которых характеризуются жировой фазой, так как иными взвешенными веществами. Исходя из это, требуются технологический подход на основе стоков предприятия.

Предложена ступенчатая очистка для сточных вод Хорезмская текстильного производства от нежелательных примесей с коагуляционным методом.

Первая ступень очистки:

1. БОМСШ зола – 1%
 2. Дефекат – 1% через 5 минут
 3. Алюминий сульфат – 0,05% через 5 минут
 4. Кальций гидроксид – 0,5% через 10 минут
- Результат: осветление есть. Окраска 30% чем №1стока.

Вторая ступень очистки (повторяется как первая):

1. БОМСШ зола – 1%

2. Дефекат – 1% через 5 минут
 3. Алюминий сульфат – 0,05% через 5 минут
 4. Кальций гидроксид – 0,5% через 10 минут
- Результат: осветление есть. Окраска 70% чем №1 стока.

Третья ступень очистки:

1. БОМСШ зола – 0,6-0,7%
2. Алюминий сульфат – 0,2 % через 5 минут
3. Кальций оксид – 1% через 5 минут

Результат: кристально как вода после фильтра. Окраска полностью (100% чем №1 стока) исчезла.

Нами предложена для стоков предприятия Хорезмского масло-жиркомбината нижеследующая технологическая схема.

Предложенная принципиальная технологическая схема работает следующим образом: в емкости готовится 0,05%-ный водный раствор Na_2SiO_3 из 17%-ного силиката натрия подаваемого из емкости через насос. В другой емкости готовится 0,05%-ный водный раствор CaCl_2 из 15%-ного раствора хлористого кальция подаваемого из емкости через насос. Готовится 0,05%-ный водный раствор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ из 5%-ного раствора сульфата алюминия подаваемого из емкости через насос. Производственная окрашенная сточная вода, содержащая различные красители, поступает в головную емкость, куда одновременно поступают и 0,05%-ные водные растворы хлорида, силиката натрия и сульфата алюминия. Они, тщательно перемешиваясь сразу поступают в один из общих бассейнов. В бассейне происходит хлопьеобразование и коагулирование взвеси, с одновременным осветлением воды и осаждением взвеси. Максимальное осветление воды наступает практически мгновенно, так что, через 5-10 минут взвесь полностью оседает, а очищенная чистая вода из общего бассейна вытекает в водоемы.

Таким образом, можно заключить, что адсорбенты – обожженный дефекат при 650°C , высокодисперсная зола Ангренской ТЭС и могут быть использованы в качестве эффективных адсорбентов в процессах очистки окрашенных сточных вод текстильных производств, однако, следует отметить длительность цикла данного метода очистки, обусловленный сборкой дополнительных ёмкостей (для загрузки адсорбентов), потребностью в больших количествах адсорбентов, а также скоплением значительного количества отходов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балашова Т.Д., Булушева Н.Е., Попиков И.В. Отделка шелковых тканей. М.: Легпромбытиздат, 1986. 376 с.

2. Попова В. И., Нефедова Е. Б. Охрана окружающей среды и проблемы токсикологии в химической технологии текстильных материалов //Журн. Всесоюз. хим. о-ба им. Д.И. Менделеева. 1980. 26, № 2. С.448-454.

3. Пугачев Е. А. Методы и средства защиты окружающей природной среды в легкой промышленности. М.: Легпромбытиздат, 1988. 238 с.

4. Васильев Г.В., Ласков Ю.М., Васильева Е.Г. Эксплуатация сооружений предварительной очистки сточных вод// Механика и энергетика. М.: ЦНИИТЭлегпром, 1976. Вып.1. 60 с.

5. Ефимов А.Я., Таварткиладзе И.М., Ткаченко Л.И. Очистка сточных вод предприятий легкой промышленности. Киев: Техніка, 1985. 232 с.

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ОКИСИ
АЛЮМИНИЯ ИЗ КАОЛИНОВ УЗБЕКИСТАНА**

После бокситов минералом, богатым оксиду алюминия являются каолины и каолиновые глины, содержание которого составляет до 43%. После обогащения содержание оксида алюминия еще увеличивается. Во всем мире ведутся исследовательские работы по извлечению оксида алюминия из каолина, каолинита и др. минералов, для максимального его извлечения.

В Узбекистане имеются 4 месторождения: в Ташкентской области Ангрен, в Самаркандской области Альянс, в Навоийской области Ауминзатау (участок Закудук) и в Каракалпакской автономной республике Султан-Увайс.

Основными компонентами каолина и каолиновых глин являются кристаллогидраты алюмосиликатов. В настоящее время каждый минерал имеет химико-минералогический кристаллогидратный состав: каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, галуазит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, аллофан $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, пиррофиллит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, монтмориллонит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, серицит $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$ и много других коллоидных аналогов.

Для исследования были выбраны каолины Султан-Увайса и участка Закудук Ауминзатау. Результаты элементного состава каолинов приведены в табл. 1.

Таблица 1. – Результаты элементного анализа использованных каолинов

Содержание элементов, %									
Si	Al	Fe	Ti	Ca	Mg	K	Na	H	O
Султан – Увайсский необогащенный каолин, вычислено/найденно									
66,690	13,659	1,155	0,540	1,043	0,204	0,182	0,122	3,230	13,175
65,356	13,386	1,132	0,529	1,022	0,200	0,178	0,120	3,165	12,911
Султан – Увайсский обогащенный каолин, вычислено/найденно									
51,977	28,112	0,599	0,432	0,333	0,186	0,423	0,378	3,230	13,809
50,937	27,549	0,587	0,423	0,326	0,182	0,414	0,370	3,165	13,533
Ауминзатау (участок Закудук) необогащенный каолин, вычислено/найденно									
49,177	30,176	0,525	0,432	0,321	0,186	0,299	0,267	3,774	14,843
48,193	29,572	0,514	0,423	0,314	0,182	0,293	0,262	3,698	14,546
Ауминзатау (участок Закудук) обогащенный каолин, вычислено/найденно									
47,525	34,083	0,494	0,360	0,300	0,162	0,274	0,248	3,647	12,991
46,575	33,401	0,484	0,353	0,294	0,159	0,268	0,243	3,574	12,731

Из табл.1 видно, что все каолины содержат почти 10 одинаковых элементов в разных количествах. Среди элементов кремний, а среди металлов алюминий по содержанию превосходят других. Наибольшее содержание металла алюминия содержат КАЗ-1 и КАЗ-2, соответственно 30,0-33,4%. Кроме этого металла в каолине присутствуют щелочные металлы кальций, калий и натрий в малых количествах 0,18-0,30. [1]. Содержание водорода и кислорода тоже присутствуют в достаточно большом количестве 3,20-14,8%.

Для определения химико-минералогического состава каолинов произвели обжиг каолинов без обработки и с применением соляной кислоты. Образцы без обработки соляной кислотой обжигались в интервале температур 800-850⁰С (1073-1123К) [2], а обработанные соляной кислотой в диапазоне 550-600⁰С (823-873К) и соляной кислотой 400-450⁰С (673-723К). После обжига (прокаливания) каолина летучие остатки соляной кислоты, соляной кислоты и воды удалились, остались только окислы металлов и двуокись кремния. Для термического обогащения провели обжиг каолиновых глин в фарфоровом тигле, которая помещалась в муфельную печь “СНОЛ” при температуре 350-400⁰С. После прокали в течение 3,0 – 3,5 часов продукт охлаждали в эксикаторе над прокаленным СаСl₂. Затем его обработали разбавленным 3% - ным раствором соляной кислоты с последующим фильтрацией нерастворенного осадка. Полученный таким образом первично обработанный каолин имел нижеследующий химико-минералогический состав. Процесс обжига каолина контролировали по содержанию растворимого в кислоте оксида алюминия и железа, заключающийся в определении нерастворимого оксида алюминия в твёрдой фазе после разложения 30% соляной кислотой при температуре 80-100⁰С в течение 1 часа 3,0%-ным раствором соляной кислоты.

Кроме каолинов Ангренского месторождения нами исследовались составы каолинов месторождений Султан – Увайс и Ауминзатау (участок Закудук), которые по нашим исследованиям имеют нижеследующий химико – минералогический состав (см. табл.2).

Таблица 2. – Химико-минералогический состав по месторождениям и видам каолинов

Квалификация каолина	Содержание в процентах							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O+Na ₂ O	ппп
Султан-Увайское месторождение								
Необогащенный	71,46	17,20	1,10	0,54	1,46	0,34	1,55	6,35
Обогащенный 1	55,69	35,40	0,50	-	-	-	-	-
Обогащенный 2	55,92	34,92	0,57	-	-	-	-	-
Участок Закудукская месторождения Ауминзатау								
Необогащенный	53,69	38,00	0,50	0,36	0,45	0,31	1,44	4,87
Обогащенный «Экстра»	50,92	42,92	0,47	-	-	-	-	-

Из табл. 6 видно, что содержания кремния, железа (III), титана (IV), кальция, магния, калия, натрия, п.п.п. для обогащенных каолинов понизились, а содержания оксида алюминия увеличились. Самое высокое содержание оксида алюминия содержат образцы участка Закудук Ауминзатауского месторождения.

Для удаления окиси железа (III), из состава природного каолина, провели магнитную сепарацию на установке, приведенном на рис 1. Для этого порошкообразную массу тонким слоем разложили на транспортную ленту, а под неё подложили магнит (или электромагнит) и медленным его круговым движением отделили оксид железа (III), а с остальной частью порошка, почти не имеющего оксида железа (III) провели дальнейшую переработку [3].

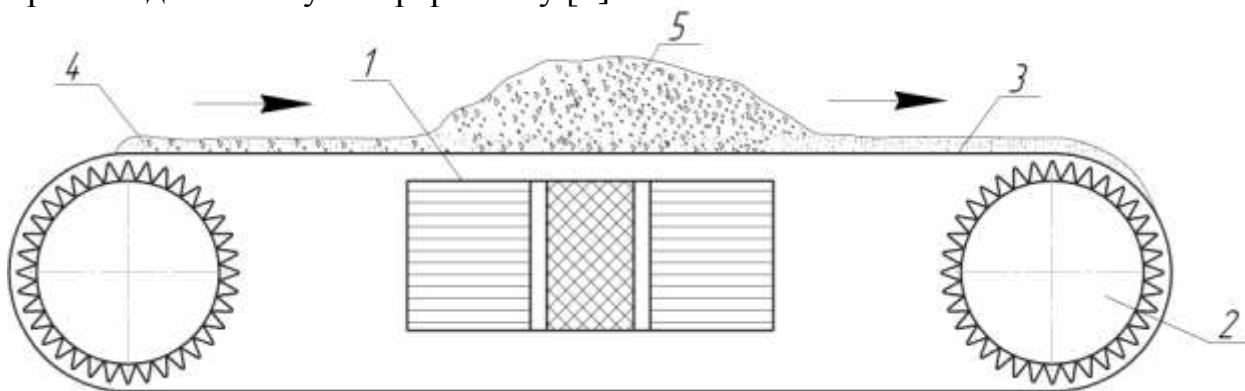
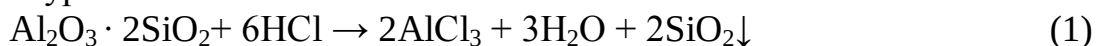
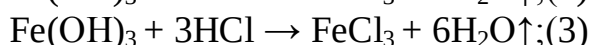
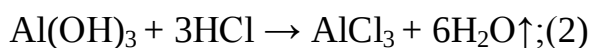


Рис. 1. Установка для удаления оксида железа (III) из каолинов
1-электромагнит; 2-шкив; 3-транспортный лента;
4-каолин; 5-задержанные частицы окиси железа (III)

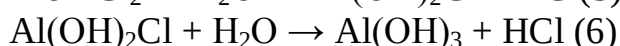
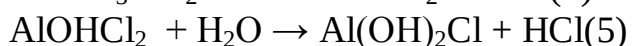
Изучено влияние концентрации, плотности соляной кислоты на процесс разложения минерала каолина на составные части и установлено, что оптимальной концентрацией является 30% которая соответствует плотности 1,15кг/м³. Установлена оптимальная температура обжига 450⁰С и время 90 минут. Химическую реакцию можно представить уравнением:



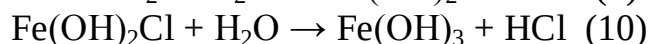
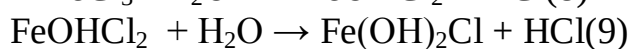
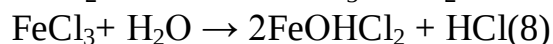
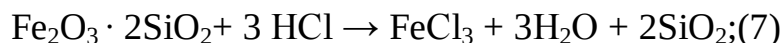
После извлечения металлов, в виде их оксидов предварительной обработкой каолина 30%-ным раствором соляной кислоты и обжига- нии при 400-450⁰С и разложения на компоненты, смесь гидроксидов алюминия и железа, очищенную от водорастворимых и нераствори- мых примесей, взаимодействовали с 10%-ным раствором соляной ки- слоты в мольном соотношении 1:3 (от нормы расхода кислоты 125%). Смесь тщательно перемешали, отстояли при комнатной температуре. Избыток соляной кислоты был необходим для предотвращения преж- девременного гидролиза и сохранения молекул хлоридов алюминия и железа. В растворе смесь солянокислых солей алюминия и железа, а в осадке около 3% смеси хлоридов алюминия и железа. Осадок от- фильтровали декантацией дистиллированной водой. Полученный рас- твор, после фильтрации, перенесли в фарфоровую чашку, выпаривали сначала в ней на водяной бане, а когда осадок стал почти сухой в су- шильном шкафу до постоянного веса. Химическая реакция описыва- ется уравнениями:



С учетом частичного гидролиза, образующейся средней (нор- мальной) соли сернокислого алюминия, возможны образования ниже- следующих гидроксилсодержащих солей:



Подобные реакции частичного гидролиза могут происходить с окисью железа, т. е.:



В табл. 3.1 приведены данные влияние количества испаряемой воды на химический состав и реологических свойства упаренных рас- творов. Коагулянты, полученные из обогащенных каолинов, содержат больше элементов алюминия и хлора, чем из необогащенных, а также меньше железа. В соответствии с элементным анализом, ИК- и рент-

геновскими спектрами составлены химические формулы компонентов коагулянтов [3,4,5].

Проведенные испытания коагулянтов на активность указывает двойной эффект: высокую способность к коагуляции неорганических и некоторых органических примесей (госсипола, фосфатидов) и флотацию жировых отходов.

На основании вышеизложенных исследовательских материалов, химизма процесса извлечения оксида алюминия из каолина и получения коагулянта вытекают следующие выводы:

- найдены оптимальные условия разложения каолинов Узбекистана;
- найден способ уменьшения содержания примеси оксида железа в составе оксида алюминия;
- найдены оптимальные условия получения коагулянтов на основе выбранных образцов каолинов;
- описаны химические уравнения процессов разложения каолина и получения коагулянтов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдурахимов Х.А., Абдурахимов А.А. Аналитик кимё. Дарслик, 2020, 306 б.
2. Kh. A. Abdurakhimov. "The study of the extraction of aluminum and iron oxides from kaolin of the deposits of Uzbekistan Angren, Sultan-Uvays and Auminzatau" /Journal of the Mechanical Behavior of Materials./ Germany. DOI: <https://doi.org/10.15.15/JMBM.2019-0054> (2019), pp.211-215.
3. Абдурахимов Х.А., Муталов Ш.А. Изучение влияния композиций коагулянтов, полученных из местных каолинов на очистку сточных вод масложирового предприятия. Докл. АН Р Уз, 2019, №5, С. 41-46.
4. Абдурахимов Х.А. Салиханова Д. С., Муталов Ш. А. Исследование получения композиций коагулянтов на основе местных каолинов. – Монография - Т.: «Типография ФБ АНРУз», 2019. -127с.
5. Абдурахимов Х.А. Выбор оптимальных условий получения коагулянта из обожженного каолина, обработанного серной кислотой. Вестник ФерПИ. –Фергана, 2019. спец. вып. № 2, -С. 111-115.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЗМА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ХЛОПКОВОГО МАСЛА

Очистке сточных вод масложировой промышленности посвящены ряд исследований ученых многих стран. Например, масло в арабских странах получают из сои, в Белоруссии, Украине и Россия в основном из подсолнечника, а в центральной Азии из хлопковых семян. При промывке этих масел после рафинации, образуются сточные воды, содержащие в разном количестве различные примеси: недоомыленные жирные кислоты, мыла, частично масла, фосфатиды (кефалин, лецитин), каротиноиды. Сточные воды от рафинации хлопкового масла содержат дополнительно госсипол и его производные.

Усовершенствованию технологий очистки сточных вод масложировой промышленности является актуальной проблемой, стоящей перед специалистами и экологами масложировой промышленности.

Очистка сточных вод, образовавшихся во время промывки рафинированного хлопкового масла, после отделения соапстока разработанными нами коагулянтами может решить эту проблему.

Для этого использовали промывные воды подразделений Янгийского масложиркомбината.

Результаты химического анализа органических веществ исследованных сточных вод приведены в табл. 1.

Анализ табл. 1 показывает, что в составе исследованных сточных вод содержатся органические вещества, такие как хлопковое масло, жирные кислоты, остатки мыл, госсипола и его производных и белковые вещества в достаточном количестве. Следует отметить, что кроме мыловарения и дистилляции жирных кислот во всех остальных производствах белковые вещества выделяются. Госсипол и его производные в достаточно большом количестве обнаруживаются и выделяются с производств рафинированного масла, дистилляции жирных кислот, мыловарения и прачечном отделении. Кроме того в сточных водах подразделений масложировых предприятий обнаружены металлы в виде их ионов. Содержания металлов имели средние значения, которые приведены в табл. 2.

Таблица 1. – Содержания органических веществ в составе сточных вод подразделений МЖП

№	Наименование объектов образования сточных вод	Содержания веществ, 10 ⁻³ кг/м ³			
		Жиры и масла	Жирных кислот и остатки мыл	Госсипола и его производных	Белков и молочных веществ
1	СВРМ (промывка масла, смыв нейтрализатора и оборудования)	1,743	1,221	0,343	1,068
2	СВМВ (смыв чана и оборудования)	-	2,451	0,349	-
3	СВДЖК (смыв чана)	1,368	2,115	0,585	-
4	СВМарг (смыв чана и оборудования)	0,875	0,876	-	0,612
5	СВМай (смыв чана и оборудования)	0,875	0,870		0,612
6	СВПБ(стиральные)	2,579	1,358	-	1.112
7	СВПС (смыв автоклава и др.)	0,734	1,234	-	-

Таблица 2. Содержание ионов металлов в золах сточных вод подразделений масложировых предприятий

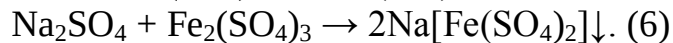
№	Наименование подразделений	Содержание ионов металлов, мг/л					
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Fe ³⁺
1	СВНО	280,6	66,2	-	-	-	0,12
2	СВТО	250,4	63,2	200,0	-	-	0,12
3	СВРМ	250,4	66,2	300,0	-	-	0,08
4	СВМВ	220,8	63,3	384,2	-	-	0,10
5	СВДЖК	250,4	66,2	200,0	-	-	0,16
6	СВМарг	132,9	30,6	100,8	-	-	0,06
7	СВМай	132,8	30,6	100,0			0,06
8	СВПХ	250,4	66,2	300,0	-	-	0,12
9	СВПВ	250,4	66,2	300,0	-	-	0,12
10	СВПО	250,4	66,2	362,0	-	-	0,12
11	СВПС	250,4	66,2	100,0	0,02	0,02	0,12

Из табл. 2 видно, что содержание катиона натрия превышает предельно – допустимой нормы [1]. Катион натрия трудно удаляется из состава сточных вод, т.к. все соли на его основе хорошо растворимы в воде. Разделить его можно только добавив известковую воду или раствор коагулянта, содержащего катионы алюминия или железа. Образуются комплексные соли NaAl[FeCl₆] и NaAl[Fe(SO₄)₃], NaCa[FeCl₆] и NaCa[Fe(SO₄)₃].

В сточных водах этих производств основная часть примесей находится во взвешенном состоянии, благодаря мицелярному строению взвесей. Взвешенное состояние веществ обеспечивается за счет элек-

тростатических сил притяжения между заряженными частицами, электродинамическими силами диполей воды и подвижностью жидкого растворителя.

Механизм коагуляции основан на химическом взаимодействии жирных кислот, солей двухвалентных металлов и гидрофобном взаимодействии механических примесей, находящихся в сточных водах в коллоидном состоянии. Химический состав коагулянтов приводится в прежних разделах. Химическое взаимодействие коагулянтов с примесями воды можно описать уравнениями реакций:



Для исследования процесса коагуляции примесей сточных производства рафинированного хлопкового масла использовали коагулянты, полученные на основе Султан-Увайсского и Ауминзатауского (участка Закудук) каолинов. В табл. 3 приведены результаты коагуляции.

Сернокислородное железо (III) В больших концентрациях проявляет антагонизм, а при малых синергизм коагуляции и эффект коагуляции усиливается. КАЗ – 2 содержит около 95,97% сернокислородного алюминия и 4,03% сернокислородного железа (III) и имеет самый высокий эффект коагуляции – 100% [2].

В результате изучения процесса коагуляции сточных вод, производства рафинированного масла, вышеприведенными коагулянтами удалось выделить из нее жировые компоненты. Результаты исследования приведены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что самым эффективным коагулянтом является КАЗ – 2 и при введении в 1л сточной воды производства рафинированного масла в количестве 8мл выделяет за 1 час 24,19г, а в течении 12 часов 26,05г жировых примесей. Если это составляет 2,42% и 2,60% от объема сточной воды это очень существенный эффект. Возвращение жировых веществ (масла и жирных кислот) составит с каждого литра сточной воды 24,19мл за 1час и 26,05г за 12 часов отстоя [3].

Таблица 3. – Влияние количества коагулянтов на масса осадка и вид дисперсной фазы сточной воды производства рафинации хлопкового масла

№	Названия коагулянтов	Количество коагулянта, мл	Масса (г) и вид дисперсной фазы		Эффективность очистки, %	
			Через 1ч	Через 12ч	За 1ч	За 12ч
1	Без коагулянта	0	-	0,30	0,00	1,01
2	КСУ – 1	20	муть	1,04	0,00	2,61
3	КСУ – 1	40	0,09	4,93	1,45	12,38
4	КСУ – 1	60	2,42	12,61	39,03	31,67
5	КСУ – 1	80	5,53	34,41	89,19	86,41
6	КСУ – 1	100	3,46	23,44	55,81	58,86
7	КСУ – 2	20	муть	1,26	0,00	3,16
8	КСУ – 2	40	0,11	5,93	1,77	14,89
9	КСУ – 2	60	2,52	15,02	40,65	37,72
10	КСУ – 2	80	5,71	36,86	92,10	92,46
11	КСУ – 2	100	3,47	24,01	55,96	60,29
12	КАЗ – 1	20	муть	1,32	0,00	3,27
13	КАЗ – 1	40	0,13	5,23	2,10	13,13
14	КАЗ – 1	60	2,84	16,33	45,81	41,01
15	КАЗ – 1	80	6,04	38,72	97,41	96,03
16	КАЗ – 1	100	3,55	25,24	57,26	63,39
17	КАЗ – 2	20	Муть	1,52	0,00	3,82
18	КАЗ – 2	40	0,14	5,51	2,26	13,84
19	КАЗ – 2	60	3,02	19,54	48,71	49,07
20	КАЗ – 2	80	6,20	39,82	100,00	100,00
21	КАЗ – 2	100	3,81	26,51	61,45	66,57

На основании выше изложенного можно сделать заключение о том, что использование разработанных нами коагулянтов на основе каолинов Султан-Увайсского и Ауминзатауского (участка Закудук) месторождений эффективно очищают сточные воды производства хлопкового масла.

Таблица 4. - Влияние количества коагулянтов на объем жировых компонентов сточной воды производства рафинации хлопкового масла.

№	Названия коагулянтов	Объем коагулянта, мл	Объем органических компонентов, (мл/л)		Эффективность очистки, %	
			Через 1ч	Через 12ч	Через 1ч	Через 12ч
1	Без коаг-та	0	1,21	2,78	5,00	10,67
2	КСУ – 1	20	2,19	4,68	9,05	17,97
3	КСУ – 1	40	6,60	9,74	27,28	37,39
4	КСУ – 1	60	14,78	17,66	61,10	67,79
5	КСУ – 1	80	17,09	19,76	70,65	75,85
6	КСУ – 1	100	15,47	16,79	63,95	64,45
7	КСУ – 2	20	2,25	4,31	9,30	16,45
8	КСУ – 2	40	6,59	9,69	27,24	37,20
9	КСУ – 2	60	18,28	19,18	75,57	73,63
10	КСУ – 2	80	19,09	22,67	78,92	87,02
11	КСУ – 2	100	16, 47	18,09	68,09	69,44
12	КАЗ – 1	20	2,32	4,86	9,59	18,66
13	КАЗ – 1	40	8,56	12,45	35,39	47,79
14	КАЗ – 1	60	20,58	23,36	85,08	91,59
15	КАЗ – 1	80	23,04	25,77	95,25	98,92
16	КАЗ – 1	100	18,42	19,99	76,15	76,74
17	КАЗ – 2	20	2,35	5,02	9,71	19,27
18	КАЗ – 2	40	9,56	12,64	39,52	48,52
19	КАЗ – 2	60	19,05	23,66	78,75	90,82
20	КАЗ – 2	80	24,19	26,05	100,00	100,00
21	КАЗ – 2	100	18,47	20,07	76,35	77,04

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдурахимов Х. А. Изучение химических составов сточных вод подразделений масложировых предприятий. и производства целлюлозы. Научно-практический агро-экономический журнал. -2019, Спецвыпуск №2, -С. 18-22.

2. Абдурахимов Х. А., Муталов Ш. А. Изучение очистки сточных вод, образующихся при рафинации хлопкового масла сернокислотными композиционными коагулянтами. Докл.АН Р Уз, 2019, №4, - С. 42-47 (02.00.00.№8).

3. Abdurahimov Kh. A. Studying the Chemical Compositions of Waste Water Units of Oil-Fating Enterprises and Manufacture of Cellulose. International Journal of Advanced Research in Science , Engineering and Technology/ vol.6. Issue 11, 2019. –S. 11727-11730.

РАСШИРЕНИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОТХОДОВ ДЕФЕКТА

Аннотация. В исследовании представлена переработка отходов дефекации, образующихся при технологии производства сахара по различным технологиям. Наиболее эффективной из этих технологий для нашей страны является технология получения адсорбентов, активированных и модифицированных на основе дефеката.

Ключевые слова: Дефекация, адсорбент, сахар, дефекат, металлы, сточные воды.

По мере роста населения мира соответственно растет и промышленность. С развитием отрасли естественно возникает также ряд проблем. Увеличение производства окажет влияние на окружающую среду. Одна из таких проблем - накопление отходов дефеката во время производства сахара. Среди перерабатывающих производств агропромышленного комплекса - сахарная промышленность, которая требует наибольшего количества материалов, в которой объем используемых в производстве сырья и вспомогательных материалов в несколько раз превышает объем производства готовой продукции [1].

Дефекат - это отходы процесса дефекации при производстве сахара. Количество брака составляет 9-11% от массы переработанной сахарной свеклы.

В настоящее время на Хорезмском сахарном заводе ежегодно перерабатывается 300-350 тыс. тонн сахарной свеклы, из которых около 28-32 тыс. тонн являются бракованными. На сегодняшний день собрано более 150 тысяч тонн отходов сахарной свеклы. Он занимает площадь около 3 гектаров. Переработка этих отходов дефеката - одна из важных проблем [2].

Дефекат по химической составу содержит 60-70% CaCO_3 , 0,3-0,5% N, 1-2% R_2O_5 , 0,6-0,9% K_2O и 10-15% органических веществ.

Из мировой литературы известно несколько методов обработки дефекации:

- при удалении адсорбента;
- при производстве извести;
- в производстве удобрений;
- в производстве цемента и бетона;

-используется в качестве добавки к корму для животных и птицы.

В наших условиях использование брака при производстве извести, цемента и бетона неэффективно. Потому что использование вместо дефекации доломита, бентонита, серпентинита и других ресурсов недр, имеющихся в стране, приводит к снижению стоимости готового продукта с экономической точки зрения [3].

Дефекат можно использовать как удобрение только на кислых почвах с повышенным содержанием гумуса. При 450-700 тонн гумуса на гектар почв Европы и России этот показатель составляет 65-85% в почвах нашей республики. Известно, что использование дефекации в качестве удобрения в почвах республики малоэффективно.

Наряду с этим в нашей стране быстро растет использование природных ресурсов. Эти природные ресурсы истощают большое количество воды в процессе повторного использования. Только на заводе ГМЗ-3 Навоийского горно-металлургического комбината технологический процесс переработки сульфидных руд требует добавления большого количества технологической и питьевой воды. Вода, используемая в этом процессе, очень быстро становится непригодной для использования. Вода из водосборного бассейна на территории завода ГМЗ-3 накапливалась годами, и наличие различных растворенных химических элементов и соединений не позволяет повторно использовать ее в процессе ГМЗ-3. В связи с тем, что завод ГМЗ-3 расположен в пустынной зоне Навоийской области, переработка этих сточных вод является одной из самых актуальных проблем. В таблице приведен химический состав сточных вод ГМЗ-3.

Из литературы известно, что в настоящее время при очистке сточных вод используются методы адсорбции, и в качестве сорбентов выбирают различные уровни адсорбентов из активной глины и угля.

Сегодня несмотря на то, что в стране достаточно сырьевых ресурсов для производства адсорбентов, из-за отсутствия технологий их активации и модификации производство адсорбентов из них все еще не налажено. Поэтому актуальным является поиск альтернативных сорбционных материалов, ориентированных на использование сырьевых баз и промышленных отходов.

Согласно литературным данным [4], можно получить материал с высокими сорбционными свойствами в результате термической обработки начального дефекации, образующегося при производстве дисахаридов.

Химический состав сточных вод, используемых в технологическом процессе на заводе ГМЗ-3

№	Имя образца	pH	SiO ₂	Ca	Mg	Na	K	Fe	Cu	Zn	Pb	Mn
			мг/дм ³									
1	Вода, необходимая в технологическом процессе	7,5	<20,0	150	75	140	15	<0,2	<0,2	<0,1	<1,0	<0,2
3	Сточные Воды	8,1	<20,0	570	350	710	140	0,4	<0,2	4,0	<1,0	0,4

№	Имя образца	Ni	NaCN	Co	Cr	Al	Cl	CO ₃	HCO ₃	NO ₃	SCN	As	SO ₄
			мг/дм ³										
1	Вода, необходимая в технологическом процессе	<0,2	<10,0	<0,2	<0,2	<10,0	350	отс	190	3,0	<0,05	<20,0	0,3
3	Сточные Воды	5,0	15,0	2,4	<0,2	<10,0	740	12,2	320	25	500	<20,0	3,5

Например, было обнаружено, что они используются для очистки сточных вод в молочной промышленности. Однако металлургические предприятия не использовались для удаления ионов тяжелых металлов из промышленных сточных вод. Поэтому данное исследование остается одной из самых актуальных научных и практических проблем. Наша дальнейшая работа будет сосредоточена на создании дефектной технологии производства активированных и модифицированных адсорбентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Протасова, С. Ю. Миронов, О. В. Лукьянчикова, Л. А. Бабкина. Перспективные направления использования отходов сахарного производства// Электронный научный журнал Курского государственного университета. 2016. № 2 (10) С. 15-26.
2. Каримова Т. А., Бардин С. В., Мирзакулов Х. Ч., Утилизация дефеката с получением азотно-кальциевого удобрения//3-я Международная конференция "Сотрудничество для решения проблемы отходов" 7 - 8 февраля 2006 г., Харьков.
<https://waste.ua/cooperation/2006/theses/karimova.html>
3. Савостина О.А., Крицкая Е.Б. Отходы сахарного производства // Успехи современного естествознания. 2008. №7. С. 68.

Эшметов Р.Ж., Салиханова Д.С.,
Абдурахимов С.А., Агзамова Ф.Н.
(Институт общей и неорганической АНРУз)

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВЯЗКОСТЬ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Непрерывное увеличение добычи и переработки нефти во всем мире требует совершенствования и интенсификации процессов их обезвоживания и обессоливания путем применения нетрадиционных способов внешнего воздействия в т.ч. электрофизических. Это продиктовано тем, что за последнее время на установки подготовки нефти (УПН) стали часто поступать водонефтяные эмульсии с высокой устойчивостью, которых трудно разрушить даже при высоких расходах дорогостоящих деэмульгаторов импортного производства [1].

Особенностью нефтей добываемых в Узбекистане является высокое содержание в них эмульгирующих веществ (асфальтенов, парафинов, смол, механических примесей и минеральных солей), которые образуют высокостойкие ВНЭ. Применение эффективного способа разрушения стойкой бронирующей оболочки глобул (капель) воды, бесспорно, сократит время обезвоживания устойчивых ВНЭ и обессоливания нефтей.

Учитывая это нами уделено, внимание особенностям состава и свойств местных нефтей, причинам образования из них высокоустойчивых водонефтяных эмульсий, технологиям подготовки нефти к промышленной переработке и использованию нетрадиционных способов внешнего воздействия на рассматриваемые процессы с целью выбора из них более перспективного [2-3].

Знание механизма разрушения водонефтяных эмульсий при совместном использовании композиций деэмульгаторов и ультразвукового воздействия позволяет выявить «узкие» места в данном процессе и способы их устранения.

Для этого нами изучено нефти Жаркурганского и Кукдумалакского месторождения. Изучено влияние ультразвука на разрушение устойчивых водонефтяных эмульсий. Полученные результаты приведены в рис.1.

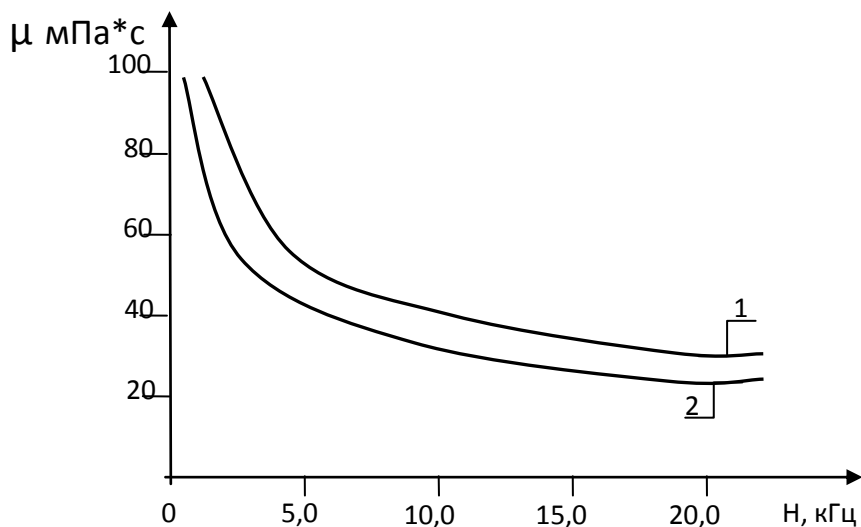


Рисунок 1. Изменение вязкости нефтей в зависимости от частоты ультразвукового воздействия на ВНЭ:
1-Жаркүргонский нефть, 2-Кокдумалокский нефть

Из полученных результатов можно увидеть что с повышением частоты ультразвукового воздействия на ВНЭ снижается вязкость ВНЭ. С повышением ультразвука до 20 кГц достигается максимальное снижение вязкости. А дальнейшее повышение частоты ультразвукового воздействия практически не изменяется.

Другим не менее важным параметром ускорения процесса разрушения водонефтяной эмульсии и укрупнения капель (глобул) эмульгированной воды считается температура, которая обеспечивает снижение вязкости нефти, парафина, смол, асфальтенов и др[4-5].

Поэтому, для каждой ВНЭ перед её разрушением в лабораторных условиях определяют оптимальные значения температуры её нагрева с учетом максимального снижения вязкости подготавливаемой нефти. Так например, для высокопарафинистых нефтей данной параметр колеблется в пределах 60-75 °С, для смолянистых – 45-60 °С и для минерализованных 50-60 °С. Повышение температуры нагрева водонефтяных эмульсий выше установленных даёт обратный эффект со значительным расходом тепла, электроэнергии и др.

В рис.2 изучено влияние ультразвукового воздействия и температуры на вязкость ВНЭ.

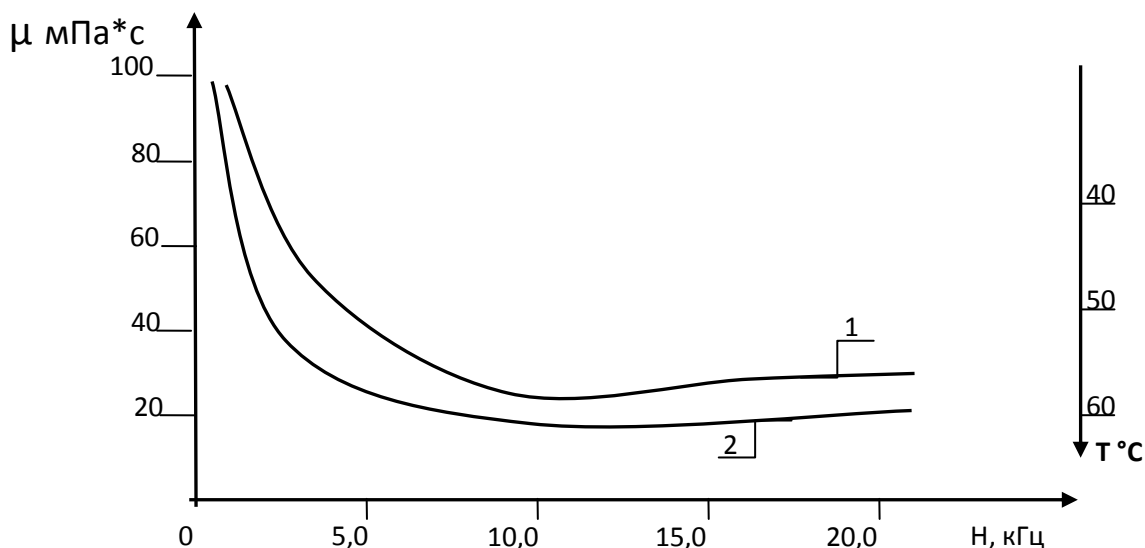


Рисунок 2. Влияние ультразвука и температуры на вязкость ВНЭ.

1-Жаркүрғонская нефть 2-Кокдумалокская нефть

Из полученных данных можно установить что, с повышением температуры с 40 до 60°C снижается вязкость нефтей, также частота ультразвукового воздействия.

Из проведенных результатов исследования установлено, что оптимальной частота ультразвукового воздействия при 40°C достаточно 20 кГц, если поднять температуру с 40 до 60°C соответственно достаточно 10 кГц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Монсейков С.Ф., Марданенко В.П., Арутюнов А.И. Особенности технологии и режима применения деэмульгаторов при подготовке нефти. //Ж. Нефтепромысловое дело. 1979 г, №8, 43-45 с.
2. Позднышев Г.Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. – М.: Нелра, 1982 г. – 221 с.
3. М.С. Муллакаев, В.О. Абрамов Г.Б. Векслер Ультразвуковая техника в процессах добычи и переработки нефти, очистки нефтезагрязненных вод и грунтов. //Ж. Химическая техника №10 , 2012 г. С. 39-43
4. Доломатов М.Ю., Гордеев В.Н, Афанасьев А. Г., Браславский М.И. Влияние ультразвука на коллоидную структуру судовых топлив // Химия и технология топлив и масел. - 1994. - № 5. - С. 8 - 12.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ХИМИЧЕСКОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПОВЫШЕННОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

Введение. В строительстве и ряде отраслей промышленности востребованы металлоконструкции и оборудование из углеродистой стали, покрытой, на этапах межоперационной защиты, подготовки к деформации и окраске фосфатным покрытием. Его наносят в растворах химического фосфатирования, приготавливаемых из концентратов [1]. В Узбекистан они поступают из ряда стран, например, России (Фоскон 35 и Фоскон 35К). С учетом данных публикаций и сырьевой базы производства таких концентратов [2], изучены способы составления цинк-нитрат-фосфатных концентратов из местного сырья [3], а также их защитные свойства [4].

Цель работы: Разработка импортозамещающих фосфатирующих растворов на основе местного сырья и сравнительная оценка защитных свойств образованных ими фосфатных покрытий на углеродистой стали..

Методы и материалы. Измерения показателей концентратов и растворов фосфатирования на их основе (Фоскон-35, сделанный в России, ФК-1 – в Узбекистане), выполнялись в ЦПиРС СП ООО ТТЗ имени В.Л. Гальперина. Сравнительные испытания фосфатных покрытий выполнены на основе методов: 1) измерения скорости коррозии, по ГОСТ 28084-89; 2) «капли и погружения» в раствор №38 по ГОСТ 9.302-88, с выдержкой не менее 90 сек, до цвета контактной меди; 3) измерения поляризационного сопротивления R_n , согласно [5], электрический потенциал поверхности Ст.10 измерялся относительно х.с.э. на потенциостате ПИ-50-1. Контроль компонентов растворов выполнен: фосфора, в пересчете на P_2O_5 , по ГОСТ 13493-86, цинка и нитрат-ионов – методами элементного анализа.

Результаты и обсуждение.

Представляло интерес сравнить защитные свойства покрытий из раствора фосфатирования на основе ФК-1 и 14,8% раствора концентрата Фоскон 35. Из табл. 1 следует, что наилучшей защитной способностью обладает фосфатирующий раствор №1, свремением вы-

держки: 4-5 мин, по сравнению с Фоскон 35 (3 мин); №2 (2,0-3,0 мин), №3 (2,0-2,5 мин).

Таблица 1. – Физико -химические показатели фосфатирующих растворов

Фосфатирующий раствор	Физико-химические показатели		Защитные свойства – методом капли п. 6.2. ГОСТ 9.302-88, при норме не менее 2 мин [5], мин	Наличие помутнения рабочего раствора в процессе эксплуатации концентрата
	Условно-общая кислотность (КО) «точки», в пределах [3]	Отношение условно-общей кислотности к свободной кислотности, в пределах [3]		
№1	55	11	4-5	нет
№2	58	10	4-5	нет
№3	52	10	2,0-2,5	нет
Фоскон 35	65	5,7	3-4	есть

Представляло интерес сравнить зависимости потенциала поверхности образцов, их поляризационного сопротивления от времени, в разных средах: в воде, растворах ФК-1 и Фоскон 35 (оба 14,8%), при 20, 40, 70 °С (рис.).

Из рис. следует, что в условиях эксперимента, при естественной аэрации дистиллированной воды, при 20 °С, поверхность углеродистой стали, за 15-ти минутную экспозицию, активируется, о чем свидетельствует нарастание отрицательного значения ее электрического потенциала, а при 40 и 70 °С - пассивируется, что подтверждается облагораживанием потенциала. В тех же условиях, но в растворах ФК-1 и Фоскон 35, в начале экспозиции, потенциал сдвигается от одинакового для них значения -0,45 В (20 °С) в отрицательную область - при 40 и 70 °С, в большей степени в ФК-1, чем Фоскон 35, что говорит о большей реакционной способности к активированию стальной поверхности у ФК-1. К концу экспозиции в горячих растворах фосфатирования потенциал несколько облагораживается: нарастает пассивирование поверхности, что подтверждается изменением поляризационного сопротивления: если при 20-40 °С оно достигает 0,14-0,17 Ом для растворов (ФК-1 и Фоскон 35), то при 70 °С - возрастает до 0,20 Ом для обоих. Указанные электрохимические характеристики поверхностей образцов стали свидетельствуют об одинаковой эффективности

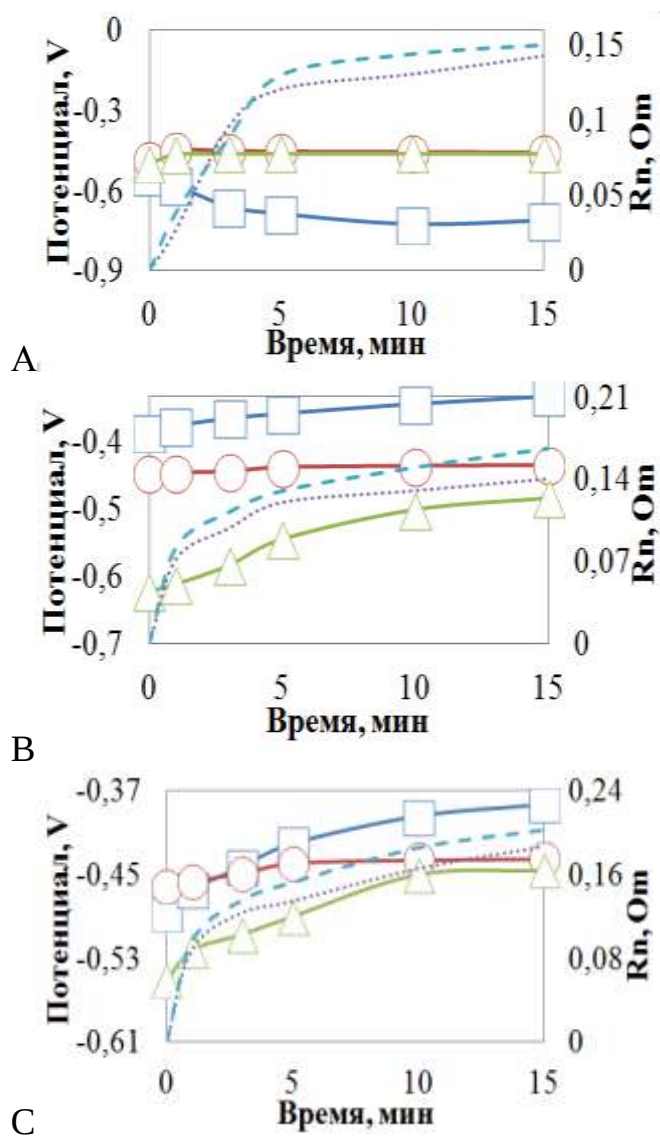


Рис. Изменение потенциала поверхности образцов и их поляризационного сопротивления во времени, в растворах FK-1 и Foskon 35, при температуре: 20 °C (А); 40 °C (Б), 70 °C (С).

Обозначение:

электрический потенциал: —□— - в воде, —△— - FK-1 (pH 2,21,), —○— - Foskon 35, (pH 1,80),
поляризационное сопротивление: - - - - FK 1, ... - Foskon 35.

растворов фосфатирования FK-1 и Foskon 35 в отношении формирования в них защитной фосфатной пленки

Заключение. Выполнено сравнение защитных свойств фосфатных покрытий из растворов разного состава. В результате, создан раствор фосфатирования, из местного сырья, применение которого обеспечивает устранение недостатков, характерных для импортных аналогов, а именно: - получается качественное фосфатное покрытие поверхности изделий из углеродистой стали, с повышенными защитными свойствами в отношении коррозии; - устраняется образование помутнения раствора из-за образования гидроксидов цинка; - снижается себестоимость производства фосфатирующего раствора за счет рационального использования сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Концентраты фосфатирующие Фоскон-35, Фоскон-35К, Технические условия. ТУ 2149-205-10964029-2004, изм. 1, 2, 3.

2.11. ГОСТ 9.402-2004, Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей к окрашиванию

3. Ф. Н. Фузайлова, В. П. Гуро, А. Т. Дадаходжаев. Качество покрытий на черных металлах из импортозамещающих растворов химического фосфатирования // Узбекский химический журнал. -2019. - №3. -С.27-31.

4. Ф.Н. Фузайлова, В.П. Гуро, А.Т. Дадаходжаев, М.А.Ибрагимова Оценка защитных свойств покрытий углеродистой стали из растворов химического фосфатирования // Узбекский химический журнал. - 2020. - №5. -С. 48-53.

5. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. ГОСТ 9.302-88. П.6. Методы контроля защитных свойств неметаллических неорганических покрытий. Табл. 12. Фосфатное покрытие, п. 6.2. Метод капли.

ВЛИЯНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ И ВОЛОКНИСТЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ПРОРАСТАНИЕ СЕМЯН

Введение

Благодаря своей способности поглощать ультрафиолетовое излучение наночастицы ZnO широко используются в косметике [1], в сельском хозяйстве и продовольственном секторе [2]. В то же время известные данные по повышенной растворимости наночастиц ZnO, их высокая миграционная активность в окружающей среде, малый размер и повышенная реакционная способность делают наночастицы с одной стороны, потенциально опасными для растительного мира [3], с другой стороны, поставщиками необходимых микроэлементов в экосистемы [4]. При этом несмотря на то, что в литературе имеются работы по влиянию разных наночастиц на растительные тест-объекты, данных о влиянии наночастиц на прорастание растений для оксида цинка отсутствуют [5].

Целью настоящей работы являлось определение влияния формы наночастиц на морфометрические параметры проростков.

Эксперимент

В работе исследовали наночастицы ZnO производства компании Plasmachem (Германия). Морфологию частиц определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-1400 (Jeol, Япония) при ускоряющем напряжении 120 кВ. ПЭМ-изображения обрабатывались в программе ImageJ для построения распределения частиц по размерам с относительной ($q, \%$) и накопительной $Q, \%$ частотами.

В работе готовили суспензии наночастиц с концентрацией по цинку 100 мг/л на дистиллированной воде ($pH=6,5\pm0,6$, проводимость 0,2 мкС, Аквадистиллятор ДЭ-4 ТЗМОИ, Тюмень Медико, Россия) при $25\pm2^\circ\text{C}$. Для взвешивания использовали электронные весы ALC-110d4 (Acculab, США, точность $\pm 0,001$). Далее суспензии в пластиковых закрытых емкостях перемешивались вручную в течение 15 с взбалтыванием и обрабатывались в ультразвуковой ванне ГРАД 28-35 (Grade Technology, Россия) при мощности 100 Вт в течение 30 мин. Суспензии использовали для эксперимента в течение 10 мин.

Биологические свойства наночастиц оценивали по корнеобразованию на стадии прорастания семян пшеницы яровой. Для экспериментов использовали зерна пшеницы сорта Ирень (*Triticum aestivum* L.) урожая 2017 г. Масса 1000 зерен составила 32...40 г.

В работе 10 штук семян выкладывали на фильтрованную бумагу в стерильные чашки Петри на равноудаленном расстоянии. На выложенные семена равномерно выливали 7 мл приготовленных суспензий, закрытую чашку Петри закутывали в прозрачный пакет и выдерживали в термостате ТС-1/80 (Смоленское СКТБ СПУ, Россия) при $25\pm 2^\circ\text{C}$ в течение 48 ч. После выдерживания чашки доставали из термостата и стерильным пинцетом аккуратно доставали все семена и выкладывали их на чёрный фон, фотографировали и с помощью программы CorelDraw измеряли длины корней. Далее рассчитывали степень угнетения/стимулирования прорастания корней (R , +/- %) по формуле:

$$R = \frac{\text{Длина корня в суспензии} - \text{Длина корня в контроле}}{\text{Длина корня в контроле}} * 100, \% .$$

Всхожесть (B , %) определяли по формуле:

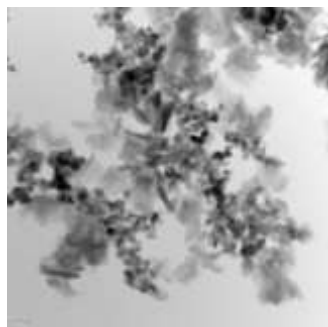
$$B = \frac{\text{Количество проросших семян}}{\text{Количество заложенных семян}} * 100, \%$$

После измерений проростки возвращали в чашки Петри, при необходимости добавляли 3-5 мл воды, закрывали и выдерживали под лампой (освещение – 300 люкс) в течение 5 суток при $25\pm 2^\circ\text{C}$. После этого от зерна отрезали корни и побеги и взвешивали отдельно до и после высушивания в термостате при 40°C в течение 24 ч. Суховоздушные массы использовали для расчета корневого индекса (RI) по формуле:

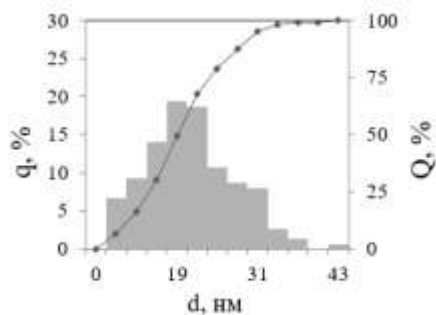
$$RI = \frac{\text{масса корня}}{\text{масса побега}}.$$

Результаты и их обсуждение

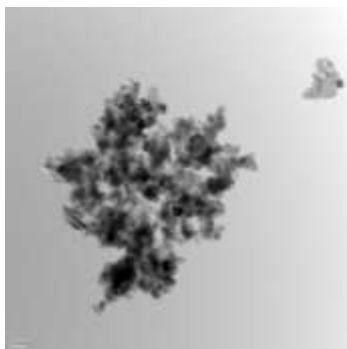
Морфологический анализ (рис.1) показал, что исследуемые частицы характеризуются мономодальным распределением и имеют близкие средние размеры $22,8\pm 6,8$ и $25,9\pm 6,9$ нм и близкий диапазон распределения $9,9...46,7$ (рис.1б) и $13,9...52,1$ нм (рис.1г). Однако, первые частицы имеют форму сфер и волокон (рис.1а), и их обозначили ZnO-СВ, а вторые – только сфер (рис.1в) – ZnO-С.



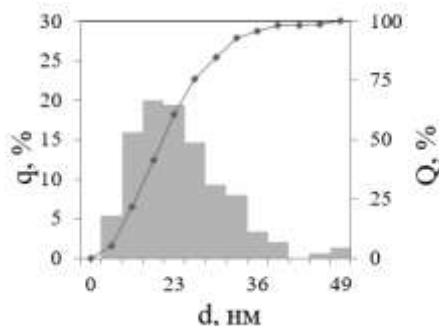
а



б



в



г

Рис. 1. Микрофотографии и распределения наночастиц по размерам для ZnO-SB (а,б) и ZnO-C (в,г).

Из экспериментальных данных видно, что добавление в питательную среду наночастиц существенно подавляет рост корней. Например, в среде с наночастицами ZnO-C и ZnO-SB длина корня уменьшилась на 85,7% и 57,5% соответственно (рис.2).

В то же время видно, что форма частиц сильно влияет на всхожесть. Показано, что для частиц ZnO-SB всхожесть остается на уровне контроля (23,3%), в то время как в присутствии наночастиц ZnO-C всхожесть увеличивается на 13,4% (рис.3).

На основании исследования можно сделать вывод о том, что адаптационные свойства пшеницы меняются в зависимости от формы добавленных в среду прорастания наночастиц. Видно, что в присутствии ZnO-C (1,37), как и в контроле (RI=1,29) развитие проростка сдвинуто в сторону роста корня (масса корня выше массы побега), в то время как, в присутствии ZnO-SB больше образуется побега (RI=0.91, рис.3).

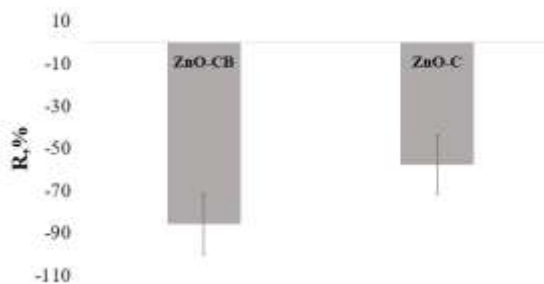


Рис. 2. Влияние формы наночастиц на степень подавления корня, R, %.

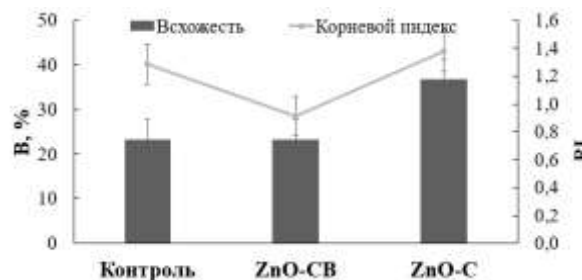


Рис. 3. Влияние формы наночастиц на всхожесть (B, %) и корневой индекс (RI, %) проростков.

Из литературы известно о развитии стрессоустойчивости растений при избыточном росте корней. Здесь показан обратный случай: стрессоустойчивость растений при добавлении наночастиц ZnO подавляется. Особенно это заметно в образце с порошком, содержащим наночастицы волокнистой формы.

Заключение

На примере промышленных наночастиц ZnO с близким средним размером (22 и 25 нм), но разной формы показано, что после добавления в среду прорастания семян пшеницы сорта «Ирень» наночастиц волокнистой формы подавляется корнеобразование проростков, уменьшается всхожесть и стрессоустойчивость растения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Seprone N., Dondi D., Albini A. Inorganic and organic UV filters: their role and efficacy in sunscreens and skin care products // *Inorganica Chimica Acta*. – 2007. – Vol.360. – P.794-802.
2. Goswami A., Roy I., Sengupta S., Debnath N. Novel applications of solid and liquid formulations of nanoparticles against insect pests and pathogens // *Thin Solid Films*. – 2010. – Vol.519 – P.1252-1257.
3. Daohui L., Baoshan X. Phytotoxicity of nanoparticles: Inhibition of seed germination and root growth // *Environmental Pollution* – 2007. – Vol.150. – P.243-250
4. Moghaddasi S., Fotovat A., Karimzadeh F., Khazaei H.R., Khorassani R., Lakzian A. Effects of coated and non-coated ZnO nano particles on cucumber seedlings grown in gel chamber // *Archives of Agronomy and Soil Science*. – 2017. – Vol.63. – P. 1108-1120.].
5. Syu Y., Hung J.-H., Chen J.-C., Chuang H. Impacts of size and shape of silver nanoparticles on *Arabidopsis* plant growth and gene expression // *Plant Physiology and Biochemistry*. – 2014. – Vol.83. – P.57-64

Л.А.Максимова, Е.В.Третьяченко, А.В.Гороховский, М.А.Викулова
(СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов)

Е.С. Плеханова, С.И.Саунина, Ш.Ш. Яфаров
(ЧелГУ, г. Челябинск)

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ

В настоящее время особый интерес представляет разработка керамических материалов, которые состоят из нескольких фаз, каждая из которых способна влиять на свойства конечного продукта, и получение твердых растворов со сложным химическим составом, варьируя который можно регулировать функциональные свойства [1].

В данной работе изучены свойства керамических материалов на основе модифицированного полтитаната калия (ПТК). В частности, рассмотрены результаты исследования электрофизических свойств керамических материалов, полученных при температуре 900 °С на основе ПТК, обработанного в водном растворе сульфата марганца (II).

Исходные базовые порошки полтитаната калия были синтезированы в расплаве солей, содержащем TiO_2 , KOH и KNO_3 [2]. Модифицирование ПТК проводили путем введения в водную суспензию ПТК водного раствора сульфата марганца (II) при варьируемом значении pH. Корректирование значения pH дисперсии до величины 4,0, 7,3 и 10,0 проводили путем добавления раствора серной кислоты или гидроксида калия и контролировали pH-метром pH-150M. Полученную суспензию перемешивали в течение 3 часов. После того твердая фаза подвергалась двукратной промывке при перемешивании с последующей фильтрацией. Далее полученные продукты высушивали при температуре 40–50 °С в сушильном шкафу SNOL 67/350.

Электрофизические свойства полученных материалов изучали методом импедансной спектроскопии. Импедансные исследования проводили в широком температурном диапазоне среды от 300 до 550 °С с шагом 50 °С с использованием импедансметра Alpha AN (Novoscontrol, Германия). Частотные зависимости диэлектрической проницаемости керамических материалов, полученных на основе модифицированного полтитаната калия при температуре 900 °С, представлены на рисунке 1.

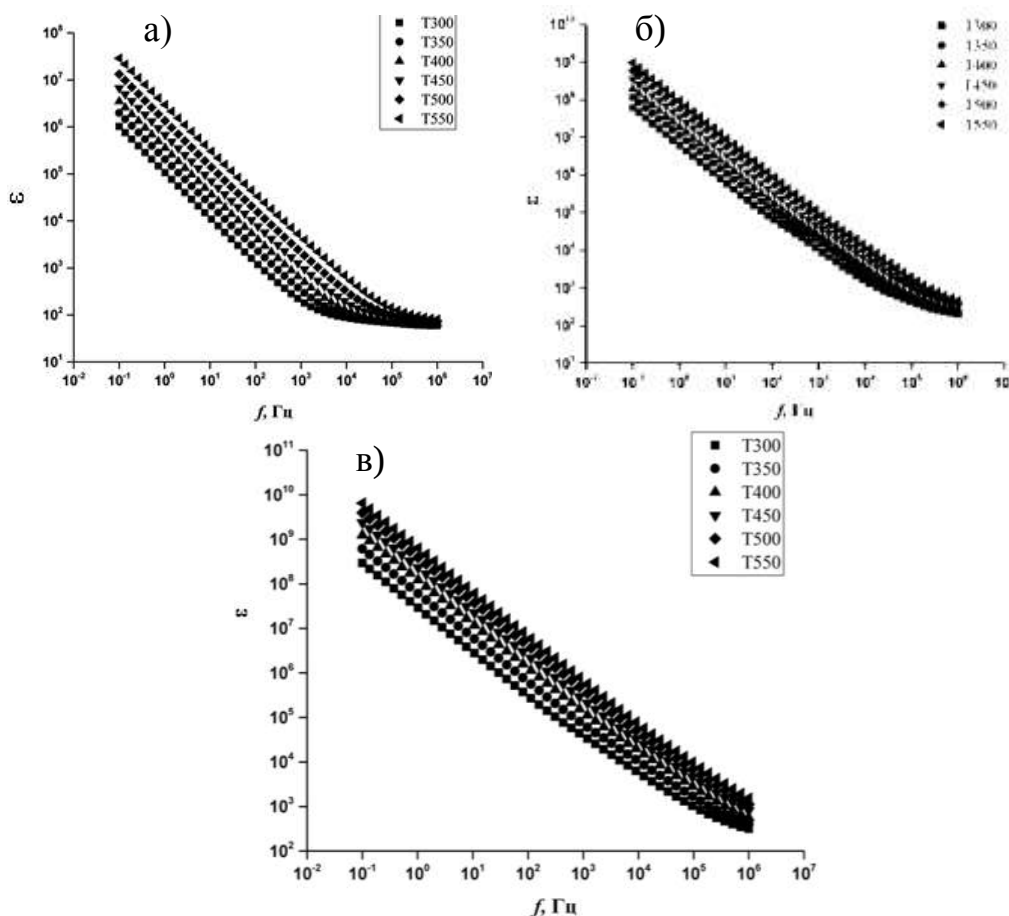


Рисунок 1 - Частотные зависимости диэлектрической проницаемости для ПТК/Mn, модифицированных при различном pH и отожженных при температуре 900 °C: а) pH=4,0 б) pH=7,3 в) pH=10,0

При увеличении частоты и снижения температуры происходит уменьшение диэлектрической проницаемости. Однако, независимо от температуры, для марганецсодержащего полтитаната калия, модифицированного при pH=4 наблюдаются участки с частотно-независимыми значениями ε , граница которых с ростом температуры смещается в более высокочастотную область, а также участки, где ε прямо пропорциональна f . Резкое увеличение диэлектрической проницаемости с уменьшением частоты на данном участке предположительно объясняется увеличением роли межфазной поляризации.

В случае же марганецсодержащих полтитанатов калия, модифицированных при pH=7,3 и pH=10,0, диэлектрическая проницаемость возрастает по мере снижения f во всем исследованном частотном диапазоне.

На рисунке 2 изображены частотные зависимости проводимости керамических материалов на основе марганецсодержащих полтитана-

натов калия, синтезированных при различных значениях рН и термически обработанных при 900 °С.

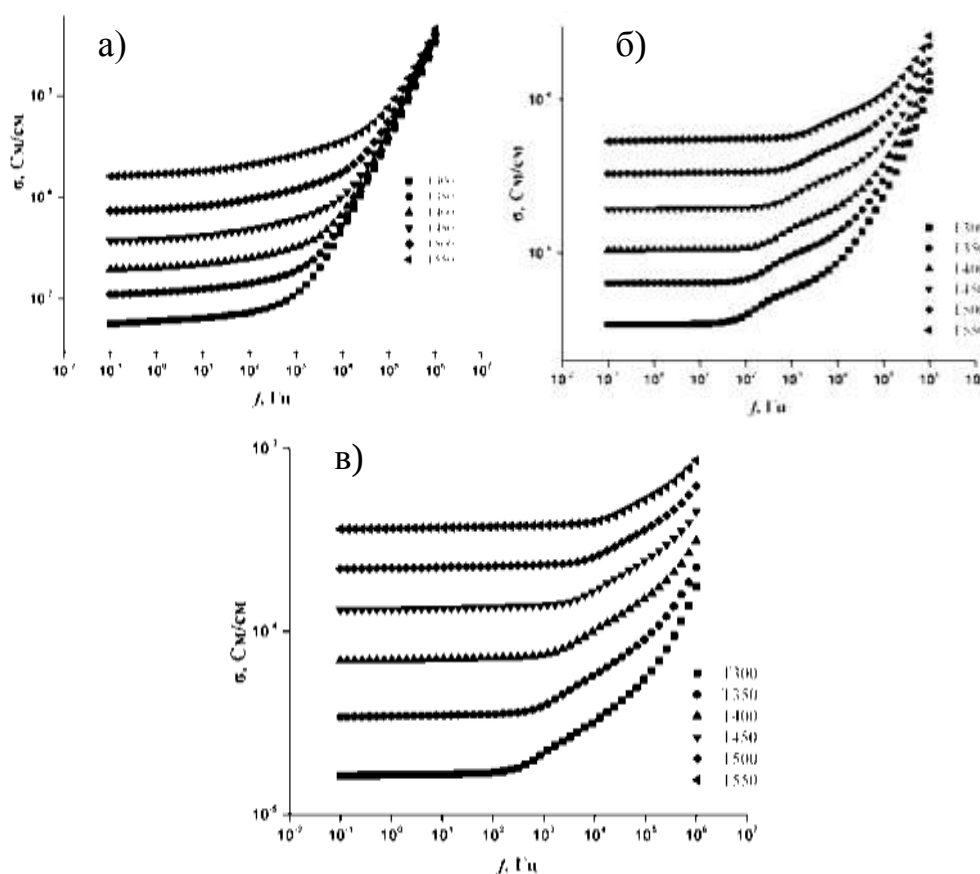


Рисунок 2 - Частотные зависимости проводимости для ПТК/Мп, модифицированных при различном рН и отожженных при температуре 900 °С: а) рН=4,0 б) рН=7,3 в) рН=10,0

Необходимо отметить увеличение значения проводимости для всех образцов с ростом температуры. Скорее всего, такая зависимость связана с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления при высоких температурах.

Заметим, что в отличие от других образцов, для образцов ПТК/Мп, синтезированных при рН = 7,3 и 10,0, в области низких и высоких температур характер частотной зависимости проводимости разный. Зависимости, относящиеся к высоким температурам (450–550 °С), отличались монотонным линейным ростом проводимости при увеличении частоты, в то время, в области температур от 300 до 400 °С при увеличении частоты ясно проявляются два участка линейной зависимости, что указывает на изменение механизма релаксационных процессов.

Таким образом, в работе синтезированы и исследованы электрофизические свойства керамических материалов на основе марганецсодержащих полтитанатов калия, которые могут найти дальнейшее применение в устройствах микроэлектроники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Design of new tunable ferroelectric composites / C. Huber [et al.] // *Ferroelectrics*. - 2003.
2. Sanchez-Monjaras, T. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ molar ratios/T. Sanchez-Monjaras, A. Gorokhovsky, J.I. Escalante-Garcia//*Journal of the American Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 91, № 9. – P. 3058-3065.

ВЛИЯНИЕ pH НА АДсорбЦИЮ КРАСИТЕЛЯ ЭОЗИНА Н С ПОМОЩЬЮ НАНОЧАСТИЦ Al_2O_3

Введение

Быстрый рост индустриализации вызвал крупномасштабное загрязнение водоносных горизонтов, что создает угрозу не только для здоровья населения, но и угрожает жизни многочисленных видов флоры и фауны, вызывая тем самым потерю биоразнообразия. Красители являются опасными загрязнителями сточных вод [1], и для их удаления в большинстве случаев предпочитают адсорбцию [2]. Однако несмотря на то, что адсорбенты просты в эксплуатации, эффективность природных сорбентов значительно уступает синтетическим.

Известны примеры изучения адсорбционных свойств наноматериалов при очистке воды от красителей, включая наночастицы Fe_2O_3 (размер 15 нм) [1] и наночастицы Al_2O_3 (размер 40 нм) [3]. При этом из литературы известно, что pH среды является важным параметром, влияющим на адсорбцию молекул красителя. Так, например, для наночастиц MgO (100 нм) и Fe_2O_3 (100 нм) было показано, что при добавлении в среду ионов OH^- значительно снижается адсорбция антрахинонового синего [4]. Схожие результаты были получены в статье [1], где наилучшие показатели адсорбции антрахинонового синего на поверхности наночастиц Fe_2O_3 (размер 15 нм) были зафиксированы при значении $\text{pH}=3$, а при увеличении pH степень адсорбции снижалась.

Несмотря на то, что адсорбенты на основе алюминия давно используются, а наночастицы алюминия обладают низкой стоимостью производства и высокой эффективностью адсорбции, в литературе недостаточно данных по адсорбции красителей на наночастицах оксида алюминия.

Целью работы являлось установить влияние pH на параметры адсорбции красителя на поверхности наночастиц оксида алюминия.

Экспериментальная часть

Для проведения экспериментов использовали наночастицы Al_2O_3 компании Nanostructured & Amorphous Materials (США). Согласно данным производителя частицы, имели состав корунда, среднеповерхностный размер 27...43 нм и удельную поверхность $\sim 35 \text{ м}^2/\text{г}$.

Морфологию частиц определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-1400 (Jeol, Япония) при ускоряющем напряжении 120 кВ.

В качестве красителя использовался эозин Н (динатриевая соль 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина, $C_{20}H_6Br_4Na_2O_5$, CAS 17372-87-1).

В работе наночастицы с концентрацией 1 г/л выдерживали в 10^{-5} М водном растворе красителя с разным значением pH (4, 7 и 10), создаваемым титрованием 0,1 М растворами HNO_3 и $NaOH$. На протяжении 75 мин из раствора отбирали по 5 мл суспензий для отделения частиц на центрифуге Centrifuge 5702 (Eppendorf, Германия, 4 400 об/мин) в течение 15 мин. В полученном центрифугате измеряли оптическую плотность при 460 нм на спектрофотометре PD-303 (Arel, Япония) и соотносили с концентрацией на калибровочном графике, построенном в диапазоне концентраций 0,5...25 мг/л.

Параметры адсорбции рассчитывали аналогично работе [4]. Для описания кинетики сорбции использовали кинетические модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков, которые в линейной форме описываются уравнениями (1) и (2), соответственно:

$$\lg(q_e - q_m) = \lg q_e - k \cdot \frac{t}{2,303} \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

где t – время контакта, q_e – адсорбционная емкость в равновесии, q_t – адсорбционная емкость во время контакта, k – константа скорости адсорбции.

Результаты и обсуждение

Согласно данным электронной просвечивающей микроскопии исследуемые частицы имеют условно-сферическую форму (рис.1). Частицы склонны образовывать агрегаты, но связь между ними не фазовое, а коагуляционное, что является предпосылкой для эффективной диффузии молекул красителя ко всей поверхности наночастиц.

Установлено, что адсорбционная емкость, достигаемая в момент равновесия, увеличивается при добавлении в раствор H^+ -ионов: так, в ряду pH 4...7...10 емкость составляет 22...7...1 % (таблица 1). Очевидно, что адсорбционные свойства наночастиц зависят от кислотности среды и максимально проявляют себя в кислой среде.

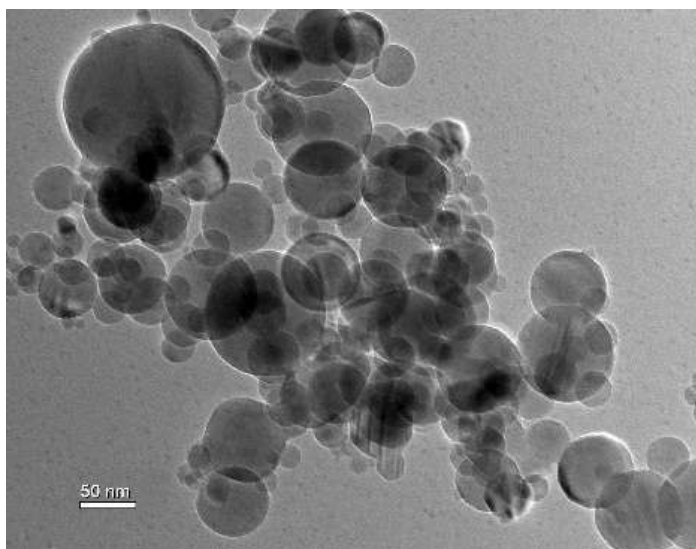


Рисунок 1. Микрофотография наночастиц Al_2O_3 .

Анализ полученных данных показывал, что кинетика адсорбции эозина Н на выбранных частицах Al_2O_3 в кислой и щелочной среде описывается моделью псевдо-второго порядка. Например, при $\text{pH}=4$ коэффициент аппроксимации R^2 составляет 0,955 и 0,982 для моделей первого и второго порядка, соответственно (табл. 1). Согласно теории, в рамках модели псевдо-второго порядка скорость процесса сорбции лимитируется реакцией между сорбатом и функциональной группой сорбента в соотношении 1:1.

В нейтральной среде адсорбция красителя описывается моделью псевдо-первого порядка, для которой скорость всего сложного диффузионно-химического процесса сорбции лимитируется межмолекулярными взаимодействиями типа сорбат-сорбат.

Таблица 1. Результаты расчетов адсорбционной емкости и кинетики для моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков

pH	Q_e , мг/г	Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго по- рядка	
		R^2	k , мин ⁻¹	R^2	k , г·мг ⁻¹ ·мин ⁻¹
4	21,52	0,955	0,098	0,982	0,278
7	6,75	0,846	0,033	0,407	0,015
10	0,90	0,840	0,025	0,974	0,065

Заключение

Таким образом, в работе было показано влияние pH на параметры адсорбции эозина Н на поверхности наночастиц Al_2O_3 с размером ~40 нм. Проведены расчеты для описания кинетики с помощью моде-

лей псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Установлено, что адсорбция при значениях pH 4 и 7 удовлетворительно описывается моделью псевдо-второго, а при pH=10 – псевдо-первогo порядка. Показано, что с уменьшением pH адсорбционная емкость наночастиц Al_2O_3 увеличивается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Noreen S., Mustafa G., S.M. Ibrahim, S. Naz, Iqbal M., Yaseen M., Javed T., Nisar J. Iron oxide (Fe_2O_3) prepared via green route and adsorption efficiency evaluation for an anionic dye: kinetics, isotherms and thermodynamics studies // Research and Technology. – 2020. – Vol.9. – P. 4206-4217.

2. Srinivasan A., Viraraghavan T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review // Journal of Environmental Management. – 2010. – Vol.91. – P.1915-1929.

3. Banerjee S., Dubey S., Gautam R.K., Chattopadhyaya M.C., Sharma Y.C. Adsorption characteristics of alumina nanoparticles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions // Arabian Journal of Chemistry. – 2019. – Vol.12. – P.5339-5354

Desai P., Gonawala K., Mehta M. Comparative study for adsorptive removal of coralene blue bgfs dye from aqueous solution by MgO and Fe_2O_3 as an adsorbent // Journal of Engineering Research and Applications. – 2014. – Vol.7. – P. 45-56.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ И ИОНОВ НИКЕЛЯ НА КОРНЕ- ОБРАЗОВАНИЕ ПШЕНИЦЫ

Введение

Благодаря быстрому росту нанотехнологий, создается все больше источников выделения наночастиц в окружающую среду и, соответственно, растет обеспокоенность относительно их влияния на природу. Концентрации промышленных наночастиц, выделяемых в природные воды, почвы и воздух будут продолжать увеличиваться, что, может привести к накоплению наночастиц в осадках, отложениях и грунтах и активному взаимодействию наночастиц с растениями. Например, есть данные о токсичности никельсодержащих наночастиц при их добавлении в среду прорастания пшеницы [1], ячменя [2] и дерезу обыкновенную [3]. При этом несмотря на то, что никель является канцерогенным металлом, есть данные об участии никеля в регуляции активности нитратредуктазы в растительных клетках [4].

Весьма противоречивые данные свидетельствуют о необходимости накопления информации о влиянии никеля в разной форме на протекание физиологических процессов, в том числе, стадий физиологического пробуждения и прорастания семян, включая процессы первичного корнеобразования.

Целью исследования являлось установление влияния никеля в форме наночастиц и ионов на параметры роста корня проростков.

Экспериментальная часть

В работе использовали нанопорошок никеля (Ni), полученный с помощью электрического взрыва никелевой проволоки в среде аргона в ООО «Передовые порошковые технологии» (г. Томск, Россия). Согласно данным рентгенофазового анализа нанопорошок содержал 95 мас.% металлического Ni, остальное – NiO. В качестве источника ионов использовали $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ4038-79, ч.д.а.). Основным для приготовления суспензий наночастиц и растворов, а также контролем, являлся питательный раствор Хьюитта с суммарной концентрацией макроэлементов 18 мг-экв/л. Концентрация никеля в суспензиях и растворах соли составляла 30...1000 мг/л. Для оптимального диспергирования и придания максимальной гомогенности суспензии наночастиц подвергали ультразвуковой обработке в течение часа в ультразвуковой ванне ГРАД 28-35 (Grade Technology, Россия, 50 Вт). Эту же процедуру проводили для растворов солей.

Морфологию наночастиц определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа Merlin (SEM, Carl Zeiss, Германия). Перед съемкой на порошок, нанесенный тонким слоем на проводящий скотч, напыляли пленку углерода; съемку проводили при ускоряющем напряжении 0,1...20 кВ. Обработку изображений проводили в программе ImageJ.

В качестве тест-объекта использовали семена пшеницы яровой сорта Ирень (*Triticum aestivum* L.) – раннеспелый и урожайный сорт с вегетационным периодом 70-80 дней (масса 1000 зерен – 32-40 г).

В стеклянные чашки Петри диаметром 90 мм закладывали по 25 семян пшеницы на фильтровальную бумагу, смоченную 7 мл среды прорастания. Закрытые чашки заворачивали в полиэтиленовую пленку (для предотвращения испарения влаги) и инкубировали в суховоздушном термостате ТС-1/80 СПУ (Смоленское СКТБ СПУ, Россия) в течение 48 ч при $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Затем семена выкладывали на темный фон, фотографировали и измеряли длины проросших корней посредством метода компьютерной морфометрии с использованием программы ImageJ. Для калибровки изображений использовалась линейка точностью 0,5 мм. Полученную длину проростка использовали для расчета степени подавления корня (RI, %) по формуле:

$$RI = \frac{L_0 - L_1}{L_0} * 100\%.$$

где L_1 и L_0 – средняя длина корня проростка в среде образца и в среде контроля, соответственно.

Всхожесть семян определяли, как отношение проросших и взшедших семян в %.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным электронной микроскопии частицы никеля имеют условно сферическую форму (рис.1а). Распределение частиц составляет 17...129 нм (рис.1б), а средний размер частиц – 57 ± 23 нм.

Визуальное сравнение морфологии проростков после экспозиции в среде контроля и в никель-содержащих средах в наименьшей концентрации не позволило обнаружить какого-либо различия. Однако, анализ полученных данных показал, что при добавлении никеля в концентрации 30 мг/л длина корня уменьшается на 13 и 29%, соответственно, для наночастиц Ni и ионов Ni^{2+} (рис. 2а). При увеличении концентрации никеля в среде прорастания, степень подавления роста корня увеличивается. Например, в ряду концентраций ионов Ni^{2+} 100...300...1000 мг/л степень подавления корня проростка составила 55...100...100% (рис. 2а). В то же время для наночастиц ситуация дру-

гая: при концентрации ≤ 300 мг/л морфология корня меняется в пределах ошибки этого эксперимента (до 15%), и только при более высокой концентрации (1000 мг/л) наблюдается статистически значимое угнетение корня (до 37%, рис.2а).

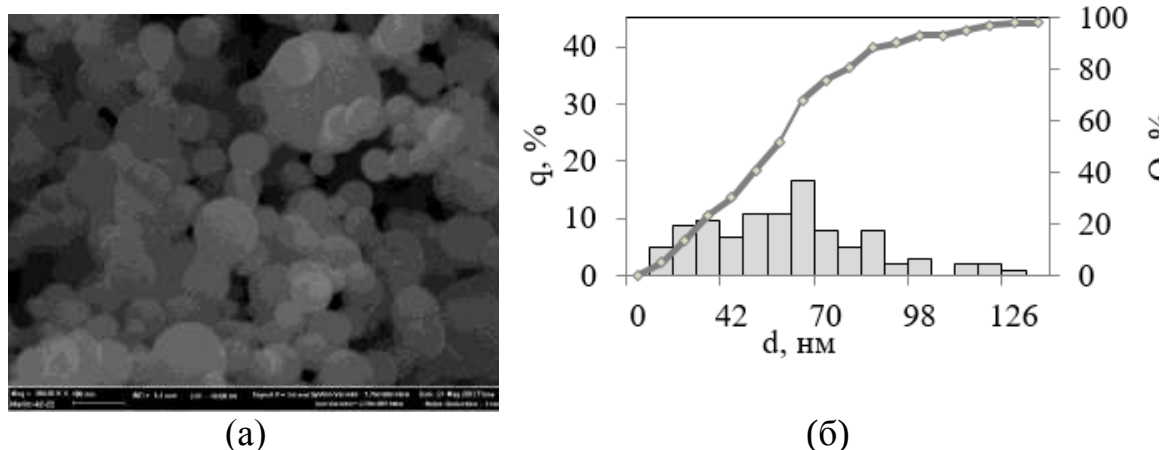


Рис. 1. Микрофотография наночастиц Ni (а) и распределение частиц по размерам (б)

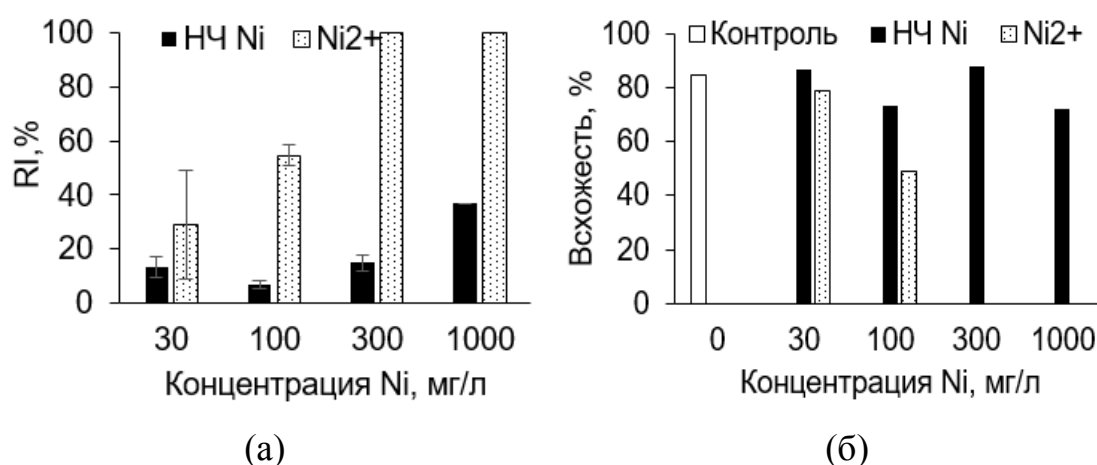


Рис. 2. Изменение степени подавления корня проростка (RI, %) (а) и всхожести (б) в средах наночастиц Ni и ионов Ni²⁺.

Далее показано, что всхожесть семян, выращенных при добавлении наночастиц Ni во всем интервале выбранных концентрацией, варьируется в пределах значения всхожести контрольного варианта $\sim 72 \dots 82\%$ (рис.2б). При добавлении в среду прорастания ионов Ni²⁺ в самой низкой концентрации всхожесть семян слабо зависит от присутствия хлорида никеля ($\sim 75\%$). Однако, далее при увеличении концентрации Ni²⁺ до 100 мг/л всхожесть семян снижается на 30%. При

концентрации ионов ≥ 300 мг/л жизнеспособность семян полностью подавлена, семена не всходят (рис.2б).

Заключение

Таким образом, в работе произведено сравнение влияния промышленных наночастиц никеля со средним размером 57 нм и ионов никеля на корнеобразование проростков пшеницы сорта «Ирень». Установлено, что добавление в среду прорастания наночастиц никеля в концентрации 30...100 мг/л не оказывает влияния на всхожесть семян, а корнеобразование подавляется не более, чем на 16%. В то время, как в Ni^{2+} -среде – всхожесть семян снижается до 40%, а длина образующихся корней у проростков уменьшается на 30...60%. При концентрации никеля 300...1000 мг/л в присутствии Ni^{2+} полностью подавляется жизнеспособность семян, тогда как в среде с наночастицами сохраняется всхожесть на уровне контроля, а корень подавляется не более, чем на 30%.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Saleh A. M., Hassan Y.M., Selim S., AdbElgamad H. NiO-nanoparticles include reduced phytotoxic hazards in wheat (*Triticum aestivum* L.) grown under future climate CO_2 // Chemosphere. – 2019. – Vol.220. – P.1047-1057.
- 2.Tombuloglu H., Slimani Y., Tombuloglu G. Tracking of NiFe_2O_4 nanoparticles in barley (*Hordeum vulgare* L.) and their impact on plant growth, biomass, pigmentation, catalase activity, and mineral uptake // Environmental Nanotechnology. – 2019. – Vol.10223. – P.2215-1532.
- 3.Pinto M., Soares C., Pinto S. A., Fidalgo F. Phytotoxic effects of bulk and nano-sized Ni on *Lycium barbarum* L. grown *in vitro* – Oxidative damage and antioxidant response // Chemosphere. – 2019. – Vol.218. – P.507-517.
- 4.Shahzad B., Tanveer M. Rehman A., Cheema S.A., Fahad S., Rehman S., Sharma A. Nickel whether toxic or essential for plants and environment - A review // Plant Physiology and Biochemistry. – 2018. – Vol. 132. – P. 641-651.

ДЕКОРИРОВАНИЕ ХУДОЖЕСТВЕННОЙ КЕРАМИКИ ГЛАЗУРНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ КРАКЛЕ

Объект исследования – легкоплавкие глазурные покрытия кракле, предназначенные для декорирования керамических материалов сувенирного назначения.

Глазурные покрытия кракле синтезировались с использованием фритт глазури промышленных составов, к которым осуществлялась добавка составляющих, обеспечивающих резкое понижение значений ТКЛР, с целью формирования при обжиге эффекта кракле.

Данные глазури получают путем искусственного образования густой сетки трещин вследствие значительного несоответствия температурного коэффициента линейного расширения глазури, который сильно ниже ТКЛР керамической основы [1].

Процесс формирования таких покрытий является результатом высокого поверхностного натяжения и связанного с ним ослабления смачивающей способности глазурных суспензий при высокой вязкости.

В качестве фриттованной составляющей использовалась фритта глушенной глазури 5Н. Содержание фритты исследовалось в интервале 32–89 %.

Каолин просяновский, огнеупорная глина «Веско-Гранитик» и легкоплавкая глина «Гайдуковка» вводились с целью поддержания частиц составляющих компонентов во взвешенном состоянии при приготовлении глазури, а также повышения реологических характеристик получаемой суспензии. Содержание глинистых составляющих находилось в диапазоне 10–30 %, каолина – 10–25 %.

Оксид меди (II) вводился в качестве красящей добавки, придающий глазури эффект металлизации. Оксид меди плавится и выполняет роль флюсующего компонента. Содержание CuO варьировалось от 13 до 15 %.

Бой гипсовых форм, образующийся при шликерном литье керамических изделий, вводился с целью снижения себестоимости готовых покрытий. Его количественное содержание изменялось в пределах от 11 до 30 %.

Использование цинковых белил в глазурных композициях обеспечивает эффект кракле. Его содержание варьировалось в пределах 11–33 %.

В качестве глушителя использовался TiO_2 . В данном исследовании диоксид титана использовался взамен цинковых белил, обеспечивающей декоративных эффект кракле. Количественное содержание диоксида титана в составе глазурной композиции составляет 15–33 %.

Приготовление глазури велось путем совместного мокрого помола составляющих шихты в микрошаровой мельнице Speedy-1 (Италия) до полного прохождения через сито с сеткой № 0056. Высокая степень дисперсности глазурных суспензий (перемол) в значительной степени способствует образованию сборчатой фактуры глазурного покрытия. [2]. Влажность глазурного шликера – 42,0–44,0 %, его плотность (по ареометру) – 1570–1620 кг/м³. Толщина нанесенного покрытия составляет – 1,2– 1,4 мм.

Обжиг глазурей кракле может вестись в печах любых конструкции. В данном исследовании глазурные покрытия подвергались термообработке в электрической печи лабораторного типа при температуре 980 ± 5 °С. Выдержка при максимальной температуре обжига составляла 1 ч.

Установление цветовых характеристик глазурных покрытий осуществляется с помощью атласа цветов «RAL» при естественном освещении помещения. Глазурные покрытия характеризуются равномерной матовой бархатистой поверхностью.

Глазури кракле подвергались следующим испытаниям: определению температурного коэффициента линейного расширения, блеска, белизны.

Производимые фриттованные глушеные глазури кракле обладают главным образом полуматовой фактурой. Показатели значения белизны глазурных покрытий лежали в пределах 67–82 %. Блеск глазурных покрытий составил 45–65 %. Значения ТКЛР полученных глазурей лежат в пределах $(35,00\text{--}54,20) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ при значении ТКЛР керамической основы $58,30 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Для усиления декоративного эффекта в образующуюся сетку трещин втирались контрастные, яркие глазурные суспензии с последующим обжигом. Выполнялось тонирование керамической основы растворами солей металлов переменной валентности. Оксиды марганца обеспечивали при этом темно-коричневую окраску; сернокислородное и хлористое железо – темно-красный цвет. Данные растворы солей с концентрацией 3–10 % наносились на керамический черепок методом пульверизации перед утильным обжигом. [2].

Для определения вида и состава кристаллических фаз, присутствующих в синтезированных покрытиях кракле, использовался рентгенофазовый анализ.

Результаты рентгенофазового анализа покрытий представлены на рисунке.

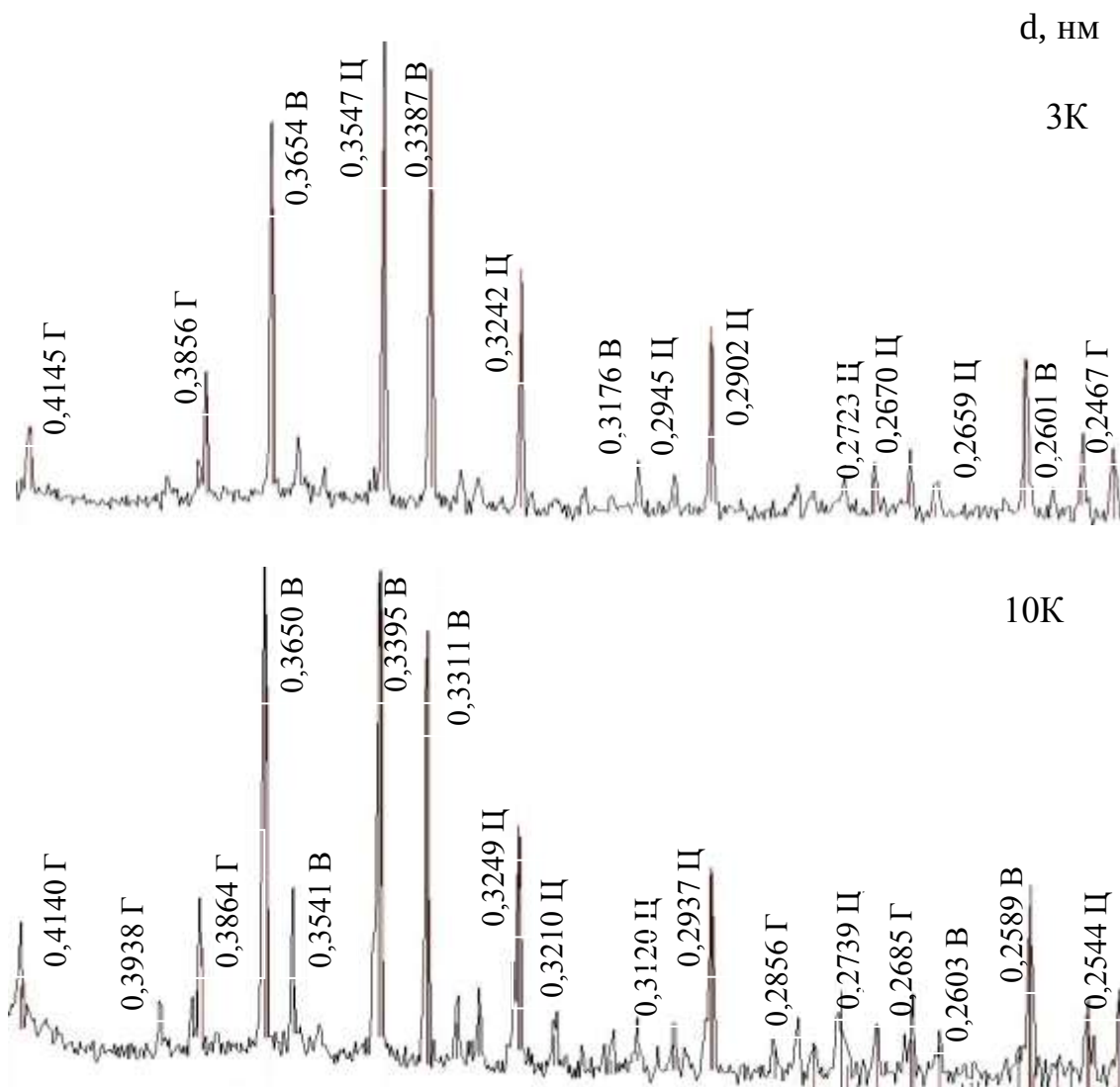


Рисунок – Рентгенограммы глазурей кракле

На рентгенограммах присутствуют вещества виллемит (Zn_2SiO_4), ганит (ZnAl_2O_4) и циркон (ZrSiO_4). Образование виллемита и ганита связано с введением в состав глазури цинковых белил, за счет которых образуется сетка трещин. Циркон придает глазури заглушенную матовую поверхность, а также обеспечивает механическую прочность покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1 Мороз, И.И. Технология фарфоро-фаянсовых изделий / И.И. Мороз – М.: 1984. – 334 с.

2 Юшкевич, М.О. Технология керамики / М.О. Юшкевич, М.И. Роговой – М.: 1969. – 167 с

ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ БАВ ИЗ РОМАШКИ АПТЕЧНОЙ (*MATRICĀRIA CHAMOMĪLLA*) ВОДОЙ И ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ

Ромашка аптечная - однолетнее травянистое растение, являющееся одним из самых востребованных лекарственных трав, применяющихся как в народной, так и в научной медицине. Препараты ромашки оказывают спазмолитическое, противовоспалительное, антисептическое, седативное и некоторое обезболивающее действие. Настой цветков ромашки при приеме внутрь повышает секрецию пищеварительных желез, оказывает желчегонное действие. Фармакологические свойства ромашки зависят от биологически активных веществ, содержащихся в растении. Соцветия ромашки содержат монотерпены и сесквитерпены; флавоноиды, производные апигенина, кемпферола, изорамнетина; кумарины, сесквитерпеновые лактоны, органические кислоты (изовалериановая, салициловая, каприловая), витамин С, макро- и микро-элементы. Приоритетным методом выделения биологически активных веществ из лекарственного сырья является экстракция. Для контроля эффективности экстракции применяют физико-химические методы, в том числе рефрактометрию, спектральные методы, ТСХ.

Цель работы – изучить экстракцию БАВ из ромашки аптечной водой и водно-этанольными растворами различной концентрации фотометрическим методом для разработки альтернативного метода детектирования полноты их экстракции пьезокварцевым микровзвешиванием.

В ходе эксперимента помещали измельченные цветки ромашки аптечной (по 2,00 г) в 5 пробирок, заливали дистиллированной водой (1 проба), 10%-ым (2 проба), 20%-ым (3 проба), 30%-ым (4 проба), 40%-ым (5 проба) водно-этанольными растворами ($V=40\text{ см}^3$). Экстракцию соединений и сырья проводили в темноте не менее 3-х часов при периодическом встряхивании. С целью контроля накопления биологически активных веществ в экстрактах снимали спектры поглощения в диапазоне длин волн от 400 до 800 нм с шагом 2 нм.

Идентификацию биологически активных веществ и контроль за их накоплением в экстрактах ромашки аптечной осуществляли с помощью дифференциальных спектров поглощения (Рис. 1)

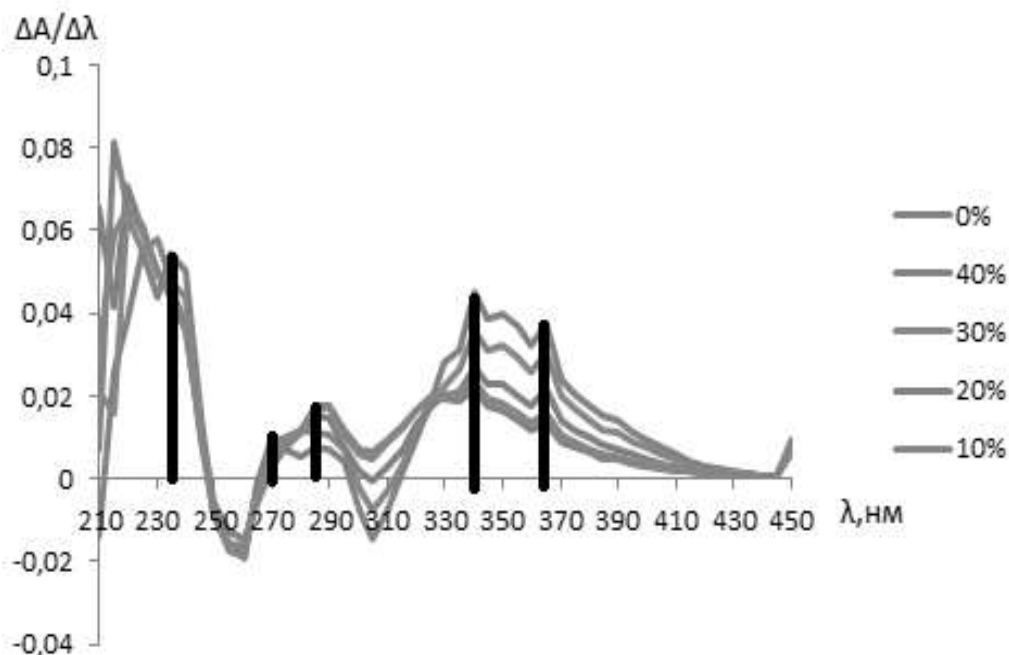


Рисунок 1– Дифференциальные спектры поглощения водного и водно-этанольных экстрактов ромашки аптечной.

Установлено, что в экстрактах ромашки присутствуют такие соединения как: эскулетины, кумарины, кверцетины, флавономы, дитерпеновые кислоты, флавоны, флавоноиды, флавонолы.

Сопоставлен состав полученных экстрактов ромашки по методологии «отпечатков пальцев» в зависимости от содержания этанола в экстрагирующей смеси. Для этого выбрали в качестве локальных точек на спектрах оптические плотности для длин волн: 235, 270, 285, 340, 365 нм. Рассчитаны параметры подобия Спирмена для набора значений функции в точках экстремума на спектрах полученных для водного и водно-этанольных экстрактов ромашки.

Установлено, что коэффициент корреляции Спирмена между выбранными рядами равен 1.000, что говорит о функциональной связи между параметрами экстрактов. Из этого следует, что варьирование состава экстрагента не меняет набор групп извлекаемых соединений из сухих цветков аптечной ромашки. Изменяется только их концентрация.

Исследованы особенности извлечения идентификационных соединений водным и водно-этанольными растворами по оптической плотности при пяти характеристических длинах волн от концентрации этанола. Построены графики зависимости оптической плотности при выбранных характеристических длинах волн от концентрации водного и водно-спиртовых растворов (Рис. 2).

Установлено, что с ростом объемной доли этанола в экстрагенте наблюдается систематический равно функциональный рост светопоглощения при всех длинах волн, а значит накопление содержания таких экстрагируемых соединений как: эскулетины, кумарины, кверцетины, флавономы, дитерпеновые кислоты, флавоны, флавоноиды, флавонолы, каратины максимально поглощающих при выбранных длинах волн.

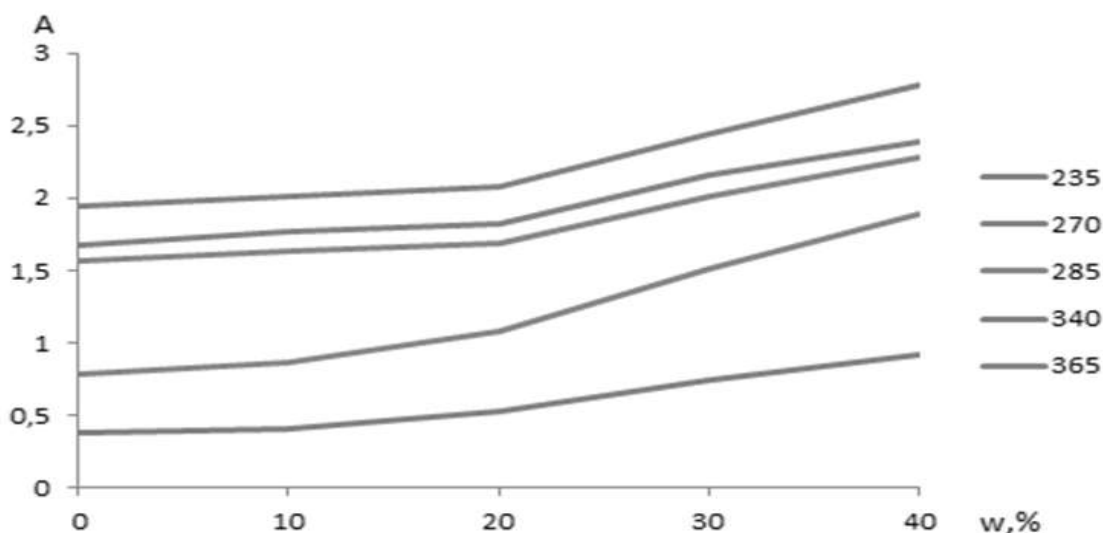


Рисунок 2. – График зависимость оптической плотности экстрактов ромашки аптечной от концентрации этанола в экстракте

Все типы соединений являются гидрофобными, поэтому лучше извлекаются при увеличении концентрации спирта.

Предложен альтернативный способ быстрой оценки содержания нелетучих соединений в экстрактах с применением высоко чувствительных пьезокварцевых микровесов на приборе «MCNano WPQ-8» с восьмью отдельными чашками. График зависимости массы нелетучих соединений ромашки в экстракте ($m_{\text{сухих}}$, мкг/1 мкл) от концентрации спирта в экстрагенте ($C_{\text{эт}}$, % об.) описывается прямолинейной функцией $m_{\text{сухих}} = 0,2965 \cdot C_{\text{эт}}$ ($R^2 = 0,9998$).

Оценили тесноту связи результатов метода пьезограvimетрии и метода измерения содержания экстрагируемых веществ в растительном сырье по цветности экстрактов критерием корреляции Спирмена. Коэффициент корреляции равен 0.700. Связь между методами высокая. Результаты пьезокварцевого микровзвешивания коррелируют с результатами молекулярной абсорбционной спектроскопии в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Погрешность измерений сухих веществ в экстрактах ромашки не превышает 15 %, что приемлемо для экспрессных внелабораторных измерений. Метод пьезограvimетрии проще и дешевле известных методов определения сухих

веществ в концентрате и может быть применен за мониторингом сушки растительного аптечного сырья и оптимизации условий экстрагирования из него БАВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РФ № 2017133684, 27.09.2017 Устройство для определения сухого остатка, нелетучих соединений в питьевых, сточных, природных водах, топливах, пищевых продуктах // Патент России № 2678091. 2019. Бюл. № 3. / Кучменко Т.А., Грибоедова И.А. [и др.]

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ БУТАНОЛА-1 В ГЕКСАНОВОМ ЭКСТРАКТЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО НОСА НА ПЬЕЗОВЕСАХ

Перспективным и развивающимся направлением в современном анализе реальных объектов является применение мультисенсорных газоанализаторов электронный нос. Контроль и оценка загрязнённости сточных вод летучими веществами антропогенного происхождения с применением устройства ограничена из-за большой чувствительности матрицы сенсоров к парам воды. Поэтому в качестве пробоподготовки выбран простой и эффективный метод экстракции аналитов в неводные растворители. Успех детектирования загрязнителей воды определяется совместимостью условий пробоподготовки и дальнейшего анализа концентрата. Необходимо изучить возникающие взаимодействия в экстракционных системах, и возможности обнаружения и идентификации аналита согласно выбранному инструментальному методу анализа экстракта.

Цель работы: изучить взаимодействия в системе экстрагент-экстрагируемое вещество на примере системы гексан-бутанол-1 с применением в качестве детектирующего устройства электронного носа на пьезосенсорах «МАГ-8».

Для проведения измерений предварительно модифицировали электроды пьезокварцевых резонаторов сорбентами, отличающимися друг от друга по полярности и чувствительности к определяемым компонентам – предполагаемым аналитам и экстрагентам.

При выборе растворителя для экстракции бутанола-1 учитывали множество показателей, основными из которых являются совместимость с детектором, его большая летучесть, чем у аналита, но при этом достаточно высокая экстрагирующая способность. Изучена кинетика испарения выбранных растворителей (гексана, хлороформа, ацетона) и их влияние на сигналы сенсоров электронного носа. Наименьший отклик массива сенсоров характерен для гексана, который выделен, как удовлетворяющий требованию совместимости с детектором.

Чтобы отделить аналитические сигналы гексана и бутанола-1, необходимо решить задачу оптимизации времени и кратности измерения паров экстракта. Установлено, что одноатомный спирт в экстракте электронным носом можно фиксировать по остаточному количеству в двухкомпонентной смеси только при высокой его концентра-

ции ($32,4 \text{ мг/см}^3$). Установленный предел обнаружения не имеет практического значения при анализе реальных объектов, так как значительно превышает ПДК для водоемов и питьевой воды.

При этом на графике зависимости сигнала электронного носа от концентрации бутанола-1 в смеси с экстрагентом имеется отклонение от аддитивности, вызванное межмолекулярным взаимодействием между гексаном и спиртом. Для изучения этого взаимодействия, кроме составов смесей с малым содержанием одноатомного спирта, проанализированы смеси с соотношением компонентов 1:1 и 10:1.

По полученным результатам построена модель поведения функции $\varphi \text{ C}_4\text{H}_9\text{OH}$ от ΔS_{max} уд. во времени (рис.1).

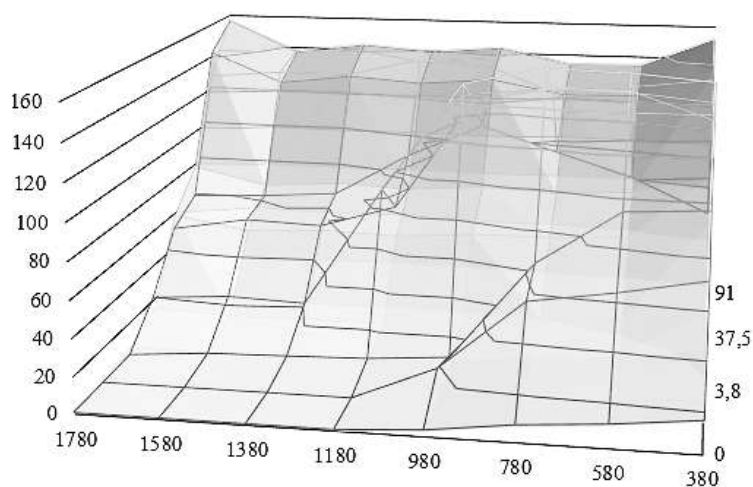


Рисунок 1 – 3-D модель поведения смеси гексан-бутанол-1 во времени

Возникающий эффект при совместном присутствии в смеси двух компонентов количественно оценивали, как отношение экспериментально полученного сигнала к рассчитанному аддитивному. Зафиксировано положительное отклонение от аддитивности в изменении сорбционных свойств паров смеси. Максимальный эффект взаимодействия компонентов наблюдается при малых содержаниях бутанола-1 уже при первом измерении паров экстракта ($\tau = 380 \text{ с}$).

Апробация методики на модельном водном растворе с содержанием бутанола-1 показала возможность применения метода пьезокварцевого микровзвешивания для фиксирования содержания одноатомного спирта в экстракте по возникающему синергетическому эффекту в области малых концентраций.

На практике синергизм проявляется в том, что отклик детектирующего устройства на первых минутах измерения над экстрактом завышен по сравнению с холостой пробой.

Морозова Н.О., Чепель А.А., Гороховский А.В.
(Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия)

ВЛИЯНИЕ ТИПА ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ НА КИНЕТИКУ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Аннотация. Проведено исследование различных модификаций полититаната калия (ПТК), полученного в гидроксидно-нитратных расплавах различного состава при обработке порошков TiO_2 . Изучено влияние типа ПТК на скорость выделения кислорода в ходе взаимодействия с перекисью водорода. Проведено измерение йодного числа синтезированных разновидностей ПТК и продуктов полученных после их взаимодействия с растворами H_2O_2 . Проанализирован механизм изученных процессов и роль присутствия трехвалентного титана в составе ПТК на его активность в исследованных процессах.

Введение

Полититанат калия (ПТК) – представляет собой вещество, имеющее слоистую структуру. Синтез ПТК осуществляется путем обработки порошка диоксида титана в расплавах системы KOH-KNO_3 при $450-550^\circ\text{C}$. Благодаря тому, что в его структуре титан присутствует как в трехвалентном, так и в четырехвалентном состоянии, ПТК способен выступать в качестве катализатора окислительно-восстановительных реакций [1]. Можно предположить, что доля ионов Ti^{3+} в составе ПТК может определяться содержанием нитрата калия в исходном гидроксидно-солевом расплаве, используемых при синтезе ПТК (содержанием NO_3^- ионов, являющихся сильным окислителем. В нашей предыдущей работе [2] было показано, что полититанат калия может активно взаимодействовать с водными растворами пероксида водорода.

Одним из основных показателей, который используют для оценки окислительно-восстановительных свойств веществ, является йодное число [3]. Йодометрический метод позволяет количественно оценить присутствие в образе атомов химического элемента с различной степенью окисления благодаря их взаимодействию с раствором, содержащим одновременно I_2 и KI . Величина йодного числа, рассчитанная по результатам титрования продукта взаимодействия раствора тиосульфата натрия с исследуемым соединением. В нашем случае, в ряду исследуемых соединений (полититанаты калия, синтезированные в различных условиях) уменьшение йодного числа (остаточного количества молекулярного йода в титруемом растворе) может свидетель-

ствовать о более высоком содержании Ti^{3+} на поверхности порошков исследуемого твердого тела.

Методика эксперимента

Синтез изучаемых образцов ПТК проводился согласно методике [4]. Для изучения были выбраны составы, представленные в таблице 1. Изучение влияние химического состава образцов ПТК на скорость выделения кислорода проводилось на примере реакции с 30% раствором перекиси водорода. Полученные результаты представлены на рисунке 1 в виде кинетических кривых.

Таблица 1. Состав исследуемых образцов ПТК с массовыми долями компонентов

Образец	Содержание TiO_2 (масс.д.)	Содержание KOH (масс.д.)	Содержание KNO_3 (масс.д.)
ПТК 1	30	70	0
ПТК 2	30	50	20
ПТК 3	30	30	40

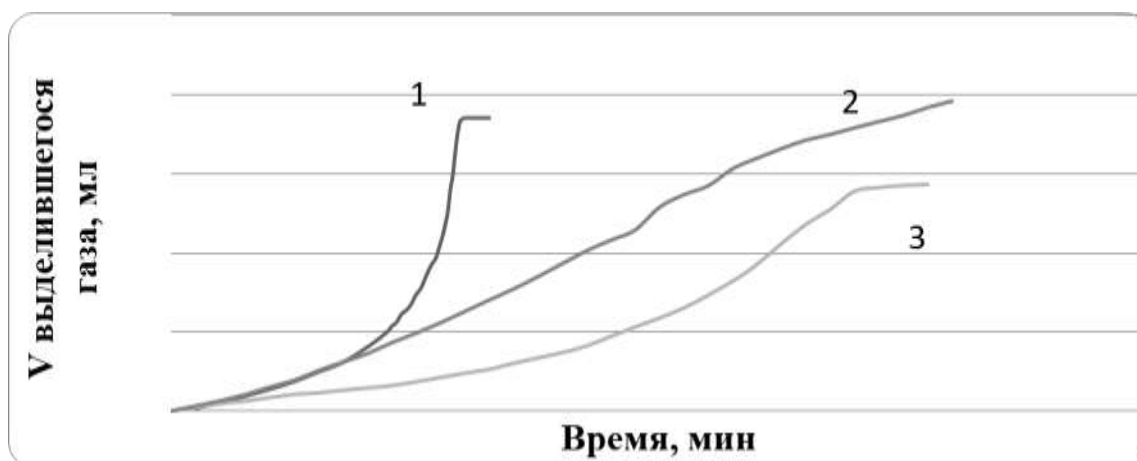


Рисунок 1. Кинетика выделения кислорода при добавлении к 0,05 г ПТК 30% раствора H_2O_2 , где 1 – ПТК 1, 2 – ПТК 2, 3 – ПТК 3.

Полученные результаты показывают, что для ПТК 1 и ПТК 3 кинетика выделения кислорода в ходе реакции соответствует по форме сглаженной S – образной кривой. Кривая 2, соответствующая образцу ПТК 2, приближается к квазилинейной зависимости. Чем больше отношение TiO_2/KOH , тем меньше скорость выделения кислорода и соответственно меньше объем выделяемого газа.

С помощью метода БЭТ были измерены значения площади удельной поверхности образцов до и после обработки H_2O_2 . Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Значения удельной поверхности образцов, м²/г

Вид ПТК	30-70	30-50-20	30-30-40
До обработки перекисью водорода	139,5	129,1	139,4
После обработки перекисью водорода	10,6	14,6	27,8

В данном исследовании фиксирование йодного числа проводилось спустя 30, 60 минут и спустя сутки после выдержки раствора с исследуемыми образцами в темном месте (для исключения фотостимулированного распада H₂O₂).

Адсорбционная активность по йоду для исследуемых образцов ПТК определялась с помощью ГОСТ 25699.3-90 [3] путем титрования раствора йода с исследуемым образцом тиосульфатом натрия. Навеска ПТК в растворе йода выдерживали в темноте в течение 30, 60 и 1440 минут (1 сутки). Затем раствор центрифугировали и титровали раствором тиосульфата натрия. Те же операции проводили с образцами полититаната калия после обработки перекисью водорода. Значения йодного числа для образцов ПТК до и после обработки перекисью водорода представлены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3. Йодное число образцов ПТК до обработки H₂O₂

Время выдержки ПТК в растворе йода, мин	30-70	30-50-20	30-30-40
30	24,2	14,1	16,1
60	26,2	16,1	24,2
1440	58,5	62,6	61,8

Таблица 4. Йодное число образцов ПТК, обработанных H₂O₂

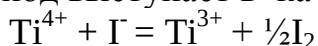
Время выдержки ПТК в растворе йода, мин	30-70	30-50-20	30-30-40
30	24,2	26,2	24,2
60	20,2	22,2	20,2
1440	10,1	18,2	14,1

После обработки перекисью водорода наблюдается снижение площади удельной поверхности образцов (табл. 2), которое можно объяснить интенсивным протеканием в исследуемых образцах процесса коагуляции частиц дисперсной фазы. Сопоставив полученные данные по йодометрическому титрованию со значениями площадей удельных поверхностей, можно сделать заключение, что чем больше

значение удельной поверхности, тем выше йодное число образца (образцы до взаимодействия с H_2O_2 спустя сутки имеют значения йодного числа выше, чем образцы после обработки H_2O_2).

Выводы

При титровании порошков ПТК после обработки H_2O_2 протекает обратная реакция, где йод выступает в качестве окислителя:



Таким образом, полученные результаты позволяют не только сделать вывод о том, что, при увеличении содержания нитрат-ионов в гидроксидно-нитратном расплаве при синтезе полититаната калия в ходе обработке порошка диоксида титана, полученный продукт имеет более высокое содержание титана в состоянии Ti^{3+} , но и количественно оценить его присутствие.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Способ получения кристаллического титаната калия: пат. № 2 366 609 Рос. Федерация: МПК C01G23/00, 10.09.2009
- 2.Морозова Н.О. Йодное число полититаната калия и его производных / Морозова Н.О., Сухорукова А.А., Гороховский А.В., Третьяченко Е.В., Растегаев О.Ю. / Advances In Science And Technology: Сборник статей XXV международной научно-практической конференции. Москва. 2019. (С. 83-84).
- 3.ГОСТ 25699.3-90 (ИСО 1304-85, СТ СЭВ 2129-89) Ингредиенты резиновой смеси. Технический углерод. Определение йодного числа.
- 4.Sanchez-Monjaras T. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ molar ratio / Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A.V., Escalante-Garcia J.I. J. Am. Ceram. Soc. 2008, Vol. 91, No 9, 3058-3065.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ БЕССВИНЦОВЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ СВЕРХБЫСТРЫМ ЗАТВЕРДЕВАНИЕМ

Разработка бессвинцовых припоев является серьезной проблемой для исследователей. Свинец и соединения на его основе являются высокотоксичными, опасными для здоровья человека и окружающей среды [1]. Наиболее подходящими кандидатами для замены свинцовых припоев являются сплавы Au-Sn, Al-Zn, Zn-Sn, Sn-Sb и Bi-Ag. Тем не менее, припои на основе Zn-Sn представляют высокий интерес для исследователей в качестве наилучшего кандидата для создания высокотемпературного припоя, поскольку обладает рядом положительных свойств (высокая пластичность, удовлетворительные механические и электрические свойства, отсутствие интерметаллидов [2, 3]).

В последние десятилетия активного развития достигли ресурсо- и энергосберегающие технологии, к которым относят высокоскоростное затвердевание из расплава, позволяющее изготовить сплавы в виде тонких фольг толщиной не более 100 микрон, что значительно расширяет область применения припоев и автоматизирует процесс пайки изделий. Такой метод получения сплавов приводит к формированию структур, которые невозможно получить с помощью традиционных технологий литья. При высокоскоростной кристаллизации возможно измельчение структурных составляющих, формирование текстуры и образование неравновесных фаз [4].

В данной работе представлены результаты исследования структуры и стабильности быстрозатвердевших фольг сплавов Zn-x мас. % Sn (x=5-20 мас. %) при выдержке в нормальных условиях, а также при проведении изохронного отжига. Показано, что сверхбыстрая кристаллизация способствует измельчению структурных составляющих и формирует нестабильные структуры.

Исходные компоненты для приготовления сплавов чистотой не ниже 99,99 % расплавились в кварцевой ампуле, и далее заливались в графитовые тигли. Далее кусочек сплава повторно расплавлялся и выбрасывался на внутреннюю поверхность медного цилиндра (линейная скорость вращения около 15 м/с). В результате были получены фольги длиной 15 см, шириной 10 мм, толщины находились в интервале

30...100 мкм. Скорость охлаждения быстрозатвердевших фольг согласно расчётам [5] была не менее 10^6 К/с. Исследование текстуры фольг проводилось с помощью рентгенографического анализа с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV с медным анодом. Для записи дифрактограммы исследуемые образцы подвергались съёмке со скоростью 2 °/мин. Параметр кристаллической решётки *c* Zn определялся по положению дифракционной линии 0004 ($2\theta \approx 77^\circ$). Микротвёрдость измерялась на приборе ПМТ-3 с нагрузкой 20 г и временем вдавливания 20 г (относительная погрешность не более 4 %). Изотермический отжиг фольг проводился с интервалом 20 °С и выдержкой 20 мин для каждой температуры.

Быстрозатвердевшие сплавы на основе цинка Zn-х мас. % Sn ($x=5-20$) являются двухфазными, состоящим из твёрдых растворов Zn и Sn. Дифрактограммы быстрозатвердевших фольг (рисунок 1) демонстрируют чёткие дифракционные линии олова (200, 101, 211, 301 и др.) и пики, принадлежащие цинку (0002, $10\bar{1}0$, $10\bar{1}1$, $10\bar{1}2$, и др.).

Наибольшим значением характеризуется линия 0002, что указывает на формирование чётко выраженной текстуры (0001). На долю данной ориентировки в исследуемых сплавах приходится более 95 % объёма. Формирование такой текстуры объясняется ориентированным ростом тех зёрен, у которых наиболее плотноупакованные плоскости (0001) цинка перпендикулярны тепловому потоку, и имеют наибольшее межплоскостное расстояние *d*.

Известно, что параметр кристаллической решётки *c* чистого цинка составляет 4,944 Å, а при легировании оловом происходит повышение параметра *c* элементарной ячейки, что указывает на образование пересыщенного твёрдого раствора замещения. В исследуемых сплавах цинка, легированных оловом, параметр ячейки *c* составляет 4,947 Å.

На рисунке 2, а представлена зёрненная структура быстрозатвердевшей фольги сплава Zn – 5 % Sn, зёрна Zn имеют преимущественно равноосную форму; высокоугловые границы отделены друг от друга толстыми чёрными линиями, а малоугловые (субзёренные) границы – более тонкими. Распределение хорд случайных сечений по размерным группам на сечениях зёрен цинка представлено на гистограмме (рисунок 2, б).

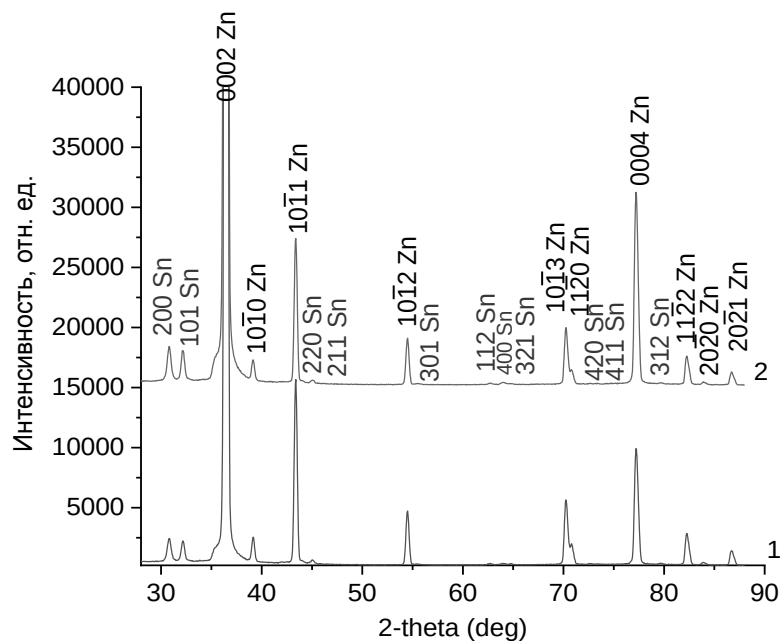


Рисунок 1 – Рентгенограммы быстрозатвердевших сплавов: 1 – Zn-10 мас. % Sn; 2 – Zn-20 мас. % Sn

Наибольшая доля хорд приходится на размерную группу от 0,5 до 1 мкм. Методом случайных секущих определены параметры зёрненной микроструктуры (d_{Zn} , S) фольги быстрозатвердевшего сплава Zn – 5 % Sn со стороны, прилегающей к кристаллизатору (поверхность А). Средняя хорда сечений границ зёрен d_{Zn} равна 0,73 мкм, удельная поверхность высокоугловых границ $S_{\text{выг}}$ составляет 2,71 мкм⁻¹, плотность рёбер 3,98 мкм⁻². Малоугловые границы, наблюдаемые не во всех зёрнах, имели среднее значение удельной поверхности $S_{\text{муг}}$, равное 0,36 мкм⁻¹.

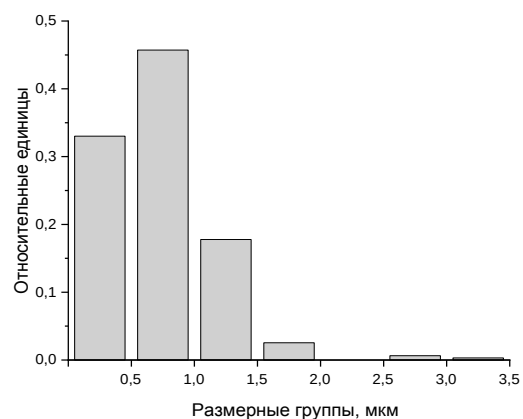
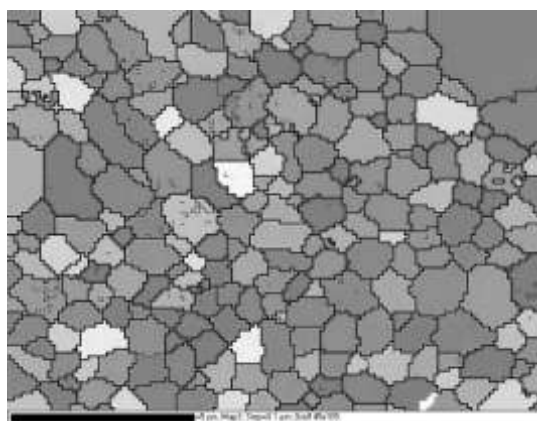


Рисунок 2 – а) Зёрненная структура быстрозатвердевшего сплава Zn-5 мас. % Sn; б) гистограмма распределения хорд случайных секущих на сечениях цинка

Исследование быстрозатвердевших фольг при комнатной температуре по изменению микротвёрдости H_u (МПа) показывает линейный характер повышения микротвёрдости после получения фольги в течение первых десяти часов, что связано с активным протеканием диффузионных процессов в фольгах [4]. Сверхвысокие скорости охлаждения при затвердевании из жидкой фазы приводят к захвату легирующих элементов и образованию пересыщенного твёрдого раствора, который вследствие низкой температуры плавления исследуемых фольг вызывает протекание диффузии в структуре, что способствует распаду пересыщенных твёрдых растворов. Первоначальный рост микротвёрдости при $t_{комн}$ вызывается распадом пересыщенного твёрдого раствора, при котором из матрицы Zn выделяются дисперсные частицы второй фазы Sn . Дальнейшее их объединение облегчает движение дислокаций, и микротвёрдость снижается.

Термическое воздействие на быстрозатвердевшие фольги до 50 °C практически не оказывает влияния на микротвёрдость, однако при нагреве фольг выше 50 °C происходит уменьшение микротвёрдости, что связано с процессом коалесценции частиц олова и растворением более мелких частиц, который продолжается до температуры 180 °C.

Таким образом, быстрозатвердевшие сплавы на основе цинка $Zn-x$ мас. % Sn ($x=5-20$) имеют микрокристаллическую структуру с выраженной текстурой (0001) Zn . Комнатная температура вызывает протекание распада пересыщенного твёрдого раствора, способствующего увеличению доли дисперсных частиц олова, которые с течением времени образуют сегрегации из более крупных выделений олова, а дисперсные включения переходят в твёрдый раствор цинка после завершения стадии активного распада.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zeng G., McDonald S., Nogita K. Development of high-temperature solders: Review // Microelectronic Reliability. 2012. V. 52. P. 1306-1322.
2. Musa S.A., Mohd Salleh M.A.A., Norainiza S. Zn-Sn Based High Temperature Solder - A Short Review // Advanced Materials Research. 2013. V. 795 P. 518-521.
3. Suganuma K., Kim K. S. Sn-Zn low temperature solder // J Mater Sci: Mater Electron. 2007. № 18. P. 121-127.
4. Шепелевич, В. Г. Быстрозатвердевшие легкоплавкие сплавы. – Минск: БГУ, 2015. – 192 с.
5. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ С ДИСПЕРГИРОВАННЫМИ В НЕЙ ФЕРРОМАГНИТНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Улучшение магнитных свойств как магнитотвердых, так и магнитомягких полимерных композитов достигается повышением доли магнитного порошка в композиции и применением порошков, обладающих лучшими магнитными характеристиками. Однако увеличение степени наполнения неизбежно приводит к ухудшению механических свойств композиции. Одним из наиболее перспективных доступных и распространенных способов получения композиционных материалов с новыми свойствами является механохимическое совмещение различных полимеров с применением межфазных функциональных добавок и наполнителей улучшающих совместимость полимеров. [1-3]

Поэтому особое значение приобретают исследования межфазного взаимодействия полимера и магнитного наполнителя, которое обеспечивает механические свойства магнитных полимерных композитов.

Кроме того, взаимодействие на межфазной границе может сказываться и на магнитных свойствах композитов. Оценка энергетики этого взаимодействия – сложная экспериментальная и теоретическая задача, требующая учета фазового и релаксационного состояния полимерной матрицы. Данная оценка необходима для комплексного понимания процессов, происходящих в композите на границе раздела фаз, что позволит создать магнитополимерные композиты, обладающие оптимальными эксплуатационными свойствами.

Исследование межфазного взаимодействия в магнитонаполненных полимерных композитах и установление его связи со свойствами этих материалов является актуальной проблемой современной науки и технологии полимерных композиционных материалов. Проведен анализ литературных данных о зависимости механических, магнитных и диэлектрических свойств магнитомягких и магнитотвердых полимерных композитов от степени наполнения, природы полимера, размера, формы и природы магнитных частиц наполнителя, способа получения композита.

Отмечено, что число исследований, посвященных изучению взаимодействия между полимерной матрицей и частицами наполнителя крайне мало даже для немагнитных наполнителей, а для магнитополимерных композитов данные о межфазном взаимодействии отсутствуют

Необходимость создания композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами на основе промышленных крупнотоннажных полимеров в том числе эластомеров, а также четко появившаяся необходимость использования природного органического сырья – нефти, привели к поискам практически эффективных путей модификации полимеров в условиях традиционной переработки.

Металлсодержащие полимерные материалы являются предметом интенсивных исследований в связи с перспективами их использования в различных областях техники и технологии. Для синтеза металлполимерных композитов можно использовать разные методы: обработка полимерных пленок парами металлов, химические реакции солей металлов в полимерных растворах с последующим выделением соответствующего полимера, полимеризация различных металлсодержащих мономерных систем.

Целью наших исследований является разработка полимерных композиций на основе модифицированных и совмещенных смесей промышленных эластомеров с улучшенными реологическими, деформационно-прочностными, релаксационными свойствами, химической и термической стабильностью, а также разработка эластомер содержащих композиций чувствительных к магнитному полю. Влияние магнитного поля упорядочивает структуру композиций улучшает совместимость в результате композиция смесь становится однородной. Применение магнитного поля изменяет химический потенциал системы, а это определяет направление химической реакции.

Разработка магнитных эластомеров, сочетающих одновременно высокие магнитные характеристики и эластичность (т.е. восстанавливать свою форму и размеры после прекращения действия внешних сил) является актуальной и востребованной промышленностью.

Известно, что для достижения наивысших магнитных характеристик необходимо обеспечить максимальную возможную степень наполнения композита за счет снижения доли эластичной полимерной матрицы, что вступает в противоречие с требованиями, предъявляемыми к эластическим свойствам.

Поэтому основной целью являлось разработка составов резиновых смесей и технологии изготовления магнитных эластомеров с повышенными эксплуатационными свойствами.

Исследование влияние магнитного поля в процессах нефтедобычи показало, что магнитное поле влияет на реологические и другие физико-механические свойства воздействующих на нефтеносные пласты компонентов.

Учитывая широкое применение полимерных композитов в системе вязкоупругих ПАВ и целенаправленное регулирование их свойств магнитным полем, целесообразно исследование свойств полимерных композитов чувствительных к магнитному полю.

Известно применение таких растворов при направленном нагнетании полимерных композитов в скважине. Также металлсодержащие магнитные эластомеры еще называют «умные полимеры», которые используют для ограничения водоприток в скважине. Металлсодержащие магнитные эластомеры находят приток воды и блокируют его т.е образуют гели при контакте с водой, при этом не препятствуют течению нефти сохраняя низкую вязкость при контакте.

Синтез и свойства композитов с частицами оксидов железа в матрице поли-1-винил-1,2,4-триазола. Для синтеза магнитных полимерных композитов с частицами оксидов железа использовали химический способ восстановления ионов железа из сульфата железа боргидридом натрия в водной среде в присутствии ПВТ. Варьированием условий реакции получены композиты в виде порошков темно-оранжевого цвета с различным содержанием железа. Магнитные композиты с низким содержанием железа обладают хорошей растворимостью в воде, при увеличении содержания железа до 15 и 20% металлсодержащие композиты теряют растворимость в воде вследствие межмолекулярной сшивки полимерных макромолекул частицами оксидов железа.

Использование таких материалов в сорбционных процессах позволяет заменить сложную процедуру отделения отработанного сорбента от раствора простым методом магнитной сепарации. Магнитные полимерные гранулы могут быть получены осаждением оксидов железа непосредственно в полимерной матрице, которая ограничивает рост магнитных частиц, в результате их размер становится меньше, чем в отсутствие полимера, и магнитные свойства улучшаются. Для синтеза магнитных эластомеров использовали силиконовую полимерную матрицу. Силиконовый олигомер с винильной и гидридной группами при 100-150⁰С взаимодействует в присутствии платинового катализатора. В матрицу вводят магнитные частицы: Fe - 2 мкм, <unk> - 0,2-0,4 мкм. В магнитном поле полимерные макромолекулы ориентированы, и в присутствии магнитных частиц эластомеры структурированы.

Получен новый класс магнитных эластомеров, представляющих собой высокоэластичную полимерную матрицу с диспергированными в ней магнитными частицами микронного размера. Сочетание магнитных и упругих свойств приводят к появлению у таких композици-

онных материалов уникальной способности материала уникальной способности материала к обратимому изменению размера и вязкоупругих свойств во внешнем магнитном поле.

Сопоставлением магнитных характеристик композитов с соответствующими параметрами спектров ЭПР оксидов железа в различных матрицах установлено, что железо в композитах формируется в виде суперпарамагнитных и ферромагнитных оксидов железа Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Разработанные металлсодержащие магнитные композиты могут быть использованы в нефтедобыче, в производстве полимерных изделий для нефтяной и машиностроительной промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецова, Н.П. Синтез и характеристика серебросодержащих полимерных нанокомпозитов на основе сополимера 1-винил-1,2,4-триазола с акрилонитрилом / Н.П. Кузнецова, Т.Г. Ермакова, А.С. Поздняков, А.И.
2. Поздняков, А.С. Функциональные полимерные нанокомпозиты, содержащие триазольные и карбоксильные группы // Высокомолек. соед. Б. – 2014. – Т. 56, № 2. – С.226.
3. Билалов Я.М., Мамедзаде А.М. Полимерные растворы чувствительные к магнитному полю, магнитные эластомеры // Пластические массы. Москва, 2011, №3, с.29-35

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.5-x}\text{Nb}_x\text{O}_{47.25-\delta}$
($x=0-0.5$, $\Delta x=0.05$)**

В настоящее время ведется активный поиск новых экологически чистых электрохимических устройств, в том числе топливных элементов, отличающихся повышенными эксплуатационными характеристиками. Особое внимание привлекают твердооксидные топливные элементы, основными компонентами которых являются катод, анод и электролит. Среди электролитных материалов наиболее известен диоксид циркония, стабилизированный иттрием. К основным достоинствам которого можно отнести высокие значения кислородно-ионной проводимости, устойчивость в различных атмосферах, инертность по отношению к остальным компонентам топливного элемента. Главным же недостатком является то, что рабочая температура таких топливных элементов достаточно высокая ($\sim 1000^\circ\text{C}$), что существенно ограничивает их время работы. Поэтому сейчас основной задачей является разработка альтернативных материалов электролитов с ионной проводимостью, сопоставимой с диоксидом циркония, стабилизированным иттрием, при более низких температурах [1].

Поэтому целью настоящей работы является получение и исследование твердых растворов с общей формулой $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.5-x}\text{Nb}_x\text{O}_{47.25-\delta}$ ($x=0-0.5$, $\Delta x=0.05$).

Образцы состава $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.5-x}\text{Nb}_x\text{O}_{47.25-\delta}$ ($x=0-0.25$, $\Delta x=0.05$) были получены твердофазным методом. Навески соответствующих оксидов (Bi_2O_3 (ос.ч.), WO_3 (ос.ч.), Nb_2O_5 (ос.ч.)) взвешивали в стехиометрических количествах и перетирали в агатовой ступке с использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. Порошки отжигали по 8 часов в печи при температурах $600-700^\circ\text{C}$ с шагом 50°C . Затем порошки прессовали в брикеты и отжигали при $750-970^\circ\text{C}$ с шагом 100°C . После каждой стадии синтеза проводили промежуточные перетирания. Для стабилизации кубической структуры при комнатной температуре выполняли закалку образцов с 970°C .

Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3, CuK_α -излучение) с использованием программ «FPeak» и «Match-DEMO». Обнаружено, что все образцы имеют структуру, подобную кубической модификации оксида висмута. Расчет параметров элементарных ячеек образцов производи-

ли в программе «Celref». Результаты показали, что, с одной стороны, в связи с тем, что ионные радиусы замещаемых элементов (вольфрама и ниобия) близки по своим значениям, а с другой стороны, степень замещения крайне мала, заметного изменения параметров кристаллической ячейки при допировании вольфрамата висмута не происходит.

Был проведен дилатометрический анализ с целью обнаружения структурных фазовых переходов. Образец $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.25}\text{Nb}_{0.20}\text{O}_{47.25-\delta}$ после конечной стадии синтеза был спрессован в форме прямоугольного брикета и спечен при температуре 950 °С. Брикет был отшлифован для придания конечной формы и размера. По результатам анализа были построены зависимости линейных размеров и коэффициента термического расширения от температуры. Показано, что при 780 °С происходит фазовый переход, вероятно, из тетрагональной в кубическую структуру. Коэффициент термического расширения исследуемого образца равен $13.8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Таким образом, в результате выполнения работы мы показали возможность образования вольфрамата висмута, содержащего ниобий, определили оптимальные условия получения соединений с кубической структурой, нашли коэффициент термического расширения.

В ходе дальнейшего исследования будет определена плотность спекания керамики методом гидростатического взвешивания, электропроводность образцов методом импедансной спектроскопии для определения влияния введения ионов ниобия на свойства вольфрамата висмута.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (задание АААА-А20-120061990010-7).

ЛИТЕРАТУРА

1 Azad A. M. Review bismuth oxide-based solid electrolytes for fuel cells / Journal of Materials Science, 1994.

Н.А. Смышляев, Н.А. Романюк, О.А. Демина, А.Н. Коржов, С.А. Лоза
(ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар)

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ ОБРАТНЫМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ

Несмотря на широкое развитие голубой энергетики, углеводородное топливо все еще остается наиболее популярным среди всех альтернативных источников энергии. Однако стоит понимать, что эти запасы не безграничны и через несколько десятилетий нам будет уже нечего сжигать [1-2].

Среди наиболее популярных альтернатив газу, углю и нефти можно отметить ветряные генераторы, солнечные батареи, приливные электростанции. Все они сильно зависят от погодных условий или времени суток [3-5].

Изучаемый нами способ обратного электродиализа (ОЭД), лишен такого рода недостатков. Прокачивая «пресный» и «соленый» растворы через камеры ячейки, образованные катионообменными (КОМ) и анионообменными (АОМ) мембранами можно получать электрическую энергию. Места, где реки впадают в моря, хорошо подойдут для строительства такого рода установок.

В качестве КОМ и АОМ были использованы мембраны отечественного производства МК-40 и МА-41 соответственно, для сравнения с зарубежными более дорогими аналогами.

Раствор, протекающий в электродных камерах и состоящий из смеси $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ и $NaCl$, необходим для протекания окислительно-восстановительных реакций на катоде и аноде.

При проведении экспериментов в качестве «соленого» раствора использовали насыщенный раствор хлорида натрия. В «пресном» же растворе концентрация соли варьировалась от 0,1 до 19,5 г/л для определения оптимальной солености с целью получения максимальной мощности. В ходе экспериментов менялось сопротивление цепи с помощью магазина сопротивлений и регистрировались данные о токе и напряжении, из которых в свою очередь рассчитывали значения получаемой удельной мощности. Таким образом для различных концентраций соли в «пресном» растворе были получены зависимости удельной мощности от тока нагрузки, показанные на рисунке 1. Результаты экспериментов показали, что в области низких концентраций получаемая мощность мала из-за высокого омического сопротивления мембранного пакета. По мере приближения к высоким концентрациям мощность так же

падает из-за уменьшения главной движущей силы процесса – градиента концентраций растворов.

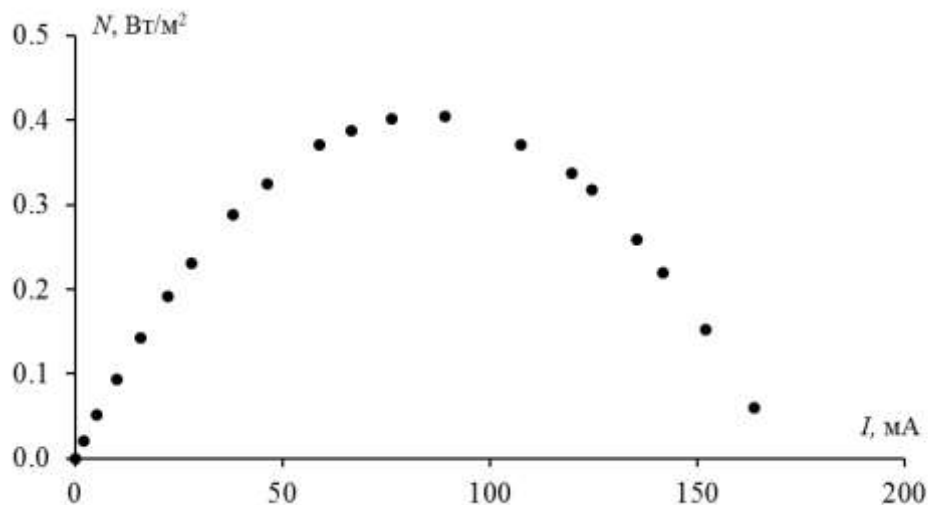


Рисунок 1. Зависимость получаемой мощности от тока нагрузки при концентрации хлорида натрия в «пресном» растворе 0,5 г/л

По полученным данным о пиковой мощности для разных концентраций соли в «пресной» воде, было найдено значение оптимальной солености, которое составляет, примерно, 2 г/л.

В дальнейшем планируется оценить возможность использования профилированных мембран, влияние скорости прокачки растворов через камеры, а также попытаться снизить экологическую нагрузку путем уменьшения концентраций веществ в электродном растворе или же полной заменой взятых компонентов на другие.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-48-230047 p_a

ЛИТЕРАТУРА

- [1]Turner, J. A. A Realizable Renewable Energy Future // Science. 1999, № 285. p. 687–689.
- [2]Pacala, S. Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the Next 50 Years with Current Technologies // Science. 2004, № 305. p. 968–972.
- [3]Archer, C. L. Evaluation of global wind power // Journal of geophysical research. 2005, № 110.
- [4]Lee, T. D. A review of thin film solar cell technologies and challenges // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017, № 70. p. 1286–1297
- [5] Reguero, B. G. A global wave power resource and its seasonal, interannual and long-term variability // Applied Energy. 2015, № 148. p. 366–380.

Н.О. Ковальчук, С.А. Лоза, Н.А. Романюк, А.Н. Коржов
(ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,
г. Краснодар)

ИЗВЛЕЧЕНИЕ КИСЛОТЫ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ МЕТОДОМ ДИАЛИЗА

В наши дни особенно актуальным является вопрос экологической безопасности окружающей среды. Развитие промышленного сектора экономики, ведомое растущими потребностями человечества, приводит к загрязнению биосферы Земли. Отрицательному воздействию подвержена флора и фауна всех трёх уровней: литосферы, гидросферы и атмосферы.

Литосфера страдает от использования азотсодержащих удобрений, инсектицидов, а также от сливов промышленных отходов, загрязнённых ионами тяжелых металлов [1].

Загрязнение атмосферы обусловлено огромным количеством технологических выбросов предприятий, выбросами отработанных газов всех видов транспорта. Наличие в воздухе высокой концентрации таких соединений, как NO, NO₂, SO₂, SO₃ и др. является причиной такого явления как кислотный дождь, из-за которого под угрозой разрушения оказываются памятники архитектуры [2].

В свою очередь гидросфера страдает от сброса в водоёмы промышленных стоков, являющихся токсичными и канцерогенными, не прошедших процедуру очистки. Главным источником сточных вод, содержащих ионы тяжёлых металлов являются металлдобывающие и металлоперерабатывающие предприятия, а также предприятия гальванического производства. Для решения данной проблемы в настоящее время повсеместно применяется метод химического осаждения. Он основан на добавлении раствора гашеной извести (Ca(OH)₂) для образования осадков соединений металлов. Простота и дешевизна процесса нивелируются следующими негативными явлениями: растворение полученного осадка, приводящее к загрязнению, бесперспективность полученного шлама, не находящего дальнейшего применения. Наиболее современными и перспективными являются методы очистки с использованием мембранных технологий. К таким методам относятся электродиализ и диализ. Диализ успешно применяют для разделения растворов и избирательного извлечения отдельных компонентов [3-4].

В данной работе была оценена эффективность использования метода диализа для удаления серной кислоты из модельной смеси, содержащей сульфат никеля и серную кислоту. Данный состав смеси

был выбран для моделирования реального раствора сточных вод гальванического цеха.

Эксперимент проводился на диализном аппарате, принципиальная схема которого изображена на рисунке 1.

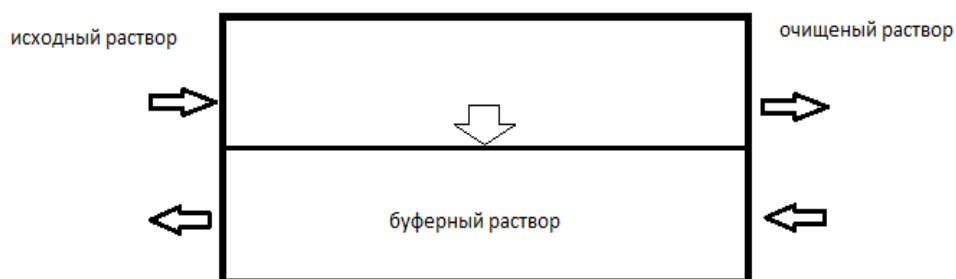


Рисунок 1 Схема диализной установки

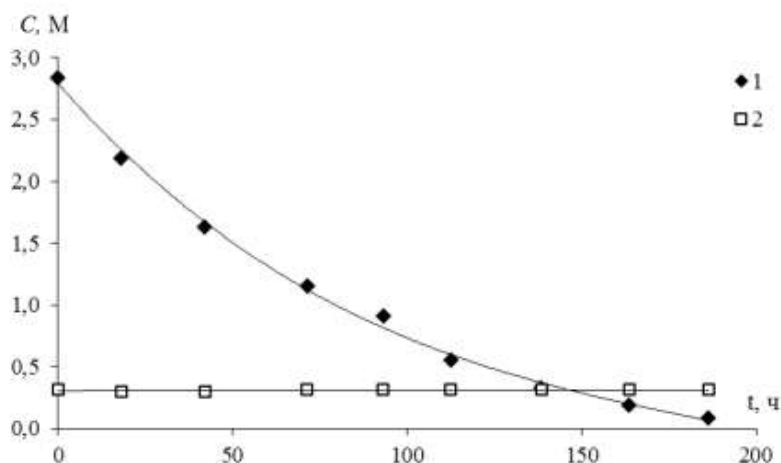
Диализная установка представляет собой ячейку, состоящую из двух камер, содержащих исходный раствор и буферный раствор. Между собой камеры разделены анионообменной мембраной МА-41, произведённой на ООО «Инновационное Предприятие «Щекиноазот», Россия.

Модельный раствор являлся смесью 2,5 М раствора серной кислоты и 0,3 М раствора сульфата никеля. Разделение проводили непрерывным перекачиванием растворов в обеих камерах в течение всего опыта. Буферным раствором являлась дистиллированная вода, смена которой производилась по мере её загрязнения.

На рисунке 2 представлен график зависимости концентрации компонентов в исходной смеси от времени.

Анализ рис. 2 показывает, что метод диализа подходит для удаления серной кислоты из промышленного стока. Концентрация H_2SO_4 за время опыта снижается практически до нуля. Анионообменная мембрана задерживает ионы Ni^{2+} , что позволяет практически без потерь по сульфату никеля переносить серную кислоту. Перенос кислоты обусловлен градиентом химического потенциала, возникающего по обе стороны от мембраны. Сульфат-анион проникает через мембрану вместе с ионами H^+ , что объясняется аномально высокой подвижностью иона водорода и его эстафетным механизмом переноса.

Эффективность разделения можно оценить, вычислив отношения концентраций серной кислоты и сульфата никеля. Так, в исходном растворе это отношение равно 8,3, в то время как по окончании эксперимента оно становится равным 58, т. е. наблюдается рост величины разделения практически на порядок.



1 – серная кислота, 2 – сульфат никеля

Рисунок 2 Зависимость концентрации компонентов раствора от времени эксперимента

Таким образом, была показана перспективность применения диализа для извлечения кислоты из промышленных стоков, содержащих соли тяжелых металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ проект FZEN-2020-0022.

ЛИТЕРАТУРА

1 Jingyao Peng, Ecological risk and early warning of soil compound pollutants (HMs, PAHs, PCBs and OCPs) in an industrial city, Changchun, China / Jingyao Peng, Yanan Chenc, Qing Xia, Guangzhi Rong, Jiquan Zhang. Environmental Pollution, 2020.

2 Jingjing Du, Simulated sulfuric and nitric acid rain inhibits leaf breakdown in streams: A microcosm study with artificial reconstituted fresh water / Jingjing Du, Mingxiang Qv, Yuyan Zhang, Minghui Cui, Hongzhong Zhang. Ecotoxicology and Environmental Safety, Volume 196, 15, 2020.

3 J. López, Acid recovery from copper metallurgical process streams polluted with arsenic by diffusion dialysis / J. López, R. R. de Oliveira, M. Reig, X. Vecino, O. Gibert, A. de Juan, J. L. Cortina. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020.

4 Vikrant Yadav, Polysulfone/graphene quantum dots composite anion exchange membrane for acid recovery by diffusion dialysis / Vikrant Yadav, Savan K. Raj, Nehal H. Rathod, Vaibhav Kulshrestha. Journal of Membrane Science, Volume 611, 1 2020.

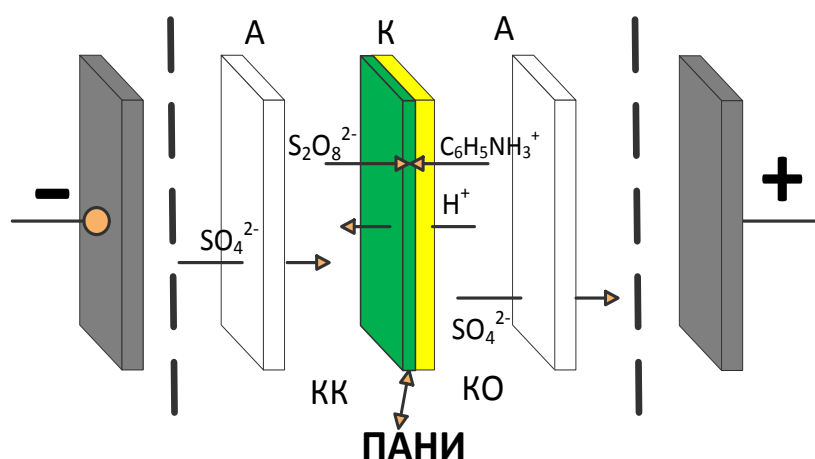
Н.А. Романюк, С.А. Лоза, Н.В. Лоза, А.Н. Коржов,
Н.О. Ковальчук, Н.А. Смышляев
(ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар)

РАЗДЕЛЕНИЕ ОДНО И ДВУХЗАРЯДНЫХ ИОНОВ МЕМБРАНАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПОЛИАНИЛИНОМ

Разделение смеси электролитов является одной из интереснейших прикладных и фундаментальных задач мембранной электрохимии [1, 2]. На данный момент существуют отечественные и зарубежные предприятия, выпускающие ионообменные мембраны в промышленных масштабах, но их ассортимент и набор свойств ограничен, и не всегда они могут соответствовать заданным требованиям. Для улучшения эффективности применения мембран в конкретном электромембранном процессе необходимо их модифицирование, одним из наиболее перспективных методов является создание нанокompозитных материалов на основе ионообменных мембран и полианилина. Полученный материал обладает рядом свойств, представляющих интерес [3]. Однако зарядовая селективность, то есть селективность к определенной величине заряда ионов этих мембран не была изучена в полном объеме.

По этому, целью данной работы является изучение конкурентного переноса катионов натрия и кальция через ионообменные мембраны модифицированные полианилином.

Конкурентный перенос ионов кальция и натрия изучался на электродиализаторе, который состоял из 6 анионообменных и 5 катионообменных мембран. Изначально опыты проводились с использованием промышленно выпускаемых мембран МА-41 и МК-40, производство Россия, ООО «Инновационное Предприятие Щекиноазот». Затем катионообменные мембраны были модифицированы непосредственно в электродиализном аппарате, согласно методике [4]. Согласно этой методике в камеру обессоливания электродиализного аппарата подается 0,05 М раствор серной кислоты и 0,01 М раствора анилина. В камеру концентрирования подается 0,025 М раствор серной кислоты и 0,008 М раствор персульфата аммония. Синтез проводили при различных плотностях тока, продолжительностью 130 мин. 10 мин при плотности тока 2 А/дм² и 120 мин при плотности тока 1 А/дм². На рисунке 1 показана схема образования слоя полианилина на поверхности катионообменной мембраны.



А – анионообменная мембрана; К – катионообменная мембрана;
 КО – камера обессоливания; КК – камера концентрирования;
 ЭК – электродная камера; ПАНИ – слой полианилина

Рисунок 1. Схема образования слоя полианилина на поверхности мембраны МК-40

На рисунке 2 представлена мембрана модифицированная полианилином.



Рисунок 2. Катионообменная мембрана модифицированная полианилином

Было выполнено две серии экспериментов по разделению 0,1 н раствора NaCl и CaCl₂, с использованием исходных и модифицированных мембран при различных напряжениях 0,76-4,0 В на парную камеру. Были получены кинетические кривые изменения концентрации ионов кальция и натрия в КО и КК от времени проведения электролиза. На основании, которых были рассчитаны плотности потоков ионов по уравнению 1.

$$J_i = \frac{\Delta C_i V}{t S N} \quad (1)$$

где J_i – интегральный поток ионов, моль-экв·м⁻²·с⁻¹; ΔC_i – изменение концентрации i -го иона в процессе эксперимента, моль-экв/м³; V – объем камеры обессоливания, м³; t – время, с; N – число катионообменных мембран; S – площадь мембраны, м².

Анализ полученных данных показывает, что при электродиализе раствора ионы кальция в среднем в 1,5 раза интенсивнее участвуют в массопереносе через исходную мембрану МК-40, чем ионы натрия. При этом модифицирование катионообменных мембран полианилином позволило снизить поток ионов кальция в 2 раза. Таким образом, показано, что слой полианилина способен удерживать двухзарядные ионы, что делает перспективным применение мембран модифицированных полианилином для разделения смеси ионов с различной величиной заряда.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-48-230040 р_а.

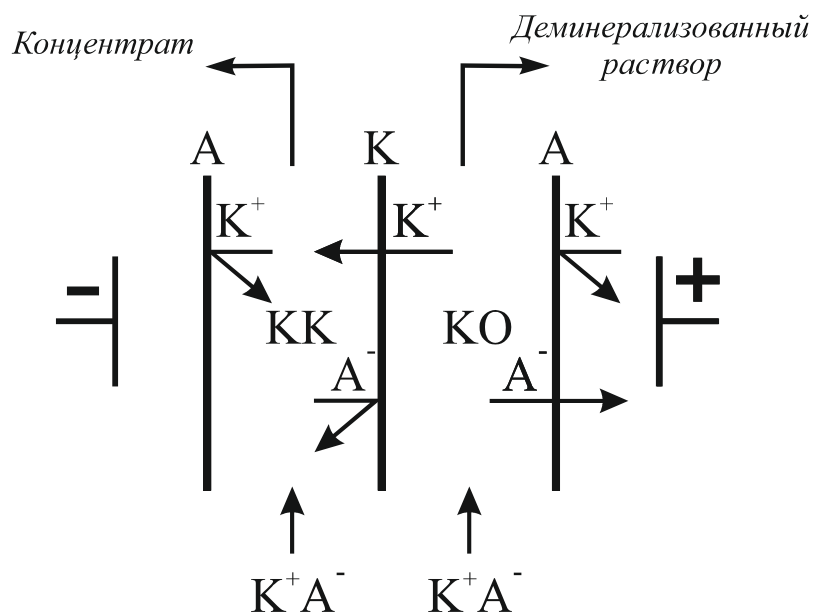
ЛИТЕРАТУРА

- 1 Amor, Z. Optimization of fluoride removal from brackish water by electrodialysis / Z. Amor, S. Malki, M. Taky, B. Bariou, N. Mameri, A. Elmidaoui // Desalination. 1998. – Vol. 120. – P. 263-271.
- 2 Sata, T. Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electrodialysis / T. Sata, T. Sata, W. Yang // J. Membrane Sci. 2002. – Vol. 206. – P. 31-60.
- 3 Березина, Н.П. Влияние полианилина на перенос тока через структурные фрагменты ионообменных сульфокатионитовых смол и мембран / Н.П. Березина, Н.П. Гнусин, О.А. Демина, Л.А. Анникова // Электрохимия. 2009. – Т. 45. – С. 1325-1332.
- 4 Кононенко Н.А., Лоза С.А., Лоза Н.В. // Пат. RU № 2566415, № 2014129703/05, 18.07.2014; опубл. 27.10.2015.

Н.А. Романюк, С.А. Лоза, А.Н. Коржов,
Н.А. Смышляев, Н.О. Ковальчук
(ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар)

ПЕРЕРАБОТКА РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО СУЛЬФАТ НИКЕЛЯ И СЕРНУЮ КИСЛОТУ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИА- ЛИЗА

Электродиализ – это метод мембранного разделения, в котором ионы растворенного вещества движутся под действием внешнего электрического поля [1]. Метод реализуется в специальных аппаратах – электродиализаторах которые собираются из чередующихся катионообменных (К) и анионообменных (А) мембран, образуя камеры концентрирования (КК) и камеры обессоливания (КО), рисунок 1.



А – анионообменная мембрана; К – катионообменная мембрана;
КО – камера обессоливания; КК – камера концентрирования
Рисунок 1. – Принципиальная схема электродиализного аппарата

Если через электродиализатор пропустить постоянный ток, то катионы будут двигаться к отрицательному электроду, минуя катионообменную мембрану, но будут задерживаться анионообменной мембраной. А анионы будут двигаться в сторону положительно заряженного электрода, через анионообменные мембраны, пока не встре-

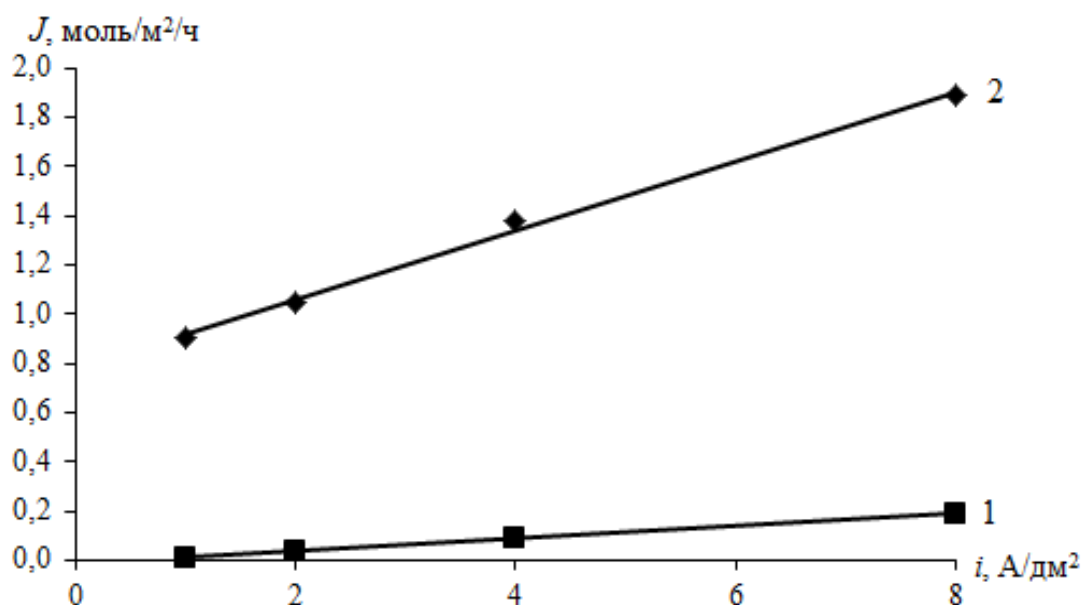
тят на своем пути катионообменные мембраны. Таким образом ионы обоих знаков будут собираться в КК и выходить из КО.

Электродиализ позволяет эффективно разделять и концентрировать компоненты растворов электролитов, его применяют в ресурсосберегающих системах и системах очистки технологических растворов [2-5].

Поэтому целью данной работы является оценка эффективности применения электродиализа для переработки раствора, содержащего серную кислоту и сульфат никеля.

Массообменные характеристики изучались на укрупненном лабораторном электродиализаторе, размеры которого позволяют масштабировать полученные результаты на промышленные установки. При этом использовался гальваностатический режим работы электродиализатора.

В ходе эксперимента контролировалась концентрация серной кислоты и сульфата никеля в камере обессоливания и концентрирования. По полученным данным были рассчитаны плотности потока серной кислоты и сульфата никеля, зависимость которых от плотности тока представлена на рисунке 2.



1 – данные для сульфата никеля, 2 – данные для серной кислоты

Рисунок 2. – Зависимость плотности потока серной кислоты и сульфата никеля от плотности тока

Анализ полученных данных показывает, что при минимальной плотности тока в 1 А/дм^2 сульфат никеля практически не переносится

в процессе электродиализа. Плотность потока при этом имеет минимальное значение и составляет 0,008 моль/(м²·ч). Однако с ростом плотности тока происходит и рост потока сульфата никеля. При этом отношение потоков серной кислоты и сульфата никеля составляют около 100, тогда как при плотности тока 8 А/дм², эта величина составляет 10.

Таким образом, переработку исследуемого раствора необходимо проводить при низком значении плотности тока 1 А/дм², когда достигается максимальное разделение серной кислоты и сульфата никеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ проект FZEN-2020-0022

ЛИТЕРАТУРА

1 Шапошник, В. А. Мембранная электрохимия / В.А. Шапошник // Соревновательный образовательный журнал. – 1999. – №2. – С. 71 – 77.

2 Mohammadi, R. A systematic review and statistical analysis of nutrient recovery from municipal wastewater by electrodialysis / R. Mohammadi, W. Tang, M. Sillanpää // Desalination. 2020. – Vol. 498. - № 114626.

3 Electrodialysis applied to the treatment of an university sewage for water recovery / L. L. Albornoz, L. Marder, T. Benvenuti, A. M. Bernardes // J. Envir. Chem. Engin. 2019. – Vol. 7. - № 102982.

4 Van der Bruggen, B. Advances in electrodialysis for water treatment / B. Van der Bruggen. Processes and Applications Woodhead Publishing Series in Energy. 2015, P. 185-203.

5 Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review / S. Al-Amshawee, M.Y. B. M. Yunus, A. A. M. Azoddein [et al.] // J. Chem. Engin. 2020. – Vol. 380. - № 122231.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕВЕРСИВНОЙ ТОКОВОЙ НАГРУЗКИ НА КАЧЕСТВО ПОЛИРОВАНИЯ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

В качестве финишной обработки поверхности изделий в промышленности широко применяются механические, химические и электрохимические методы полирования. Полирование химическими и электрохимическими методами основано на применении концентрированных многокомпонентных электролитов на базе агрессивных и высокотоксичных (серной, ортофосфорной, соляной и др.) кислот.

При электрохимическом полировании углеродистых низколегированных и нержавеющей сталей, а также жаростойких сплавов хорошие результаты обеспечивает применение электролитов на основе серной и фосфорной кислот с различными добавками. Существует широкий перечень материалов, электрохимическое полирование которых сильно затруднено из-за повышенного содержания углерода или присутствия в структуре фаз внедрения. Из-за высокой концентрации углерода такие стали характеризуются пониженной обрабатываемостью с применением существующих процессов электрохимического полирования. Возможным путем повышения качества поверхности при электрохимическом полировании сталей машиностроительного назначения представляется использование в качестве электролитов многокомпонентных смесей на основе органических растворителей в сочетании с различными видами технологического тока.

Основными задачами совершенствования процесса электрохимического полирования металлов являются: снижение токсичности и повышение экологической безопасности применяемых электролитов, улучшение качества полирования с одновременным уменьшением шероховатости и приданием блеска обрабатываемой поверхности, возможность регенерации и эффективной утилизации отработанных растворов и др.

Исследования проводились на образцах из стали 65Г.

Методом хроновольтамперометрии с линейной разверткой потенциала установлено, что характерные участки активного растворения, начало пассивации и пассивная область, или область полирования (рисунок 1), отчетливо наблюдаются при скоростях развертки выше 10-20 мВ/с в зависимости от концентрации ДМСО – чем выше концентрация ДМСО, тем при менее высоких скоростях развертки ре-

гистрируются максимумы на хроновольтамперограммах (рисунок 1). Это связано, наиболее вероятно, с понижением вязкости растворов при снижении содержания более вязкой, чем ДМСО, ортофосфорной кислоты.

Таблица 1 – Составы исследуемых электролитов полирования

№	Состав	С, %об.	Электропроводность, мСм/см
1	H ₃ PO ₄ (85%) ДМСО	30-50 50-70	2,1 – 5,2
2	ДМСО H ₃ PO ₄ (85%) H ₂ SO ₄ (96%)	60-70 20-30 10	2,1
3	ДМСО H ₂ SO ₄ (96%)	60-90 10-40	3,8 – 9,4

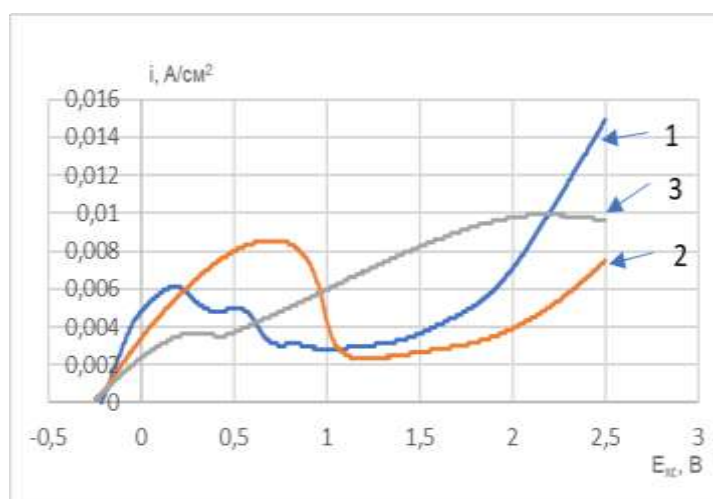


Рисунок 1 - Анодные потенциодинамические кривые для стали 65Г в электролитах, содержащих ортофосфорную кислоту при скорости развертки 50 мВ/с

При проведении полирования высокоуглеродистой стали в стационарном и импульсном режиме в широкой области плотностей тока с использованием смесей на основе ДМСО и ортофосфорной кислоты существенного увеличения блеска обрабатываемой поверхности не происходит. Установлено, что при электролизе в растворе, содержащем 50 %об. ДМСО и 50%об. H₃PO₄ наибольший блеск полированной поверхности металлов достигается при одинаковой длительности ка-

тодных (τ_k) и анодных (τ_a) импульсов, равной 0,01 с, с амплитудной плотностью тока 10 А/дм².

Установлено, что время установления потенциала при перемене полярности составляет не менее чем 0,01 с, достаточного для перезарядки поверхности и частичного удаления анодных продуктов за время катодной паузы.

При исследовании влияния плотности тока и длительности процесса полировки на качество поверхности образцов, определено, что с увеличением концентрации ДМСО в электролите происходит понижение области плотностей тока, при которых достигается наибольшее глянцеобразование. При увеличении содержания ДМСО от 50 до 70%об. оптимальная плотность тока глянцеобразования снижается с 10 до 5 А/дм². Увеличение продолжительности электролиза способствует повышению отражательной способности поверхности (рисунок 4).

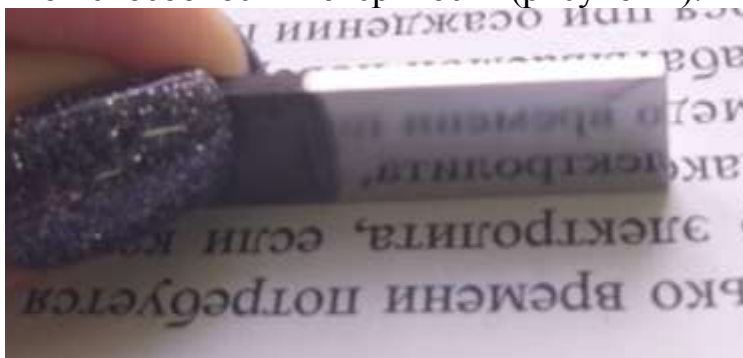


Рисунок 3 – Фото образца после электрополирования

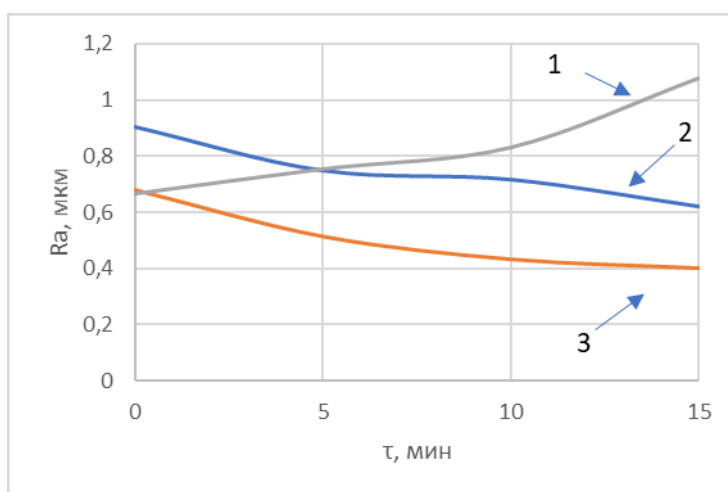
Таблица 2 – Изменение степени блеска и съем металла для образцов, полированных в электролите, содержащем 60 и 70%об. ДМСО

i , А/дм ²	τ , мин	Блеск до, %	Блеск после, %	Съем металла, мкм
ДМСО/Н ₃ РО ₄ – 60/40%об				
10	5	5,11	19	1,47
7	5	3,22	21,22	0,98
7	10	7,33	27,78	0,98
5	10	4,78	15,33	0,98
ДМСО/Н ₃ РО ₄ – 70/30%об				
10	5	1,33	4	1,47
7	5	1	5,78	1,47
5	10	5,22	26,78	2,94

При увеличении температуры электролиза степень блеска полируемых образцов возрастает, наиболее вероятно, в связи с более активным взаимодействием органического растворителя с углеродной

составляющей стали. применение для электрохимического полирования высокоуглеродистой стали температур выше 40 °С не приводит к увеличению декоративных свойств поверхности вследствие уменьшения вязкости растворов.

Исследования влияния состава раствора и параметров электролиза на изменение шероховатости поверхности стальных образцов в процессе электрохимического полирования, показали, что при обработке в растворах, содержащих менее 60%об. ДМСО происходит возрастание показателя Ra.



Температура 20°С, состав раствора ДМСО/Н₃РО₄ (%об.): 1 – 50/50; 2 – 60/40; 3 – 70/30

Рисунок 4 – Влияние длительности электролиза на шероховатость образцов при электрополировании в различных электролитах

Ресурсные испытания электролита показали ресурс работы до 80-100 А· ч/л.

Таким образом, установлено, что наиболее эффективным является электрополирование высокоуглеродистой стали в растворе, содержащем от 60 до 70 %об. ДМСО и от 40 до 30% ортофосфорной кислоты, при использовании реверсивного режима с длительностью катодных и анодных импульсов 0,01с и амплитудной плотностью тока 5-10 А/дм², при температуре не выше 40°С. При таких условиях происходит выравнивание поверхности на 1 – 2 класса шероховатости, с удельной эффективностью полирования до 40% (!) и более, многократное повышение блеска до 30% и более относительно серебряного зеркала.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА
АНОДИРОВАНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16**

Алюминий находит широкое применение в различных отраслях промышленности благодаря доступности и комплексу физико-механических свойств. В настоящее время актуальным остается вопрос увеличения его коррозионной стойкости, износостойкости, поверхностной твердости. Большое количество научных работ в этом направлении посвящены совершенствованию процесса анодного оксидирования алюминия. Наиболее актуальным является подбор экономически доступных электролитов позволяющих формировать анодные оксидные покрытия с заданным комплексом физико-химических и триботехнических свойств. Например, существует работа, в которой исследуются вопросы улучшения эксплуатационных характеристик оксидной пленки путем добавления в электролит поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1]. В статье [2] говорится о том, что самым распространенным в промышленности электролитом анодирования является серная кислота. Рекомендуемая концентрация серной кислоты составляет 170-200 г/л, так как при увеличении её содержания снижается скорость формирования оксидной плёнки из-за интенсификации процесса растворения оксида алюминия, происходит увеличение пористости и уменьшение твердости [3]. В данной работе изучалось влияние состава электролита анодирования алюминия на физико-механические свойства анодно-оксидных покрытий. Составы исследуемых электролитов приведены в таблице 1.

Анодированию подвергались образцы сплава алюминия Д16, как одного из самых широко применяемых материалов в различных отраслях народного хозяйства.

Таблица 1 – Составы исследуемых электролитов анодирования алюминия

№ эл-лита	Компоненты эл-лита	Концентрация, г/л
1	H ₂ SO ₄ Щавелевая к-та	200 40
2	H ₂ SO ₄ Сульфосалициловая к-та	200 20
3	H ₂ SO ₄ Мыло	200 10
4	H ₂ SO ₄	200
5	H ₂ SO ₄ Тиомочевина	200 10
6	H ₂ SO ₄ Глицерин	200 100
7	H ₂ SO ₄ Лимонная к-та	200 20
8	H ₂ SO ₄ Эколан	200 2
9	H ₂ SO ₄ Гликолевая к-та	200 50
10	H ₂ SO ₄ Сахар	200 20
11	H ₂ SO ₄ Винная к-та	200 50
12	H ₂ SO ₄ Молочная к-та	200 20

Исследования проводились в последовательности, представленной в таблице 2. Весь технологический процесс осуществлялся на миниатюризированной гальванической линии с консольным автооператором.

После анодирования проводились изменения толщины и микротвердости полученных анодных пленок. Толщина пленок определялась на срезах образцов с помощью оптического микроскопа на трех разных участках, микротвердость – по методу Виккерса в пяти точках под нагрузкой 10 г. Средние результаты измерений представлены в таблице 3.

Таблица 2 –Технологический процесс

Номер операции	Наименование операции	Компоненты раствора	Концентрация, г/л	t, °C	τ, мин	U, В
1	Травление	NaOH	110	комн.	5	
2	Двухкаскадная промывка	Дист. вода		18-20	2	
3	Осветление	HNO ₃	200	18-20	2	
4	Двухкаскадная промывка	Дист. вода		18-20	2	
5	Анодное оксидирование	Электролит анодирования	См. табл.1	20-25	40	20
6	Двухкаскадная промывка	Дист. вода		18-20	2	
7	Уплотнение	Дист. вода		75-85	20	

Таблица 3 – Зависимость микротвердости и толщины анодных пленок на алюминии, полученных в различных электролитах (таблица 1)

Номер электролита	Твёрдость, HV	Толщина, мкм
1	89,4	10,8
2	-	12,35
3	-	1
4	-	7,94
5	140,67	17,4
6	105,58	11,13
7	107,14	13,27
8	92,98	16,2
9	99,6	12,73
10	74,92	16,7
11	124,03	13,93
12	132,44	8

У образцов, полученных в электролитах под номерами 2, 3 и 4 (таблица 1) не удалось измерить микротвердость в связи с высокой хрупкостью и малой толщиной анодно-оксидных покрытий. Наиболее высокой микротвердостью (140,67 HV) обладали образцы, оксидированные в растворе №5 (таблица 1). Из микрофотографий срезов таких образцов (рисунок 1) следует, что при анодном оксидировании на поверхности сплава формируется достаточно равномерная по толщине пленка оксида алюминия.

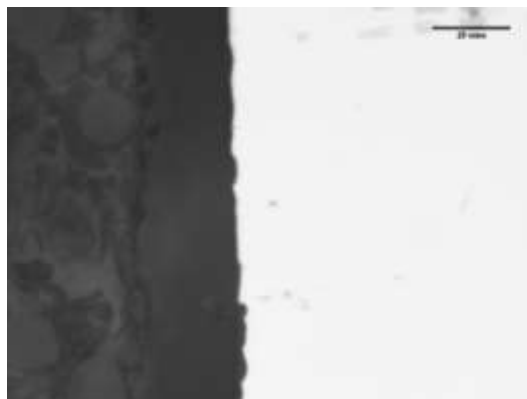


Рисунок 1 – Микрофотография среза образца из сплава Д16, после оксидирования в электролите №5 (таблица 1)

Таким образом, анодное оксидирование в сернокислом электролите с добавлением тиомочевины позволяет увеличить микротвердость сплава в 1,75 раза. При этом происходит формирование равномерной, в 2,2 раза большей по толщине анодной пленки по сравнению с сернокислым электролитом без добавок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние поверхностно-активных добавок на свойства пленок оксида алюминия, полученных методом высоковольтного электрохимического оксидирования на сплаве Д16 / Ю. В. Соколов, А. А. Паршутто // *Металлургия : республиканский межведомственный сборник научных трудов*. – Минск : БНТУ, 2015. – Вып. 36 – С. 197-206.
2. Основные методы анодного оксидирования алюминия и алюминиевых сплавов/ Д.В. Минаев // *Актуальные вопросы технических наук в современных условиях. Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции*. – Инновационный центр развития образования и науки, 2015. – С. 175-177.
3. Получение и возможности использования в промышленности анодных оксидных покрытий на поверхности изделий из алюминия и его сплавов/М.А. Демидов, М.Ю. Кузьмина// *НАУЧНЫЙ ДИАЛОГ: МОЛОДОЙ УЧЕНЫЙ. Сборник научных трудов по материалам XXVI международной научной конференции*. – Центр Научных Публикаций Международной Объединенной Академии Наук, 2019. – С. 8-11.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СПЛАВА ОЛОВО-НИКЕЛЬ

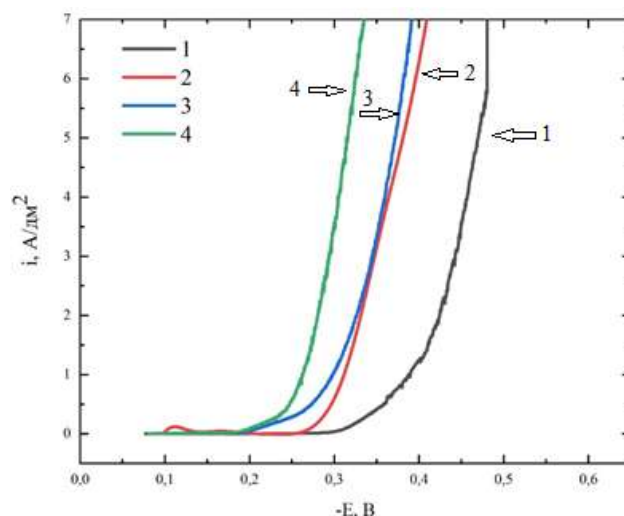
Перспективным направлением в исследованиях является разработка и исследование материалов с исключительными физическими, химическими и функциональными свойствами. Потребность в улучшенных эксплуатационных характеристиках материалов приводит к разработке новых нанокпозиционных покрытий. Таким образом получение нанокпозиционных покрытий является одним из самых перспективных направлений функционализации поверхности.

Одним из методов улучшения физико-химических, механических, биоцидных свойств покрытий является электрохимическое формирование композиционных покрытий. В качестве инертной фазы в таких покрытиях могут выступать различные материалы TiO_2 , SiC , Al_2O_3 , TiN .

В качестве исследуемого электролита выбран фторид-хлоридный электролит из-за его низких рабочих значений pH и отсутствием поливалентных ионов. Кислотность электролита оказывает заметное влияние на внешний вид осадков сплава. Наиболее широкий интервал плотностей тока ($1\text{--}4\text{ А/дм}^2$), обеспечивающий получение блестящих осадков, соответствует pH $2\text{--}2,5$ при температуре $50\text{--}70^\circ\text{C}$. При pH $4,5$ блестящие осадки в тех же пределах плотностей тока могут быть получены при температуре $45\text{--}50^\circ\text{C}$, при указанном значении pH раствор обладает высокими буферными свойствами.

Использование диоксида титана в качестве инертной фазы по сравнению с другими оксидами переходных металлов, имеет ряд преимуществ, таких как более низкая стоимость и достаточно высокая химическая устойчивость во многих агрессивных средах, обладает антибактериальными свойствами. Он широко используется в реакциях фотогидротации органических загрязнений и разложении модифицирующих микроорганизмов. Благодаря своей высокой фотокаталитической активности, стабильности и нетоксичности наноразмерный диоксид титана применяют в различных процессах фотокаталитической дезинфекции

Исследованы поляризационные кривые электрохимического формирования сплава олово-никель при 70°C .



1-Sn-Ni; 2-TiO₂ 2 г/л; 3-TiO₂ 4 г/л; 4-TiO₂ 6 г/л;

Рисунок 1 – Поляризационные кривые покрытий с внедрением наноразмерного диоксида титана при различных концентрациях (t=70 °C)

При увеличении концентрации диоксида титана в электролите наблюдается зависимость сдвига поляризационных кривых в более электроположительную сторону. Катодная поляризация уменьшается при увеличении содержания наноразмерного диоксида титана в электролите. Сплав олово-никель при 70°C начинает осаждаться при потенциалах катоднее -0,3 В, а при введении 6 г/л диоксида титана от -0,2 В.

При исследовании кинетики осаждения композиционных покрытий на основе сплава олово-никель установлено, что формирование покрытия протекает с эффектом деполяризации. Повышение температуры электролита способствует снижению перенапряжения на 15 мВ/°C. Значение энергии активации показывает смену контролирующей стадии при перенапряжении катодных процессов около 0,2 В. При этих значениях преобладает стадия разряда ионов, так как энергия активации составляла более 20 кДж/моль.

Изучены физико-химические и механические свойства исследуемых покрытий. Установлено, что при увеличении концентрации наноразмерного диоксида титана в электролите возрастают шероховатость и микротвердость формируемых композиционных покрытий. Наиболее высокими значениями микротвердости обладали покрытия с введением TiO₂ в виде ядро-оболочка с концентрацией в электролите 6 г/л и при TiO₂, синтезированным высушиванием золь-геля. Твердость таких покрытий составляла порядка 1440 МПа. Увеличение

шероховатости покрытий обусловлено внедрению более высокого количества наноразмерного диоксида титана в структуру покрытия, что согласуется с результатами элементного анализа. Наиболее высокое содержания TiO_2 в покрытии наблюдается для покрытий, осажденных из электролита с 6 г/л диоксида титана, и составляет 1,65 масс.%. При этом осажденные покрытия сплошные, беспористые, обладают высокими декоративными свойствами.

Коррозионные исследования в 3% хлориде натрия продемонстрировали, что наиболее коррозионноустойчивыми являются покрытия с внедрением в электролит TiO_2 , синтезированного в виде ядро-оболочка (6 г/л) и золь-гель методом (2 г/л). Плотности токов коррозии данных покрытий составляют $1,3478 \cdot 10^{-6}$ и $3,936 \cdot 10^{-6}$ А/см² соответственно.

Сплав олово-никель отличается высокой коррозионной стойкостью, привлекательным внешним видом, не вызывает раздражения при контакте с кожей человека. Данный сплав применяется в промышленности в качестве защитно-декоративного покрытия изделий из меди и стали. Внедрение его в структуру наноразмерного диоксида титана может способствовать повышению микротвердости, фотокаталитических и антибактериальных свойств металлической поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мурашкевич, А.Н. Синтез и свойства мезопористого композита на основе оксидов титана и кремния / А.Н.Мурашкевич, А.С. Лавицкая, О.А.Алисиенок, И.М.Жарский // Неорг. материалы. – 2009. – №10. – С. 1.
2. Pyanko, A.V. Tin-Nickel-Titania composite coatings / A.V. Pyanko, I.V. Makarova, D.S. Kharitonov et al.// Inorg. Materials. – 2019. – V.55. Issue 6. – pp.568 - 575.
3. Вячеславов, П.М. Электрохимическое осаждение сплавов: учеб. пособие/ П.М. Вячеславов // М.: Химия. – 1986. – 153 с.

И.А. Адудин, К.А. Орлова, М.А. Шелухин,
Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян, А.А. Шишкин
(РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ АМИНОСО- ДЕРЖАЩЕГО ЛИГАНДА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА СОСТАВ ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ ЦИНК-НИКЕЛЬ

Электроосаждение сплава Zn-Ni в последнее время получило широкое распространение, поскольку цинк-никелевые покрытия обладают более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с чистыми покрытиями из цинка. Покрытия сплавом цинк-никель также используют в качестве альтернативы антикоррозионным токсичным кадмиевым покрытиям [1], так как использование кадмия с 2016 года запрещено на территории РФ в изделиях электротехники и радиоэлектроники [2].

Известно, что покрытия сплавом цинк-никель с содержанием никеля 10-15 % обладают лучшей коррозионной стойкостью, пластичностью, адгезией и свариваемостью [3].

Покрытие Zn-Ni может быть получено как из кислых, так и из щелочных электролитов. На сегодняшний день исследовано множество кислых электролитов, основным недостатком которых является низкая рассеивающая способность. В настоящее время ведутся работы по разработке щелочных бесцианидных электролитов [4]. Они, как и цианидные электролиты, обладают высокой рассеивающей способностью, что позволяет использовать данные электролиты для нанесения покрытий на изделия сложной формы. Кроме того, покрытия, получаемые из щелочного электролита, имеют более высокую коррозионную стойкость.

В настоящее время примерно 60% покрытий сплавами Zn-Ni применяется в автомобильной промышленности, 10% - в линиях электропередач, 15% - в военной технике, 15% - для покрытия различного крепежа и металлоизделий в других отраслях [5].

Настоящая работа посвящена разработке процесса нанесения защитно-декоративных цинк-никелевых покрытий на поверхность стали 08пс, широко применяющейся в различных областях промышленности.

Был исследован щелочной электролит для электроосаждения сплава цинк-никель на основе аминосодержащего лиганда (ЛАО-10) следующего состава моль/л: Zn^{2+} (в виде ZnO) 0,07-0,14; NaOH 1,25-2,81; Ni^{2+} (в виде $NiSO_4 \cdot 7H_2O$) 0,03-0,06; ЛАО-10 0,15-0,25.

Исследовано влияние концентрации ЛАО-10 на содержание никеля в покрытии. Установлено, что с ростом концентрации ЛАО-10 в электролите, содержание никеля в покрытии снижается (рис.1). Выявлено, что покрытия сплавом Zn-Ni с оптимальным содержанием никеля (10-15 %) формируются в диапазоне концентраций ЛАО-10 от 0,15 до 0,25 моль/л при рабочей температуре 20-25 °С.

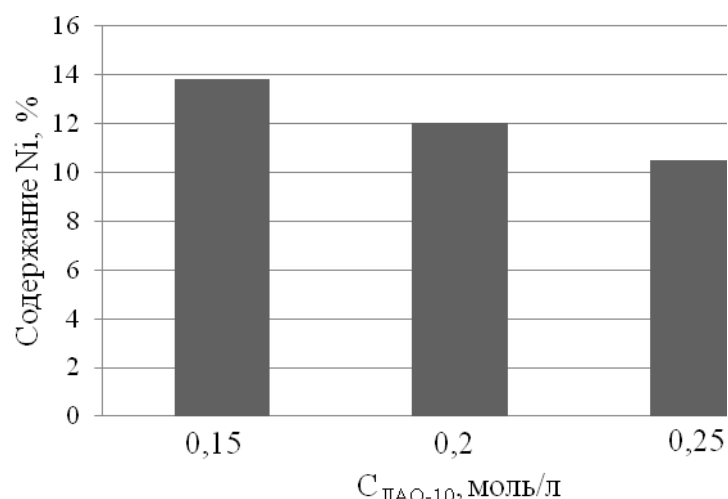
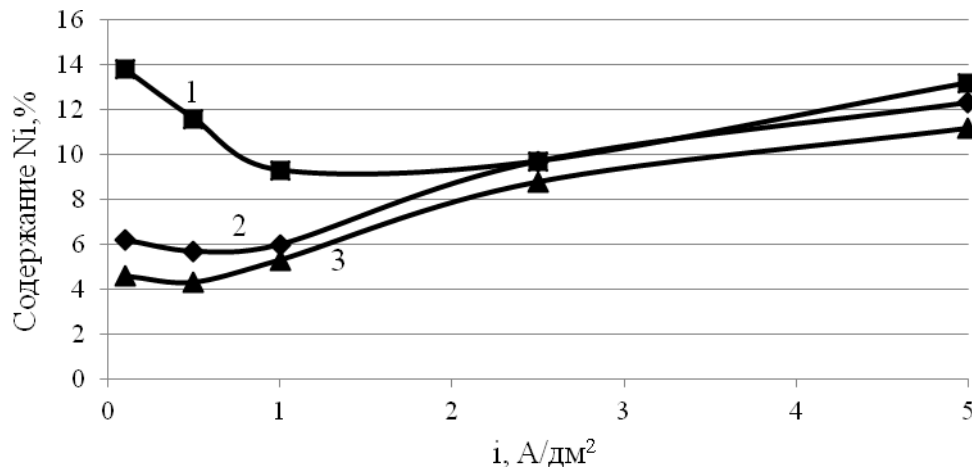


Рисунок 1. – Зависимость содержания никеля в покрытии от концентрации ЛАО-10 в электролите



1. 0,15 моль/л; 2. 0,2 моль/л; 3. 0,25 моль/л

Рисунок 2. - Зависимость содержания никеля в покрытии от катодной плотности тока при различных концентрациях ЛАО-10

На рисунке 2 представлен график зависимости содержания никеля в покрытии от катодной плотности тока. Установлено, что покрытия сплавом цинк-никель с оптимальным содержанием никеля формируются при температуре раствора 20-25 °С и концентрации

ЛАО-10 0,15 моль/л в широком диапазоне плотностей тока от 0,1 до 5 А/дм².

Выявлено, что в диапазоне плотностей тока от 0,1 до 1 А/дм² содержание никеля в покрытии незначительно снижается, при этом, с дальнейшим повышением плотности тока содержание никеля в покрытии увеличивается, что, вероятно, связано с образованием новой фазы, обогащённой никелем.

ЛИТЕРАТУРА

1. K.R. Sriraman, S. Brahimi, J.A. Szpunar, J.H. Osborne et al. Characterization of corrosion resistance of electrodeposited Zn–Ni Zn and Cd coatings // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 105. P. 314-323.

2. Технический регламент Евразийского экономического союза «Об ограничении применения /опасных веществ в изделиях электротехники и радиоэлектроники» (ТР ЕАЭС 037/2016). (утв. Советом Евразийской экономической комиссии 18.10.2016 (№113)).

3. Краус Р. Кислый или щелочной цинк-никель? Системное сравнение // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2013. № 4. С. 24-29.

4. N. Lotfi, M. Aliofkhazraei, H. Rahmani, Gh. Barati Darband, Zinc–Nickel Alloy Electrodeposition: Characterization, Properties, Multilayers and Composites // *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*. 2018. Vol. 54. No. 6. P. 1102-1140.

5. M. Kwon, D-h. Jo, S.H. Cho, H.T. Kim et al. Characterization of the influence of Ni content on the corrosion resistance of electrodeposited Zn–Ni alloy coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 288. P. 163-170.

ЧЕРНЫЕ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОЦИНКОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Черные пассивирующие конверсионные покрытия на цинковых поверхностях используются в ряде отраслей в качестве защитно-декоративных покрытий (мебельной фурнитуры, метизов, панелей и оснастки приборов и др.), а также в качестве светопоглощающих покрытий в гелиотехнике (в коллекторах, преобразующих световую энергию в тепловую, и в др. оптических приборах). Для получения таких покрытий используются конвертирующие растворы на основе соединений шестивалентного хрома, в которых формируются хроматные пленки, обладающие высокой защитной способностью и способностью к «самозалечиванию» при механических нарушениях пленки [1]. Критичными недостатками растворов хроматирования, в т.ч. и черного хроматирования, являются их высокая агрессивность и токсичность. Использование растворов и покрытий, содержащих соединения Cr^{6+} , с 2000 года ограничено нормативными документами в ряде стран Европы, Азии и Америки, а также в Российской Федерации [2].

Экологически безопасной заменой хроматной пассивации цинка может быть пассивация в молибдатсодержащих растворах, поскольку молибдат-ионы, как известно, также, как и хромат-ионы, ингибируют процессы коррозии [3]. Имеющиеся в литературе немногочисленные сведения об импортных технологиях нанесения молибденсодержащих конверсионных покрытий содержат ноу-хау, препятствующие их воспроизведению, отечественные публикации или патенты на эту тему в научно-технической литературе и в интернет-ресурсах отсутствуют.

С учетом изложенного, настоящее исследование посвящено разработке малотоксичного процесса черного пассивирования поверхности цинка, не уступающего импортным аналогам по защитным и оптическим характеристикам, в растворах на основе соединений молибдена.

Известно, что растворы для получения черных молибденсодержащих покрытий должны содержать в своем составе парамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ и ацетат натрия CH_3COONa [4]. Проведенные эксперименты позволили определить область концентраций данных компонентов, в которой возможно получение черных покрытий, соответствующих баллу 10 по десятибалльной цветовой шкале (рис. 1).

Следует отметить, однако, что формирующиеся покрытия, в том числе и в выделенной области концентраций компонентов, характеризовались недостаточно высокой адгезией, вследствие чего покрытия мазались – оставляли следы на руках. С целью устранения этого недостатка в раствор было введено небольшое количество ионов никеля, которые, как известно, оказывают благотворное влияние на адгезию конверсионных покрытий (фосфатирование и др.) [5]. Оказалось, что в присутствии в растворе 0,22-1,12 г/л ионов никеля (в виде $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) формирующиеся в них покрытия перестают мазаться, и при этом не нарушается их глубокий черный цвет.

		Концентрация $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, г/л					
		10	12	14	16	18	20
Концентрация CH_3COONa , г/л	10	8	8	10	10	10	10
	12	8	8	10	10	10	10
	14	8	8	8	10	10	10
	16	8	8	8	10	10	10
	18	8	8	8	8	10	10
	20	8	8	8	8	8	8

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Характеристика цвета, баллы									

Рисунок 1. – Зависимость внешнего вида покрытий от концентрации $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ и CH_3COONa

Установлено, что качественные покрытия глубокого черного цвета формируются при температурах 45-85°C и pH 4,8-5,2 единиц.

Цвет покрытий изменяется от радужного до черного в зависимости от продолжительности их формирования, покрытия глубокого черного цвета формируются при длительности процесса не менее 5 мин. Спектральные исследования показали, что с увеличением продолжительности процесса содержание оксида молибдена (V) возрастает, оксида молибдена (VI) снижается, а содержание оксида молибдена (IV) остается практически неизменным.

Коррозионные испытания в камере соляного тумана показали, что время до появления первых очагов коррозии цинка с черными молибденсодержащими покрытиями составляет 65 ч, а с черными хроматными покрытиями несколько выше – 72 часа.

Разработан технологический процесс пассивации цинковых поверхностей в растворе, содержащем в г/л: 14-20 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$;

10-18 CH_3COONa ; 1-5 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, позволяющем формировать при $t = 45-85^\circ\text{C}$ и $\tau = 7-10$ мин черные молибденсодержащие покрытия, сопоставимые по защитным и оптическим характеристикам с черными хроматными покрытиями.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта Х-2020-027.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дингверт Б. Чёрное хромирование цинка и его сплавов с последующей финишной обработкой в пассивационном растворе на основе трехвалентного хрома // 2009. Т. 17. № 1. С. 38-48.
2. Директива 2000/53/ЕС Парламента и Совета Европы от 18 сентября 2000 года «End-of-life-vehicles», Official Journal of the European Communities L269. С. 34-43.
3. J.A. Wharton, D.H. Ross, G.M. Treacy, et al., An EXAFS investigation of molybdate-based conversion coatings, J. Appl. Electrochem. 33 (2003). P. 553-561.
4. Meshalkin V.P., Abrashov A.A., Vagramyan T.A., Grigoryan N.S., Utochkina D.S. Development of Composition and Investigation of Properties of a New, Environmentally Friendly Molybdenum-Containing Decorative Protective Conversion Coating on Zinc-Plated Surfaces. // Doklady Chemistry. 2018. Vol. 480. No. 5. P. 555-558.
5. Abrashov A., Grigoryan N., Vagramyan T., Asnis N. On the Mechanism of Formation of Conversion Titanium-Containing Coatings // Coatings. 2020. Vol. 10. No 4. 328. P. 1-11.

ЗАЩИТНЫЕ БЕСХРОМАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА АМг6

В качестве адгезионных слоев под ЛКП перед окрашиванием алюминия и его сплавов широко используются конверсионные хроматные покрытия. Хроматные адгезионные покрытия предпочтительнее и при окрашивании сложнопрофилированных изделий, поскольку их анодирование связано с известными сложностями и требует дополнительных технических ухищрений и затрат. Экономия и скорость – главные преимущества процессов нанесения конверсионных покрытий.

Из-за высокой токсичности растворов хромирования, в состав которых входят высокотоксичные соединения шестивалентного хрома, и формирующихся в них конверсионных покрытий, которые также содержат до $200 \text{ мг/м}^2 \text{ Cr}^{6+}$, законодательства многих государств существенно ограничивают, либо вовсе запрещают применение конверсионных хроматных покрытий.

В числе альтернативных хроматам ингибиторов коррозии алюминиевых сплавов, в литературе описаны соли редкоземельных металлов, в частности церия, который является экологически безопасным и достаточно эффективным ингибитором коррозии таких металлов, как алюминий и цинк [1-3]. С учетом этого, возможной заменой адгезионным конверсионным хроматным покрытиям могут стать церийсодержащие конверсионные покрытия.

В настоящей работе разработан раствор для нанесения защитных адгезионных церийсодержащих покрытий на поверхность алюминиевого сплава АМг6 с целью замены токсичного процесса хромирования в автомобильной и других отраслях промышленности.

Разработанный раствор, содержит: 5-10 г/л $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30-40 мл/л H_2O_2 , 0,5-1,5 г/л и сложный эфир галловой кислоты.

Покрытия с наилучшими физико-химическими характеристиками формируются в растворе с $\text{pH}=2-3$, при температуре $18-25^\circ\text{C}$ и продолжительности процесса 10-15 мин. Оптимальная температура сушки $120-160^\circ\text{C}$,

Формирующиеся в приведенных условиях покрытия состоят из оксидов церия CeO_2 , Ce_2O_3 , а также оксида алюминия Al_2O_3 .

Введение сложного эфира галловой кислоты (в количестве 0,5-1,5 г/л) в рабочий раствор приводит к изменению химического состава

формирующихся покрытий, а именно к исключению в его составе соединений CeO_2 . Это способствует увеличению защитной способности покрытий.

Коррозионные испытания в камере соляного тумана показали, что разработанные церийсодержащие покрытия превосходят по защитной способности широко применяемые в настоящее время хроматные покрытия. Разработанные покрытия обладают хорошими адгезионными свойствами и выдерживают воздействие высоких температур без деградации защитных свойств. Снижение адгезии после 750 часов коррозионных испытаний в соляном тумане составляет 13,0 и 13,8 % для церийсодержащих и хроматных покрытий соответственно (табл. 1). Толщина церийсодержащих покрытий составляет 280-320 нм.

Таблица 2. - Результаты испытаний прочности сцепления ЛКП с основой

	Прочность сцепления, МПа		Снижение адгезии, %
	До коррозионных испытаний	После коррозионных испытаний (750 ч)	
Ce(III)	2,38	2,07	13,0
Cr(VI)	2,25	1,94	13,8
AMr6	1,97	1,51	23,4

Разработанный раствор для формирования защитно-адгезионных покрытий на алюминии является альтернативой токсичным растворам хроматирования.

«Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта X-2020-028»

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Gobar, A. Baraka, R. Akid, M. Zorainy, Corrosion protection mechanism of Ce^{4+} /organic inhibitor for AA2024 in 3.5% NaCl, RSC Advances. 2020. Vol. 10. P. 2227-2240.
2. M. Dabala, E. Ramous, M. Magrini, Corrosion resistance of cerium-based chemical conversion coatings on AA5083 aluminium alloy, Materials and Corrosion. 2004. Vol. 55. P. 381-386.
3. С.В. Олейник, Ю.И. Кузнецов, Ингибиторы коррозии в конверсионных покрытиях. Ч. IV, Защита металлов. 2007. Т. 43. С. 421-428.

Н.Д. Кондратьева, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян,
 Минь Тхань Чунг, Х.А. Невмятуллина, Т.В. Коняева
 (РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва)

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПАССИВАЦИИ ЦИНКОВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Соединения шестивалентного хрома, входящие как в состав растворов хромирования, так и в состав хромированных покрытий, весьма токсичны и являются канцерогенами.

В последние годы в качестве альтернативы хромированию в мировой практике все чаще используются наноразмерные конверсионные покрытия на основе соединений редкоземельных металлов (РЗМ) [1-4].

Настоящая работа посвящена исследованию процессов нанесения на оцинкованную сталь бесхроматных покрытий на основе оксидов редкоземельных металлов таких, как церий, лантан, неодим и иттрий.

Проведенные эксперименты позволили определить диапазоны концентраций компонентов рабочих растворов, а также параметров процессов, в которых удастся формировать покрытия хорошего качества с высокой защитной способностью (табл. 1).

Таблица 1. - Технологические параметры

Слоеобразующий Me	La ³⁺	Ce ⁿ⁺	Y ³⁺	Nd ³⁺
рН раствора	1,8-3,9	2,5-3,0	2,5-3,5	2,5-3,0
Температура раствора, °С	30-40	35-55	25-35	30-40
Длительность обработки, мин	1-2			
Температура сушки, °С	80-120			
Защитная способность, с	85	55	55	70

Исследование морфологии покрытий с применением конфокального микроскопа LEXT – OSL 4100 позволило оценить структуру слоя, а также степень развития поверхности. РЗМ – содержащие покрытия обладают аморфной структурой слоя, т.к. отсутствуют четкие очертания глобул, а поверхность весьма однородна.

Разработанные растворы позволяют формировать пассивирующие защитные покрытия на гальванических цинковых покрытиях, осажденных из разных типов электролитов цинкования на подвесках и насыпью в барабане. Установлено, что разработанные пассивирующие покрытия на цинке по коррозионной стойкости и защитной способно-

сти сопоставимы с радужными хроматными покрытиями (табл. 2). Разработанные покрытия выдерживают воздействие высоких температур без ухудшения характеристик.

Таблица 2

Характеристики получаемых покрытий

	Слоеобразующий Me				
	Cr ⁶⁺	La ³⁺	Ce ⁿ⁺	Y ³⁺	Nd ³⁺
Время до появления «белой коррозии», ч	24-100	48	68	26	32
Время до появления «красной коррозии», ч	280	280	270	200	350
Класс опасности	1	3	3	3	3
Самозалечивание	+	–	+	–	–
Износостойкость, кол-во циклов	600	950	1100	700	1000
Термостойкость	–	+	+	+	+
Толщина, нм	500	135	160	180	160

Показано, что толщина формирующихся покрытий меньше толщины хроматных слоев (табл. 2).

Было установлено, что церийсодержащие покрытия обладают способностью к самозалечиванию. Сеть царапин на церийсодержащем покрытии начинает зарастать через 10 часов испытаний в 0,03 М NaCl.

ЛИТЕРАТУРА

1. Желудкова Е.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А. Церийсодержащий раствор для бесхроматной пассивации цинковых покрытий. Коррозия: материалы, защита. 2018. № 4. С. 27-33.
2. Liu Guangming, Yu Fei, Yang Liu, Jihong Tian & Nan Du Cerium-tannic acid passivation treatment on galvanized steel. Rare metals. 2009. Vol. 28(3). P. 284-288.
3. Song Y.-K. & Mansfeld F. Technical Note: Corrosion protection of electrogalvanized steel by a cerium-based conversion coating. Corrosion. 2006. Vol. 62(12). P. 1067-1073.

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ СОПОЛИМОЛИМЕРИЗАЦИИ
АЛЛИЛОВОГО ЭФИРА САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С МА-
ЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ**

Как известно, одним из важных условий для полимерных материалов, используемых в медицине, сельском хозяйстве, бытовых товарах и многих других областях считаются антибактериальные свойства. Эти типы полимеров обычно сохраняют в макромолекуле такие функциональные группы как амин, амид, гидроксил, карбоксил и ангидрид кислот. Одним из методов получения антибактериальных полимеров является сополимеризация биологически активных виниловых мономеров с другими виниловыми мономерами [1].

В наших предыдущих исследованиях сообщалось о получении сополимеров на основе аллиловых эфиров (ацетил) салициловой кислоты и таких виниловых мономеров, как стирол, метилметакрилат, малеиновый ангидрид (МА) [2].

Целью данного исследования является изучение закономерностей реакций сополимеризации аллиловых эфиров салициловой кислоты (Al-ST) с малеиновым ангидридом (МА) для получения полимеров, содержащих салициловую кислоту.

Построены ПМР спектры мономеров по отдельности и в смесях в различных соотношениях. Изменение величины химического сдвига протонов, принадлежащих молекуле МА, в ПМР спектре ($A \gg D$) смеси МА и Al-ST мономеров различного состава свидетельствует об образовании комплекса типа $[D \dots A]$. Изменение величины этого сдвига увеличивается с увеличением мольного соотношения доноров в смеси мономеров. Константу равновесия (K_c) процесса комплексообразования рассчитывали графически с использованием кета-уравнения [3].

Согласно расчетам, для Al-ST:МА пары мономеров $K_c = 0.10$. Для пары мономеров Al_{st} - МА $r_1 = 0.02$ и $r_2 = 0.03$. Близость значений относительной активности мономеров в реакциях сополимеризации к нулю доказывает, что сополимеры имеют последовательное строение. Наличие $C=O$ (1725 см^{-1}), $C-O-C$ (1150 см^{-1}) полос в ИК-спектрах сополимеров и отсутствие полосы поглощения, характерной для $C=C$ связи ($1630-1640 \text{ см}^{-1}$) является одним из основных факторов, доказывающих формирование сополимера.

Естественно, можно сделать вывод, что комплекс, образующийся между мономерами, серьезно влияет на их относительную реакционную способность. Полученный комплекс ведет себя как свободный мономер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э.Донцова, О.Жарненкова, А.Снежко, В.Узденский. Полимерные материалы с антимикробными свойствами. Пластик, 2014, Т.131, №12, с. 30-35.
2. Н.Расулзаде, А.Азизов, Г.Сафарова. Н.Расулзаде. Исследование реакции сополимеризации аллил- и винилацетилсалицилатов с малеиновым ангидридом. Азербайджанский химический журнал, 2017, № 2, с.34-37.
3. Г.Георгиев, В.Голубев, В.Зубов. Кинетический метод определения вклада донорно-акцепторных комплексов в реакции роста цепи чередующейся радикальной сополимеризации. Высокомолек. соед. А 1978. т. 20. № 7. С. 1608-1615.

**КАРБИДОКРЕМНИЕВАЯ КЕРАМИКА, МОДИФИЦИРОВАН-
НАЯ СМЕШАНЫМИ КАРБИДАМИ ТУГОПЛАВКИХ МЕ-
ТАЛЛОВ**

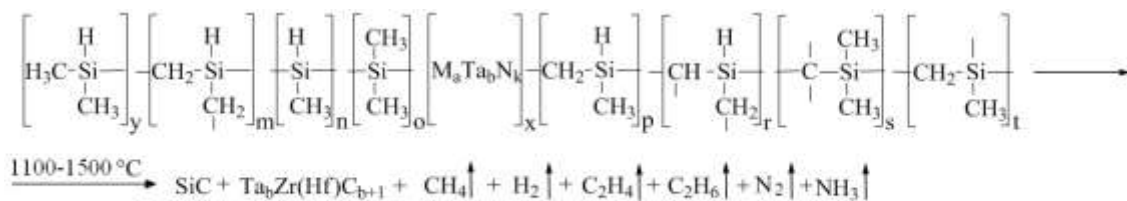
Соконденсацией олигодиметилсилиленметиленов и алкиламидных соединений тугоплавких металлов (Zr и Ta, Hf и Ta) были синтезированы металлокарбосиланы содержащие одновременно Zr и Ta или Hf и Ta [1].

Наиболее вероятно, что процесс соконденсации олигодиметилсилиленметиленов и смеси амидов $a \cdot M(NR_2)_4 + b \cdot Ta[N(CH_3)_2]_5$ (где M = Zr, Hf, R = CH₃, C₂H₅) протекает аналогично процессу соконденсации олигодиметилсилиленметиленов с $Zr[N(C_2H_5)_2]_4$ [2]. В результате образуются металлокарбосиланы (таблица 1), которые представляют собой твердые олигомеры темно-коричневого цвета, хорошо растворимые в органических растворителях (толуол, гексан).

Таблица 1 – Эмпирические формулы, элементный анализ и керамический выход металлокарбосиланов

№	Эмпирическая формула	Найдено, мас. %							Si- H, мас. % (TGA)	C, мас. % (TGA)
		C	H	Si	Zr (Hf)	Ta	N	O		
1	$SiC_{2.02}Zr_{0.006}Ta_{0.02}N_{0.10}H_{4.80}$	38.17	7.64	44.31	0.84	6.75	2.30	-	0.54	79.59
2	$SiC_{2.02}Zr_{0.006}Ta_{0.02}N_{0.12}H_{4.77}$	38.70	7.67	44.72	0.86	5.45	2.60	-	0.53	77.69
3	$SiC_{2.19}Zr_{0.004}Ta_{0.04}N_{0.17}H_{5.48}$	38.00	8.01	40.68	0.58	9.20	3.53	-	0.55	78.51
4	$SiC_{2.19}Hf_{0.007}Ta_{0.02}N_{0.19}H_{5.49}O_{0.04}$	38.31	8.07	40.88	1.92	6.14	3.77	0.91	0.53	82.16
5	$SiC_{2.08}Hf_{0.003}Ta_{0.03}N_{0.17}H_{5.11}O_{0.05}$	37.16	7.66	41.70	0.65	8.25	3.46	1.12	0.55	82.95
6	$SiC_{2.15}Hf_{0.004}Ta_{0.02}N_{0.18}H_{5.38}O_{0.04}$	38.31	8.07	41.75	1.21	6.03	3.73	0.90	0.53	81.17

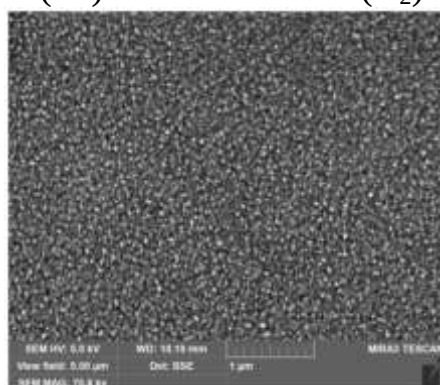
Из синтезированных металлокарбосиланов (таблица 1) были получены образцы модифицированной смешанными карбидами тугоплавких металлов SiC керамики. Процесс термотрансформации металлокарбосиланов проводили ступенчато – сначала до 1100 °С в среде аргона, затем до 1500 °С в среде аргона или азота.



$$a = 1, b = 3-8$$

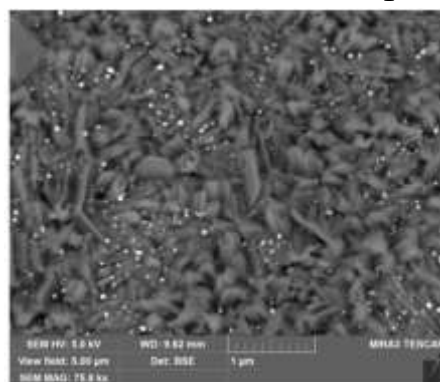
Морфологию поверхности и элементный состав керамики–1500(Ar) и керамики–1500(N₂) определяли методом СЭМ с рентгеновским элементным микроанализом.

На рисунке 1 представлены результаты СЭМ образцов керамики ZrTaKC–1500(Ar) и ZrTaKC–1500(N₂).



1

Element	Wt. %	At. %
C K	22.50	40.86
O K	07.39	10.08
Si K	61.68	47.90
Zr M	01.21	0.29
Ta L	07.22	0.87

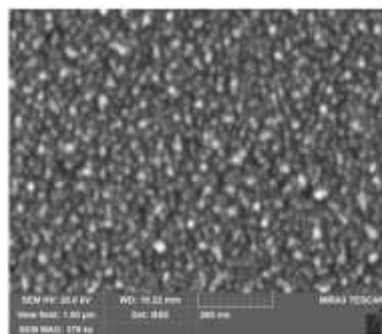


2

Element	Wt. %	At. %
C K	2.53	4.81
N K	21.01	34.24
O K	01.00	01.43
Si K	72.75	59.14
Zr M	00.30	00.08
Ta L	02.41	00.30

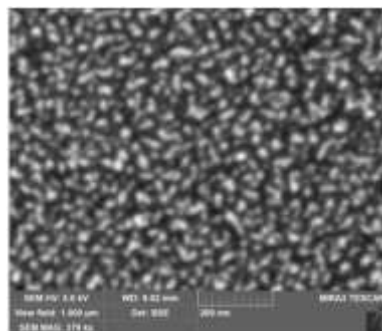
Рисунок 1 – Морфология поверхности образцов керамики с рентгеновским элементным микроанализом: 1 – 1500(Ar); 2 – 1500(N₂)

На рисунке 2 представлены результаты СЭМ образцов керамики HfTaKC–1500(Ar) и HfTaKC–1500(N₂). Для керамики HfTaKC–1500(N₂) рентгеновский элементный микроанализ был сделан как на поверхности, так и в объеме образца (путем растирания в порошок).



Element	Wt. %	At. %
C K	04.21	14.78
O K	06.90	18.15
Si K	36.60	54.87
Hf L	10.60	02.50
Ta L	41.69	09.70

1



Element	Wt. %	At. %
C K	11.34	34.04
O K	02.10	04.73
Si K	40.54	52.04
Hf L	09.35	01.89
Ta L	36.67	07.31

1 – порошок

Element	Wt. %	At. %
C K	05.74	10.13
N K	27.27	41.31
O K	02.21	02.93
Si K	59.60	45.03
Hf L	01.09	00.13
Ta L	04.09	00.48

2 – поверхность

2

Рисунок 2 – Морфология поверхности образцов керамики с рентгеновским элементным микроанализом: 1 – 1500(Ar); 2–1500(N₂)

Рентгеновские исследования образцов керамики–1500(Ar) и керамики–1500(N₂) показали, что образцы низкокristаллические, наблюдаемые в них фазы имеют наноразмерный характер, что выражено в сильном уширении линий, за исключением фазы углерода (рисунок 3).

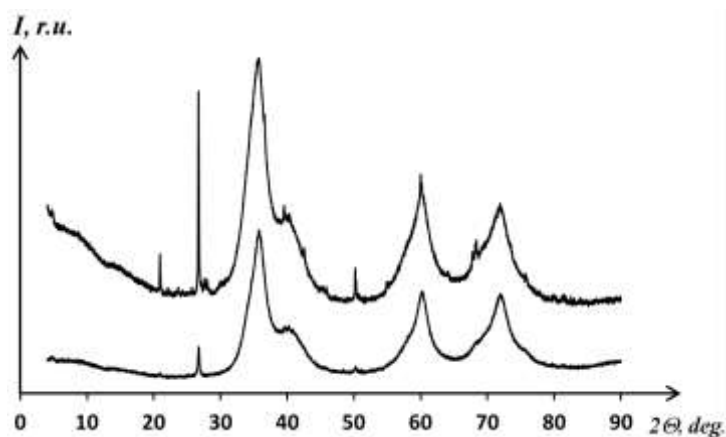


Рисунок 3 – Дифрактограммы образцов керамики: 1 – 1500(Ar); 2 – 1500(N₂)

Результаты фазового анализа образцов керамики, полученной после пиролиза металлокарбосиланов при 1500 °С, методом порошковой рентгеновской дифракции показали, что в образцах наблюдаются фазы карбида кремния и углерода. Фаза карбида кремния описывается структурой Муассанита 3С. Третьей фазой в исследованных образцах является система, схожая по строению с карбидами гафния, тантала и циркония. Все перечисленные выше карбиды имеют кубическую ячейку со структурным типом «NaCl», отличия же между собой этих структур наблюдаются только в параметрах ячейки. Параметр «а» кубической ячейки (у карбида тантала – 4.43 Å, у карбидов гафния и циркония он равен 4.64 и 4.70 Å соответственно), определяли с помощью уточнения дифрактограмм методом Ритвельда. Во всех образцах он превышает таковой для карбида тантала, но ниже чем в карбидах гафния и циркония. Таким образом, можно предположить, что в изученной системе происходит образование карбида смешанного строения [3].

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Щербакова Г.И., Блохина М.Х., Жигалов Д.В., Королев А.П., Варфоломеев М.С., Стороженко П.А. Способ получения металлополикарбосиланов: Пат. РФ № 267914, 2019.
- 2.П.А. Стороженко, Г.И. Щербакова, А.М. Цирлин, Е.К. Флорина, Е.А. Измайлова, А.А. Савицкий, М.Г. Кузнецова, Т.М. Кузнецова, И.В. Столярова, Г.Ю. Юрков, С.П. Губин. Синтез нанощирконийолигокарбосиланов. Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 10. С. 1269–1277.
- 3.G.I. Shcherbakova, P.A. Storozhenko, T.L. Apukhtina, D.V. Zhigalov, M.S. Varfolomeev, A.I. Drachev, A.A. Ashmarin. Nanometalloccarbosilanes and Organoelementoxanes as Precursors of Components of Promising Ceramic Composites. IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 525. 012057.

И.А. Гуляева, А.П. Старникова, В.Ю. Стороженко,
М.Г. Волкова, Е.М. Баян, В.В. Петров
(Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, г. Таганрог, Россия)

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ОКСИДОВ SnO_2 и ZnO

Создание газочувствительных сенсоров на основе наноразмерных пленочных материалов является важной задачей для большинства исследователей в связи с повышенным загрязнением атмосферы. Наиболее распространенными материалами для газочувствительных сенсоров являются полупроводниковые оксиды металлов, получаемые в виде пленок, таких как SnO_2 [1], ZnO , [2] и др., благодаря своей высокой чувствительности.

В качестве прекурсоров для получения тонких пленок состава $95\%\text{SnO}_2:5\%\text{ZnO}$ методом пиролиза использовались дигидрат ацетата цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, пентагидрат хлорида олова (IV) $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ацетон, 1,4-диоксан, вода дистиллированная и органическая кислота.

На первом этапе синтеза получали из расплава промежуточные продукты – соли органической кислоты цинка и олова. На втором этапе проводилось растворение промежуточного продукта в органическом растворителе (1,4-диоксан) в нужном молярном соотношении. Подложки из различных материалов тщательно очищали от налета и грязи. Затем трехкратно наносили раствор промежуточного продукта на подложку методом налива. После нанесения раствора на подложку проводили сушку при температуре 120°C в течение 20 мин. Термическую обработку образцов проводили на воздухе при нагревании со скоростью 10 град/мин, с выдержкой в течение 2 ч при заданной температуре 550°C . Охлаждение пленок до комнатной температуры проводили вместе с муфельной печью.

В качестве прекурсоров для получения тонких пленок состава $95\%\text{SnO}_2:5\%\text{ZnO}$ золь-гель методом были использованы изопропиловый спирт ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$), пентагидрат четыреххлористого олова ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и гексагидрат нитрата цинка ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

При приготовлении растворов растворяли навески солей в изопропиловом спирте, выдерживали до образования геля, после чего наносили на подготовленные поликоровые подложки, высушивая при комнатной температуре, а затем при 120°C . Кратность нанесения со-

ставила 3 слоя, после чего проводили термическую обработку при температуре 550 °С в течение двух часов. Полученные пленки охлаждали при комнатной температуре. В дальнейшем, поверх пленок методом термического испарения в вакууме наносилась контактная V-Ni металлизация [3]. На рисунке 1 представлена фотография полученного образца тонкой пленки состава 95%SnO₂:5%ZnO с нанесенной поверх нее контактной металлизацией.



Рисунок 1. – Пленка состава 95%SnO₂:5%ZnO с контактной металлизацией

Электрофизические и газочувствительные свойства образцов пленок исследовались на установке для исследования электрофизических свойств сенсоров газов [4]. На рисунке 2 представлена температурная зависимость сопротивления (R) исследуемых образцов пленок.

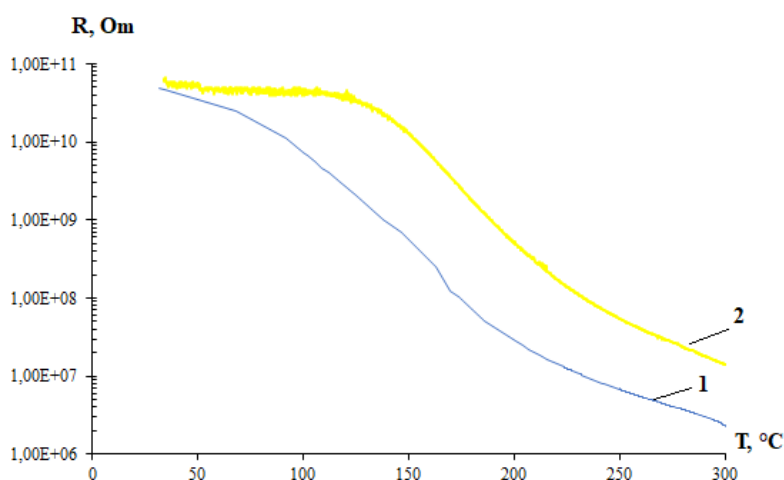


Рисунок 2. Температурная зависимость образцов, полученных золь-гель методом (1) и методом пиролиза (2) состава 95%SnO₂:5%ZnO от сопротивления

Известно, что в области невысоких температур (область примесной проводимости) температурная зависимость концентрации носителей заряда определяется уравнением Аррениуса [5]:

$$n = A \cdot T^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

где A – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации при температурах 473–543 К, k – постоянная Больцмана.

Расчет энергии активации проводимости показал, что для диапазона температур 190 – 300 °С для пленок, полученных по золь-гель методу E_a составила 0,61 эВ, а для пленок, сформированных методом пиролиза 0,84 эВ.

Измерение газочувствительных свойств полученных образцов проводили при концентрации NO_2 равной 50 ppm в синтетическом воздухе при рабочей температуре 200 °С. Исследования проводили на установке «Микрогаз-Ф». Смесь воздуха и NO_2 вводили со скоростью потока 0,4 дм³ / мин. Отклик образцов на основе пленки состава 95% SnO_2 :5% ZnO на поликоровой подложке рассчитывали по формуле $S = R_g / R_0$.

На рисунке 3 представлены отклики образцов на влияние NO_2 концентрацией 50 ppm, полученных золь-гель методом (1) и методом пиролиза (2) при 200 °С.

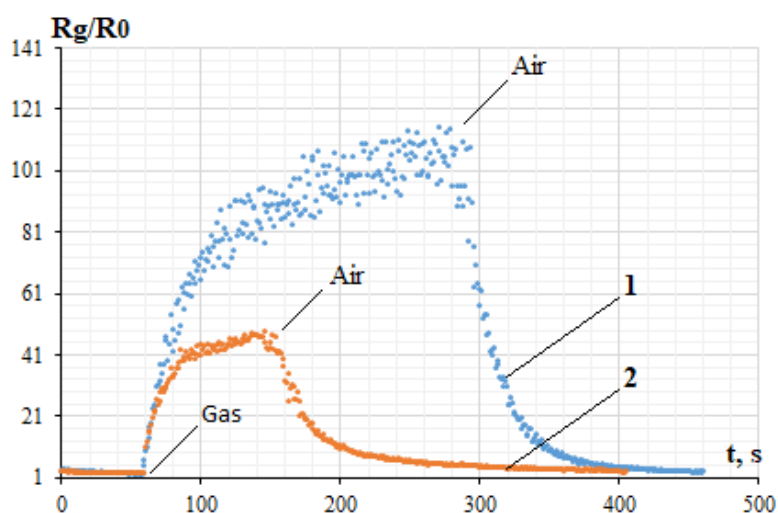


Рисунок 3. Отклик образцов на NO_2 концентрацией 50 ppm, полученных золь-гель методом (1) и методом пиролиза (2) при 200 °С

В таблице 1 представлены значения показателей коэффициента газочувствительности, времени отклика и восстановления исследуемых образцов на основе пленки состава 95% SnO_2 :5% ZnO на поликоровой подложке, полученных золь-гель методом и методом пиролиза при 200 °С.

Из рисунка и таблицы видно, что меньшая энергия активации проводимости золь-гель пленок приводит к увеличению более чем в 2 раза коэффициента чувствительности пленок по сравнению с пленками, полученными методом пиролиза. Однако время отклика существенно меньше для пленок, полученных вторым методом.

Таблица 1

	Золь-гель			Пиролиз		
	S	t _{откл} , с	t _{восст} , с	S	t _{откл} , с	t _{восст} , с
200 °С	106,5	188	484	46,7	100	237

Исследования газочувствительных свойств образцов на основе пленки состава 95%SnO₂:5%ZnO показали, что при воздействии NO₂ концентрацией 50 ppm образцы, полученные золь-гель методом при рабочей температуре 200 °С, имеют коэффициент газочувствительности в 2 раза выше, чем образцы, полученные методом пиролиза. Причиной этого является более высокие значения энергии активации проводимости у образцов, полученных методом пиролиза. В то же время на отклика и восстановления у пленок, полученных методом пиролиза значительно меньше.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-07-00653 А.

ЛИТЕРАТУРА

1. Li N., Fan Y., Shi Y., Xiang Q., Wang X., Xu J. A low temperature formaldehyde gas sensor based on hierarchical SnO/SnO₂ nano-flowers assembled from ultrathin nanosheets: Synthesis, sensing performance and mechanism // *Sens. Actuators B Chem.* 2019, 294, 106–115.
2. Gong B., Shi T., Zhu W., Liao G., Li X., Huang J., Zhou T., Tang Z. UV irradiation-assisted ethanol detection operated by the gas sensor based on ZnO nanowires/optical fiber hybrid structure // *Sens. Actuators B Chem.* 2017, 245, 821–827.
3. Petrov V.V., Bayan E. M., Khubezhov S. A., Varzarev Yu. N., Volkova M G. Investigation of Rapid Gas-Sensitive Properties Degradation of ZnO–SnO₂ Thin Films Grown on the Glass Substrate // *Chemosensors* 2020, 8(2), 40.
4. Petrov, V.V., Starnikova, A.P., Varzarev, Y.N., Abdullin, K.A., Makarenko, D.P. Gas sensitive properties of ZnO nanorods formed on silicon and glass substrates// *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2019, 703, 012038.
5. Шалимова К.В. Физика полупроводников. Изд. 2-е перераб. и доп. М.: Энергия, 1976.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ ТЕРМО- И БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В настоящее время с увеличением спроса на различные продукты растут и обороты их производства. Для надежной упаковки и транспортировки используются наиболее распространенные и достаточно легко получаемые полимеры и композиционные материалы. Крупнотоннажные синтетические материалы (полиэтилен, полипропилен, полиэтилентерефталат, поливинилхлорид) характеризуются высокой устойчивостью к воздействию температуры, солнечной радиации, воды, а также микроорганизмов и других биологических объектов. Время разложения синтетических полимеров в естественных условиях значительно превышает продолжительность жизни человека, оно составляет примерно 200 лет. Их чрезвычайная стойкость к влиянию окружающей среды становится настоящей проблемой для современной экологической обстановки, а сжигание подобных отходов приводит к выделению токсичных газов [1].

Одним из главных решений этой проблемы является разработка и внедрение композиционных материалов, способных не уступать распространенным полимерам в физико-механических и эксплуатационных свойствах [2].

В данной работе рассматривается влияние таких добавок, как полититанат калия (ПТК) и полититанат калия, модифицированный ионами никеля, (ПТК-Ni) на деструкцию полимерного материала поливинилбутираля.

Для синтеза полититаната калия порошкообразный TiO_2 помещали в алундовый тигель, содержащий расплав смеси KOH и KNO_3 ; состав реакционной смеси (мас. %): TiO_2 (30), KOH (30), KNO_3 (40); далее добавляли H_2O (60 мл), перемешивали. Тигель с реакционной смесью выдерживали при температуре 500°C в течение 3 ч. Полученный порошкообразный продукт промывали дистиллированной водой для удаления остатков водорастворимых компонентов сырьевой смеси и продуктов, просушивали в сушильном шкафу при температуре 60°C в течение 6 ч. Для модифицирования полученный порошок ПТК помещали в сосуд, содержащий водный раствор $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 0,01 моль/л, выдерживали при перемешивании в течение 4 ч,

дважды промывали дистиллированной водой, а затем сушили течение 4 ч при 60°C [3].

Композиционные материалы получали следующим образом: гранулированный поливинилбутираль (ПВБ) растворяли с использованием магнитной мешалки в изоамиловом спирте в соотношении (мас. %) 5:95 до полного растворения полимера. В полученный раствор (20 мл) вводили порошки ПТК и ПТК-Ni в соответствии с необходимой концентрацией (мас. 2%, 5%, 10%, 15%). Перемешивали до образования однородной суспензии, после чего помещали каждую смесь в чашу Петри и оставляли до полного застывания при нормальных условиях. Полученные пленки диаметром ~12 см осторожно отделяли от чашек Петри и подвергали исследованию.

С использованием ИК-спектрометра ФТ-801 получены и проанализированы ИК-спектры поглощения 9 пленок из чистого ПВБ и с добавлением катализаторов в виде немодифицированного полтитаната калия и полтитаната калия, модифицированного соединениями никеля (рис. 1).

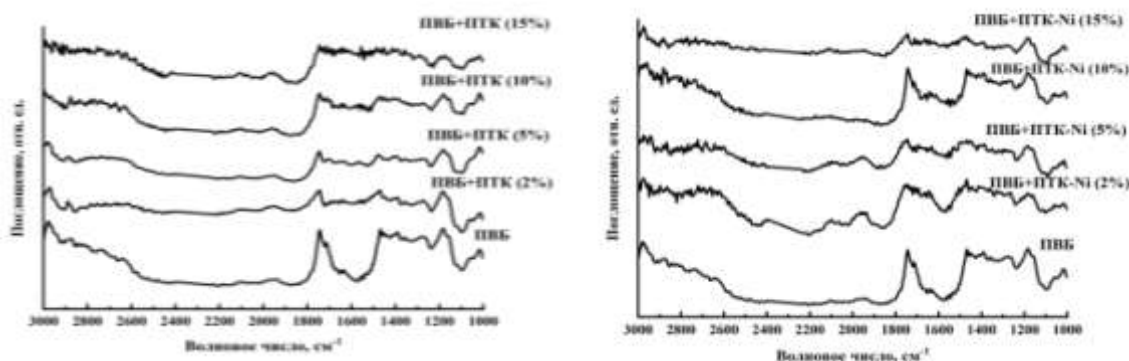


Рисунок 1 – ИК-спектры поглощения чистого ПВБ и ПВБ с добавлением ПТК и ПТК-Ni

На графиках видно, что спектр, соответствующий ПВБ, характеризуется наличием полос поглощения, относящимся к колебаниям функциональных групп CH₂ (~2900 см⁻¹) и CH₃ (~2800 см⁻¹), а также связей C=O (~1700 см⁻¹), C-O-C (~1100 см⁻¹) и C-OH (~1000 см⁻¹).

С добавлением катализатора после двух недель выдержки интенсивность полос, характерных для C=O, C-O-C и C-OH связей, снижается, а полосы поглощения CH₂ и CH₃ функциональных групп исчезает в большинстве случаев, что может свидетельствовать о деградации полимера в присутствии ПТК и ПТК-Ni.

Проведен термогравиметрический анализ исходного полимера и композиционных материалов с добавками различного состава (рис. 2).

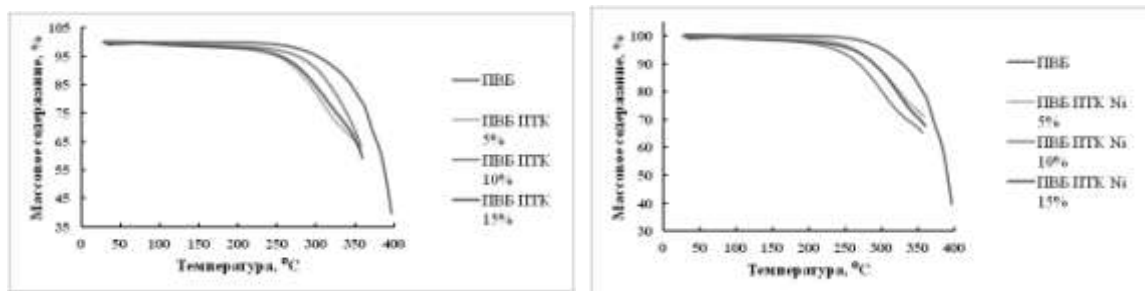


Рисунок 2 – Термогравиметрический анализ чистого ПВБ и ПВБ с добавлением ПТК и ПТК-Ni

Согласно данным термогравиметрического анализа, разложение поливинилбутираля в присутствии используемых катализаторов начинается при более низкой температуре и протекает более интенсивно. При этом необходимо отметить, что оптимальной можно считать добавки немодифицированного полититаната калия в количестве 5% и модифицированного никелем полититаната калия в количестве 10%. При данных концентрациях происходит минимальная агломерация частиц катализатора в матрице полимера, что обеспечивает максимальную площадь соприкосновения с частицами ПВБ и их эффективное разложение.

Таким образом, введение добавок в виде чистого полититаната калия (5%) и политаната калия, модифицированного ионами переходного металла Ni (10%) оказывают наибольшее влияние на деструкцию полимерного материала поливинилбутираля, что характеризуется снижением интенсивности полос участков, отвечающим связям C=O, C-O-C и C-OH, а также снижением температуры, соответствующей термодеструкции полимера.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Фомин В.А., Гузеев В.В. Биоразлагаемые полимеры, Химия и жизнь – XXI век, 2005 г., № 7, с. 8-11.
- 2.Сутягин В.М., Бондалетова Л.И. Химия и физика полимеров: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 208 с.
- 3.Sanchez:Monjaras T., Gorokhovsky A.V., Escalante: Garcia J.I. // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. № 9. P. 3058.

Бардина О.И., Солопчук М. С., Митько Д.В.,
Савицкая С.А., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Аснис Н.А.
(РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва)

ТРАВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕДНОЙ ФОЛЬГИ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Опережающие темпы развития микроэлектроники требуют непрерывного повышения технического уровня печатных плат (ПП), который определяется ростом плотности монтажа электрорадиоизделий и повышением требований к надежности готовой продукции [1]. При изготовлении печатных плат в зависимости от их конструктивных особенностей, специфики и масштабов производства применяются различные технологии, в которых реализуются разнообразные операции механической обработки и химико-технологические процессы.

Одним из наиболее трудоёмких процессов в производстве печатных плат является процесс химического меднения, который служит для создания межслойных металлизированных переходов с толщиной меди 0,3–1,0 мкм [2]. Качество химического медного подслоя во многом определяется подготовкой поверхности диэлектрика.

Стадия микротравления является одной из важнейших стадий подготовки поверхности ПП к металлизации. Она служит для создания развитого микрорельефа, способствующего улучшению адгезии меди к подложке, и удаления оксидных плёнок на фольгированных участках диэлектрика [3].

Отечественные производители печатных плат используют в производстве импортные композиции, недостатками которых являются их высокая стоимость, необходимость больших складских резервов из-за длинного логистического плеча в схеме их поставки, а также санкционные риски. Отечественных конкурентоспособных аналогов не существует.

Настоящая работа посвящена разработке композиции для стадии микротравления в процессе подготовки поверхности ПП к химическому меднению. За базовый был выбран персульфатный раствор из-за простоты приготовления, большей стабильности и невысокой стоимости по сравнению с пероксидным раствором.

Критериями оценки качества травления медной поверхности были выбраны показатель шероховатости поверхности R_a и скорость травления медной подложки V .

Было выявлено, что присутствие ионов меди в растворе микро- травления способствуют более интенсивному и равномерному травлению медной поверхности.

С целью предотвращения окисления активированной поверхности образцов был опробован ряд ингибиторов коррозии. Наиболее подходящие ингибиторы и диапазон их рабочих концентраций: бензотриазол (БТА) 0,03–0,05 г/л, толитриазол (ТЛТ) 0,03–0,05 г/л. Однако экономически более пригодным является ТЛТ.

Был разработан раствор, содержащий (г/л): 47–48 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 1,8–2,0 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 35–37 H_2SO_4 , 0,03–0,05 ТЛТ, позволяющий при $t=20\text{--}35^\circ\text{C}$ за 1,5–3,0 мин увеличить шероховатость медной поверхности с 0,35 до 0,38 мкм.

Разработанная композиция не уступает по технологическим параметрам и результатам обработки поверхности зарубежным аналогам.

ЛИТЕРАТУРА

1.Брусницына Л.А., Степановских Е.И. Технология изготовления печатных плат: учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. 200 с.

2.Федулова А.А., Котов Е.П., Явич Э.Р. Многослойные печатные платы. 2-е изд., перераб. и доп. М.: «Сов.радио», 1977. 248 с.

3.Смертина Т. Подготовка поверхности меди. Механическая или химическая? // Технологии в электронной промышленности. 2005. № 3. С. 26–31.

В.М. Достуева, Н.Ш. Расулзаде
(Институт Полимерных Материалов НАНА, г. Сумгайыт)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОЛИГОПРОПИЛЕНОВЫХ МАКРОМОНОМЕРОВ

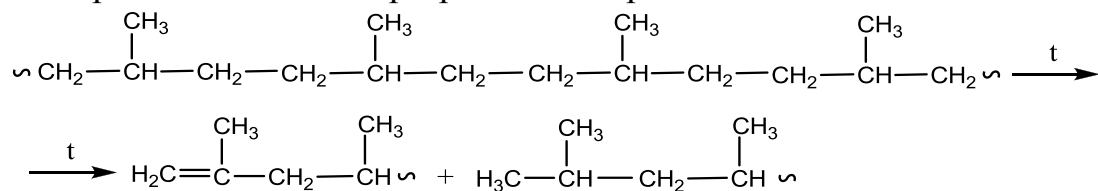
В последние годы приобретают широкую актуальность работы, проводимые в области получения различных макромономеров, в том числе реакционноспособных функциональных производных полиолефинов. Достижения в контролируемом синтезе полиолефинов дают возможности для получения их функционализированных представителей. Функционализация полиолефинов является важным направлением, расширяющим их применение и позволяющим получить более ценные продукты [1].

Известны работы по исследованию реакции олигомеризации этилена в присутствии различных каталитических систем с целью получения олигоэтиленовых макромономеров. Имеются сообщения о синтезе других полиолефиновых макромономеров, включая полипропиленовые макромомеры (ППММ) [2].

Целью представленной работы является исследование особенности реакции получения ППММ термической деструкцией полипропилена при пониженном давлении в инертной среде.

Термическая деструкция полипропилена (ПП) осуществлена в специальной установке в вакууме и в среде азота. Стабильность и температуре ПП обеспечивается частичным снижением атмосферного давления. Изучение механизма термической деструкции высокомолекулярного полимера, проводившегося в вакууме, показало, что при температуре ниже 300°C деструкция протекает очень медленно. При 380°C в течение 30-35 мин полипропилен практически полностью разрушается. При этом был установлен цепной механизм реакции распада [3].

Если предварительно нагреть образец в вакууме, то при термической деструкции полипропилена при 250°C в отсутствии кислорода наблюдается разрыв полимерной цепи.



На ИК- спектре образца наблюдали следующие полосы погло-

щения:

- деформационные (730, 1373, 1455 см^{-1}) и валентные (2841, 2875, 2914, 2954 см^{-1}) колебания C–H связи CH_3 и CH_2 групп;
- деформационные (886 см^{-1}) и валентные (1646 см^{-1}) колебания C=C связи;
- валентные (3073 см^{-1}) колебания =CH группы.

Изменяя температуру деструкции и давление, регулируется средняя молекулярная масса (ММ) ППММ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kawaguchi, S. Synthesis of polyethylene macromonomers and their radical copolymerizations with methyl methacrylate in homogeneous and oligoethylene melts media / S. Kawaguchi, T. Okada, K. Tano, K. Ito // *Designed Monomers and Polymers*, 2000. Vol. 3. – № 3. – p. 263-277.
2. Азизов, А.Г. Макромомомеры / А.Г. Азизов, З.Г. Асадов, Г.А. Ахмедова – Баку: Элм, – 2009. – 386 с.
3. Shiono, T. Copolymerization of poly(propylene) macromonomer and ethylene with metallocene catalysts / T. Shiono, Y. Morkiki, K. Soga // *Macromolecular Symposia*, 1995. 97. – p. 161-170.

ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЙ ПОРОШКА НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-12 В ПРОЦЕССЕ 3D-ПЕЧАТИ

В настоящее время активно развиваются методы цифровой цветометрии и морфологического анализа цифровых изображений. Этими методами контролируют цвет, морфологию объектов анализа, устанавливая количественное соотношение между цветовыми, морфологическими характеристиками и качеством продукции. Цифровые технологии позволяют количественно измерять параметры цвета объектов, их количество и форму, что обуславливает актуальность исследования возможностей компьютерной цветометрии в качественном и количественном анализе материалов, применяемых для 3D-печати.

Цель исследования состояла в разработке методик, основанных на компьютерной обработке изображений, применимых для оценки старения полиамидного порошка, используемого в цикле 3D-печати методом селективного лазерного спекания [1]. Изучались порошки для 3D-принтеров на основе полиамида-12 (ПА-12) марки PA2200. ПА-12 представляет собой алифатический гетероцепной линейный полимер белого цвета, получаемый полимеризацией лактама аминокислоты в присутствии воды и кислотных катализаторов. Изделия из ПА-12 работоспособны при температуре от -60 до 60 °С, кратковременно – при 120 °С, их водопоглощение не превышает 2,0% [2].

Для моделирования процессов старения порошка в нерабочую зону камеры 3D-принтера устанавливались стеклянные боксы с неплотно закрытой крышкой, наполненные вторичным порошком ПА-12. После образцы проходили весь процесс печати: заполнение рабочей камеры азотом, нагревание до 175 °С в течение 24 часов, охлаждение. Об интенсивности окисления в атмосфере воздуха можно судить по контрольному опыту с аналогичными образцами, проведённому при 175 °С в термостате с открытыми боксами. В зависимости от продолжительности термического воздействия полиамидный порошок приобретал кремовый оттенок увеличивающейся интенсивности.

Цифровые изображения получали с использованием цифровых фотокамер, планшетных сканеров, web-камер, IP-камер. Представляется интересным использование камер, встроенных в цифровые гаджеты (смартфоны, планшеты) и облачных сервисов для хранения цифровых изображений. Разрешение сканирования – 200 dpi, глубина цвета – TrueColor (32 bit), формат – jpg. Сканирование и первичная обработка

цифровых изображений проводилось с использованием прилагаемого к сканеру программного обеспечения, постобработка – в программе, написанной в среде пакета Mathcad [2]. После ввода в программу графического файла выделялась интересующая область и рассчитывались интегральные параметры цвета моделей RGB. Цветное изображение дифференцировали на три монохромные составляющие: красного R, $\lambda=700$ нм; зеленого G, $\lambda=546$ нм; синего B, $\lambda=436$ нм.

Установлено изменение цвета вторичного порошка ПА-12 в зависимости от продолжительности термического воздействия и газовой среды (табл.). При увеличении времени термического воздействия полиамидный порошок приобретал оттенки увеличивающейся интенсивности.

Таблица. Изменение цвета вторичного порошка в зависимости от продолжительности термического воздействия и газовой среды

Продолжительность термического воздействия, ч	0	24	48	72	96
Цвет образца (среда – азот)					
Цвет образца (среда – воздух)					

Можно выделить три определяющих фактора, вызывающих деградацию свойств смешанного порошка: изменение фазового равновесия в полимере; уменьшение однородности структуры; увеличение молекулярно-массового распределения порошка вследствие термоокислительной деструкции. Очевидно, длительное хранение для последующего использования вторичного порошка не имеет смысла, так как инициаторы деструкции там уже есть.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов, В.М. Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы / В.М. Иванов, О.В.Кузнецова // Успехи химии. 2001. Т.70. №5. С. 411-428.
2. Хрипушин, В.В. Оценка качества порошковых материалов для 3D-печати на основе полиамида -12 / В.В. Хрипушин, Н.Я. Мокшина, О.А. Пахомова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 5. С.36-40.

ВЫБОР РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОКОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ ПОЛИТИТАНАТ КАЛИЯ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ МЕТОДОМ ПРОСТОГО СМЕШЕНИЯ

Совершенствование существующих и разработка новых технологий невозможно представить без создания новых функциональных и конструкционных материалов. Одними из таких являются композиты на основе оксидных и углеродных систем.

Углеродные нанотрубки (УНТ) привлекают значительное внимание с момента их открытия из-за их особой структуры, хороших механических и уникальных электронных свойств.

В рамках данной работы планируется создание и исследование композитов на основе УНТ и полититаната калия (ПТК), который легко подвергается процессу модифицирования и комбинирования композиционных материалов с его участием различного состава.

Наиболее простым и доступным методом создания композитов на основе оксидных и углеродных систем считается смешение дисперсий компонентов с последующим выпариванием растворителя и сушкой. В качестве используемых растворителей распространены вода и этиловый спирт.

В связи с этим целью работы является исследование влияния типа растворителя, используемого во время синтеза, на структуру и свойства нанокompозитов в системе полититанат калия-углеродные нанотрубки.

Исходными реагентами для получения нанокompозитов являются: полититаната калия, синтезированный в гидроксидно-солевом расплаве по методике [1], углеродные нанотрубки производства ООО «НаноТехЦентр», дистиллированная вода (ГОСТ Р 58144-2018) и этиловый спирт (ГОСТ Р 55878-2013).

Методика синтеза нанокompозитов в системе полититанат калия-углеродные нанотрубки включает следующие этапы: диспергирование ПТК и УНТ в соответствующем растворителе с использованием ультразвуковой обработки при мощности 50 Вт в течение 5 минут, смешение полученных дисперсий и дополнительная УЗ обработка при той же мощности в течение 5 минут. Выпаривание растворителя при постоянном перемешивании на магнитной мешалке ES-6120 с после-

дующей температурной обработкой при температуре 105 °С в течение 1 часа в сушильном шкафу SNOOL 67/350. Полученные композиты характеризуются соотношением ПТК:УНТ = 5:1.

Композиционные материалы исследованы в сравнении с прекурсорами методами РФА, ИК-спектроскопии и СЭМ.

На рисунке 1 приведены рентгеновские дифрактограммы прекурсоров и синтезированных композиционных материалов.

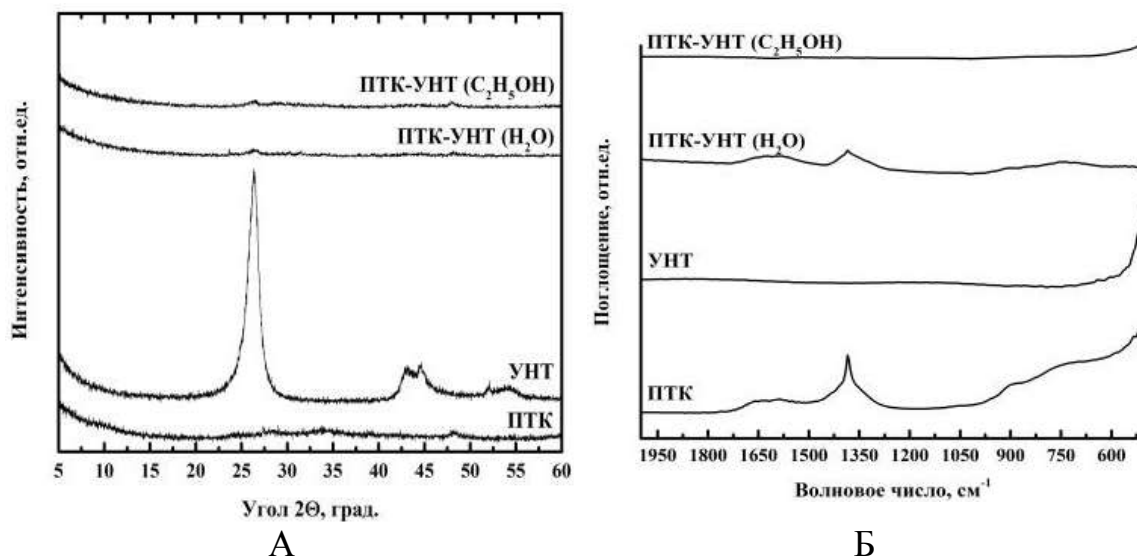


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы (А) и ИК-спектры поглощения (Б) прекурсоров и композитов на их основе с использованием различных растворителей

На дифрактограмме ПТК наблюдается характеристический рефлекс при $2\theta \sim 48^\circ$. УНТ характеризуются основным наиболее интенсивным рефлексом при $2\theta \sim 26^\circ$ и двумя рефlekсами меньшей интенсивности в районе $42-45^\circ$ и $52-55^\circ$. На дифрактограммах нанокompозитов, независимо от используемого растворителя во время синтеза, обнаруживаются пики, относящиеся к фазам обоих прекурсоров.

На ИК-спектре поглощения полтитаната калия отмечается наличие полос поглощения, связанных с колебаниями физически адсорбированной воды ($\sim 1650 \text{ см}^{-1}$), Ti-OH ($\sim 1400 \text{ см}^{-1}$) и Ti-O-Ti ($\sim 500 \text{ см}^{-1}$) связей. ИК-спектр углеродных нанотрубок содержит одну явную полосу, ответственную за колебания C-O-C связей. Пики, ответственные за колебания связей, характерных для структуры ПТК, сохраняются на ИК-спектре композита, полученного с использованием воды, и пропадают на спектре композита, синтезированного в спирте, что может свидетельствовать о разрыве связей в функциональных группах ПТК при образовании композиционного материала с УНТ.

Получены электронные микрофотографии полтитаната калия, углеродных нанотрубок и нанокомпозитов, представленные на рисунке 2.

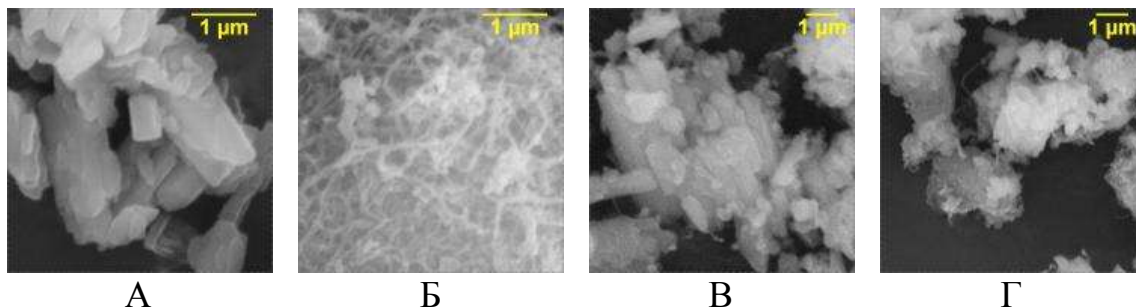


Рисунок 2 – Сканирующие электронные микрофотографии прекурсоров: ПТК (А) и УНТ (Б), а также композитов на их основе с использованием различных растворителей: вода (В) и этиловый спирт (Г)

Видно, что ПТК характеризуется плоскими чешуйчатыми частицами с размерами менее 1 мкм, образующими слоистые агрегаты до 10 мкм. Углеродные нанотрубки имеют типичную морфологию нанонитей, переплетающихся между собой. На СЭМ нанокомпозитов, полученных в этиловом спирте, четко наблюдаются частицы ПТК, окруженные нитями УНТ, что не обнаруживается на рисунке 2В. Следовательно, взаимодействие прекурсоров в воде происходит менее эффективно.

На примере фотодегradации органического красителя метилового фиолетового с исходной концентрацией 10 мг/л исследована фотокаталитическая активность композиционных материалов. Первые полчаса система фотокатализатор-краситель выдержана в темноте для установления сорбционного равновесия; последующее время подвержена облучению с использованием фотореактора, моделирующего солнечный спектр. Кинетика фотодегradации метилового фиолетового в присутствии синтезированных материалов представлена на рисунке 3.

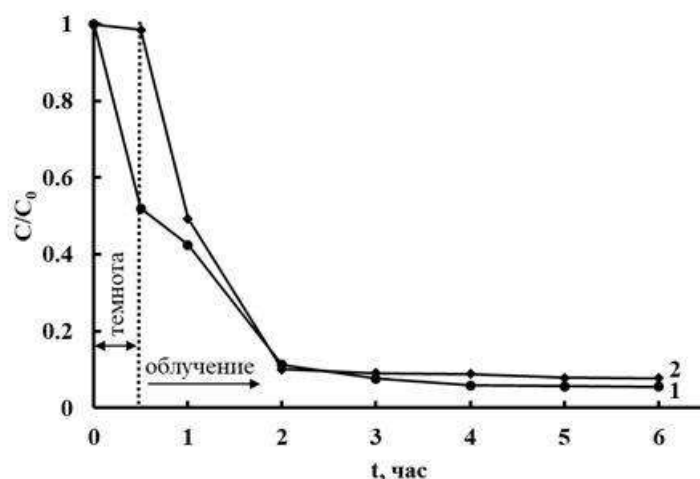


Рисунок 3 – Кинетика удаления метилового фиолетового в присутствии нанокмполитов ПТК-УНТ, полученных в дистиллированной воде (1) и этиловом спирте (2)

Необходимо отметить, что количество красителя, удаленное из раствора за счет процесса сорбции в первые полчаса взаимодействия, композитом, синтезированным в воде, выше по сравнению с аналогичным композитом, полученным в этиловом спирте, что можно объяснить высокой сорбционной способностью отдельных прекурсоров, которые присутствуют в образце согласно данным ИК и СЭМ. Композит ПТК-УНТ, во время синтеза которого применен этиловый спирт, напротив, характеризуются высокой скоростью фотодеградации, что установлено по резко снижающейся концентрации красителя после начала облучения. Данный факт предположительно можно объяснить более эффективным разделением фотоиндуцированных электронно-дырочных пар за счет лучшего контакта ПТК и УНТ. В итоге, эффективность обоих полученных нанокмполитов оценивается в ~95%, в первом случае, вероятно, благодаря высокой сорбционной способности, (ПТК-УНТ(H_2O)) во втором – фотоактивности (ПТК-УНТ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)).

Таким образом, показано, что нанокмполиты ПТК-УНТ, синтезированные как в воде, так и в этиловом спирте, характеризуются высокой эффективностью удаления метилового фиолетового из водного раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Synthesis of potassium polytitanate precursors by treatment of TiO_2 with molten mixtures of KNO_3 and KOH / A.V. Gorokhovskiy et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – V. 24, № 13. – P. 3541-3546.

¹И.А. Караваев, ¹Е.В. Савинкина,
²М.С. Григорьев, ³Г.А. Бузанов
(¹РТУ МИРЭА, г. Москва, ²ИФХЭ РАН, г. Москва, ³ИОНХ РАН, г. Москва)

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ НИТРАТОВ ПРАЗЕОДИМА, САМАРИЯ И ЛЮТЕЦИЯ С КАРБАМИДОМ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ РЗЭ

Координационные соединения нитратов переходных и редкоземельных элементов с мочевиной стали объектом повышенного интереса исследователей в связи с развитием высокотемпературного самораспространяющегося синтеза в растворах – solution combustion synthesis (SCS), который позволяет получать разнообразные наноразмерные материалы, такие как, оксиды, сульфиды, металлы, сплавы. При выборе оптимальных условий синтеза обычно исследуют влияние на состав и свойства продуктов таких параметров, как природа топлива, соотношение топливо: окислитель, температура прокаливания и т.п. Молекулы карбамида способны формировать достаточно устойчивые комплексы с солями переходных и редкоземельных элементов, следовательно, было высказано предположение о том, что в результате проведения синтезов методом SCS такие соединения также будут формироваться.

В данной работе были исследованы координационные соединения нитратов празеодима, самария и лютеция с карбамидом (Ur). Было показано применение комплекса нитрата празеодима с карбамидом для получения наноразмерного оксида празеодима [1].

Кристаллизацию комплексов осуществляли, исходя из данных изотерм растворимости: $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O-Ur}$ [2] при мольном соотношении компонентов 1:1, 1:2, 1:4 и 1:6 при температуре 5°C. Спустя 60–90 дней наблюдали формирование кристаллов, окрашенных в цвет редкоземельного иона. Состав и индивидуальность полученных комплексов были доказаны совокупностью методов: элементный анализ, комплексонометрическое титрование, ИК-спектроскопия, РФА, РСА, термический анализ (дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ). По результатам проведенных исследований было показано, что состав образующихся комплексов отвечает следующим формулам: $[\text{Pr}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{Sm}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$,

$[\text{Lu}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$, т.е реализуется соотношение 1:4. Комплексы других составов в данных условиях выделить не удалось.

Таблица. 1 Результаты элементного анализа полученных комплексов.

№ п/п	Комплексное соединение	Найдено/Вычислено, %			
		C	H	N	Ln
I	$[\text{Pr}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_3]$	8.46/7.44	2.82/2.91	20.29/20.22	25.40/24.51
II	$[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$	8.09/8.07	3.03/3.05	25.39/26.72	25.09/25.89
III	$[\text{Lu}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$	7.91/7.98	2.68/2.68	24.92/25.61	28.60/29.10

Методом ИК-спектроскопии была доказана координация молекул карбамида через атом кислорода, о чем свидетельствует смещение полосы валентного колебания группы $\text{C}=\text{O}$ в сторону больших длин волн.

Таблица 2. Результаты ИК-спектроскопии комплексов нитратов празеодима, самария и лютеция с мочевиной

Название	Ur			-NO ₃			
	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{CN})^*$	$\nu(\text{NO}_3)^*$	$\nu(\text{NO}_3)$	$\nu(\text{NO}_3)^{**}$	$\nu(\text{NO}_3)$
Ur	3481	1675	1460	-	-	-	-
$[\text{Pr}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_3]$	3471	1653	1476	1384	1155	1040	818;766;735
$[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$	3471	1653	1477	1384	1156	1039	825;776;742
$[\text{Lu}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$	3476	1649	1500	1451	1384	1034	819;773;750

Методом РФА было показано, что в полученные соединения являются однофазными, о чем свидетельствует отсутствие рефлексов прекурсоров – $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и Ur.

Данные РСА комплекса $[\text{Pr}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_3]$ детально рассмотрены в работе [3]. Координационное число центрального иона равно 10. Данный комплекс имеет молекулярное строение. Комплекс нитрата самария имеет совсем иное строение. В нем внутренняя координационная сфера представлена четырьмя молекулами мочевины, координированными через атом кислорода, двумя нитрат-ионами, демонстрирующими хелатно-бидентатный характер, а также одной координированной молекулой воды. Координационное число центрального иона в данном комплексе равно 9. Комплекс имеет ионное строение, во внешней сфере располагается один нитрат-ион. В структуре комплекса лютеция наблюдается понижение координационного числа до 8. Молекулы воды не входят во внутреннюю координационную сферу. Данный комплекс также имеет ионное строение. Во внешней сфере располагается один нитрат-ион.

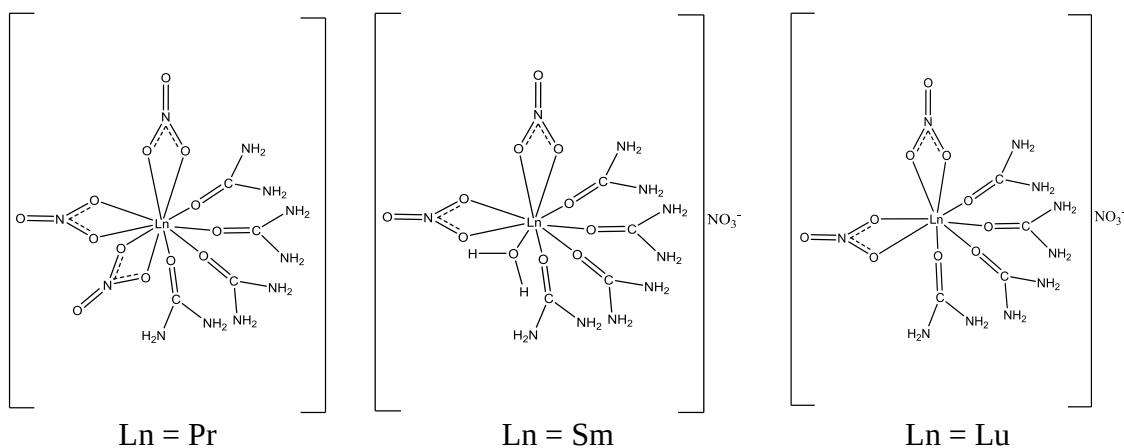


Рисунок 1. Состав комплексных соединений нитратов празеодима, самария и лютеция с мочевиной состава 1:4

Результаты термического анализа удалось детально изучить для комплексов $[\text{Pr}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_3]$ [3] и $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$. Было показано, что термическое разложение полученных комплексов протекает в несколько стадий. Два эндоэффекта с максимумами при 77°C и 271°C для комплекса $[\text{Pr}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_3]$, вероятно, связаны с превращением двух молекул мочевины в молекулу биурета с последующим выделением аммиака и дальнейшим разложением органических лигандов, приводящим к образованию соединения празеодима с одной молекулой мочевины и цианатными и нитратными анионами. Дальнейшее нагревание соединения празеодима приводит к двум экзоэффектам при 340°C и 382°C , приписываемым последовательным реакциям цианата и мочевины с нитратом. В результате при 402°C образуется $\text{Pr}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$, дальнейшее нагревание которого сопровождается образованием Pr_6O_{11} при 463°C , а в конечном итоге Pr_2O_3 .

Для комплекса $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ эндоэффекты с максимумами при 53°C и 246°C , вероятно, связаны с протеканием процесса, в результате которого происходит отщепление координированной молекулы воды и удалением внешнесферного нитрат-иона. Также здесь имеют место быть те же превращения, что и для комплекса празеодима. Дальнейшее нагревание соединения самария приводит к двум экзоэффектам при 366°C и 480°C , приписываемым последовательным реакциям цианата и мочевины с нитратом. Конечным продуктом термоллиза, исходя из расчетов, является Sm_2O_3 .

Таким образом, в работе были описаны и охарактеризованы комплексные соединения нитратов празеодима, самария и лютеция с карбамидом. Для комплексов $[\text{Pr}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_3]$ и $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ установлены интервалы температур самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Показано, что

для получения целевых оксидов РЗЭ необходимо дополнительное прокаливание основных карбонатов, формирующихся в процессе протекания SCS.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] B.M. Abu-Zied, Appl. Surf. Sci. 471 (2019) 246–255, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.007>
- [2] Solubilities Data Series—Volume 13: Scandium, Yttrium, Lanthanum and Lanthanide Nitrates: S. Siekierski, M. Salomon and T. Mioduski (Editors), Pergamon, London, 1983
- [3] Elena V. Savinkina, Igor A. Karavaev, Mikhail S. Grigoriev, Polyhedron. 92 (2020). 114875. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114875>

АНАЛИЗАТОР ГАЗОВ «ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС» ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В АВИАЦИОННОМ ТОПЛИВЕ

«Электронный нос» – это анализатор газов (паров) на основе массива разнородных (неравнозначных) сенсоров, имитирующий работу органа обоняния человека [1, 2]. Система обеспечивает получение узнаваемого образа специфической смеси паров, которая может содержать сотни различных химических соединений. Основа «электронного носа» – мультисенсорная матрица – состоит из химических сенсоров, которые подбираются по их химическому сродству к отдельным компонентам анализируемой смеси газов и паров.

Летучие фракции переработки нефти (бензин, керосин) – это сложная смесь легколетучих углеводородов (алканов линейного и разветвленного строения, алкенов, моно- и бициклических нафтен, аренов) различной полярности [3]. Современное авиационное и автомобильное топливо представляет собой смесь компонентов, полученных прямой перегонкой, алкилированием, крекингом, риформингом и гидроочисткой нефтепродуктов.

Авиационный керосин – это моторное топливо для газотурбинных двигателей различных летательных аппаратов (ЛА). Представляет собой керосиновые фракции прямой перегонки нефти с гидроочисткой и добавкой комплекса присадок для улучшения эксплуатационных свойств [4]. В РФ для дозвуковой авиации производится пять марок «легкого» топлива (ТС-1, Т-1, Т-1С, Т-2 и РТ), для сверхзвуковой более «тяжелое» – Т-6 и Т-8В.

Авиакеросин служит не только моторным топливом в турбовинтовых и турбореактивных двигателях ЛА, но также и хладагентом в различных теплообменниках (топливно-воздушных радиаторах) и применяется для смазки движущихся деталей топливных и двигательных систем. В двигателях сверхзвуковых самолётов керосин также служит рабочей жидкостью в гидроцилиндрах системы регулирования проходного сечения реактивного сопла и управления поворотным соплом в двигателях с управляемым вектором тяги. Реактивное топливо широко применяется как растворитель при техническом обслуживании ЛА, при очистке от загрязнений ручным или машинным способом (например, для очистки фильтров).

«Электронный нос» разработан как универсальный детектор, идентифицирующий и количественно определяющий разные типы запахов. Сенсоры подбирают по их химическому сродству, обычно для повышения селективности датчики модифицируют активными полимерами [5]. Задача распознавания легколетучей фракции топлив может быть решена с применением массива сенсоров, содержащего, по меньшей мере, 6 пленок сорбентов различных групп полярности.

Цель работы: оценить возможности многоканального анализатора газов «МАГ-8» с методологией «электронный нос» для определения легколетучих углеводородов авиационных топлив.

Исследование равновесных газовых фаз (РГФ) над пробами топлив выполняли на анализаторе газов «МАГ-8» (ООО «СенТех», Воронеж) на основе 6-ти пьезокварцевых резонаторов (ПКР) с базовой частотой колебаний 10,0 МГц с разнохарактерными пленками сорбентов на электродах (рисунок 1). После насыщения РГФ парами бензина или керосина отбирали индивидуальным шприцем РГФ объемом 2 см³ и быстро инжектировали в ячейку детектирующего устройства. Сорбцию проводили при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ и контролировали полноту регенерации системы после каждого взаимодействия.



Рисунок 1 – Многоканальный анализатор газов «МАГ-8» с программным обеспечением

Управлять чувствительностью и избирательностью «электронного носа» можно путем направленного подбора модификаторов электродов ПКР. Ранее установлено, что наибольший результат работы сенсоров может быть получен при комбинации в массиве сенсоров с универсальными, селективными и специфическими покрытиями [6].

Изучены более 15 различных модификаторов электродов (хроматографических фаз и специфических сорбентов) и выбраны 6 оптимальных, эффективных и чувствительных к парам углеводородов: полиэтиленгликоль адипинат (ПЭГА), полиоксиэтилен-(21)-сорбитол-моноолеат (Tween-40), октилполиэтоксифенол, Triton X-100 (TX-100), дициклогексан-18-краун-6 (18K6), ди- β,β' -цианэтоксидиэтиловый эфир (ДЦЭДЭЭ), триоктилфосфиноксид (ТОФО).

Объекты исследования: авиационный керосин марки Т-8В (исходный и «отработанный»; под отработанным понимают керосин после технического обслуживания деталей и систем ЛА).

Отклики массива сенсоров (ΔF , Гц) регистрируются одновременно в течение 60 с, суммарный аналитический сигнал формируется с применением интегрального алгоритма обработки сигналов сенсоров (программное обеспечение «MAGSoft») в виде «визуального отпечатка». Для установления отличий и схожести проб применяют оптимальные «визуальные отпечатки» максимумов (ΔF^{max} , Гц), которые строятся по максимальным откликам сенсоров в РФФ образцов за время измерения. Качественная характеристика – форма «визуального отпечатка» с характерными распределениями по осям откликов. Количественной характеристикой является суммарная площадь «визуального отпечатка» (S , Гц·с), оценивающая общую интенсивность запаха, пропорциональная концентрации легколетучих веществ (ЛЛВ).

Получены круговые диаграммы – «визуальные отпечатки» исходного и «отработанного» авиационного керосина (рисунок 2).

Сравнительная характеристика образцов показала, что концентрация ЛЛВ в топливном керосине выше, чем в «отработанном», о чем свидетельствуют значения площади «визуальных отпечатков». Наиболее эффективным и чувствительным к парам углеводородного топлива является сенсор на основе среднеполярного полисорбата Tween-40, менее эффективный – среднеполярный ПЭГА. Изменение геометрии образа показывает, что в отработанном керосине находятся примеси соединений, которых не было в исходном топливе.

Изучена сорбция ЛЛВ, составляющих летучую фракцию нефтепродуктов, на тонких пленках-модификаторах электродов ПКР с применением анализатора газов «электронный нос». Различие в кинетике сорбции ЛЛВ и геометрии «визуальных отпечатков» сигналов массива сенсоров дает возможность применения «электронного носа» для детектирования легколетучих соединений в авиационном и автомобильном топливе и разработки способов оценки их качества.

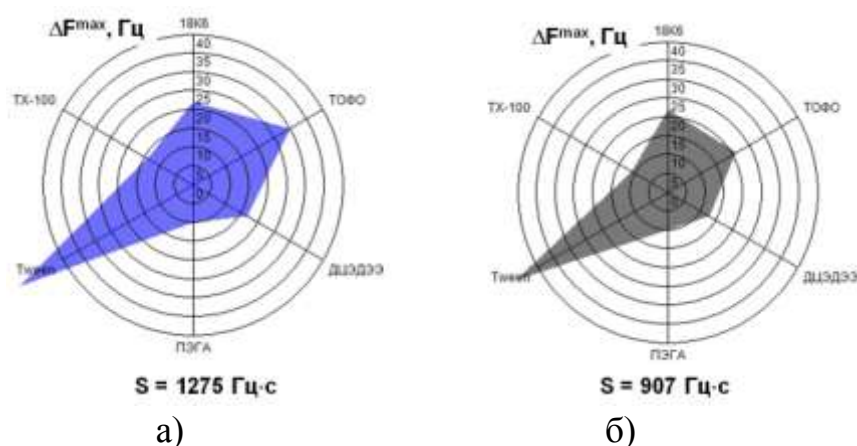


Рисунок 2 – «Визуальные отпечатки» максимальных откликов массива сенсоров в парах авиационного топливного керосина (а) и отработанного (б)

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Gardner J., Bartlett P. Electronic Noses: Principles and Applications Oxford University Press, 1998. 264 p.
- 2 Кучменко Т.А. Аппаратный комплекс пьезокварцевого микровзвешивания. Новое в мире «электронных носов». Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., ООО «СенТех», 2009. 155 с.
- 3 Топливо: виды, марки, основные показатели качества [Электронный ресурс]. URL: <http://www.znaytovar.ru/s/Toplivo:-vidy-marki-osnovnyye.html>.
- 4 Богомоллов А.И., Гайле А.А., Громова В.В. Химия нефти и газа: учебн. пособие для вузов. СПб: Химия, 1995. 448 с.
- 5 Кучменко Т.А. Метод пьезокварцевого микровзвешивания в газовом органическом анализе: дис. ... д-ра хим. наук. Воронеж, 2003. 473 с.
- 6 Лисицкая Р.П., Рябинин В.А., Макаров А.А. и др. Детектирование легколетучих углеводородов в топливах с применением химических сенсоров. Сборник статей по материалам IV научно-практической конференции «Молодёжные чтения, посвященные памяти Ю.А. Гагарина». Воронеж: ВУНЦ ВВС «ВВА», 2017. Т. 2. С. 216–220.

А.С. Маякова, студент
О.С. Каймиева, доц. хим. наук
Е.С. Буянова, доц. хим. наук
(УрФУ, г. Екатеринбург)

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА $\text{Bi}_{22}\text{W}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{48-\delta}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$)

Поиск новых материалов компонентов электрохимических устройств, в том числе топливных элементов, является одной из важных задач в современном мире. К основным компонентам таких устройств относятся электролит, катод и анод. Среди твердооксидных электролитов широкое распространение получил иттрий-стабилизированный диоксид циркония (YSZ), обладающий достаточно высокими значениями кислород-ионной проводимости и отличающийся химической стабильностью и инертностью по отношению к материалам электродов. Главным недостатком данного электролита является его высокие рабочие температуры (около 1273 К), которые приводят к существенному снижению времени жизни такого устройства. Поэтому актуальным является поиск и создание новых составов электролитов с более низкими рабочими температурами и высокими показателями.

К перспективным твердым электролитам относятся соединения на основе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Высокотемпературная фаза Bi_2O_3 является лучшим известным оксидным проводником с кислородно-ионной проводимостью $1\text{--}1.5 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 1003–1103 К [1]. Однако его коммерческое использование в качестве твердого электролита невозможно из-за ограниченной стабильности между 1002 К и температурой плавления при 1090 К (рис. 1). Для того, чтобы стабилизировать $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ до комнатной температуры при сохранении большей части его проводимости, вводят легирующие добавки редкоземельных или высоковалентных переходных металлов, такие как Nb^{5+} , Ta^{5+} , Cr^{6+} , Mo^{6+} , W^{6+} и Re^{7+} .

В данной работе в качестве твердого электролита используется вольфрамат висмута $\text{Bi}_{22}\text{W}_5\text{O}_{48}$ с кубической структурой флюорита, значения ионной проводимости которого сопоставимы по величине с YSZ в температурном интервале 773–1073 К. Однако есть необходимость повышения значений электропроводности и стабилизации кубической структуры вольфрамата висмута в широком температурном интервале, улучшения химической и механической стабильности по отношению к материалам электродов. В литературе отсутствуют данные относительно замещенного $\text{Bi}_{22}\text{W}_5\text{O}_{48}$, поэтому в настоящей рабо-

те впервые получены и изучены соединения с общей формулой $\text{Bi}_{22}\text{W}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{48-\delta}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$). В качестве допантов на позиции вольфрама были выбраны ионы меньшей валентности (марганец, железо и кобальт), не противоречащие правилу Гольдшмидта.

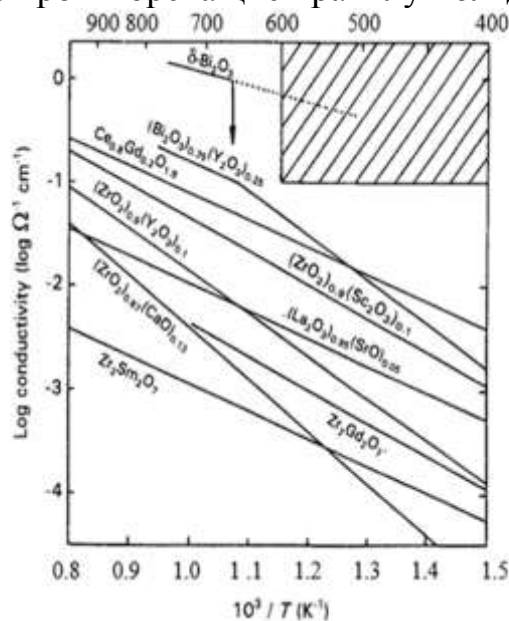


Рис. 1. Температурная зависимость кислород-ионной проводимости для некоторых сложных оксидов [2]

Целью настоящей работы является получение, исследование структуры и физико-химических свойств вольфраматов висмута с общей формулой $\text{Bi}_{22}\text{W}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{48-\delta}$ (где $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$; $x=0-0.2$, $\Delta x=0.05$).

Образцы синтезированы твердофазным методом. В качестве исходных соединений использовали оксиды соответствующих металлов (Bi_2O_3 , WO_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4) в стехиометрических количествах. Отжиг полученных смесей проводили в печи в течение 8 часов в температурном интервале 873-1273 К с закалкой после последней стадии отжига. По результатам рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3, CuK_α -излучение) все образцы обладают кубической структурой (пр. гр. $Fm-3m$). Рассчитаны параметры элементарной ячейки и построены их концентрационные зависимости. Электропроводность образцов определяли методом импедансной спектроскопии (импедансметр Elins Z-3000X) с использованием двухконтактной ячейки в интервале температур 1023-473 К в режиме охлаждения. По полученным годографам импеданса построены температурные зависимости общей электропроводности образцов (рис. 2). Максимальную электропроводность соединений удалось получить для $\text{Bi}_{22}\text{W}_{4.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{48-\delta}$ ($\sigma_{1123\text{K}}=1.45 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

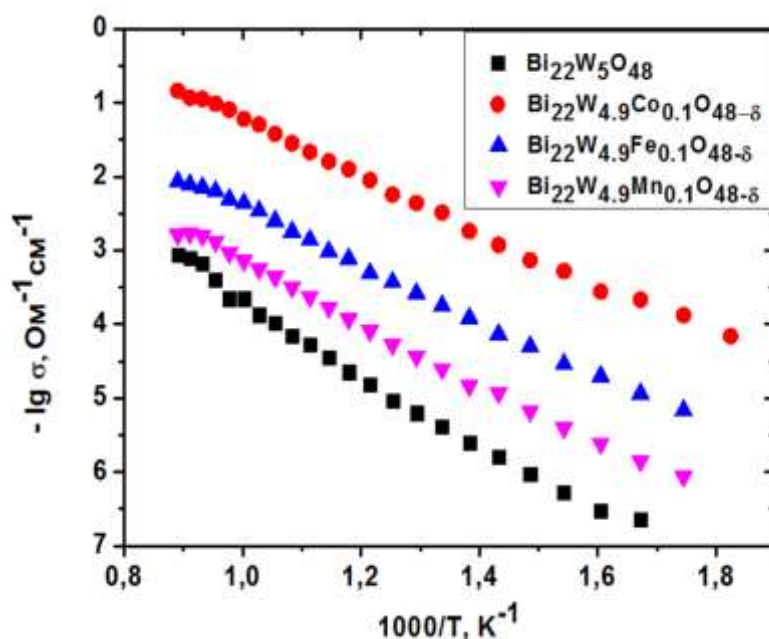


Рис. 2. Зависимость общей электропроводности $\text{Bi}_{22}\text{W}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{48-\delta}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$; $x=0.0-0.1$) от температуры

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (задание АААА-А20-120061990010-7).

ЛИТЕРАТУРА

1 Wind J., Auckett J. E., Withers R. L. и др. Type II $\text{Bi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{1.5+1.5x}$: a (3+3)-dimensional commensurate modulation that stabilizes the fast-ion conducting delta phase of bismuth oxide // *Acta Crystallogr.* – 2015. – V. B71. – P. 679–687.

2 Azad A. M., Larose S., Akbar A. Review Bismuth oxide-based solid electrolytes for fuel cells // *J. Mater. Sci.* – 1994. – V. 29. – P. 4135–4151.

ПОВЫШЕНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДОБАВОК-ПЛАСТИФИКАТОРОВ

Физико-механические свойства и структура капиллярно-пористых материалов со временем изменяются и, в конечном счете, неизбежно ухудшаются, в частности под влиянием циклического действия окружающей среды [1]. На сегодняшний день получение механически прочных и долговечных материалов является одним из наиболее перспективных направлений научных исследований, в частности при строительстве в климатических условиях характерных для северных районов России. Одним из критериев долговечности и механической прочности является морозостойкость, то есть способность цементного камня и бетона противостоять попеременному замораживанию и оттаиванию в насыщенном водой состоянии. Для придания строительным материалам специальных свойств, в частности повышенной морозостойкости, на практике активно используют функциональные добавки [2].

Для получения высокопрочных и морозостойких конструкций очень важно минимизировать количество воды на стадии затворения цементной смеси при условии нормального протекания процесса гидратации. Это становится возможным при использовании пластифицирующих (снижающих водопотребность) добавок [3]. Ввиду этого, в работе использовались следующие добавки производства BASF: Rheobuild 1000 (СП-1) – на основе нафталинсульфоната; Glenium 116 (СП-2) и Glenium ACE 430 (СП-3) – на основе поликарбоксилатного эфира; Pozzolith MR 55 (СП-4) – добавка на основе лигносульфоната.

На первом этапе исследования были определены нормальные плотности модифицированных составов (таблица 1).

Установлено, что при введении в состав добавки СП-1, нормальная плотность снижается в зависимости от содержания добавки (от 0,1 до 2,0%) с 32 до 25%, соответственно. Затем, по мере увеличения концентрации добавки до 3,0%, падение водопотребности составляет всего 0,5%. Добавка СП-2, в количестве от 0,1 до 1,4%, снижает нормальную плотность в меньшей степени, при увеличении концентрации этой добавки до 3,0% водопотребность снижается до 27%. При введении СП-3 до 0,7% нормальная плотность изменяется незначительно, при увеличении концентрации добавки до 3,0% снижение происходит ин-

тенсивнее. СП-4 вызывает уменьшение нормальной густоты до 28,0% при содержании добавки до 0,7%, затем значение водопотребности не изменяется.

Таблица 1. Нормальная густота составов

Добавка/ Содержа- ние, %	0,0	0,1	0,3	0,7	1,0	1,6	2,0	2,5	3,0
СП-1	32,0	32,0	31,0	30,0	30,0	28,0	25,0	24,5	24,5
СП-2		32,0	31,5	30,0	30,0	29,5	29,0	28,0	27,0
СП-3		31,5	31,0	28,0	27,0	26,5	26,0	25,0	25,0
СП-4		31,5	30,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0

На основании полученных экспериментальных данных о нормальной густоте были получены данные о сроках схватывания цементного теста (таблица 2).

Таблица 2. Сроки схватывания цементного теста

Содержание добавки, %	Сроки схватывания начало/конец (час-мин) для добавки			
	СП-1	СП-2	СП-3	СП-4
0	0-50/2-55			
0,1	0-55/2-40	1-00/2-10	1-55/2-55	1-25/2-35
0,3	0-55/2-55	1-10/2-10	1-50/2-40	1-25/2-35
0,7	0-50/2-45	1-35/2-20	1-45/2-30	0-20/0-55
1,0	0-45/2-50	1-45/2-25	1-55/2-45	0-20/0-30
1,6	0-55/2-50	1-50/2-35	1-55/2-40	0-25/0-35
2,0	1-05/2-55	1-50/2-30	1-55/2-50	0-20/0-35
2,5	1-30/3-10	1-45/2-30	1-45/2-45	0-20/0-35
3,0	1-40/3-15	1-50/2-30	1-55/2-40	0-20/0-30

Добавка СП-1 в количестве до 1,6% незначительно влияет на сроки схватывания, при увеличении концентрации до 3,0% замедляется как начало, так и конец схватывания. При добавлении СП-2 при концентрациях до 1,6% равномерно замедляется начало схватывания, при дальнейшем увеличении начало схватывания не изменяется. В свою очередь, конец схватывания вначале ускоряется до 2 ч 10 мин, затем постепенно замедляется. Добавка СП-3 сильно замедляет начало схватывания и немного ускоряет его конец. Введение СП-4 до 0,3% замедляет начало схватывания, но ускоряет его конец, при дальнейшем увеличении концентрации значительно ускоряется как начало, так и конец схватывания.

На следующем этапе проводилось определение морозостойкости по второму ускоренному методу в условиях предварительного насыщения в 5-% водном растворе NaCl в соответствии с ГОСТ 10060-2012 [4,5]. Результаты испытаний представлены в виде столбчатой диаграммы (Рис. 1).

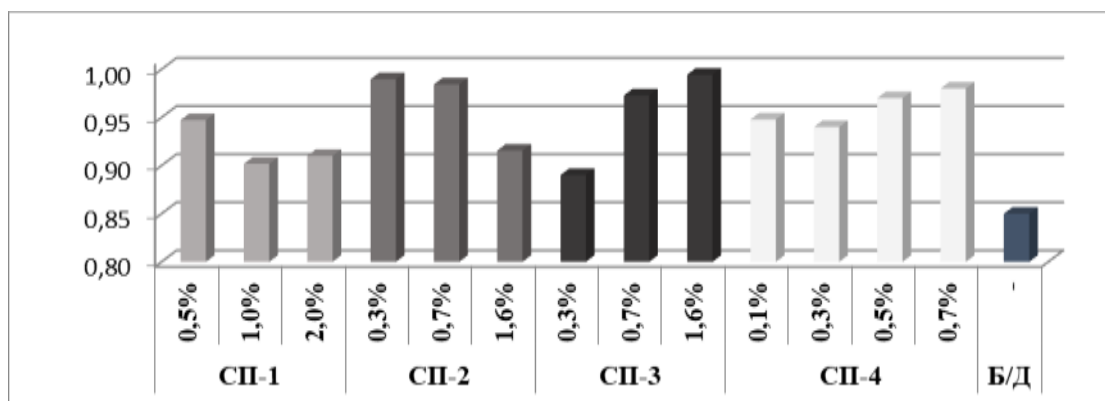


Рис. 1. Значение коэффициентов морозостойкости для исследуемых составов

Преимущество составов с добавками-пластификаторами над бездобавочным цементом очевидно, так как после 20 циклов попеременного замораживания-оттаивания, коррозионная стойкость цементного камня (K_s) бездобавочного состава равен 0,84, а составов с пластификаторами – 0,88-0,97. По каждой добавке существует своя оптимальная область концентрации, превысив которую K_s начинает снижаться. Наиболее эффективными оказались добавки СП-2 (до 0,7%) и СП-3 (с дозировкой от 0,3 до 2%) и СП-4 (с дозировкой от 0,7 до 1,5%). Смесь с добавкой СП-1 показала наименьшую морозостойкость по сравнению с остальными добавками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штарк Й., Вихт Б. Долговечность бетона/Пер. с нем. – А. Тулагинова. Под ред. П. Кривенко. – Киев: Оранта, 2004. – 301 с.
2. Tkach, E.: Concrete, modified by complex hydrophobicas admixtures, Moscow State Constructing University, 1952; P. 232
3. Kong F.R., Pan L.S., Wang C.M., Zhang D.L., Xu N. Effect of polycarboxylate superplasticizers with different molecular on the hydration behavior of cement paste // Construction and Building Materials, 2016, 105, P. 545-553
4. ГОСТ 10060-2012 Бетоны. Методы определения морозостойкости (с Поправками) - М.: Изд-во стандартов. - 2014. - 23 с.
5. Братошевская В.В., Мирсоянов В.Н., Мирсоянов Р.В. Исследование напряженного состояния в цементном камне и бетоне при отрицательных температурах // Потенциал современной науки. – 2016. – № 5. – С. 5–7.

Е.В. Горяников, В.Д. Бухарцев, О.Ю. Стрельникова
(ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е.Жуковского и
Ю.А.Гагарина», г. Воронеж)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ ИОНИТОВ КУ-2-8 И АВ-17-8 В АМИНОКИСЛОТНЫХ ФОРМАХ

В настоящее время всё большее значение приобретают процессы ионного обмена в связи с внедрением в промышленную практику замкнутых технологических схем и комплексного использования сырья. С целью многократного применения ионообменных смол и извлечения ценных компонентов проводят их регенерацию. Недостатки химических методов регенерации, такие как, использование большого количества реактивов, образование значительного объёма загрязнённых сточных вод, разрушение гранул ионитов при проведении химической регенерации в динамических условиях, стимулировали развитие электрохимических методов регенерации и разделения.

В большинстве современных исследований, посвящённых электрохимической регенерации ионитов, речь идёт о минеральных формах ионообменников, в то время как данных по органическим формам смол, и, в частности, аминокислотным, крайне мало.

В настоящей работе была изучена электрохимическая регенерация катионита КУ-2-8 в лизиновой и анионита АВ-17-8 фенилаланиновой формах.

Эксперимент состоял из следующих этапов:

- перевод ионообменной смолы в минеральную (натриевую или хлоридную) и аминокислотную (лизиновую и фенилаланиновую) формы;
- определение обменной ёмкости ионообменников;
- электрохимическая регенерация ионитов при различных плотностях тока и скорости циркуляции воды в рабочей камере;
- построение теоретических зависимостей степени регенерации от безразмерного времени на основании полученных в работе [1] отношений молярных электропроводностей ионов водорода (гидроксила) и катионов натрия и лизина для ионита КУ-2-8 и и анионов хлора и фенилаланина для ионита АВ-17-8;
- сопоставление экспериментальных и теоретических кинетических кривых электрохимической регенерации.

Процесс перевода смолы в минеральную или аминокислотную форму контролировался кондуктометрическим методом. Раствор пропускался через ионообменную колонку до равенства удельной элек-

тропроводности раствора на входе и на выходе из колонки. Затем ионит отмывался дистиллированной водой.

Определение обменной емкости ионитов основано на определении концентрации исходного раствора, содержащего соответствующий ион, и концентрации раствора, вышедшего из колонки после отмывания ионита определенным объемом воды.

Определение концентрации растворов минеральных ионов проводили титриметрическим методом; концентрация растворов лизина анализировалась рефрактометрически; фенилаланина – методом спектрофотометрии.

Для изучения электрохимической регенерации ионообменника была использована установка, схема которой представлена в работах [1,2].

Экспериментально был проведен процесс электрохимической регенерации катионита КУ-2-8 в лизиновой и натриевой формах и анионита АВ-17-8 в фенилаланиновой и хлор – формах. Получены зависимость степени регенерации ионитов от времени.

Степень регенерации (ζ) ионообменной смолы определялась по формуле:

$$\zeta = q / q_0,$$

где q – количество десорбированных ионов, ммоль;

$q_0 = OE \cdot V$ – количество сорбированных ионитом ионов, ммоль.

Показано, что десорбция минеральных ионов идет быстрее чем ионов аминокислот в 7-10 раз. Это вероятно обусловлено большими размерами органических ионов, по сравнению с размерами неорганических ионов, и, следовательно, стерическими затруднениями при их движении в фазе ионообменника, а также большей силой взаимодействия аминокислотных ионов с фиксированными ионами ионита.

Полученные экспериментальные зависимости были сопоставлены с теоретическими кинетическими кривыми электрохимической регенерации.

Для количественного описания процесса электрохимической регенерации минеральных форм ионообменных смол, когда подвижности вытесняющих ионов много больше подвижностей вытесняемых, была предложена модель, согласно которой существует связь между безразмерным временем проведения процесса (T), степенью десорбции (ω) и отношением подвижностей в фазе смолы ионов водорода (гидроксила) и ионов, которыми предварительно был заряжен ионит.

Данная модель справедлива при условии, что мигрирующие ионы равномерно распределяются по всему объему колонки и не образуют фронта движения.

Были рассчитаны теоретические зависимости степени регенерации катионита КУ-2-8 в натриевой, лизиновой и анионита АВ-17-8 в хлоридной, фенилаланиновой формах, соответственно, от безразмерного времени.

Обработка полученных данных показала, что экспериментальные точки, в случае регенерации натриевой формы катионита и хлор - формы анионита, практически совпадают с теоретической зависимостью при скорости циркуляции воды 10 мл/мин. При проведении регенерации лизиновой и фенилаланиновой форм вид кривой в целом сохраняется, но экспериментальные точки лежат значительно ниже теоретической кривой. Это отличие может быть объяснено тем, что вследствие малых значений подвижностей ионов аминокислот, в рабочей камере не соблюдаются условия равномерного распределения ионов по всему объему ионита. При увеличении скорости циркуляции раствора в рабочей камере в 2 раза, электрохимическая регенерация аминокислотных форм ионообменников происходит ~ в 1,5 раза быстрее и практически совпадает с теоретическими значениями.

Таким образом, показано, что скорость электрохимической регенерации аминокислотных форм ионитов на порядок ниже скорости регенерации минеральных форм (натриевой и хлоридной) соответствующего ионообменника. Показано, что в случае аминокислотных ионов, как и в случае двухвалентных неорганических ионов, имеющих низкие значения подвижностей в фазе ионита, совпадение экспериментальных и теоретических зависимостей реализуется лишь при высокой скорости циркуляции раствора в рабочей камере.

ЛИТЕРАТУРА

1 Стрельникова О.Ю. Электропроводность водных растворов аминокислот и ионообменных смол в аминокислотных формах / О.Ю. Стрельникова // Дис. канд. хим. наук. – Воронеж, 2002. – 99 с.

2 Лодяный А.А. Электрохимическая десорбция лизина из катионообменника КУ-2-8 / А.А. Лодяный, Г.А. Бобринская, О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж, 2000. – Вып.26. – С. 65-72.

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ ПЕН И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

В настоящее время металлические пены широко используются как подложки для катализаторов различных реакций, так и в качестве электродов для конденсаторов и химических источников тока. Один из способов получения металлических пен – электрохимический метод динамической матрицы из пузырьков водорода (DNBT) [1]. В основе данного метода лежит реакция выделения водорода, протекающая параллельно с восстановлением металла на катоде. Пузырьки выделяющегося водорода играют роль своеобразной матрицы: они блокируют часть поверхности электрода, и металл осаждается на участках между пузырьками. Полученные данным методом осадки характеризуются наличием макро- и микро- пористости [2]. Макро поры образуются вследствие отрыва пузырьков водорода с поверхности электрода. Микропористость обусловлена дендритной структурой осадка между макро порами. Высокая пористость пен обеспечивает высокую площадь поверхности, что позволяет существенно повысить эффективность электрохимических реакций за счет снижения перенапряжения электродных реакций.

Целью данной работы являлось исследование влияния плотности тока на структуру и каталитические свойства пористых никелевых материалов (пен). Получение никелевых пен проводили в гальваностатическом режиме при начальной плотности тока $0,3 \text{ А/см}^2$ (Пена 1) и $0,5 \text{ А/см}^2$ (Пена 2) в течение 5 минут из хлоридного раствора ($0,2 \text{ М NiCl}_2$, $2 \text{ М NH}_4\text{Cl}$, $\text{pH}=3,2$). В качестве рабочих электродов использовали пластинку из медной фольги с нанесённым на неё гальваническим никелевым покрытием толщиной 9 мкм . Площадь рабочей поверхности электрода составляла $0,54 \text{ см}^2$. Вспомогательным электродом и электродом сравнения служили никелевая пластина и хлоридсеребряный электрод, соответственно. Водород, выделяющийся параллельно с осаждением пористого осадка, собирали при помощи бюретки, заполненной электролитом и размещенной над рабочим электродом. Для определения толщины осадков никеля изготавливали шлифы. Морфологический анализ полученных пен проводили при помощи металлографического микроскопа Olympus Vx-51 и электронного сканирующего микроскопа Tescan VEGA 3. Поляризационные исследо-

вания и получение никелевых осадков проводили в ячейке, подключенной по трехэлектродной схеме, с помощью электрохимической станции Autolab PGSTAT 302N.

В результате морфологического анализа было установлено, что при увеличении плотности тока с $0,3 \text{ A/cm}^2$ до $0,5 \text{ A/cm}^2$ среднее количество макро пор возросло с 55 шт/мм^2 до 134 шт/мм^2 . При этом распределение диаметров макро пор по размерам при увеличении плотности тока практически не изменилось (Рис.1). В обоих случаях основная часть пор имела диаметры от 30 до 40 мкм.

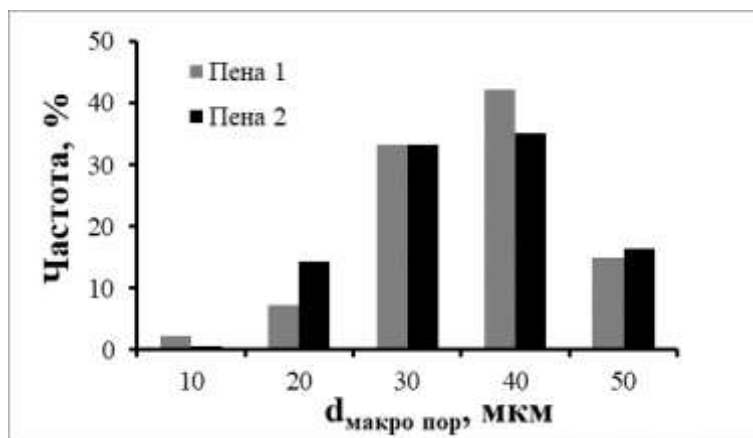


Рисунок 1 – Диаграмма распределения макро пор по размерам

По объему водорода, выделившегося во время электролиза, были рассчитаны значения выходов по току водорода и никеля. Затем по закону Фарадея с учетом выхода по току для никеля была определена масса осадка (m_{oc}). По полученным данным, с учетом толщины осадка (h) была рассчитана общая пористость полученных пен:

$$\beta = 1 - \frac{m_{oc}}{S_{эл-да} \cdot h \cdot \rho_{Me}}$$

Общая пористость Пен 1 и 2 соответственно равна 0,41 и 0,22. Пористость пены 1 намного выше несмотря на то, что количество макро пор на единицу поверхности для данной пены ниже. Общая пористость включает в себя макро и микро поры. Следовательно, можно предположить, что основной вклад в общую пористость Пены 1 вносят микро поры, которые представляют собой пространство между ветвями дендритов, растущих между макро порами. Наличие микропористости было подтверждено снимками с электронного микроскопа (рис.2).

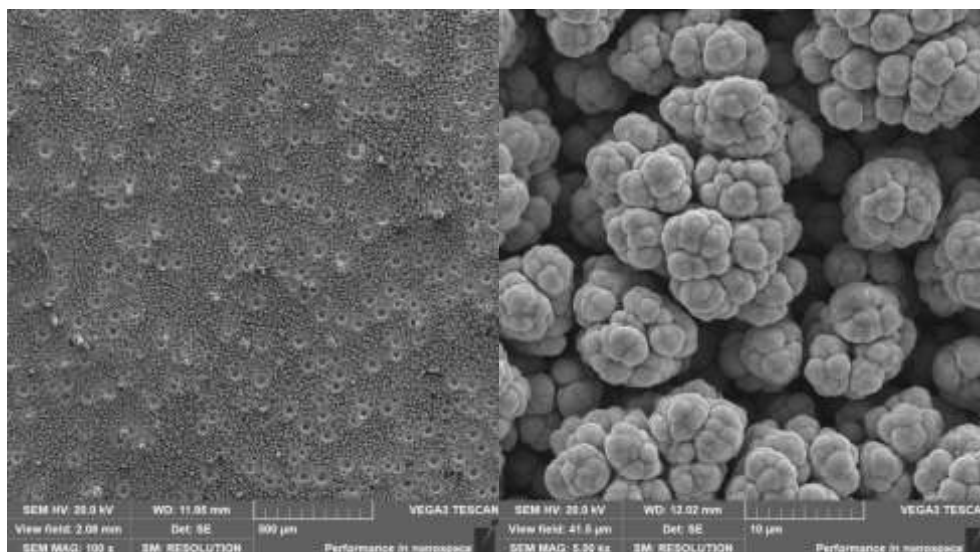


Рисунок 2 – Структура никелевой пены полученной при плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$ (Пена 1)

Для исследования кинетики процесса выделения водорода на полученных образцах поляризационные кривые снимали в растворе 1 М NaOH при скорости развертки потенциала 3 мВ/с. Вид полученных зависимостей представлен на рис. 3

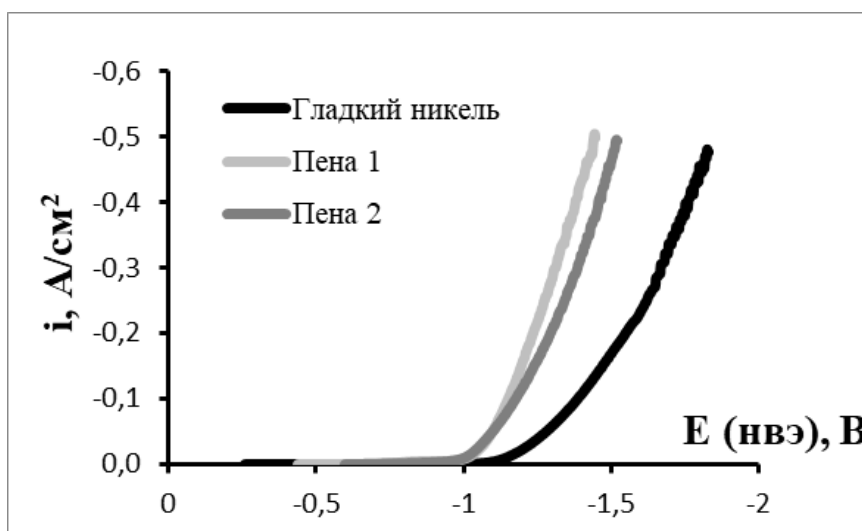


Рисунок 3 – Кривые выделения водорода в растворе 1М NaOH

В качестве критерия эффективности никелевой пены, как катодного материала, рассматривали разницу катодных потенциалов (ΔE) выделения водорода на пене и на гладком никеле при плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$. Для Пены 1 $\Delta E = 0,393 \text{ В}$, для Пены 2 разница составила $0,315 \text{ В}$. Результаты поляризационных исследований соотносятся с результатом морфологического анализа. Более высокая эффективность

Пены 1 в качестве материала для выделения водорода может быть связана с большей пористостью и наличием разветвлённой структуры дендритов (микропористость), что обеспечивает большую площадь поверхности, доступной для выделения водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Plowman, B. J. Building With Bubbles: The Formation of High Surface Area Honeycomb-like Films via Hydrogen Bubble Templated Electrodeposition / B. J. Plowman, L. A. Jones, S. K. Bhargava // Chem. Commun. – 2015. – №51. – p. 4331-4346.

2. Nikolić, N.D. Effect of the electrolysis regime on the structural characteristics of honeycomb-like electrodes / N.D. Nikolić, G. Branković, M.G. Pavlović // Maced J Chem Chem Eng. – 2013. – №32. – P. 79–87.

ИСТОРИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ

Пиридиновые основания представляет теоретический и практический интерес среди гетероциклических органических соединений. Такое повышенное внимание к ним прежде всего объясняется их весьма широким использованием в различных областях. В связи с изложенным в последние годы весьма интенсивно исследуются различные пути синтеза пиридина и его производных на основе местного сырья [1].

Первые синтезы пиридиновых оснований из ацетилен и аммиака начаты работами известных химиков Мейера, Дькара и Рамзая, которые пропуская смесь ацетилен с аммиаком или синильной кислотой без катализатора через раскаленную трубку, получили, в основном, смесь азотсодержащих оснований, ацетонитрила и др.

При взаимодействии ацетилен с аммиаком над катализаторами, содержащими оксиды алюминия, железа и хрома, известные русские химики-органики Чичибабина А.Е. и Мошкин Н.А. выделяли смесь пиридиновых оснований (2- и 4-метилпиридины, диметилпиридины, 2,4,6-триметил- пиридин, пиррол, некоторые триметилпиридины не установленного строения, смола и др.).

Изучению конденсации альдегидов и кетонов с аммиаком по Чичибабина-Байеру посвящены монографии, обзорные статьи. Поиск селективных катализаторов для усовершенствования процесса с целью обеспечения высокого выхода целевого продукта продолжается и в настоящее время[2].

Исходя на имеющихся в литературных данных, можно сделать вывод о том, что каталитической активностью в реакции присоединения аммиака к ацетиленовым соединениям должны обладать соединения металлов, в которых центральный ион металла содержит предельно заполненную d^{10} орбитал. К таким ионам относятся Cu^+ , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Au^+ , Pd^0 , Ag^+ . Почти все эти металлы в виде соответствующих соединений проявляют каталитическую активность в реакции гетероциклизации ацетиленовых соединений.

Каталитическая гетероциклизация ацетиленовых соединений с азотсодержащими нуклеофилами изучена недостаточно. Известные катализаторы процесса обладают существенными недостатками, имеют незначительную избирательность, стабильность и не обеспечивают высокой конверсии исходных компонентов [3].

Исследованию циклизации ацетилен с аммиаком в присутствии третьего компонента посвящено несколько работ. В качестве третьего компонента использовались соединения, содержащие 1-3 атома углерода-спирты, альдегиды, кетоны и др[4,5].

Хотя с момента открытия реакции ацетилен с аммиаком прошло более ста лет, синтез пиридиновых оснований из них получил широкое развитие только в последние годы.

Установлено, что строение пиридиновых оснований зависит от структуры дополнительно изведенного в реакцию соединения.

Но пока этот вопрос, касающийся на характеристику катализаторов при синтезе пиридиновых оснований изрядно не замётано. Поэтому, приготовленные катализаторы на основе местных сырьевых компонентов является актуальностью в настоящее время при синтезе пиридина.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.С. 789519.Способ получения пиридиновых оснований. / Юсупов Д., Ахмеров К.М., Кучкаров А.Б. // Б.И.-1980. -№47.
2. Ахмеров К.М., Юсупов Д., Кучкаров А.Б. каталитический синтез пиридиновых оснований. // Узбекский химический журнал. Ташкент 1978. -№4. –С.62-67.
3. А.С. 1181702. Катализатор для получения пиридиновых оснований. Юсупов Д., Кучкаров А.Б., Хамидуллаев Р.А. //Б.И.-1985. - №46.
4. Икрамов А., Исматуллаева М.Г., Ахмеров К.М. Синтез пиридиновых оснований аминированием ацетилен в присутствии кетонов //Сб.науч.тр. ТашПИ. -Т.: -1979. -Вып.290. -С.124-127.
5. Нурманов С.Э., Икрамов А. Сирлибаев Т.С. Гетерогенно-каталитический синтез пиридиновых оснований из ацетилен, кетоно и аммиака //Сб.науч.тр. ТашПИ в кн.: Синтез, свойства применение органических соединений:Т.: -1990. -С.49-52.

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Диоксид церия и материалы на его основе, выступающие в качестве катализаторов или носителей активных частиц, представляют особый интерес для решения проблем экологического катализа.

Многокомпонентные твердые растворы на основе кристаллической решетки диоксида церия широко применяются в процессах каталитического окисления метана, оксидов азота, сажи, монооксида углерода и т.д.

Наиболее распространенным методом получения нанодисперсного диоксида церия является метод осаждения, в котором осадителями выступают гидроксид аммония, карбонат аммония и мочевины. В зависимости от природы осадителя физико-химические свойства синтезируемого материала могут существенно отличаться.

Носитель диоксид церия получали осаждением гидроксида церия с последующим термолизом. В качестве осадителей применялись гидроксид аммония и карбонат аммония. Осаждение проводили до $\text{pH} = 6-7$ и $\text{pH}=10-11$, соответственно, для карбонатного и гидроксидного осадительных агентов. Осадки фильтровали, тщательно отмывали, сушили при 100°C в течение 20 часов, прокаливании при 550°C в течение 2 ч.

Синтез многокомпонентных катализаторов, в которых дополнительным компонентом являлись ионы Mn^{2+} , Sn^{2+} , Zr^{4+} , Bi^{3+} , проводили методом соосаждения гидроксидов выбранных металлов. Разбавленные растворы гидроксидов металлов смешивали в соотношении, выбранном условиями эксперимента. Осаждение проводили раствором гидроксида аммония и карбонатом аммония. Полученный осадок отстаивали в течение 1 ч, фильтровали, промывали дистиллированной водой. Образовавшейся золь сушили при температуре 100°C в течение 20 часов и прокаливали при температуре 550°C в течение 2 часов (скорость подъема температуры составляла $5^\circ\text{C}/\text{мин}$).[1]

Согласно данным просвечивающей микроскопии, синтезированные образцы диоксида церия представляют собой нанодисперсные порошки, состоящие из наночастиц и их агломератов, средний размер которых составляет 7-10 нм. Частицы обладают формой близкой к пластинчатой. Многокомпонентные катализаторы состоят также из наночастиц, со средним размером от 7 до 20 нм.

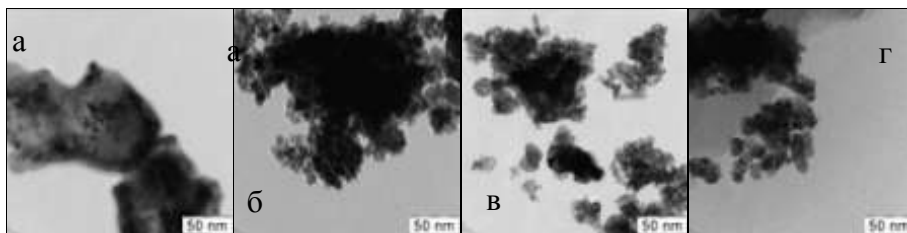


Рисунок 1. ПЭМ-снимки, синтезированных твердых растворов на основе кристаллической решетки CeO_2 (а – $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($l_{\text{cp}}=10\text{-}12$ нм); б – $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ ($l_{\text{cp}}=7\text{-}10$ нм); в – $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($l_{\text{cp}}=10\text{-}15$ нм); г – $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x\text{-ZrO}_2$ ($l_{\text{cp}}=10\text{-}12$ нм))

Элементный состав (мас.%) определяли методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на приборе X-MAXINCA ENERGY (Oxford Instruments, Великобритания). По результатам элементного анализа, проведенного методом ЭДС, соотношение металлов в полученных катализаторах соответствует заданному условиям эксперимента. Методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе NOVA 1200e (Quantachrome, США) определяли пористую структуру образцов (удельная поверхность, общий объем пор). Непосредственно перед измерением образцы массой 0.2 – 0.3 г дегазировали в вакууме при остаточном давлении $P < 10$ мм рт. Ст. при температуре 200 °С в течение 4 ч. Удельную поверхность образцов рассчитывали по уравнению БЭТ, общий объем пор определяли при $P/P_5 = 0.95$. Синтезированные катализаторы обладают мезопористой структурой с удельной площадью поверхности 50-95 м²/г.

По данным рентгенофазового анализа, синтезированные материалы образуют твердые растворы на основе кристаллической решетки диоксида церия (Рисунок 2). Стоит отметить, что на рентгене присутствуют пики, характерные только для CeO_2 .

Многокомпонентные катализаторы на основе кристаллической решетки диоксида церия, а также нанодисперсный диоксид церия проявляют высокую каталитическую активность в реакции окисления СО и CH_4 . Температуры 90%-ной конверсии метана на полученных катализаторах составила 520-630°С, а в процессе окисления монооксида углерода – 380-460°С. [2]

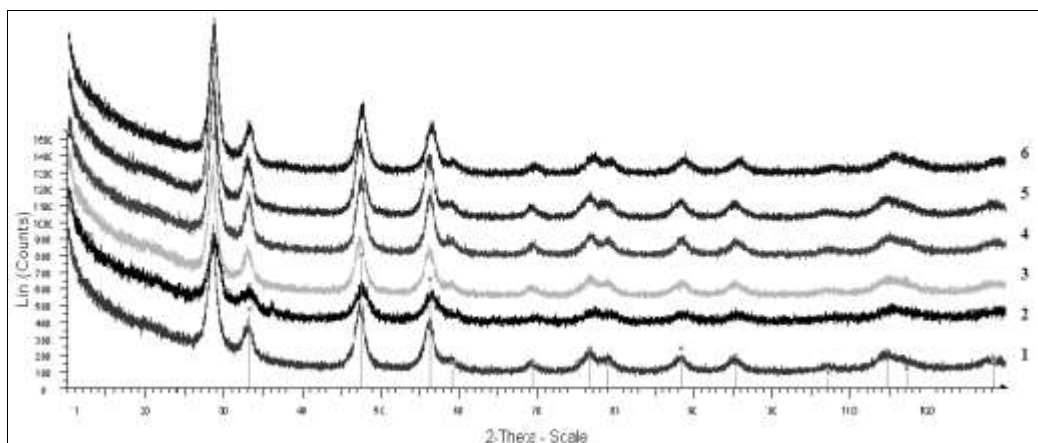


Рисунок 2. Рентгенограммы полученных твердых растворов
(1 – $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Ce – 80%); 2 – $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$; 3 – $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x\text{-SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$; 4 – $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$; 5 – $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Ce – 70%); 6 – $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x\text{-ZrO}_2$)

Синтезированные катализаторы могут применяться в качестве катализаторов окисления СО и метана или носителей активных частиц благородных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1.Либерман Е.Ю., Клеусов Б.С., Конькова Т.В., Михайличенко А.И. Каталитическая активность наноструктурированного MnO_x - CeO_2 в реакции окисления монооксида углерода - Химическая промышленность сегодня, 2011, № 6, с. 6 – 13.

2.Либерман Е.Ю., Клеусов Б.С., Наумкин А.В., Загайнов И.В., Конькова Т.В., Симакина Е.А., Изотова А.О., Термическая стабильность и каталитическая активность высокодисперсных материалов MnO_x – CeO_2 и MnO_x – ZrO_2 – CeO_2 в реакции окисления монооксида углерода. Перспективные материалы, 2020, № 9, с. 75-87

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА ПОВЕРХНОСТНО
ИМПРИНТИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛАМИ ХОЛЕСТЕРИНА
ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ НА СРОДСТВО
СОРБЦИОННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ К ЦЕЛЕВОМУ СОРБТИВУ**

Одним из способов увеличения сродства сорбционной поверхности полимерного сорбента является модификация матрицы полимера методом молекулярного импринтинга. Кроме того, различные методы синтеза импринтированных полимерных сорбентов, могут влиять на силу сродства их поверхностей к сорбируемому компоненту. Изучение сорбционных поверхностей полимерных сорбентов возможно с помощью изотерм равновесной сорбции.

Целью исследования являлось сравнение сродства сорбционных поверхностей импринтированных сорбентов (МИПов) серии 1 (МИП-1), синтезированных в н-пропанол, и полимерных Se-содержащих сорбентов серии 2, синтезированных по типу эмульсии Пикеринга (МИП-2). Синтез полимерных сорбентов серии 1 и серии 2 осуществлялся свободной радикальной сополимеризацией 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и этиленгликоль диметакрилата (ЭГДМА). Общая концентрация сомономеров в полимеризационной смеси составляла 30 мас%, соотношение ГЭМА и ЭГДМА – 84 мол% и 16 мол%, соответственно. Особенностью метода синтеза МИП-2 являлось присутствие наночастиц Se, стабилизированных поли-N-винилпирролидоном, в качестве стабилизаторов мономерных капель. Обе реакции сополимеризации инициировали системой персульфат аммония – аскорбиновая кислота (ПСА-АК) в количестве 2.0 мас% для МИП-1 и 1.0 мас% для МИП-2, массовое соотношение компонентов инициирующей системы ПСА-АК составляло 1.15:1 [2]. На заключительном этапе формирования гранул, холестерин вводился в качестве темплатных молекул для осуществления молекулярного импринтинга в поверхностном слое. Содержание холестерина в реакционных смесях составляло 2 мол% (МИП-1-2, МИП-2-2), 4 мол% (МИП-1-4, МИП-2-4) и 6 мол% (МИП-1-6, МИП-2-6), рассчитанных по отношению к массе сомономеров. Контрольные полимеры (КП-1 и КП-2) были синтезированы аналогично без введения темплатных молекул холестерина. Равновесная сорбция холестерина осуществлялась на фракции сорбентов 160-315 мкм при 293К и 310К.

Изотермы сорбции холестерина, полученные на КП-1 и МИП-1-2 при температуре 293К, относятся к типу изотерм S1 из классификации Джайлза [1], а изотерма сорбции на МИП-1-4 – к типу S3, что свидетельствует о низком сродстве сорбционных поверхностей сополимеров ГЭМА-ЭГДМА к сорбтиву. Изотерму на МИП-1-6 – к типу H1, что указывает на высокое сродство сорбтива к сорбенту. Следовательно, введение темплатов холестерина в количестве 2 мол% и 4 мол% (МИП-1-2 и МИП-1-4), возможно, не привело к значительному изменению сорбционной поверхности полимерной сетки. Однако, дальнейшее увеличение количества вводимых темплатов до 6 мол% при синтезе МИП-1-6 приводило к увеличению сродства сорбционной поверхности к молекулам сорбтива.

При исследовании изотерм сорбции при 310К было показано, что сорбция на КП-1, МИП-1-2 и МИП-1-4 стала описываться изотермами типа H3, что свидетельствует о высоком сродстве сорбционной поверхности, а на МИП-1-6 – типом S3. Однако, изменение типа изотермы сорбции на МИП-1-6 от H1 к S3, свидетельствовало об уменьшении сродства поверхности полимерной матрицы к сорбтиву с увеличением температуры. Следовательно, модификация полимерной сетки 6 мол% холестерина привела к ухудшению сорбции и снижению сродства поверхности МИП-1-6 к молекулам холестерина при увеличении температуры сорбции.

При 293К изотерму сорбции холестерина на КП-2 можно отнести к изотерме типа S1, что может свидетельствовать о том, что КП-2 обладает сорбционной поверхностью с низким сродством к холестерину. Введение темплатов холестерина в количестве 2мол% позволило усилить сродство сорбционной поверхности МИП-2-2 к сорбтиву (L3). Однако, при модификации полимерной сетки 4мол% наблюдалось снижение сродства поверхности полимера МИП-2-4 (S3). Дальнейшее увеличение количества темплатов до 6 мол% при синтезе МИП-2-6, позволило значительно усилить сродство поверхности полимера к сорбируемому холестерину.

При 310К изотерма сорбции на КП-2 относится к типу, характеризующему высокое сродство (H3). Введение темплатов холестерина (2мол% и 4мол%) привело к улучшению доступности сорбционных центров МИП-2-2 и МИП-2-4 (С тип) при изменении температуры сорбции. Однако, изменение типа изотермы сорбции на МИП-2-6 не наблюдалось (H3). Модификация сорбционной поверхности введением 6мол% холестерина позволила синтезировать полимерный сорбент с высоким сродством к молекулам холестерина при сорбции при обеих температурах.

При сорбции холестерина на КП-1 и КП-2 изотермы принадлежат к одному типу изотерм из классификации Джайлза как при 293К (S1), так и при 310К (H3). Вероятно, различные методы синтеза значительно не повлияли на сорбционную поверхность контрольного сополимера ГЭМА-ЭГДМА.

При температуре 293К сравнение изотерм сорбции на Se-содержащих МИПах, синтезированных по типу эмульсии Пикеринга (серия 2), и МИПах, синтезированных в растворе н-пропилового спирта (серия 1), показало, что изотерма сорбции на МИП-2-2 относится к типу изотермы L3, в отличие от МИП-1-2 (S3), в то время как изотерма сорбции на МИП-2-4 и МИП-1-4 – к типу S3. Однако, изотерма сорбции на МИП-2-6 описывается типом H3, а на МИП-1-6 – типом H1. Таким образом, присутствие наночастиц Se в полимеризационной смеси при синтезе МИП-2-2, привело к увеличению сродства сорбционной поверхности полимерного сорбента к холестерину по сравнению с МИП-1-2, в то время как при синтезе МИП-2-4, возможно, не привело к значительному изменению сорбционной поверхности. Однако, при синтезе как МИП-2-6, в присутствии наночастиц Se, так и при синтезе МИП-1-6, происходило формирование сорбционных поверхностей с высоким сродством к сорбтиву.

В свою очередь, сравнение изотерм сорбции при температуре 310К показало, что сорбция на МИП-2-2 и МИП-2-4 описывается типом изотерм C, в отличие от МИП-1-2 и МИП-1-4 (H3), а на МИП-2-6 – типом H3, в отличие от МИП-1-6 (S3).

В результате, синтез МИПов по типу эмульсии Пикеринга в присутствии наночастиц Se, позволил осуществить модификацию полимерной матрицы, что привело к улучшению доступности сорбционных центров МИП-2-2 и МИП-2-4 (по сравнению с МИП-1-2 и МИП-1-4), а также позволил создать МИП-2-6 с поверхностью, обладающей высоким сродством к холестерину при температуре сорбции 310К.

Таким образом, сравнение сорбционных поверхностей поверхностно импринтированных полимерных сорбентов серии 1 и серии 2 показало, что поверхности МИПов, синтезированных обоими методами, могут обладать высоким сродством к целевому сорбтиву. Показано, что при ведении в полимеризационную смесь 6 мол% холестерина наблюдалось высокое сродство сорбционных поверхностей полимеров при температуре сорбции 293К. Установлено, что синтез в присутствии наночастиц селена, позволил создать сорбционную поверхность МИП-2-6 с высоким сродством к холестерину при температуре сорбции 310К. Также показано, что при температуре сорбции 310К на Se-содержащих МИПах (МИП-2-2 и МИП-2-4) улучшалась доступ-

ность сорбционных центров по сравнению как с КП, так и с остальными импринтированными полимерными сорбентами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта № 19-33-90003).

ЛИТЕРАТУРА

1. Giles C.H. et al. // J. Chem. Soc. 1960. P. 3973.
<https://doi.org/10.1039/jr9600003973>.

2. Polyakova I. V. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V.90. № 6. P. 901. <https://doi.org/10.1134/s1070427217060106>.

ВЫБОР РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОКОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ ПОЛИТИТАНАТ КАЛИЯ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ МЕТОДОМ ПРОСТОГО СМЕШЕНИЯ

Совершенствование существующих и разработка новых технологий невозможно представить без создания новых функциональных и конструкционных материалов. Одними из таких являются композиты на основе оксидных и углеродных систем.

Углеродные нанотрубки (УНТ) привлекают значительное внимание с момента их открытия из-за их особой структуры, хороших механических и уникальных электронных свойств.

В рамках данной работы планируется создание и исследование композитов на основе УНТ и полититаната калия (ПТК), который легко подвергается процессу модифицирования и комбинирования композиционных материалов с его участием различного состава.

Наиболее простым и доступным методом создания композитов на основе оксидных и углеродных систем считается смешение дисперсий компонентов с последующим выпариванием растворителя и сушкой. В качестве используемых растворителей распространены вода и этиловый спирт.

В связи с этим целью работы является исследование влияния типа растворителя, используемого во время синтеза, на структуру и свойства нанокompозитов в системе полититанат калия-углеродные нанотрубки.

Исходными реагентами для получения нанокompозитов являются: полититанат калия, синтезированный в гидроксидно-солевом расплаве по методике [1], углеродные нанотрубки производства ООО «НаноТехЦентр», дистиллированная вода (ГОСТ Р 58144-2018) и этиловый спирт (ГОСТ Р 55878-2013).

Методика синтеза нанокompозитов в системе полититанат калия-углеродные нанотрубки включает следующие этапы: диспергирование ПТК и УНТ в соответствующем растворителе с использованием ультразвуковой обработки при мощности 50 Вт в течение 5 минут, смешение полученных дисперсий и дополнительная УЗ обработка при той же мощности в течение 5 минут. Выпаривание растворителя при постоянном перемешивании на магнитной мешалке ES-6120 с после-

дующей температурной обработкой при температуре 105 °С в течение 1 часа в сушильном шкафу SNOOL 67/350. Полученные композиты характеризуются соотношением ПТК:УНТ = 5:1.

Композиционные материалы исследованы в сравнении с прекурсорами методами РФА, ИК-спектроскопии и СЭМ.

На рисунке 1 приведены рентгеновские дифрактограммы прекурсоров и синтезированных композиционных материалов.

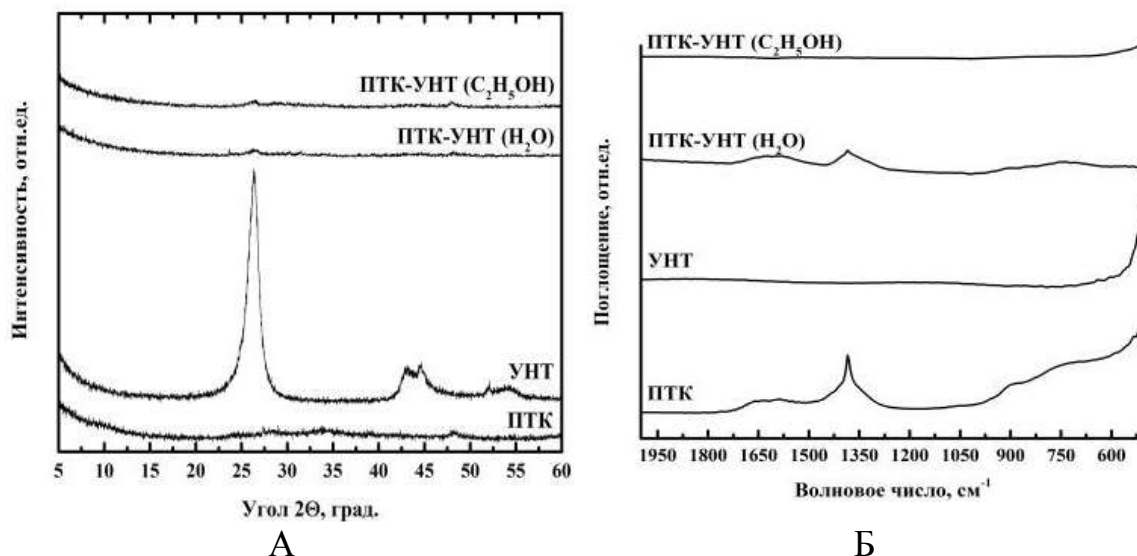


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы (А) и ИК-спектры поглощения (Б) прекурсоров и композитов на их основе с использованием различных растворителей

На дифрактограмме ПТК наблюдается характеристический рефлекс при $2\theta \sim 48^\circ$. УНТ характеризуются основным наиболее интенсивным рефлексом при $2\theta \sim 26^\circ$ и двумя рефлексам меньшей интенсивности в районе $42-45^\circ$ и $52-55^\circ$. На дифрактограммах нанокompозитов, независимо от используемого растворителя во время синтеза, обнаруживаются пики, относящиеся к фазам обоих прекурсоров.

На ИК-спектре поглощения полтитаната калия отмечается наличие полос поглощения, связанных с колебаниями физически адсорбированной воды ($\sim 1650 \text{ см}^{-1}$), Ti-OH ($\sim 1400 \text{ см}^{-1}$) и Ti-O-Ti ($\sim 500 \text{ см}^{-1}$) связей. ИК-спектр углеродных нанотрубок содержит одну явную полосу, ответственную за колебания C-O-C связей. Пики, ответственные за колебания связей, характерных для структуры ПТК, сохраняются на ИК-спектре композита, полученного с использованием воды, и пропадают на спектре композита, синтезированного в спирте, что может свидетельствовать о разрыве связей в функциональных группах ПТК при образовании композиционного материала с УНТ.

Получены электронные микрофотографии полтитаната калия, углеродных нанотрубок и нанокомпозитов, представленные на рисунке 2.

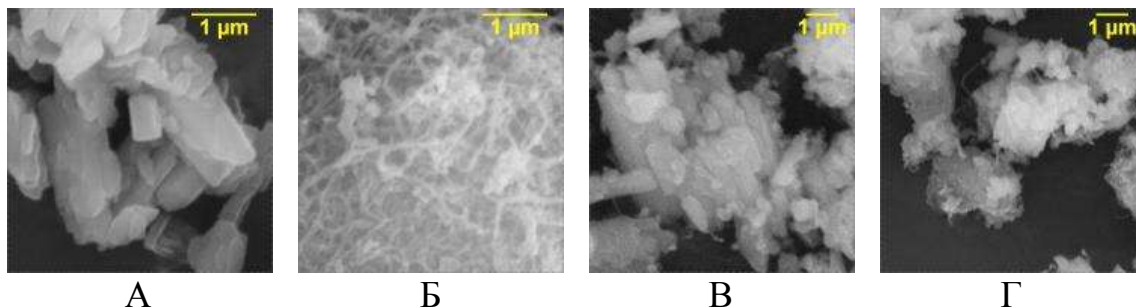


Рисунок 2 – Сканирующие электронные микрофотографии прекурсоров: ПТК (А) и УНТ (Б), а также композитов на их основе с использованием различных растворителей: вода (В) и этиловый спирт (Г)

Видно, что ПТК характеризуется плоскими чешуйчатыми частицами с размерами менее 1 мкм, образующими слоистые агрегаты до 10 мкм. Углеродные нанотрубки имеют типичную морфологию нанонитей, переплетающихся между собой. На СЭМ нанокомпозитов, полученных в этиловом спирте, четко наблюдаются частицы ПТК, окруженные нитями УНТ, что не обнаруживается на рисунке 2В. Следовательно, взаимодействие прекурсоров в воде происходит менее эффективно.

На примере фотодегradации органического красителя метилового фиолетового с исходной концентрацией 10 мг/л исследована фотокаталитическая активность композиционных материалов. Первые полчаса система фотокатализатор-краситель выдержана в темноте для установления сорбционного равновесия; последующее время подвержена облучению с использованием фотореактора, моделирующего солнечный спектр. Кинетика фотодегradации метилового фиолетового в присутствии синтезированных материалов представлена на рисунке 3.

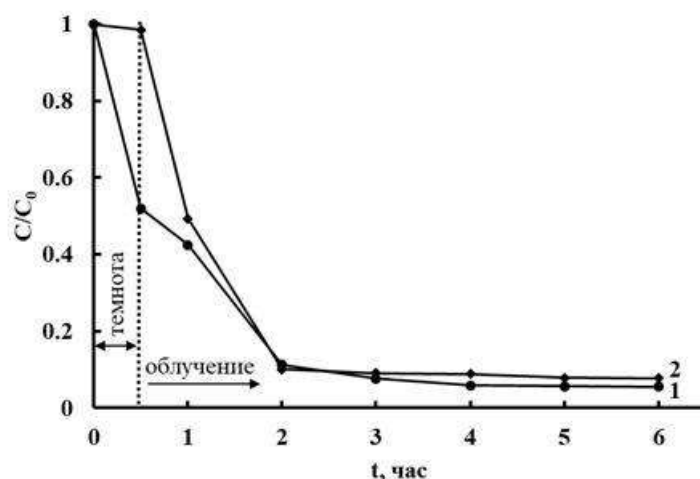


Рисунок 3 – Кинетика удаления метилового фиолетового в присутствии нанокмполитов ПТК-УНТ, полученных в дистиллированной воде (1) и этиловом спирте (2)

Необходимо отметить, что количество красителя, удаленное из раствора за счет процесса сорбции в первые полчаса взаимодействия, композитом, синтезированным в воде, выше по сравнению с аналогичным композитом, полученным в этиловом спирте, что можно объяснить высокой сорбционной способностью отдельных прекурсоров, которые присутствуют в образце согласно данным ИК и СЭМ. Композит ПТК-УНТ, во время синтеза которого применен этиловый спирт, напротив, характеризуются высокой скоростью фотодеградации, что установлено по резко снижающейся концентрации красителя после начала облучения. Данный факт предположительно можно объяснить более эффективным разделением фотоиндуцированных электронно-дырочных пар за счет лучшего контакта ПТК и УНТ. В итоге, эффективность обоих полученных нанокмполитов оценивается в ~95%, в первом случае, вероятно, благодаря высокой сорбционной способности, (ПТК-УНТ(H_2O)) во втором – фотоактивности (ПТК-УНТ(C_2H_5OH)).

Таким образом, показано, что нанокмполиты ПТК-УНТ, синтезированные как в воде, так и в этиловом спирте, характеризуются высокой эффективностью удаления метилового фиолетового из водного раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Synthesis of potassium polytitanate precursors by treatment of TiO_2 with molten mixtures of KNO_3 and KOH / A.V. Gorokhovskiy et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – V. 24, № 13. – P. 3541-3546.

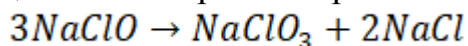
ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ДЕФОЛИАНТОВ НА ОСНОВЕ ГИПОХЛОРИДА НАТРИЯ С ХЛОРАТОВ НАТРИЯ, МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ

Ежегодно в мире получают более 20 млн. тонн хлопкового волокна из хлопковых растений, занимающих 30 млн. гектаров посевов. В сборе хлопка на плантациях задействованы около 200 млн. человек, более чем в 80 странах мира. Еще 60 млн. человек заняты на различных предприятиях по переработке хлопкового волокна в хлопковую ткань, а также по получению субпродуктов - масла семян и белка, используемого в производстве кормов для сельскохозяйственных животных. Ведущими производителями хлопка сегодня являются Китай (4 млн. тонн в год), США (около 4 млн.тонн в год), Индия (2,5 млн.тонн в год), Пакистан (1,5 млн.тонн в год) и Узбекистан (1,2 млн.тонн в год). На эти пять стран приходится 65% производства всего мирового производства хлопка. Остальные 35% производятся в 70 странах мира, из которых можно выделить Грецию, Испанию и Австралию. Для успешной и качественной уборки урожая хлопка-сырца в сжатые сроки проводится такое мероприятие как дефолиация. В свою очередь, это связано с эффективностью применяемых дефолиантов для удаления листьев хлопчатника [1-2].

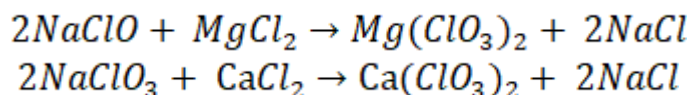
В настоящее время в хлопководстве Узбекистане и в других Республиках в качестве дефолианта широко применяются хлораты щелочных и щелочноземельных металлов, фосфорорганические препараты, «Супер ХМДж.», «УзДЕФ», «УзДЕФ-И» и «УзДЕФ-К» др., [3-5]. Поэтому, представляет интерес получение этих дефолиантов на основе местного сырья.

Впервые получены хлораты натрия, магния и кальция из отходов гипохлорита натрия в цехе каустической соды АО «Навоийазот». На сегодняшний день эти вторичные продукты используются не в полном объеме.

Как известно в большом количестве хлората натрия образуется при реакции диспропорции гипохлорита натрия.



А также взаимодействия хлоридом магния и кальция с гипохлорид натрия образуется сначала гипохлорида магния и кальция, при нагревании 30-40 °С получают хлораты магния и кальция.



В первые изучение эти реакций, выделены хлораты натрия, магния и кальция в кристаллическом виде и характеристики продуктов идентифицированы химическими и физико-химическими методами анализа. Полученные результаты анализа доказывают образование хлората натрия, магния и кальция. Эти продукты использован для дефолиации хлопчатника.

Известно, что дефолианты, как правило, принимаются в виде водных растворов. В связи с этим изучены pH, плотность, вязкость и поверхностное натяжения рабочих растворов предложенных дефолиантов. Изучение значения pH водных рабочих растворов равные 7,30-8,30 показало, что оно близко к нейтральной среде, это в свою очередь исключает необходимость использования емкостей и оборудования из специальных нержавеющей материалов. Измеренные значения плотности рабочих растворов новых дефолиантов, находящиеся в пределах 1011,1-1029,2 кг/м³, показывают, что они не снижают грузоподъемности и производительность опрыскиваемой авиационной и наземной техники. Вязкость рабочих растворов полученных дефолиантов находится в пределах 1,159-1,189 мПа·с, а индивидуальных хлората магния в пределе 1,429 мПа·с. Поверхностное натяжение водных растворов полученных дефолиантов 51,08-75,50·10⁻³ н/м ниже, чем эталонных хлоратосодержащих дефолиантов 90,36-92,80·10⁻³ н/м, то есть введение в состав последних в ПАВ приводит к снижению поверхностного натяжения их водных растворов. Это обеспечивает увеличение смачиваемости и прилипаемости капель к листьям, а следовательно, увеличивает поглощение дефолиантов листьями растений, в результате повышается эффективность процесса дефолиации. Получение результате показывает водных растворы предложенных дефолианты можно рекомендовать для дефолиации хлопчатника.

Агрохимические испытания предложенных дефолиантов проведены на средневолокнистых сортах хлопчатника “Бухара-106” и “Бухара-108”, в результате чего показаны высокие их дефолирующие активности. Опадение листьев составило 87,5-89,2%, после 12-й дней этот показатель достигал 89,4-91,6%. При этом объем сухих листьев не превышает 1,5%. Таким образом, новые дефолианты значительно ускоряют полноценное созревание и раскрытие коробочек.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тешаев Ш. Особенности дефолиации и волокна // Журнал сельского хозяйства Узбекистана. - 2006. № 1. с. 14–15.
2. Назаров Р. Искусственное рассыпание гусяного листа // Журнал сельского хозяйства Узбекистана. - 2003. № 8. с. 12.
3. Ф.И. Худойбердиев, Ф.Э Умиров [Растворимость в системе хлорат-хлорид магния-3-оксипиридазонат-6 моноэтаноламмония-вода](#). Universum: химия и биология. 2018. №8. С.5-7
4. Умиров Ф.Э., Номозова Г.Р., Йўлдошева М.Б., Сайфуллаева Н.Ф. Новые методы получения хлоратов натрия, магния и кальция на основе гипохлорита натрия: Инновационные подходы к развитию науки и технологии материалы Научно-практической онлайн конференции в сфере Министерство Высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан .- НавГПИ, Навои – 2020 . -17-19с.
5. Umirov F.E., Nomozova G.R., Majidov H.B. Investigation of the production of surfactants containing sodium chlorate based on sodium hypochlorite: Research, Journal of Critical Reviews <http://www.jcreview.com/index.php> VOL 7, ISSUE 10, 2020 . 2577-2581

ВОЗДЕЙСТВИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ АНИОНОВ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ

На сегодняшний день современные технологии переработки минерального сырья все более начали обретать остроту, из-за трудностей вызванных вовлечением в технологию труднообогатимых руд. Один из таких видов минерального сырья является упорные сульфидные руды, которые в своем составе содержат тонкодисперсного золота [1-3].

Во время переработки сульфид содержащих минералов бактериальном окислении, сульфидные минералы переходят в естественные окисленные формы. При этом в составе минерального сырья происходит множество структурных, а также качественных изменений. Образующиеся ионы катионов и анионов определяют среду системы. Для полноценного функционирования микроорганизмов (*Thiobacillus*) необходимым является установления требуемых параметров рН среды. Исходя из этого, актуальным считается изучение количественной характеристики анионов, которые образуются в процессе окисления, кроме этого присутствуют в составах питательной среды, а также растворителе-воды [4-5].

Большинство растворимых в воде веществ оказывают влияние на показатели технологического процесса. Анализ ионного состава водной фазы пульпы при обогащении золотосодержащих руд на ГМЗ-3 показал высокое содержание ионов кальция, магния и сульфатных анионов в оборотной воде и питании флотации.

При титриметрическом и фотокалориметрическом анализах количество хлор-ионов в растворе в среднем составило 283 мг/л, нитрат ионов - около 15,6 мг/л (табл.). Возможно, хлор- и нитрат ионы в кислой среде способны образовывать соляную и азотную кислоты, которые в виде царской водки и также могут участвовать в растворении золота и выделять его в раствор. Кроме того, в растворах были обнаружены селенат- и сульфат-ионы. Смеси этих ионов в кислой среде способны растворять золото в составе руды и переводить его в ионную форму.

Исходя из вышеуказанного, видно, что основными растворителями золота в реакторах окисления могут быть сульфат-ионы, хлорид-ионы и нитрат-ионы.

Сульфат ионы, соединяясь с селенат ионами могут участвовать в растворении металла. Хлорид ионы в сернокислой среде легко образуют соляную кислоту. Появившиеся нитрат ионы могут превращаться в азотную кислоту. Сочетание соляной и азотной кислот могут дать появление возможности царской водки, которая провоцирует растворение благородных металлов в реакторах окисления. Поэтому нами были количественно проанализированы в основном сульфат-ионы, хлорид-ионы и нитрат ионы (табл. 1).

Таблица 1 Количественная характеристика обнаруженных анионов в образцах BIOX

№	Наименование образца	Ионный состав жидкой фазы образцов		
		SO ₄ ²⁻ , мг/л	Cl ⁻ , мг/л	NO ₃ ⁻ мг/л
1	Классификатор верхнего слива	1493	283	15,6
2	Флотоконц. из УПС	2872	320	12,4
3	Реактор 2-1	2548	155	29,4
4	Реактор 2-2	2453	164	35,7
5	Реактор 2-3	2215	124	47,5
6	Реактор 2-4	1955	145	35,6
7	Реактор 2-5	1877	159	29,1
8	Реактор 2-6	1785	164	19,8
9	ПТД-1	2065	305	15,6
10	ПТД-3	-	-	-
11	Питание КЕМИКС	-	-	-
12	Хвосты цианирования	-	-	-
13	Хвосты цианир. огарка	-	-	-

Сульфат ионы, соединяясь с селенат ионами могут участвовать в растворении металла. Хлорид ионы в сернокислой среде легко образуют соляную кислоту. Появившиеся нитрат ионы могут превращаться в азотную кислоту. Сочетание соляной и азотной кислот могут дать появление возможности царской водки, которая провоцирует растворение благородных металлов в реакторах окисления. Поэтому нами были количественно проанализированы в основном сульфат-ионы, хлорид-ионы и нитрат ионы (табл.).

Возможными источниками появления нитрат-ионов в реакторах окисления могут быть питательные смеси, используемые для роста и развития микроорганизмов, а также отмершие и разложившиеся тела микроорганизмов. Основными источниками питания микроорганизмов являются макроэлементы, состоящие из азота, фосфора и калия.

Таким образом, ацидофильные микроорганизмы участвуют в окислении практически всех сульфидных минералов: медных - халь-

копирита, халькозина, ковеллина борнита, энаргита, тетраэдрита, станнина; цинковых - сфалерита и марматита; железосодержащих - пирита, пирротина, марказита, пентлаидита; никельсодержащих - миллерита, виоларита, бравоита, полидимита; мышьяксодержащих - арсенопирита, аурипигмента, реальгара, а также галенита, геокронита и др. При этом в зависимости от минерала, видов бактерий и условий процесса (наличие или отсутствие ионов железа) в технологических процессах может преобладать прямое либо косвенное количества определенных ионных комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шкетова Л.Е. Исследование биогеотехнологической переработки сульфидной углистой золотосодержащей руды. Автореферат диссертации на сосискание ученой степени кандидата технических наук. Иркутск 2013г;
2. Мухиддинов Б.Ф., Санакулов К., Шарипов С.Ш., Алиев Т.Б.. Термодинамические и минералогические характеристики образования серной кислоты в процессе бактериального окисления флотоконцентрата. Горный вестник Узбекистана №3-2020, с. 105-108;
3. Санакулов К.С., Эргашев У.А. Теория и практика освоения переработки золотосодержащих упорных руд Кызылкумов. Ташкент, 2014, ГП «НИИМР», -296 с
4. Совмен В.К., Гуськов В.Н., Белый А.В. и др. Переработка золотоносных руд с применением бактериального окисления в условиях Крайнего Севера.- Новосибирск, Наука, 2007. -144 с.
5. Гудков С.С., Шкетова Л.Е., Михайлова А.Н. Бактериальное выщелачивание упорных руд и концентратов. Горный журнал. 2011, № 4, С. 27-28.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОПУТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЗЭ

Республика Узбекистан входит в первую десятку золотодобывающих стран мира, на ее территории расположено несколько крупных месторождений. В то же время приходится усваивать новые горизонты недр, используя новые технологии и инновации в области обогащения цветных металлов.

На сегодняшний день по республике перерабатываются не только легко обогатимые руды, но и упорные, содержащие благородные металлы разного исходного положения[1]. При этом технологические процессы направлены на обогащения и извлечения основного металла. Металлы находящиеся в руде и растворах технологического процесса выбрасываются в хвостохранилище.

Кроме основных элементов в сульфидных рудах обнаружены редкие, рассеянные и благородные металлы, часть из которых выпадает в раствор, а часть остается в осадке. По результатам полуквантитативного атомно-эмиссионного спектрального анализа видно наличие редких, рассеянных и благородных металлов, таких как титан, ванадий, никель, кобальт, молибден, церий, редкоземельные и радиоактивные элементы. Разработав соответствующие технологические схемы с применением селективных реагентов и ионообменных смол, эти элементы можно извлечь из раствора и осадка.

Всего в различных переделах окисления сульфидных руд обнаружено 38 редких, редкоземельных и радиоактивных элементов. Основными источниками для извлечения редких и радиоактивных элементов служат ПТД-1 и ПТД-3 (противоточная декантация) при отмывке биокека. При этом из раствора в нескольких этапах можно извлечь редкоземельные элементы осаждением их органическими кислотами, радиоактивные, сорбцией на ионообменные смолы и редкие – осаждением селективными реагентами. Это позволит в будущем существенно снизить себестоимость производства основных элементов - золота и урана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Санакулов К.С., Эргашев У.А. Теория и практика освоения переработки золотосодержащих упорных руд Кызылкумов. Ташкент, 2014, ГП «НИИМР», с. 296

Тураев К.А., Тогашаров А.С., Тухтаев С., Хусанов Э.С.

(Институт Общей и неорганической химии АН РУз, г. Ташкент,
Узбекистан)

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2\text{Na} - \text{H}_2\text{O}$

В мире основным фактором выращивания высокого и качественного урожая сельскохозяйственных культур является рациональное использование минеральных удобрений, стимуляторов, пестицидов. Особенно, для качественной уборки урожая хлопка-сырца в сжатые сроки проводится такое агротехническое мероприятие как дефолиация. В результате действия дефолиантов из-за опадения листьев улучшается циркуляция воздуха среди рядов хлопчатника, солнечный свет будет падать непосредственно на развивающиеся коробочки. В этой связи особое внимание уделяется производству малотоксичных, высокоэффективных дефолиантов [1, 2].

В данном сообщении приводятся результаты исследования растворимости водной системы, состоящей из дикарбамидохлората кальция и монохлорацетата натрия в широком температурном и концентрационном интервале, которые отсутствуют в литературе, но имеют определенный научный и практический интерес в области получения полифункциональнодействующих дефолиантов.

В связи с этим, нами впервые была изучена система $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2\text{Na} - \text{H}_2\text{O}$. В качестве реагента использовали натриевую соль монохлоруксусной кислоты с содержанием основного вещества не менее 98%. Нами исследована бинарная система $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2\text{Na} - \text{H}_2\text{O}$ в интервале температур от $-29,0^\circ\text{C}$ до $70,0^\circ\text{C}$. Политермическая диаграмма растворимости характеризуется наличием ветвей кристаллизации льда и монохлоруксусной кислоты натриевой соли при температуре $-29,0^\circ\text{C}$ и концентрации 58,0% $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2\text{Na}$ и 42,0% H_2O .

Дикарбамидохлорат кальция получен взаимодействием плава карбамида с хлоратом кальция при молярном соотношении компонентов 2:1 $2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$. Бинарная система $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ характеризуется ветвями кристаллизации льда и дикарбамидохлората кальция с точкой перехода при 15°C , в которой концентрация $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ составляет 46,1%, данные хорошо согласуются с литературными [3].

С целью физико-химического обоснования процесса получения эффективного дефолианта на основе дикарбамидохлората кальция и

монохлорацетат натрия визуально-политермическим методом [4] изучена растворимость в тройной системе: дикарбамидохлората кальция – монохлор ацетата натрия – вода.

Система дикарбамидохлората кальция – монохлорацетата натрия – вода изучена семь внутренними разрезами. I-IV разрезы проведены со стороны дикарбамидохлората кальция к вершине монохлор ацетата натрия, а V-VII разрез – со стороны монохлор ацетата натрия к вершине дикарбамидохлората кальция.

На основе политерма растворимости бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма тройной системы: $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2\text{Na} - \text{H}_2\text{O}$ от эвтектической точки замерзания -36 до $70,0$ °С. Фазовая диаграмма состояния изученной системы характеризуется наличием полей кристаллизации льда, монохлорацетата натрия и дикарбамидохлората кальция.

Установлены одна тройная и десять двойных точек системы, для которых определены температуры кристаллизации и составы равновесных растворов.

Полученные данные по растворимости компонентов в изученной системе $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2\text{Na} - \text{H}_2\text{O}$ являются научной основой для получения жидкого дефолианта на основе дикарбамидохлората кальция и монохлорацетата натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Умаров А.А., Кутянин Л.И. новый дефолианты: поиск , свойства, применения . М. : Химия. 2000. 87 с.
2. Набиев М.Н., Тухтаев С., Данилов В. Б., Кучаров Х., Киселев К.В., Тураев М., Омонов Х.Ф. Дефолиант средне – и тонковолокнистых сортов хлопчатника Сихат. Ташкент. Фан: 1990. 8с.
3. Sh.Sh. Khamdamova. Inertaction of components in water system with calcium di-urea-chlorate and urea phosphate // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. Т.7. №2. 2017. 9-15с.
4. Трунин А.С., Петрова Д.Г. Визуально-политермический метод /Куйбышевский политехнический Институт/ - Куйбышев: 1977: -94с. /Деп. в ВИНТИ №584 -78 Деп.

УДК. 541. 123.3.

Улашева Н.А., Эркаев А.У., Тоиров З.К., Кучаров Б.Х.,
Дормешкин О.Б.

(Ташкентский химико-технологический институт, г.Ташкент.
Белорусский Государственный технологический университет)

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА АСТРАХАНИТ СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФАТНЫХ СОЛЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НА СУЛЬФАТ КАЛИЯ И БИШОФИТ

В настоящее время наблюдается резкое ухудшение экологической обстановки в Среднеазиатском регионе и Республике Каракалпакстан в связи с высыханием Аральского моря, которое приводит к опустыниванию, эрозии почвы и накоплению больших объемов солевых отложений. Поэтому особое внимание ученых уделяется локализации и использованию этих солевых отложений, получению на их основе целевых продуктов для использования в сельском и народном хозяйстве и улучшению экологической обстановки в регионе Аральского моря.

Сульфатные соли натрия и магния в нашей стране встречаются в виде твердых осадков и рапы. Твердые отложения и рассолы Аральского моря являются практически неисчерпаемыми источниками сульфатных солей. Многочисленные солевые месторождения генетически связаны с Аральским морем этого региона.

Республике имеется реальная возможность организации производства сульфатов натрия, магния, калия и хлорида натрия и магния, при этом дешевыми сырьевыми источниками для получения сульфата калия могут служить природные мирабилиты, тенардиты, астрахани-ты, обнаруженные в солевых отложениях Приаралья месторождений Аккала, Тумрюк, Кушканатау [1,2].

Исследование этих и других вопросов представляет значительный теоретический и практический интерес, так как позволяет не только познать химизм реагирующих компонентов, но и выяснить оптимальные технологические параметры переработки солевых отложений Аральского региона и получения буркеита на базе местных компонентов.

В связи с вышеизложенным, с целью физико-химического обоснования, разработки научных основ и технологии переработки солевых отложений Аральского региона и получения сульфата калия из астраханита с установлением оптимальных параметров процесса была анализирована диаграмма растворимости системы 2Na^+ , 2K^+ , Mg^{2+} , $//\text{SO}_4^{2-}$, 2Cl^- - H_2O изотермическим методом при температурах 25, 50 и 75⁰С [3].

Как показали химический и минералогический анализ солевых отложений в основном содержит минерал астраханит.

Для физико-химического обоснования образования последнего нами было анализировано диаграмма растворимости системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

На основе химического анализа составов жидких и твердых фаз и литературных данных [4] построена изотермическая диаграмма растворимости этой системы.

Анализ данных показывает, что в системах сложного типа в образуются соединения составов: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (астраханит), $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ (вантгоффит) и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (левеит). С повышением температуры в изученной системе от 25 до 75 °C наблюдается исчезновение поле кристаллизации $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и появлению полей кристаллизации $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и Na_2SO_4 . Соединение состава $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (астраханит), идентифицировано физико-химическими методами анализа.

Термограмма астраханита показывает, что потеря массы в интервале температур 20-37° C происходит в три этапа при -70-90° C $\Delta m = 1.34\%$ (потеря адсорбированной воды), в интервале 130-160° C потеря массы $\Delta m = 10.6\%$ и в интервале 170-250° C $\Delta m = -11.52\%$. Общее термическое разрушение образца составило 23.44% с суммарной энергией активации в количестве $\Delta Q = -710.8 \text{ J/g}$.

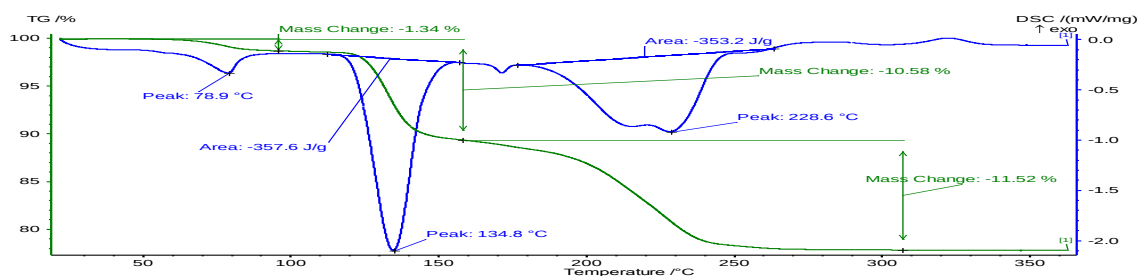


Рис. 1. Дериватограмма астраханита

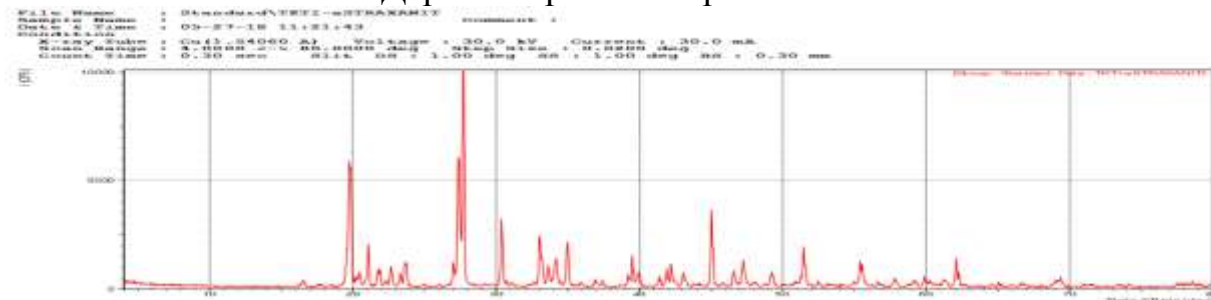


Рисунок 2 Рентгенограмма синтезированного астраханита

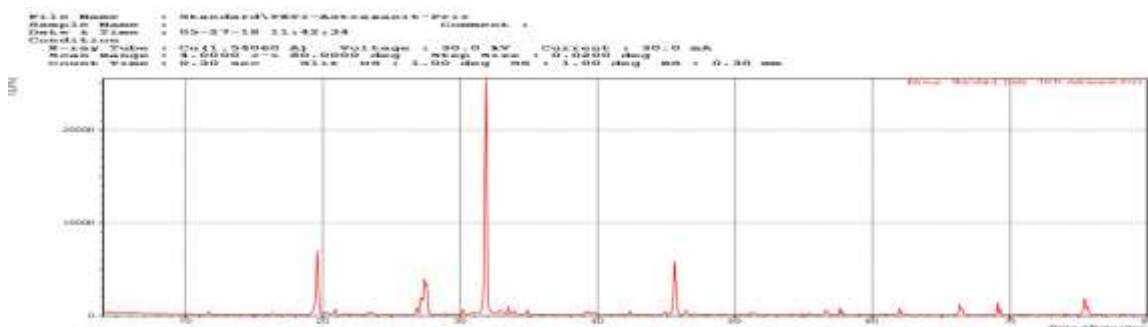


Рисунок 3. Рентгенограмма природного астраханита

Сравнивая данные рентгенофазового анализа исходных и конечных продуктов, можно отметить, что все рефлексы на дифрактограммах, как правило, характеризуются собственными углами отражения, набором межплоскостных расстояний и интенсивностей линии. Это свидетельствует об индивидуальности кристаллических решеток полученных образцов.

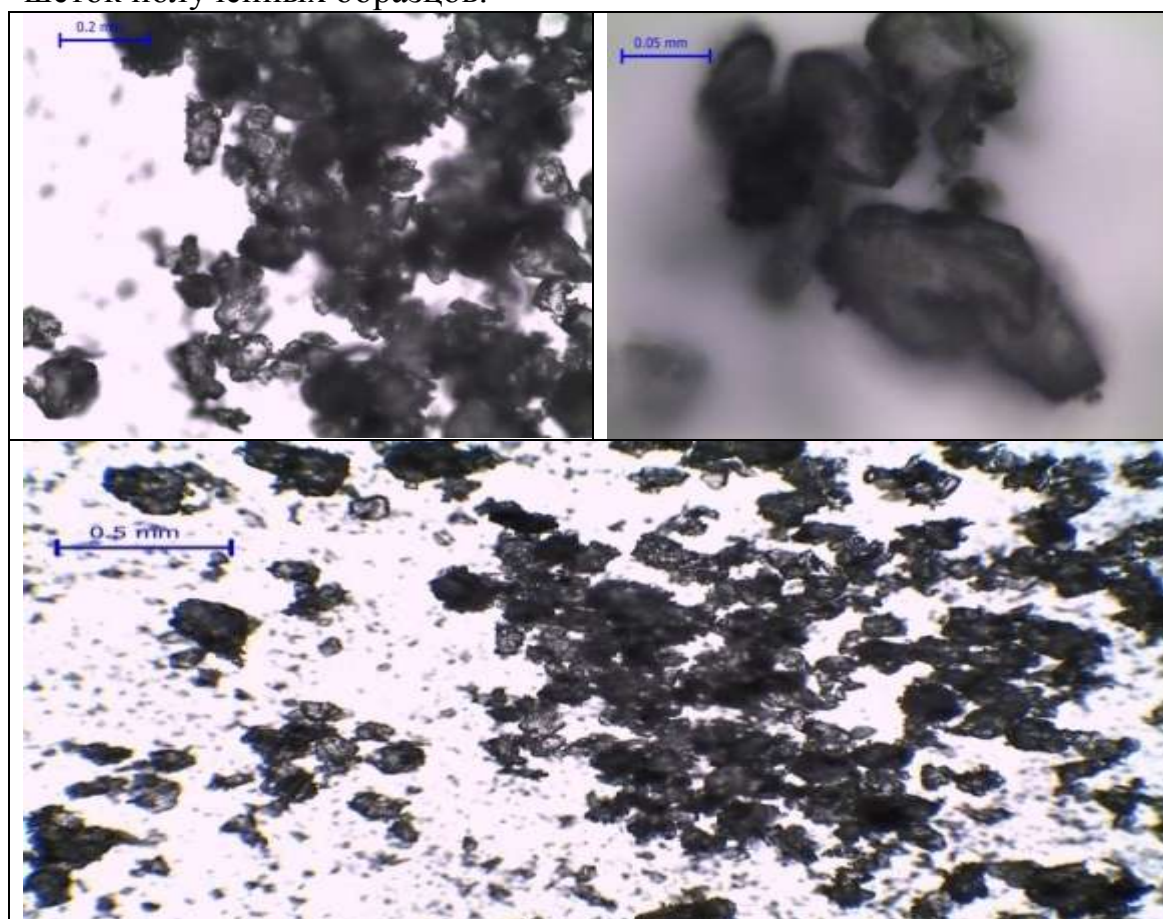


Рис. 4 Микрофотографические снимки синитизированного астраханита

Согласно электронно-микроскопическому анализу осадок пред-

ставляет собой кристаллы сульфата натрия длиной от 4,2 до 309 мкм и шириной от 2,8 до 81,2 мкм.

В образцах синтезированного и природного астраханита дополнительно образуются кристаллы короткопризматической формы длиной от 11,2 до 854 мкм и шириной от 5,6 до 400 мкм. Также наблюдается Na_2SO_4 –тенардит в друзах и зернистых агрегатах.

Далее были проведены исследования процесса получения сульфата калия, хлорида натрия и бишофита из природного и синтезированного астраханита.

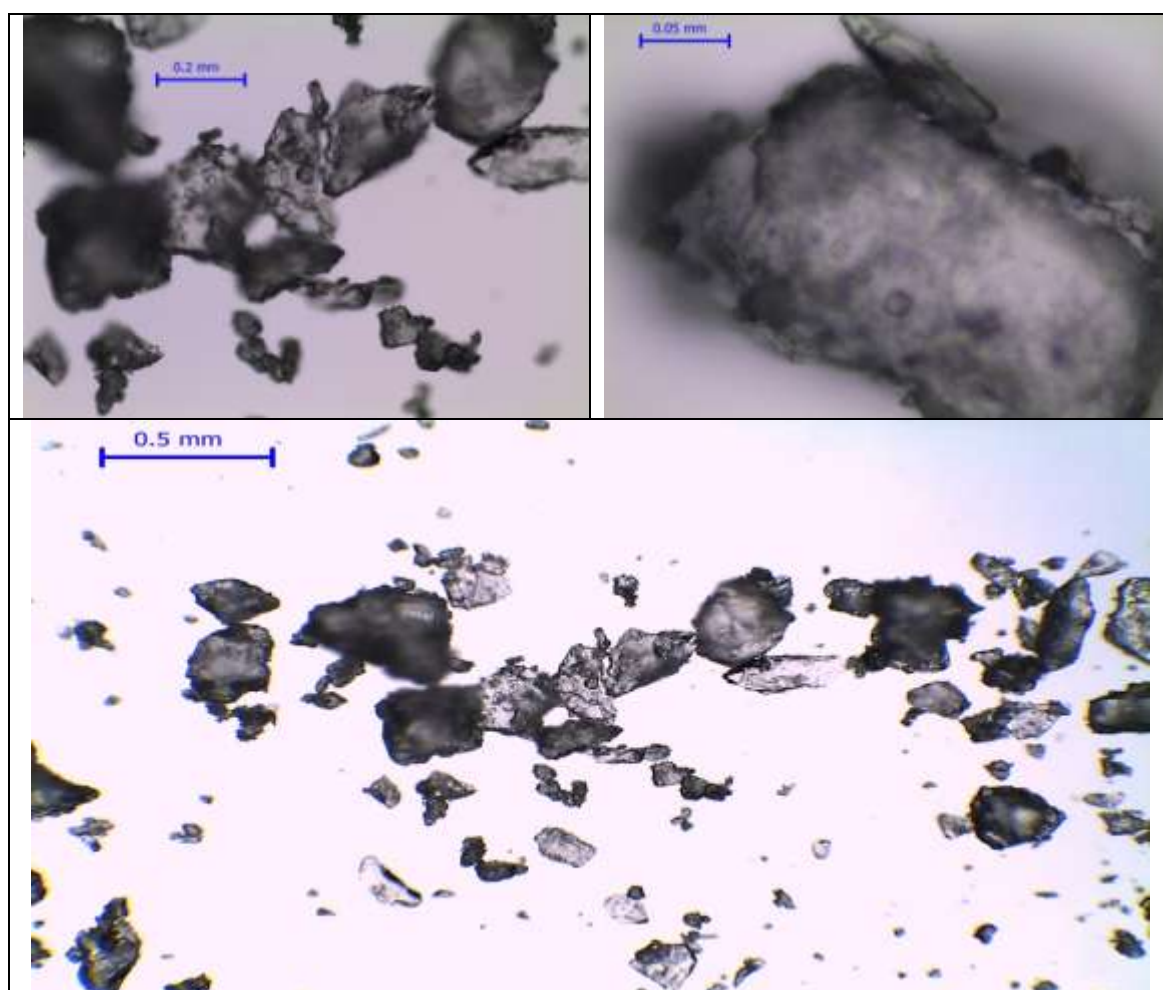


Рис. 5 Микрофотографические снимки природного астраханита

Из результатов исследований, предложена принципиальная технологическая схема и материальный баланс получения сульфата калия. Процесс получения сульфата калия осуществляется с применением хлорида калия АО «Дехканабадский калийный завод» и астраханита полученных в лабораторных условиях и из солевых отложений Аральского региона.

Результаты исследования показали возможность получения кристаллического продукта с содержанием менее 97,18% K_2SO_4 и хлорида натрия технического назначения и бишофита. Выход продукта и степень конверсии хлорида калия астраханитом практически соответствующую результатам исследований с применением чистых солей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кучаров Б.Х., Эркаев А.У., Закиров Б.С. Физико-химические основы образования сульфат содержащих солевых отложений в аральском регионе и ресурсосберегающая технология их переработки // Сборник трудов I Международного Узбекско-Казахского симпозиума «Актуальные проблемы развития химической науки и промышленности». г. Ташкент. 2019 г. С.180-185.
2. Эркаев А.У., Реймов К.Д., Тоиров З.К., Кайпбергенов А.Т. Туремуратова А.Ш. Солевые отложения и современное экологическое состояние Аральского моря. // Журнал «Узбекский химический журнал». Ташкент. 2014. - №5. -С. 4-20.
3. Kucharov B. Kh. Zakirov B.S., Erkaev A.U., Orakbaev A.A., Reymov A.M. Volume diagram system Na^+ , K^+ , $1/2Mg^{2+}$ // $1/2SO_4^{2-}$, Cl^- - H_2O at $0^\circ C$. Журнал Наука и образование в Каракалпакстане. -2019. - №.1.-С.34-39.
4. Справочник по растворимости / В.Б. Коган, С.К. Огородников, В.В. Кафаров ; под ред. В.В. Кафарова. Т.3 в 3 -х кн. – Л.: Наука, 1969. кн.3. – 1222 с.

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОДИФИЦИРОВАНИЯ
ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ
АЛЮМИНИЙ-СОДЕРЖАЩИХ КЕРАМИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ**

Оксиды на основе титана обладают разнообразным набором функциональных свойств и имеют большое технологическое значение. Простой бинарный оксид TiO_2 существует в трех полиморфных модификациях, таких как рутил, анатаз и брукит, которые широко изучены и находят применение в оптике, каталитических и фотокаталитических областях, солнечных элементах, как диэлектрические материалы. При этом сложные оксиды на основе титана и щелочных, щелочноземельных, переходных и других металлов могут обладать рядом уникальных электрофизических и магнитных свойств [1].

Целью данной работы является исследование влияния условий модифицирования полититаната калия на фазовый состав алюминий-содержащих керамических материалов на его основе.

Модифицирование полититаната калия проведено в водных растворах сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ при различных химических условиях ($C(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) = 0,01$ и $0,1$ моль/л; pH от 6,0 до 10,0) с последующим отжигом для получения керамических материалов при 600 и 900 °С.

Выбор величин водородного показателя обусловлен расчетом pH начала образования гидроксида алюминия через произведение растворимости (ПР) и данных, полученных с помощью программного обеспечения HYDRA: Hydrochemical Equilibrium Constant Database и MEDUSA: Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms для разных концентраций водного раствора сульфата алюминия (рис. 1).

Алюминий обладает амфотерными свойствами и может диссоциировать одновременно по типу кислоты и основание, что объясняет несколько значений ПР и, как следствие, соответствующего pH.[2] Форма алюминия в растворе оказывает непосредственное влияние на процессы фазообразования при отжиге модифицированных полититанатов калия.[3]

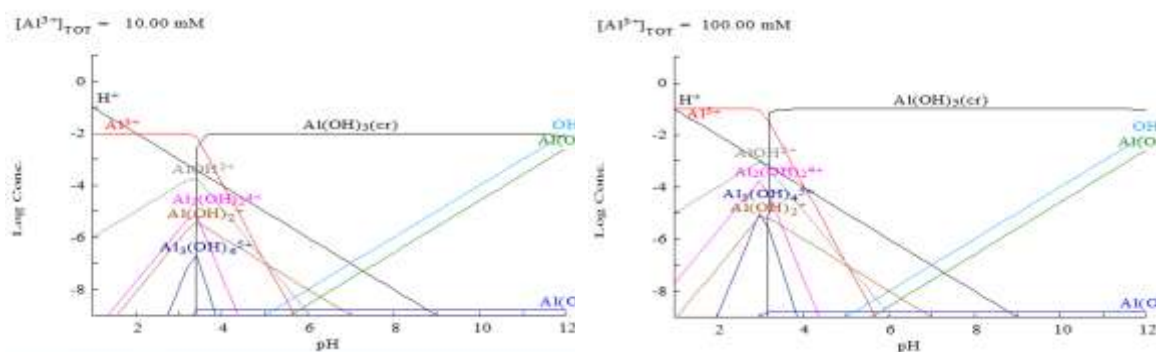


Рисунок 1 – Химическая диаграмма зависимости логарифма концентраций различных форм алюминия в растворе с разной концентрацией модифицирующей соли от pH

pH системы суспензия ПТК – водный раствор сульфата алюминия скорректирован до нужного значения добавлением раствора КОН с концентрацией 1 моль/л, которая впоследствии выдержана при постоянном перемешивании в течение 4 часов. Затем дважды промыта дистиллированной водой методом декантации. Продукты высушены и отожжены при определенной температуре. [4]

Фазовый состав полученных продуктов исследован методом рентгеновской фазовой дифракции на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA Thermo Fisher Scientific (Швейцария) и представлен на рисунке 2.

Синтезированные материалы являются гетерофазными и содержат в качестве основной кристаллической фазы диоксид титана в модификации анатаз, что обусловлено недостатком ионов алюминия и калия в составе прекурсоров при определенных условиях модифицирования или недостаточной температурой отжига для кристаллизации соединений других состава и структуры. [5]

При температуре отжига 900 °С и концентрации раствора 0,01 моль/л, помимо анатаза, обращает на себя внимание образование алюминий-содержащего соединения со структурой голландита с химической формулой $K_{1.5}(Al_{1.5}Ti_{6.5})O_{16}$. С увеличением pH от 7,0 до 10,0 интенсивность рефлексов, относящихся к фазе голландита, уменьшается. Это связано с амфотерными свойствами алюминия, что приводит к закономерному уменьшению его содержания в продукте, полученном при более высоком значении pH. При этом появляется фаза гексатитаната калия в результате избыточного содержания калия.

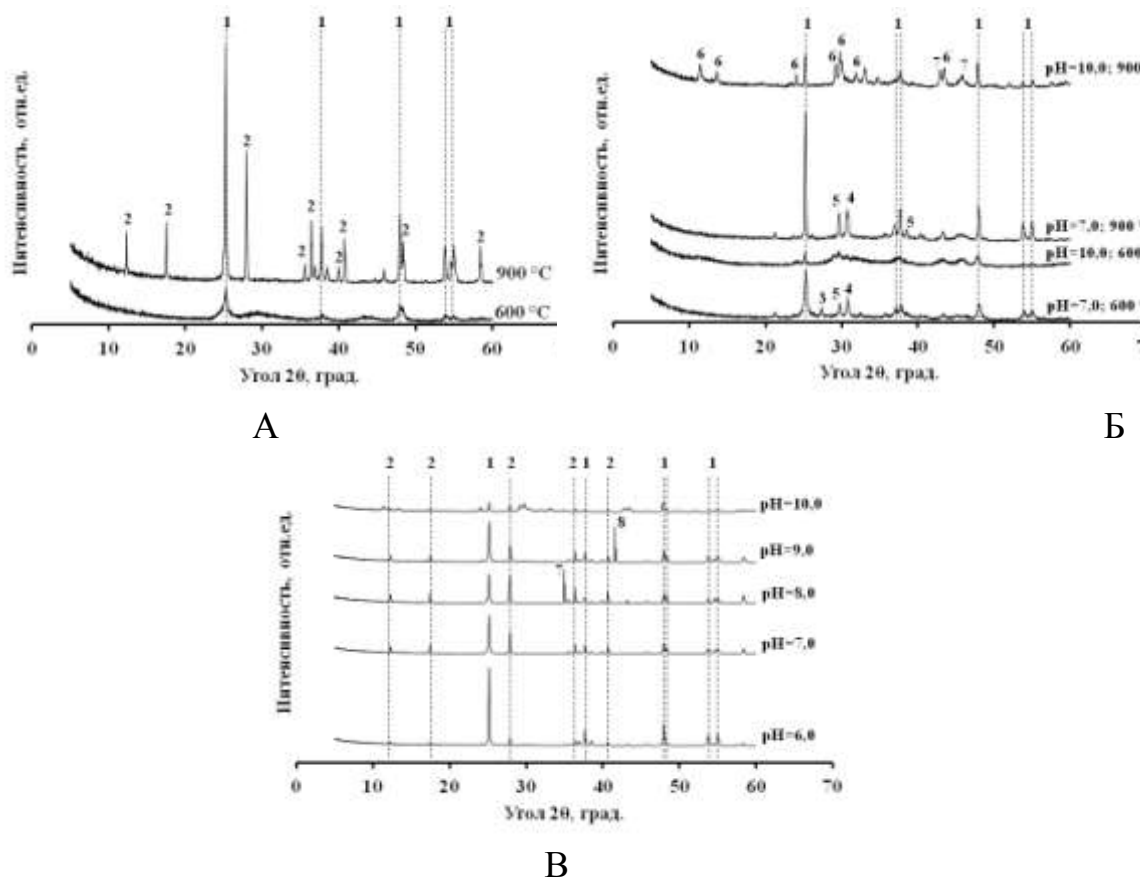


Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы керамических материалов на основе полтитанатов калия, модифицированных в водных растворах сульфата алюминия (III) с концентрацией 0,01 моль/л и pH = 7,0 (А), 0,1 моль/л (Б) и при различных значениях pH при концентрации 0,01 моль/л и температуре отжига 900 °С (В)

(1 – TiO_2 (анатаз), 2 – $\text{K}_{1.5}(\text{Al}_{1.5}\text{Ti}_{6.5})\text{O}_{16}$; 3 – TiO_2 (рутил); 4 – TiO_2 (брукит); 5 – $\text{AlO}(\text{OH})$; 6 – $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; 7 – Al_2O_3 ; 8 – $\text{Ti}_{0.374}\text{O}_{0.5}(\text{OH})_{0.5}$)

При температуре отжига 600 °С преобладают фазы TiO_2 различных модификаций, так как вероятно данная температура недостаточна для кристаллизации продуктов иного состава. При температуре 900 °С и концентрации модифицирующего раствора 0,1 моль/л появляются фазы гидроксида и оксида алюминия, что можно объяснить их высоким содержанием в модифицированном прекурсор.

Таким образом, полтитанат калия представляет собой хороший прекурсор для получения гомо- и гетерофазной керамики различного состава, которую можно синтезировать, корректируя концентрацию и pH модифицирующего раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Xu C.Y., Zhen L., Zhang Q., Tang J., Qin L.C., Microstructural characterization of single-crystalline potassium hollandite nanowires // Materials Characterization, 2008, Vol. 59(12). P.1805-1808.
2. Grote R. et al. Radiation tolerant ceramics for nuclear waste immobilization: Structure and stability of cesium containing hollandite of the form $(\text{Ba}, \text{Cs})_{1.33}(\text{Zn}, \text{Ti})_8\text{O}_{16}$ and $(\text{Ba}, \text{Cs})_{1.33}(\text{Ga}, \text{Ti})_8\text{O}_{16}$ // Journal of Nuclear Materials, 2019, Vol. 518. – P. 166-176.
3. Grote R. et al. Compositional control of tunnel features in hollandite-based ceramics: structure and stability of $(\text{Ba}, \text{Cs})_{1.33}(\text{Zn}, \text{Ti})_8\text{O}_{16}$ // Journal of materials science, 2019, Vol. 54. – №. 2. – P. 1112-1125.
4. Aubin-Chevaldonnet V. et al. Preparation and characterization of $(\text{Ba}, \text{Cs})(\text{M}, \text{Ti})_8\text{O}_{16}$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Mg}^{2+}$) hollandite ceramics developed for radioactive cesium immobilization // Journal of nuclear materials, 2007, Vol. 366. – №. 1-2. – P. 137-160.

Атакузиева Д.Р.¹

Шарипова Х.Т.²

(¹ г.Ташкент Ташкентский химико технологический институт,

² г.Ташкент ТКТИ)

ОСОБЕННОСТИ РАЗМАЛЫВАЕМОСТИ СУЛЬФОАЛМИНАТА-СИЛИКАТНОГО (ОАС) И СУЛЬФОАЛМИНАТНО-БЕЛИТОВОГО (САБ) ЦЕМЕНТА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ ФОСФОГИПСА

Ключевые слова: сульфоалюминатно-силикатный цемент, фосфогипс, каолин, зола ТАС, клинкер, сульфатсодержащий цемент.

В связи с тем, что размалываемость весьма важная характеристика клинкера, представляет интерес сравнить в этом отношении сульфоалюмината-силикатного и Ангренский белы портландцементный клинкер, поскольку тонкость помола цемента является одним из важнейших факторов повышения их активности и скорости твердения.

Результаты сравнительных опытов по измельчению клинкеров показывают высокую размолоспособность САС клинкера, получаемого при 1250°C (табл.1)

Таблица 1. Остаток цемента на ситах в зависимости от времени помола клинкера

Номер пробы	Через 60 минут		Через 90 минут	
	Сито 02	Сито 008	Сито 02	Сито 008
1	0,1	11,6	0,0	11,0
2	0,0	11,6	0,0	9,0
4	0,2	17,6	0,1	9,0
5	0,2	18,2	0,1	11,0
6	0,1	13,3	0,0	9,0
Портландцемент	0,2	20,3	0,1	16,8

Лучшую размалываемость сульфоалмината-силикатного клинкера по сравнению с белым портландцементом можно объяснить в первую очередь его микроструктурой: САС клинкер представляет собой рыхлую, легко растирающуюся и плоха спеченную гранулу с большим количеством пор. Такое явления замечено и ранее при получении портландцемента из серусодержащих сырьевых шихт.

Клинкер, содержащий 2% CaSO_4 , имеет, по данным Ю.М.Бутта, В.В.Тимашева и др., наиболее высокую размалываемость при медленном его охлаждения от 1450 до 900°C; все другие режимы охлаждения спека такого состава оказались менее эффективными. Ю.М.Буттом, В.В.Тимашевым, Т.В.Аникеевой установлено, что введение неболь-

шого количества SO_3 (в виде фосфогипса) приводит к заметному снижению расхода электроэнергии. При совместном присутствии MgO и CaSO_4 размалываемость клинкера улучшается лишь при закалке его от 1450° на воздухе, когда фиксируется повышенное количество стекла, испытывающего разупрочнение в присутствии Mg^{2+} .

Подобные же результаты получены рядом исследователей, изучавших в разных научных учреждениях и на различных отечественных заводах влияние фосфогипса, гипса и совместное влияние последнего с другими окислами на структуру и механические свойства клинкера. На основании этих данных можно с уверенностью говорить о росте показателей производительности мельниц и уменьшении расхода электроэнергии при помоле САС клинкер по сравнению с портландцементным.

Для подтверждения первых производственных результатов получения САС цемента проведено повторное производственное испытание. При этом были соблюдены все указанные выше технологические и тепловые условия как при подготовке сырьевых шихт, так и при их обжиге. В первом производственном опыте показана возможность получения САС цемента из фосфогипса и более глиноземной (SiO_2 -56,60; Al_2O_3 -26,55%) каолиновой глины Ангренского месторождения. В следующих опытах применяли запесоченную (SiO_2 -56,28; Al_2O_3 -23,50%) каолиновую глину, запасы которой неисчерпаемы (табл. 3).

На основе расчета из фосфогипса (47,07%), каолиновой глины (11,26%) и известняка (41,67%) приготовили шлам следующего химического состава (%): SiO_2 -16,80, Al_2O_3 -3,84, Fe_2O_3 -0,65, CaO -39,70, SO_3 -11,15, п.п.п.-26, 32, КН-0,67, n_s -0,92. Влажность составляли 50% растекаемость-80 мм, титр-56,25. Содержание фосфогипса в шламе контролировалось по количеству (определение химическим путем).

Далее изучалась растекаемость приготовленного шлама с различным содержанием влаги. При влажности шлама 40, 43, 44, 45, 47, 50 и 52 % растекаемость составила соответственно 50, 60, 66, 72, 76, 80 и 82 мм. Как видим, влажность шлама можно снизить до 40%. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными М.А.Ахмедовым при получении портландцемента с добавками фосфогипса в производственных условиях на Ахангаранском цементном комбинате. При введении 1,5-3,0% фосфогипса шлам разжижался. Растекаемость его без фосогипса в среднем при одном и том же титре составила 53-54 мм, а при добавке увеличилась до 55-56 мм. Это результаты еще раз подтвердились при выпуске сульфоалюминатных клинкеров на Михайловском цементном заводе

(печь размеров 4,5 x 170 м). Влажность экспериментального шлама при одинаковой растекаемости было на 10% ниже влажности заводского известково-глинистого шлама. При этом производительность повысилась на 30% расход топлива существенно снизился.

Следует отметить, что при одинаковых КН (0,8) свойства шламов, содержащих фосфогипс, заметно лучше свойства сырьевых шихт белого портландцемента, поскольку в сульфатсодержащий сырьевой смеси значительно меньше активного компонента, чем в белом портландцементе. При уменьшении значения КН до 0,667 свойства шламов сульфатсодержащих шихт становились близкими свойства шлама белого портландцемента с КН=0,8. Поэтому шламы сульфатсодержащих шихт с КН=0,667 готовили с влажностью выше заводской при производстве белого портландцемента из предосторожности, поскольку до этого в практике не существовало производство САС клинкера.

Шлам с влажностью 50% обжигали по описанной выше технологии. За время испытания вращающаяся печь работала нормально без нарушения режима; образования колец и сваров в зоне спекания не наблюдалось. Клинкер из печи выходил в виде мелких гранул. За время испытания удельный расход технологического топлива на обжиг уменьшился на 30-35%, а производительность печи повысилась на 25-30%.

Введение фосфогипса в шихту в качестве сырьевого компонента повышает реакционную способность смеси во вращающейся печи, ускоряет прохождение реакций в твердой фазе и способствует завершению клинкерообразования в области более низких температур, чем при производстве белого портландцемента из традиционных сырьевых материалов на Ангренском цементном заводе. Это можно объяснить, используя данные В.В.Тимашева и О.П.Мчедлова-Петросяна которые показывают, что минералы наиболее реакционноспособны при определенных температурах, например, каолинит – при 700-800°C, гидрослюда – при 700-900°C, монтмориллонит при 900-1000°C, поэтому при совмещении температурного интервала их активного состояния с интенсивным периодом диссоциации карбоната кальция и взаимодействия оксидов реакции протекают гораздо быстрее, чем при предварительном образовании оксидов. Подобные результаты достигаются путем введения большого количества сульфата кальция в сырьевую смесь и за счет резкого снижения содержания карбоната кальция.

Сравнительный анализ сырьевых смесей белитовых и алитовых портландцементных клинкеров, состоящих из известняка, каолиновой глины и песка, с сульфоалюминатно-силикатными клинкерами с разным p_s , состоящими из известняка, каолиновой глины и фосфогипса, показывает, что фосфогипсодержащие сырьевые смеси обладают рядом преимуществ перед портландцементными: 1) расход топлива снижается в 1,2-1,3 раза; 2) сырьевой поток сокращается в 1,1-1,22 раза; 3) выход газовых продуктов реакций уменьшается в 1,25-1,5 раза; 4) процесс клинкерообразования интенсифицируется в 1,2-1,4 раза.

Удельный расход сырьевой смеси, содержащей алмалыкский фосфогипс, в двух опытах меняется от 1,27 до 1,28 кг/кг клинкера, что обеспечивает повышение выхода клинкера соответственно на 12 и 13 % по сравнению с белым портландцементом.

Таким образом, снижением содержания в смеси известняка и значительным увеличением выхода клинкера достигается экономия топлива. Если учесть, что при проведении опытов питание печи было увеличено до 10 т/ч клинкера вместо 8 т /ч, то производительность вращающейся печи для обоих опытов соответственно составила 39 и 40%.

В третьем опыте изучалась возможность получения на основе апатитового фосфогипса (Воскресенского химкомбината) САС цемента на Ангренском комбинате строительных материалов. Апатитовый фосфогипс отличался от ранее примененного каратауского меньшим количеством кремнезема (в пределах 1-2%), вследствие чего содержание гидравлически активного минерала $C_4A_3\bar{S}$ в полученном клинкере значительно росло.

Сырьевая смесь, согласно произведенному расчету, состояла из 42,69% фосфогипса, 17,79% каолининовой глины и 39,52% известняка. Химический состав сырьевого шлама с влажностью 49% был следующим (%): SiO_2 -11,80, Al_2O_3 -7,80, Fe_2O_3 -0,52, CaO -39,06, SO_3 -13,52, п.п.п.-26,32.

Изменение температурных условий в зоне спекания отражалось на зерновом составе выходящего из печи клинкера. При 1250-1280° клинкер получался в основном в виде зерен размером от 2 до 4 мм (65%), а также 4-6 мм (15%) и больше 6 мм (20 %). С увеличением температуры до 1300-1320° наблюдалось сварообразование. Расчетный минералогический состав полученного клинкера следующий (%): $C_4A_3\bar{S}$ -21,20, $C_5S_2\bar{S}$ -63,20 несвязанный $CaSO_4$ -8,60 C_4AF -3,75.

Ежечасные определения свободной извести и серного ангидрида, предпринятые с целью контроля процесса обжига, свидетельство-

вали о полном усвоении извести и разложении небольшого количества сульфата кальция. Наблюдения за режимом работы печи позволили убедиться в возможности образования хорошей обмазки.

Промышленные испытания показали, что при получении клинкера из фосфогипса-глиняно-известковой сырьевой смеси температура обжига на 250-300° ниже температуры обжига при получении белого портландцемента на основе известняка, каолиновых глин и песков с $KH=0,90-0,95$. В результате проведенных промышленных испытаний создан цемент низкотемпературного обжига.

Производство САС цемента можно осуществлять по мокрому и сухому способам. Выгодным является мокрый способ производства, так как позволяет быстрее и качественнее усреднять, корректировать и гомогенизировать шлам, особенно мелкодисперсный влажный фосфогипсовый. При этом способ выделения серистого газа с отходящими газами не наблюдается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т.А.Атакузиев, Ф.М.Мирзаев Сульфоминеральные цементы на основе фосфогипса. Изд-во «Фан» УзССР. Ташкент 1979 г., с.151.
2. Рагозина Т.А. «Узб. Хим. Журнал», 1958, №5, с.55.
3. Таджаев Т.Ж., Атакузиев Т.А., Известия АН сер. Неорганические материалы, Т. IX, №11, 1972
4. Кузнецова Т.В., Жарков В.И., Безруков С.Г., Цемент, 1978 №1. С 12.
5. Т.А.Атакузиев, Н.Р.Рузиев. Многокомпонентные цементы (технология и применения), Ташкент, «VEKTAR-PRESS» 2008. С 128.

Ч. Чжао

А.Ю. Годымчук

(Томский политехнический университет, Томск, Россия)

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ И РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ НА ИХ СТАБИЛЬНОСТЬ В ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ

Благодаря магнитным свойствам, оксид железа в наноразмерном состоянии предлагается использовать для производства неорганических пигментов, создания цветных изображений, магнитно-термическое охлаждения, биологической обработки, ферромагнитных технологий и очистки сточных вод [1]. Однако, спрос на наночастицы привел к увеличению объемов их производства и, к созданию дополнительных источников выделения наночастиц в атмосферу, гидросферу и литосферу. При этом не смотря на положительное влияние есть данные о высокой токсичности наночастиц оксида железа по отношению к водным организмам [2].

Литературный обзор показал, что биологические свойства частиц сильно зависят от стабильности приготовленных водных суспензий [3], зависящей от формы частиц [4]. Поэтому высокую актуальность имеет изучение влияния условий пробоподготовки на стабильность наночастиц в гидрозольях. Однако, не смотря на высокую актуальность, до сих пор недостаточно работ, демонстрирующих влияние формы наночастиц на стабильность водных суспензий промышленных наночастиц. Поэтому целью данной работы являлось изучить влияние формы на стабильность наночастиц оксида железа в водной суспензии.

В работе исследовали промышленные частицы гематита (α - Fe_2O_3) со средними размерами 30 (Nanografi, Турция) и 100 нм (Передовые порошковые технологии, Россия).

Морфологию исходных частиц изучали с помощью обработки изображений, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, микроскоп VEGA3, Tescan, Чехия) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, микроскоп JEM-1400, Jeol, Япония). По данным ПЭМ и СЭМ строили распределение частиц на графике и анализировали методом Ферета. Результатами обработки являлись кривые изменения относительной (q) и накопительной (Q) частот для частиц с размером d .

Для исследования готовили сток-суспензии путем смешивания 20 мг частиц (весы ALC-110d4 Acculab, Россия, точность $\pm 0,0001$)

в пластиковом стакане с 50 мл дистиллированной воды ($\text{pH}=6,5\pm0,6$, проводимость 0,2 мкС, Аквадистиллятор ДЭ-4 ТЗМОИ, Тюмень Медико, Россия). Затем суспензии подвергали обработке в ультразвуковой ванне ГРАД 28-35 (Grade Technology, Россия, 55 Вт) в течение 15 мин.

Стабильность приготовленных суспензий изучали путем измерения скорости осаждения частиц через изменение коэффициента светопропускания (T , %), измеренного с помощью спектрофотометра PD-303 (Arel, Япония) при 340 нм в течение 60 мин (ΔT , %).

Обработка данных ПЭМ показала, что, наночастицы имели средний размер 33 нм (диапазон распределения 8...80 нм, рис. 1б), 29 нм (диапазон распределения 13...59 нм, рис.2б) и 227 нм (диапазон распределения 67...425 нм, рис.3б). При этом только первый порошок включал частицы игольчатой формы (рис.1а), а остальные – сферической (рис.2а, 3а). Поэтому для оценки влияния формы взяли первые два порошка и обозначили их как $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-30-И}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-30-С}$, имеющие соответственно, игольчатую и сферическую форму. А для сравнения размеры взяли частицы сферической формы, но разного размера $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-30-С}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-220-С}$ (рис.1б, 2б).

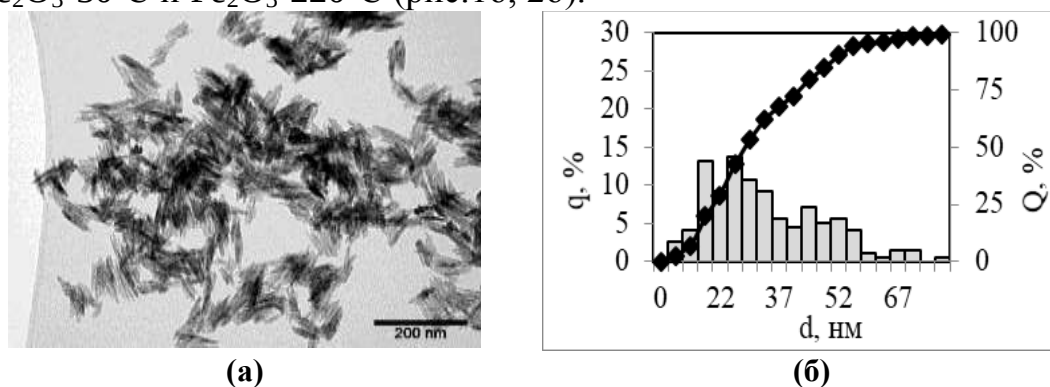


Рис. 1. Микрофотография (а) и распределение частиц по размерам (б) для $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-30-И}$

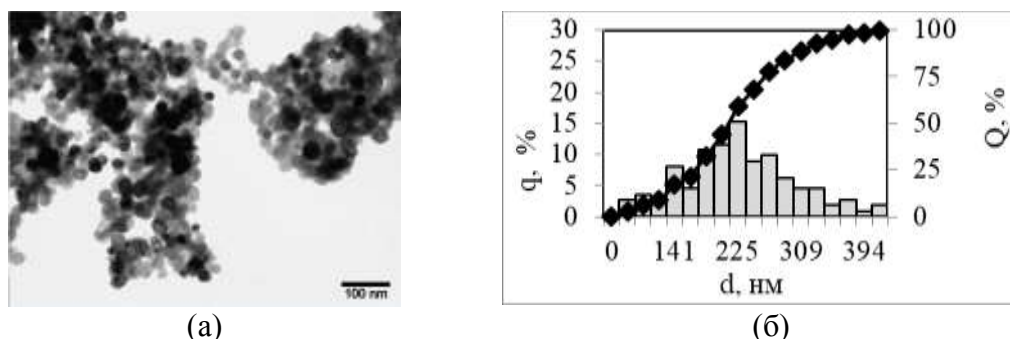


Рис. 2. Микрофотография (а) и распределение частиц по размерам (б) для $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-30-С}$

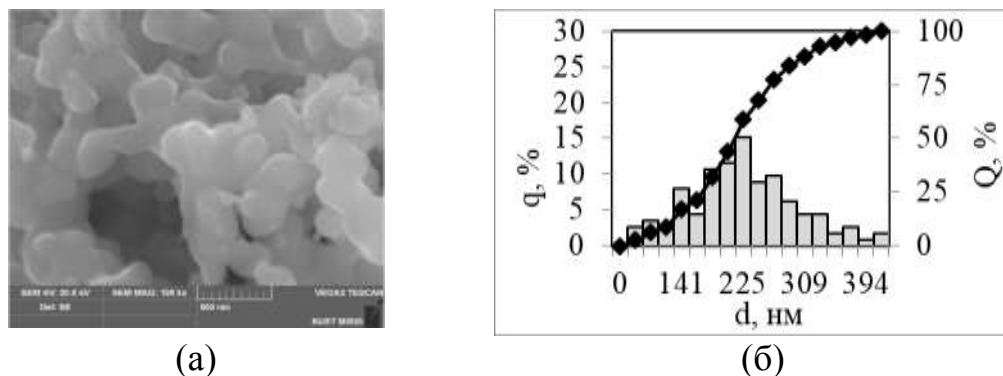


Рис. 3. Микрофотография (а) и распределение частиц по размерам (б) для $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-220-C}$

Проведенный эксперимент по изучению седиментационных свойств позволил установить, что агрегаты игольчатых частиц осаждаются быстрее. Например, величина ΔT составляет $1,92 \pm 0,9$ и $0,47 \pm 0,5$ %, соответственно для игольчатых частиц $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-30-И}$ и сферических $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-30-С}$ (табл. 1). По всей видимости, для частиц с более развитой морфологией в суспензии образуются более крупные агрегаты, в результате чего на них сильнее действует сила гравитации и они быстрее осаждаются.

Также показано, что с увеличением размера частиц скорость осаждения увеличивается. Величина ΔT частиц $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-220-С}$ составляет $14,25 \pm 0,6\%$, что в 30 раз выше, чем для $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-30-С}$.

Таким образом, в работе с помощью методов электронной микроскопии и спектрофотометрии показано влияние формы и размера промышленных наночастиц Fe_2O_3 на скорость осаждения частиц в водной суспензии после ультразвуковой обработки. Установлено, что усложнение морфологии и уменьшение размеров частиц способствует образованию более стабильных водных суспензий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Xu H., et al. Selective preparation of nanorods and micro-octahedrons of Fe_2O_3 and their catalytic performances for thermal decomposition of ammonium perchlorate // Powder Technology. – 2008. – Vol.185. – P.176-178.
2. Liu G, et al. Applications and potential toxicity of magnetic iron oxide nanoparticles // Small. – 2013. – Vol 9. – Issue (9-10). – P.1533-1545
3. Schierz A., Zanker H. Aqueous suspensions of carbon nanotubes: surface oxidation, colloidal stability and uranium sorption // Environmental Pollution. – 2009. – Vol.157. – Issue (4). – P.1088-1094.
4. Mulvihill M.J., et al. Influence of size, shape, and surface coating on the stability of aqueous suspensions of CdSe nanoparticles // Chemistry of Materials. – 2010. – Vol.22. – Issue (18). – P.5251-5257.

ВЛИЯНИЕ АЛЮМИНИЯ В РАЗНОЙ ФОРМЕ НА БИОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОРОСТКОВ

Введение. В последние десятилетия наночастицы широко производятся и используются для различных коммерческих и промышленных применений [1]. Широкое применение наночастиц неизбежно приводит к их выбросу в окружающую среду, что может иметь непредвиденные последствия для роста растений, и даже через пищу в организм человека, воздействуя на организм человека.

Выброс наночастиц алюминия и алюминий-содержащих наночастиц в окружающую среду может влиять на растения. Например, семена кукурузы [2], капусты [3], сои [4] и других растений чувствительны к алюминию. При этом на рост корней и деление клеток большее влияние оказывает форма, в которой добавляется алюминий в среду прорастания [3].

Целью данного исследования являлось показать влияние алюминия в различных формах (наночастицы и ионов) на рост семян пшеницы.

Экспериментальная часть. В качестве среды прорастания в работе готовили суспензии наночастиц Al (средний размер 90 нм) и Al_2O_3 (50 нм) и растворы Al^{3+} . Наночастицы были приобретены у ООО «Передовые порошковые технологии» (г.Томск, Россия). Источниками ионов служила соль $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ГОСТ 3757-75). Семена пшеницы сорта «Ирень» (*Triticum aestivum* L.) урожая 2017 года были предоставлены агрофирмой ИП Орищенко (Томский район, Россия).

Суспензии и растворы готовили на основе дистиллированной воды (марка дистиллятора, Производитель, Страна, $pH=6,2\pm0,2$). Дистиллированную воду также использовали в качестве контроля (К). В суспензиях наночастиц и растворе соли концентрация по алюминию составляла 1 и 100 мг/л. Для взвешивания использовали весы ALC-110d4 (ACCULAB, Россия, точность $\pm 0,0001$). Все суспензии и растворы обрабатывали в ультразвуковой ванне DR-LQ20 (МосРемТех, Россия, мощность 60 Вт) в течение 30 мин.

В эксперименте на дно чашки Петри (диаметр 9 см) размещали фильтровальную бумагу, на которую равноудаленно помещали 6 семян. В каждую чашку добавляли 7 мл свежеприготовленной среды прорастания. Затем закрытые чашки выдерживали термостате ТС-1/80 (СПУ, Россия) при $25\pm 2^\circ C$. Через 48 ч из чашек стерильным пинцетом

вынимали проростки и выкладывали на черную бумагу для измерения длины проросшего корня, из которого рассчитывали степень подавления/стимулирования (R, %) корня как отношение разницы в длине корня к длине корня, проросшего в контроле, R, %. Всхожесть семян определяли, как долю проросших семян в чашке.

После анализа семена возвращали в чашки, закрывали и помещали под климатическую лампу (300 Лк) для культивации побегов при $25 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 5 дней. Отрезанные от семян корни и побеги высушивали при $30 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в течение 24 ч и взвешивали для расчета корневого индекса (RI) – отношение массы корня к массе побега.

Результаты и обсуждение. Влияние концентрации алюминия на биологические свойства проростков можно получить при анализе экспериментальных данных. Показано, что добавление 1 мг/л наночастиц алюминия или ионов стимулирует развитие корневой системы (рис.1). При концентрации 100 мг/л во в среде Al^{3+} прорастание развития корневой системы пшеницы подавляется, и длина корня уменьшается на 57 %.

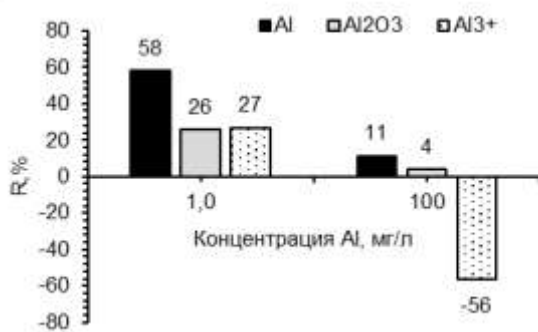


Рис. 1. Влияние концентрации Al на длину корня проростка.

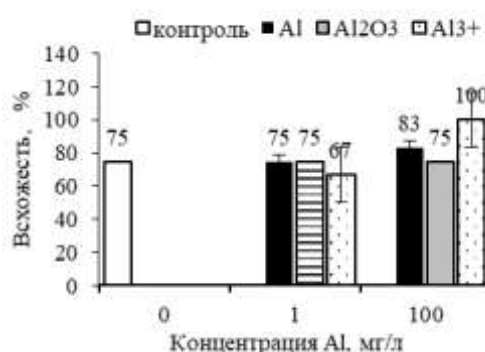


Рис. 2. Влияние концентрации Al на всхожесть семян.

Установлено, что при концентрации 1 мг/л добавки алюминия в форме наночастиц не влияют на всхожесть, в ионной форме незначительно подавляет всхожесть (на 11%). А при концентрации 100 мг/л, независимо от формы, алюминий не подавляет прорастание семени, а даже увеличивает.

Согласно экспериментальным данным, что при концентрации 1 мг/л, в средах с добавлением металлического Al происходит преимущественно образование надземной части, в то время как в системах с Al_2O_3 и Al^{3+} – образуется больше корня по сравнению с побегом. Величина Корневой индекс составляет 0,35...0,82...0,75 в ряду $\text{Al} \dots \text{Al}_2\text{O}_3 \dots \text{Al}^{3+}$ (табл.1). Однако при концентрации 100 мг/л, в средах с добавлением Al и Al^{3+} происходит преимущественно образование

надземной части, в то время как в системах с Al_2O_3 – образуется больше корня по сравнению с побегом.

Таблица 1. Изменение корневого индекса для проростков

Концентрация Al, мг/л	Корневой индекс проростка, RI, %			
	Контроль	Al	Al_2O_3	Al^{3+}
0	0,6±5	-	-	-
1	-	0,35±0.15	0,82±0.47	0,75
100	-	0,35±0.38	0,57±0.43	0,16

Можно сделать вывод, что добавление 1 мг/л алюминия в виде наночастиц Al и Al_2O_3 и раствора Al^{3+} в среду прорастания семян стимулирует развитие корневой системы, не влияет на всхожесть и приводит уменьшению корневого индекса по сравнению с контролем. При концентрации 100 мг/л в Al^{3+} -среде прорастания развитие корневой системы подавляется, увеличивается всхожесть и уменьшается корневой индекс по сравнению с контролем.

Из результатов анализа следует, что влияние различных форм алюминия на рост пшеницы также различно, и в ряду «Al... Al_2O_3 ... Al^{3+} » ионы являются наиболее фитотоксичными.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Khanna A.S. Nanotechnology in high performance paint coatings // Asian Journal of Experimental Sciences. – 2008. – Vol. 21. – P. 25-32
- 2.Zhang R., et al. Phytotoxicity of ZnO nanoparticles and the released Zn (II) ion to corn (*Zea mays* L.) and cucumber (*Cucumis sativus* L.) during germination // Environmental Science and Pollution Research. – 2015. – Vol.22. – P.11109-11117.
- 3.Amist N., et al. Comparative studies of Al^{3+} ions and Al_2O_3 nanoparticles on growth and metabolism of cabbage seedlings // Journal of Biotechnology, – 2017. – Vol. 254. – P.1-8.
- 4.Kopittke, et al. Identification of the primary lesion of toxic aluminum in plant roots // Plant Physiology. – 2015. – Vol. 167. – P.1402-1411.

И.А. Якушев¹, Н.С. Смирнова¹

А.Д. Нестерова²

Г.О. Брагина³, А.Ю. Стахеев³

(¹ ИОНХ РАН, г. Москва, Россия,

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия,

³ ИОХ РАН, г. Москва, Россия)

КАРБОКСИЛАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНЕСЕННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В отличие от широко используемого в химическом синтезе, гомогенном и гетерогенном катализе ацетата палладия(II) $\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6$, ацетатные комплексы платины, и особенно кристаллический ацетат платины $\text{Pt}_4(\text{OOCMe})_8$, структура которого была установлена еще в 1970-х годах [1,2], до недавнего времени были синтетически малодоступными реагентами. В ходе данной работы найдено образование кристаллического ацетата платины в реакции а) восстановления аморфной ацетатной платиновой сины (АПС) [3] в присутствии уксусной кислоты и ацетата марганца(II) и б) при помощи синтеза $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OOCMe})_4] \times 6\text{MeCOOH}$ из $\text{PtO}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ с последующим обменом ионов калия на водород на колонке с катионитом КУ-2 (кислотная форма) [4]. Данные рентгеноструктурного анализа подтвердили четырехъядерное строение полученного ацетата платины (Рис. 1а), и впервые обнаружена способность ацетата платины образовывать сольваты, в частности бензольный сольват состава $5\text{Pt}_4(\text{OOCMe})_8 \times 13\text{C}_6\text{H}_6$ (Рис. 1б).

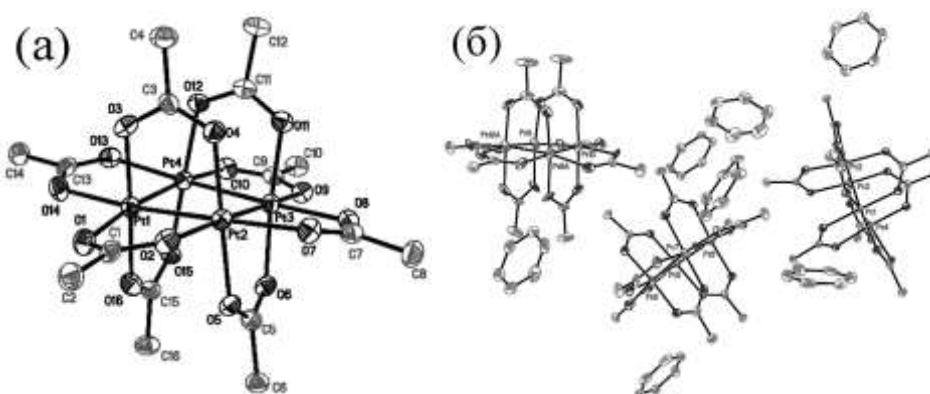


Рис. 1. Структура молекулы ацетата платины $\text{Pt}_4(\text{OOCMe})_8$ в кристаллическом состоянии (а) и его сольвата с бензолом (б).

Другим платиносодержащим сырьем, не имеющим в своем составе хлора или других каталитических ядов, пригодным для получения нанесенных гетерогенных катализаторов является сама ацетатная

платиновая синь, растворимое соединение переменного состава $\text{Pt}(\text{OOCMe})_{2.25-2.75}$, в котором платина имеет промежуточную степень окисления. Результаты каталитических испытаний в реакции селективного жидкофазного гидрирования ненасыщенного субстрата (дифенилацетилена, рис. 3) показали, что полученный из АПС катализатор $2\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ проявляет высокую активность в данной реакции.

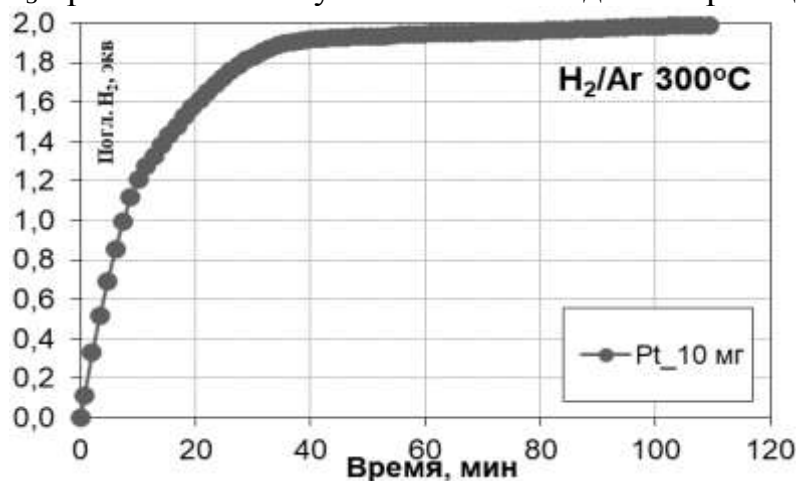


Рисунок 3. Гидрирование дифенилацетилена (ДФА). Условия реакции: начальное давление смеси H_2/Ar - 10 бар, навеска ДФА- 190 мг, растворитель н-гексан, $T = 27^\circ\text{C}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Carrondo, M.A.A.F. de C.T.; Skapski, A.C. X-Ray crystal structure of tetrameric platinum(II) acetate: a square-cluster complex with short Pt–Pt bonds and octahedral co-ordination geometry. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1976, 410–411.
2. Carrondo, M.A.A.F. de C.T.; Skapski, A.C. X-ray crystal structure of the monoclinic form of cyclo-tetrakis[di- μ -acetato-platinum(II)]: a square-cluster platinum complex. *Acta Crystallogr. Sect. B* 1978, 34, 3576–3581.
3. Cherkashina, N. V.; Kochubey, D. I., Kanazhevskiy, V. V.; Zaikovskii, V. I.; Ivanov, V. K.; Markov, A. A.; Klyagina, A. P.; Dobrokhotova, Zh. V.; Kozitsyna, N. Yu.; Baranovsky, I. B.; Ellert, O. G.; Efimov, N. N.; Nefedov, S. E.; Novotortsev, V. M.; Vargaftik, M. N. & Moiseev, I. I. *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 8397–8406.
4. Markov, A.A.; Yakushev, I.A.; Churakov, A.V.; Khrustalev, V.N.; Cherkashina, N.V.; Stolarov, I.P.; Gekhman, A.E.; Vargaftik, M.N. Structure and quantum chemical study of crystalline platinum(II) acetate. *Mendeleev Commun.* 2019, 29, 489–491.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект 18-73-10206.

УДК 620.197.3:620.193.272: 621.357.7

БЕСХРОМОВАЯ ПАССИВАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ СИЛЕРОМ

Важнейшей операцией в технологии гальванического цинкования является финишная операция пассивации. В результате этой операции на поверхности цинка формируются конверсионные покрытия, представляющие собой тонкие оксидно-солевые пленки, значительно повышающие коррозионную стойкость цинковых покрытий, придающие им требуемые декоративные свойства и обеспечивающие сохранность декоративного вида в течение начального периода эксплуатации изделий. Для пассивации долгое время использовались хроматы, а в настоящее время используются композиции на основе соединений Cr (III), вследствие высокой экологической опасности хроматов. В определенных условиях соединения Cr (III) могут окисляться до хроматов и являются потенциально опасными.

На сегодняшний день производители гальванических композиций предлагают технологии и композиции для пассивации цинка полностью не содержащие в составе соединений хрома. Однако пока такие технологии не получили широкого распространения в практике пассивации цинковых покрытий.

Основной недостаток не содержащих хроматов конверсионных покрытий на гальваническом цинке – низкая защитная способность, не обеспечивающая сохранность декоративных свойств в течение требуемого периода эксплуатации. Для повышения защитных свойств такие конверсионные покрытия дополнительно покрывают тонкими полимерными органическими покрытиями. Такую операцию в технологии еще называют пропиткой лаком, а соответствующие лаки называют силерами. Использование силеров для повышения защитных свойств бесхромовых конверсионных покрытий может обеспечить требуемые защитные свойства таких покрытий. В данной работе на гальванически оцинкованной стали получены бесхромовые конверсионные защитно-декоративные покрытия с дополнительной пропиткой «силером» и исследованы их защитные свойства.

В качестве объектов исследования использовалась листовая углеродистая сталь марки 08кп, толщиной 0,8 мм. Поверхность листа вначале обрабатывалась механически путем последовательного шлифования мелкозернистой наждачной бумагой P100, P160, P600 и P1000. Образцы для исследований вырезались в форме флажка с раз-

мерами 2×2 см. После механической подготовки поверхности образцы обезжиривались в ацетоне и промывались дистиллированной водой. Непосредственно перед цинкованием проводилась активация поверхности образцов стали погружением на 0,5 мин в раствор 10 % HCl. Гальваническое осаждение цинка производилось из аммиакатно-хлоридного электролита цинкования с блескообразующими добавками Zylite 290 («Atotech», «Химметалтрейд», Беларусь). Толщина осаждаемого цинка составляла 9 мкм. Осаждение велось при комнатной температуре при плотности тока 2 А/дм².

После цинкования выполнялось осветление полученного цинкового покрытия погружением образцов в раствор HNO₃ (10 г/л) на 3–5 с. Сразу же после осветления проводилась пассивация цинкового покрытия в исследуемых растворах пассивации. После каждой операции (активации, цинкования, осветления, пассивации) образцы промывались ~1 мин в проточной водопроводной воде и затем ополаскивались в дистиллированной воде в течение ~15–20 с.

Получение конверсионного покрытия проводилось при комнатной температуре (18–25°C) погружением образцов в раствор пассивации. Растворы для получения пассивных покрытий имели сложный состав, содержащий три компонента. Одним из компонентов являлось соединение, дающее в растворе оксокатионы переходных металлов, в частности сульфаты оксокатионов Ti и Zr с очень малой концентрацией от 0,14 до 0,2 % по массе, что соответствует молярной концентрации от 0,008 до 0,012 моль/л. Другим компонентом раствора пассивации является соединение, дающее в растворе фторидные комплексные ионы. Содержание этого компонента составляло 0,75 % по массе, чему соответствует молярная концентрация 0,05 моль/л. Мы использовали в качестве такого соединения гексафторосиликат натрия (NH₄)₂SiF₆. Третьим компонентом раствора пассивации являлся окислитель, мы использовали в качестве окислителя пероксодисульфат калия K₂S₂O₈ с молярной концентрацией от 0,05 до 0,07 моль/л. Кислотность раствора варьировалась в пределах от 3,5 до 4,5 единиц pH. Время осаждения покрытия составляло 90 с.

Для повышения защитных свойств конверсионных покрытий проводилась их дополнительная обработка силером. В качестве «силера» использован коммерческий продукт Corrosil plus 301W (Atotech) предоставленный ООО «Химметалтрейд» (Беларусь, г. Минск). Обработка силером проводилась сразу же после нанесения конверсионного покрытия путем окунания образцов в раствор силера с содержанием концентрата 180 мл/л в течение 30 сек. После чего образцы выдерживались над раствором силера в течение 2 мин для полного стекания

его раствора с поверхности. Затем проводилась сушка образцов при температуре 80-90 °С в муфельной печи в течение 15 мин. Во время сушки происходит испарение растворителя и полимеризация силера с образованием прозрачной тонкой пленки на поверхности образцов.

Получаемые покрытия являются бесцветными с небольшим голубоватым оттенком в случае использования пассивации из растворов оксокатионов циркония и титана. Покрытия без пассивации имели цвет гальванического цинка (серебристый с небольшим матовым оттенком). Все полученные покрытия были равномерными с хорошими декоративными свойствами. В целом декоративные свойства (блеск) покрытий без пассивации (рисунок *а*) немного хуже, чем покрытия с пассивацией (рисунок *б*).

Для сравнения защитных свойств покрытий были также получены желтые конверсионные покрытия из раствора шестивалентного хрома без использования силеров: раствор 200 г/л $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 10 г/л H_2SO_4 , время обработки – 20 с. Также для оценки эффективности бесхромовой пассивации гальванического цинка соединениями оксокатионов титана и циркония были получены покрытия без пассивации, но с обработкой силером.

Защитные свойства полученных покрытий определялись электрохимическим методом вольтамперометрии и испытаниями в камере солевого тумана.

Испытания в камере соляного тумана проводились в 2 этапа: сперва были проведены ускоренные коррозионные испытания длительностью 6 ч для определения примерного уровня защитной способности тестируемых конверсионных покрытий. Степень коррозионных поражений поверхности образцов после испытаний в камере солевого тумана определялась путем обработки изображений поверхности, полученных с помощью планшетного сканера. На слайде представлены данные степени (доли) коррозионных поражений поверхности. Можно отметить, что защитные свойства цирконийсодержащих бесхромовых конверсионных покрытий с дополнительной обработкой силером сравнимы с защитными свойствами хроматных конверсионных покрытий. Титансодержащие покрытия продемонстрировали гораздо более низкий уровень защитной способности.

На втором этапе испытаний в камере соляного тумана проводились ресурсные испытания цирконийсодержащих конверсионных покрытий с дополнительной обработкой силером, общее время испытаний составило 240 ч. Для изучения влияния состава раствора на защитные свойства получаемых покрытий использовался полный факторный эксперимент 2^3 . Состав раствора пассивации варьировался по 3-м фак-

торам: x_1 – концентрации $ZrO(NO_3)_2$, x_2 – концентрации $K_2S_2O_8$, x_3 – pH раствора. Уровни варьирования факторов и план эксперимента, а также результаты определения степени коррозионных поражений поверхности ($\theta_{кор}$), представлены на слайде. Для оценки значимости получаемых эффектов факторов из каждого раствора было получено по 2 образца. На рисунке представлена диаграмма, показывающая степень коррозионных поражений поверхности в зависимости от номера раствора.

Количественная оценка степени коррозионных поражений по фотографиям затруднена и была проведена только для образцов, полученных из раствора № 5. Зависимость степени коррозионных поражений поверхности от времени в камере солевого тумана для образцов №5 представлена на рисунке.

Как можно видеть из графика, время выдержки образца в камере солевого тумана до появления «белой коррозии» составляет приблизительно 70 ч.

Результаты исследования защитных свойств покрытий методом вольтамперометрии представлены на слайде. Наименьшее значение токов на катодных ветвях поляризационных кривых отмечалось на образцах с цирконийсодержащими конверсионными покрытиями дополнительно обработанных силером, в то время как самые большие токи наблюдались также на образцах с цирконийсодержащими покрытиями, но уже без дополнительной обработки силером. Низкие значения токов указывают на то, что силер изолирует или блокирует поверхность от раствора. Вместе с тем следует отметить, что в данном случае эффект силера усилен именно наличием конверсионного цирконийсодержащего покрытия. В отсутствие такого покрытия ток на катодных участках кривых примерно на порядок выше (кривая 3).

Плотности токов коррозии, определенные из поляризационных кривых представлены в таблице. Видно, что самый малый ток коррозии и самый большой потенциал коррозии у образцов с цирконийсодержащими конверсионными покрытиями дополнительно обработанных силером. Напротив, образцы с такими же конверсионными покрытиями, но без силера, проявляют самые большие токи коррозии и самые низкие потенциалы коррозии.

Таким образом, в результате исследований установлено:

- 1) защитные свойства полимерных покрытий силером Corrosil plus 301W без использования предварительной пассивации очень низкие;
- 2) титансодержащие конверсионные покрытия обладают сравнительно слабой защитной способностью, причём дополнительная об-

работка силером не приводит к повышению защитной способности покрытий;

3) защитные свойства цирконийсодержащих конверсионных покрытий с дополнительной обработкой силером приближаются к защитным свойствам хромитных конверсионных покрытий.

4) Время выдержки в камере солевого тумана цирконийсодержащих конверсионных покрытий до появления белой коррозии достигало 70 ч для лучших образцов

Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований республики Беларусь ««Механика, металлургия, диагностика в машиностроении» (№ гос. регистрации 20192457)

ЛИТЕРАТУРА

1. Пассивация гальванически оцинкованной стали в растворах, содержащих оксокатионы циркония / В. Г. Матыс, А. В. Тарасевич, Е. Ю. Полещук [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2020. – Т. 229., № 1 – С. 34–46.

2. Влияние длительности осаждения и состава раствора на защитные свойства Ti-содержащих конверсионных покрытий на цинке / В. Г. Матыс, А. В. Тарасевич, Е. Ю. Полещук [и др.] // Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск: Изд. центр БГУ, 2019. – Вып. 15. – С. 95–106.

3. Пассивация гальванических цинковых покрытий с использованием оксокатионов циркония / А. В. Тарасевич, Е. Ю. Полещук, С. С. Мисюкевич [и др.] // материалы докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2020», Минск, 9-10 января, 2020 г. [Электронный ресурс]. – Минск, 2020. – С. 637–640.

4. Тарасевич А. В. Бесхромовая пассивация цинковых покрытий в растворах, содержащих оксокатионы циркония / В. Г. Матыс, В. А. Ашуйко, А. В. Тарасевич // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования: материалы VI Республиканской научно-технической конференции молодых ученых, посвящённая памяти члена-корреспондента НАН Беларуси С.С. Песецкого, 9–11 ноября 2020 г., [г. Гомель]: тезисы докладов – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2020. – С. 49–50.

**СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Nd}(\text{Ba},\text{Sr})(\text{Fe},\text{Co},\text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$**

Кислороддефицитные слоистые перовскиты типа $\text{LnBa}(\text{Me}',\text{Me}'',\text{Me}''')_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}$, редкоземельный элемент (РЗЭ), Me' , Me'' , Me''' – Mn , Fe , Co , Ni , Cu) обладают комплексом уникальных свойств и могут рассматриваться в качестве основы для разработки электродных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1], полупроводниковых химических сенсоров газов [2], катализаторов окисления углеводородов [3], высокотемпературных термоэлектриков [4].

ТОТЭ являются эффективными и экологичными устройствами, способными с высоким коэффициентом полезного действия генерировать электрическую энергию из химической энергии топлива. В настоящее время ТОТЭ применяются в различных сферах промышленности и в быту (космическая техника, автотранспорт, личные домохозяйства и т.д.). ТОТЭ состоит из кислородионпроводящего (либо протонпроводящего) твердого электролита и двух электродов, которые изготавливаются из сложных оксидов металлов, имеющих высокую электропроводность (электронную с небольшой долей ионной), сопоставимый с твердым электролитом коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР), термически стабильных и не взаимодействующих с твердым электролитом. В качестве одних из наиболее перспективных катодных материалов среднетемпературных ТОТЭ, обеспечивающих их улучшенную работу, в настоящее время рассматриваются слоистые перовскитоподобные оксиды. Функциональные характеристики этих материалов могут быть существенно улучшены при изо- или гетеровалентном замещении катионов в их структуре, вследствие чего исследование влияния частичного изовалентного замещения ионов бария ионами стронция в структуре $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ является актуальной задачей, представляющей большое научное и практическое значение.

В данной работе получены образцы твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0,02; 0,05; 0,10; 0,20$), изучены их кристаллическая структура и электротранспортные свойства.

Образцы были получены по стандартной керамической технологии из Nd_2O_3 (НО-Л), BaCO_3 (ч.), SrCO_3 (ч.), Fe_2O_3 (ос.ч.), CuO (ч.д.а.), Co_3O_4 (ч.), которые смешивали в заданных стехиометрических соотно-

шениях при помощи мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch, прессовали в таблетки диаметром 19 мм и высотой 2–3 мм и отжигали на воздухе в течение 40 ч при 1173 К. Спеченные таблетки подвергали измельчению, повторному перетиранию и прессованию в формы параллелепипедов с размерами 5×5×30 мм, после чего их спекали на воздухе при температуре 1223 К ($x = 0,02$ и $0,05$), 1248 К ($x = 0,1$) и 1273 К ($x = 0,2$) в течение 9 часов. Поскольку полученные образцы после отжига оказались недостаточно плотными, всю керамику подвергли дополнительному спеканию при 1273 К в течение 9 часов.

Полученные образцы, в пределах погрешности рентгенофазового анализа, проведенного с помощью дифрактометра Bruker D8 XRD Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), были однофазными (рисунок 1) и имели тетрагональную структуру (пространственная группа симметрии $P4/mmm$). Как видно из данных таблицы 1, параметры элементарной ячейки менялись в пределах $a = 3,903 - 3,914$ Å, $c = 7,707 - 7,715$ Å, несколько уменьшаясь с ростом x . Кажущаяся плотность образцов, определенная по их массе и геометрическим размерам, изменялась в пределах $4,84 - 5,62$ г/см³, уменьшаясь с ростом степени замещения бария стронцием. Относительная плотность составила 73–84%.

Как видно из рисунка 2, электропроводность полученных и ис-

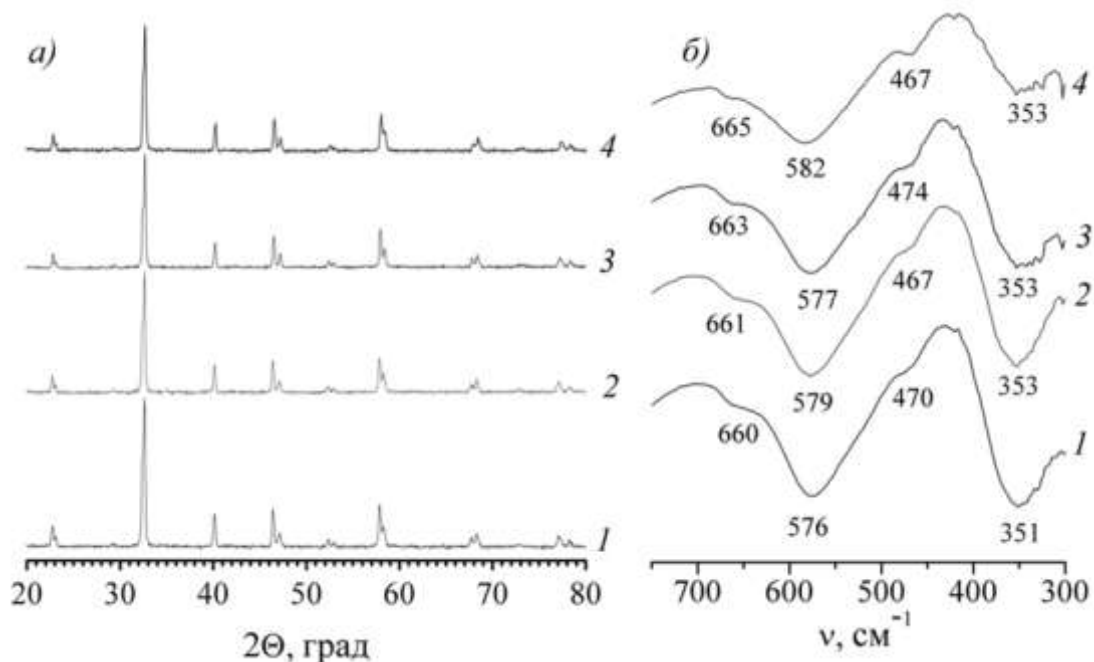


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы (а) и ИК-спектры поглощения (б) твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$:
 $x = 0,02$ (1), $0,05$ (2), $0,10$ (3), $0,20$ (4)

следованных нами материалов, измеренная на воздухе в интервале

температур 300–1100 К, вблизи комнатной температуры носила полупроводниковый ($\partial\sigma/\partial T > 0$), а при повышенных температурах – металлический ($\partial\sigma/\partial T < 0$) характер, проходя через максимум вблизи 710–735 К.

Таблица 1 – Параметры кристаллической структуры (a , c , V), степень тетрагонального искажения ($c/2a$), рентгенографическая (ρ_{xrd}) и кажущаяся ($\rho_{каж}$) плотность твердых растворов



x	a , Å	c , Å	V , Å ³	$c/2a$	ρ_{xrd} , г/см ³	$\rho_{каж}$, г/см ³
0,02	$3,913 \pm 0,001$	$7,715 \pm 0,001$	$118,1 \pm 0,057$	0,9860	6,72	5,54
0,05	$3,914 \pm 0,001$	$7,711 \pm 0,001$	$118,1 \pm 0,049$	0,9851	6,70	5,62
0,10	$3,911 \pm 0,002$	$7,707 \pm 0,002$	$117,9 \pm 0,057$	0,9853	6,67	5,54
0,20	$3,903 \pm 0,001$	$7,708 \pm 0,001$	$117,5 \pm 0,049$	0,9876	6,63	4,84

Величина кажущейся энергии активации проводимости (E_σ), найденная из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ составила 0,167–0,203 эВ (таблица 2). Энергия активации носителей заряда, рассчитанная из линейных участков зависимостей $S = f(1/T)$ составила

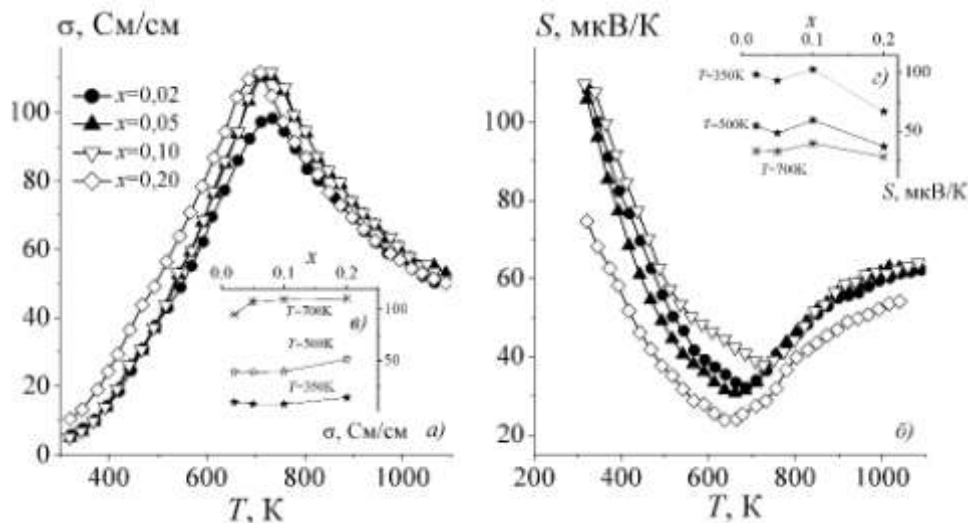


Рисунок 2 – Температурные (а, б) и концентрационные (в, г) зависимости удельной электропроводности (а, в) и коэффициента термо-ЭДС (б, г) керамики состава $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$

0,038–0,054 эВ. Энергия активации миграции носителей заряда рассчитывали как $E_m = E_\sigma - E_S$. Значения коэффициента термо-ЭДС керамики во всем исследованном интервале температур были положительными. На температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС вблизи 650–750 К наблюдался минимум (рис. 2). Наличие экстре-

мов на температурных зависимостях удельной электропроводности и коэффициента Зеебека, вероятно, обусловлено выделением из образцов слабосвязанного кислорода [5].

Таблица 2 – Значения кажущейся энергии активации электропроводности (E_σ), энергии возбуждения (E_S) и переноса (E_m) носителей заряда в твердых растворах



x	E_σ , эВ	E_S , эВ	E_m , эВ	σ_{1100} , См/см	S_{1100} , мкВ/К
0,02	0,190	0,047	0,143	56,2	59,8
0,05	0,203	0,044	0,159	59,3	62,1
0,10	0,200	0,054	0,146	59,3	61,4
0,20	0,167	0,038	0,129	56,2	52,9

Работа выполнена в рамках подпрограммы «Физика конденсированного состояния и создание новых функциональных материалов и технологий их получения» ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии».

ЛИТЕРАТУРА

1.Klyndyuk, A.I. $\text{YBa}(\text{Fe},\text{Co},\text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells / A.I. Klyndyuk [et al.] // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: сб. науч.трудов. – Екатеринбург: Издательский Дом «Ажур». – 2020. – С. 171–174.

2.Чиждова, Е.А. Газочувствительные свойства слоистых феррокупратов лантана (иттрия) – бария / Е.А. Чиждова, С.В. Шевченко, А.И. Клындюк // Тр. Белорус. гос. технол. ун-та. Сер. 2. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2019. – № 2. – С. 146–154.

3.Чиждова, Е.А. Сенсорные и каталитические свойства твердых растворов на основе YBaCuFeO_5 / Е.А. Чиждова [и др.] //Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Мат. Межд. науч.-техн. конф., 26–28 ноября 2003 г., г. Минск. – Мн.: БГТУ. – 2003. – С. 317–319.

4.Оксидный термоэлектрический материал: пат.16900 Респ. Беларусь, МПК C04B 35/50 H 01L 35/22 /А.И. Клындюк, Е.А. Чиждова, Н.С. Красуцкая; заявитель Бел. гос. технол. ун-т. – № а20110855; заявл. 16.06.11; опубл. 28.02.13 // Афіцыйны бюл. / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2013. – № 1.– С. 84.

5.Klyndyuk, A.I. Crystal structure, thermal expansion, and electrical properties of layered oxides $\text{LnBa}(\text{Fe},\text{Co},\text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln= Nd, Sm, Gd) / A.I. Klyndyuk, E.A. Chizhova // Glass Physics and Chemistry. – 2014.– Vol. 40. – P. 124–128.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ОЛОВЯНИСТОЙ БРОНЗЫ В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Гальванические покрытия на основе сплавов меди с оловом благодаря своей высокой электропроводимости, коррозионной устойчивости и электрокаталитической активности широко используются в электротехнике, автомобильной промышленности, в производстве нагревательных устройств. Широкое практическое применение получили покрытия желтой бронзой, используемые для защиты от коррозии гидравлических деталей, водонагревательных элементов. Такие сплавы являются более дешевой и экологически безопасной альтернативой никелю в составе многослойных покрытий (Cu—Ni—Cr) [1–3].

Классические сульфатные электролиты бронзирования содержат, г/дм³: CuSO₄·5H₂O – 20–50; SnSO₄ – 30–50; H₂SO₄ – 50–120. Для получения качественных и однородных покрытий в их состав вводят специальные органические добавки. Одним из недостатков сульфатных электролитов является их низкая кроющая способность. Перспективным направлением для увеличения кроющей и рассеивающей способности электролитов, получения гальванических покрытий с улучшенными функциональными и декоративными свойствами, а также для интенсификации катодных процессов является использование нестационарных режимов электролиза (НЭ).

Целью нашей работы является изучение влияния параметров импульсного электролиза (ИЭ) на кроющую способность сернокислого электролита бронзирования и особенности процесса катодного нанесения сплавов Cu-Sn.

Состав используемого сернокислого электролита для электрохимического нанесения сплавов Cu-Sn представлен в таблице 1. В качестве источника ИЭ использовали потенциостат-гальваностат Р40Х. Катодами служили пластины из фольгированного медью диэлектрика, анодами – медь марки М0. Электроды предварительно обезжиривали в растворе следующего состава, г/дм³: Na₂CO₃ — 30, Na₃PO₄·12H₂O — 30; затем подвергали травлению в течение 15 секунд в растворе, содержащем, моль/дм³: HNO₃ — 400, H₂SO₄ — 400, NaCl — 10.

Таблица 2 – Состав сернокислого электролита осаждения сплава Cu–Sn

Компонент	Содержание в электролите, моль/дм ³	Назначение компонента
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,16	Источник Cu ²⁺
SnSO ₄	0,19	Источник Sn ²⁺
H ₂ SO ₄	1,00	Фоновый электролит
тиомочевина	$6,60 \cdot 10^{-5}$	Блескообразующая добавка
N–октилпиридиний бромид	$1,80 \cdot 10^{-5}$	Выравнивающая добавка

Для оценки влияния режимов импульсного электролиза и величины токовой нагрузки на качество сплавов Cu–Sn, формируемых из исследуемого сернокислого электролита, были получены покрытия в интервале катодных плотностей тока 1,25–2,75 А/дм² с шагом 0,25 А/дм². Интервалы катодных плотностей тока i_k , обеспечивающих получение желтых покрытий Cu–Sn при различных режимах импульсного электролиза представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Диапазоны катодных плотностей тока, обеспечивающие получение качественных желтых покрытий Cu–Sn

Скважность	Время импульса, мс	Время паузы, мс	Диапазоны i_k , А/дм ²
Стационарный	–	–	1,25–1,50
2,0	10	10	1,75–2,75
	100	100	1,75–2,75
	1000	1000	1,75–2,50
1,5	10	5	1,50–2,50
	100	50	1,50–2,50
	1000	500	1,50–2,25
1,25	10	2,5	1,25–1,75
	100	25	1,25–1,75
	1000	250	1,25–1,50

Согласно полученным данным, в стационарном режиме при катодной плотности тока, не превышающей 1,25 А/дм², осаждаются покрытия розового цвета. Повышение плотности тока до 1,50 А/дм² способствует формированию полублестящих желтых покрытий. Увеличение катодной плотности тока свыше 1,5 А/дм² приводит к получению серых матовых покрытий.

Использование ИЭ способствует существенному увеличению интервалов катодных плотностей тока, обеспечивающих получение качественных желтых покрытий Cu-Sn. При частоте тока 50 Гц и скважности импульсов 2 желтые покрытия с однородной и мелкозернистой структурой формируются в интервале i_k от 1,75 до 2,75 А/дм². Покрытия, полученные при токовой нагрузке более 2,75 А/дм² характеризуются неоднородной структурой. Использование режимов импульсного электролиза с более низкой скважностью импульсов тока (1,5 и 1,25) способствует формированию качественных мелкозернистых покрытий желтого цвета в более узком диапазоне плотностей токов, чем при использовании режима ИЭ при скважности 2. Также необходимо отметить, что снижение частоты тока для всех исследуемых режимов приводит к уменьшению диапазона рабочих плотностей тока.

Таким образом, использование ИЭ при соотношении времени импульса ко времени паузы 2:1 и частоте импульсов 66,7 Гц является наиболее целесообразным с точки зрения величин действительной токовой нагрузки и интервала рабочих плотностей тока импульса, при которых формируются качественные электрохимические покрытия Cu-Sn.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hedberg Y. S. et al. Surface passivity largely governs the bioaccessibility of nickel-based powder particles at human exposure conditions //Regulatory toxicology and pharmacology. – 2016. – Vol. 81. – P. 162-170.
3. Zhou N., Wang S., Walsh F. C. Effective particle dispersion via high-shear mixing of the electrolyte for electroplating a nickel-molybdenum disulphide composite //Electrochimica Acta. – 2018. – Vol. 283. – P. 568-577.
3. Survila A. et al. Codeposition of copper and tin from acid sulphate solutions containing polyether sintanol DS-10 and benzaldehyde //Journal of applied electrochemistry. – 2009. – Т. 39. – №. 10. – С. 2021

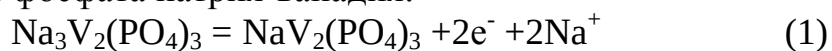
**СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ КАК АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НАТРИЙ-ИОННЫХ
АККУМУЛЯТОРОВ**

Аннотация: Твердофазным методом синтезирован композит $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (терморасширенный графит 10 мас.%). Установлено, что падение емкости $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (терморасширенный графит 10 мас.%) после 100 циклов заряда-разряда не превышает 1,8%.

Ключевые слова: натрий, анодный, твердофазный, разрядная кривая, емкость.

Введение. Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) считаются наиболее перспективными химическими источниками тока для и электрических транспортных средств благодаря доступности натриевых солей и высоким удельным характеристикам НИА. Мощностные и емкостные характеристики НИА во многом зависят от химической природы и фазовой структуры электродных материалов. Среди множества электродных материалов перспективным является ромбоэдрический $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, представляющий собой типичный суперионный проводник. Кристаллическая решетка $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ благодаря высокому содержанию Na^+ обладает значительной большей устойчивостью к повторяющимся циклам интеркаляции-деинтеркаляции Na^+ , чем традиционные шпинельные структуры. Вместе с тем относительно низкая электронная проводимость и коэффициент диффузии ионов натрия в твердой фазе чистого ромбоэдрического $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ обуславливает относительно небольшую удельную емкость электродов из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ даже при низких скоростях разряда и заряда.

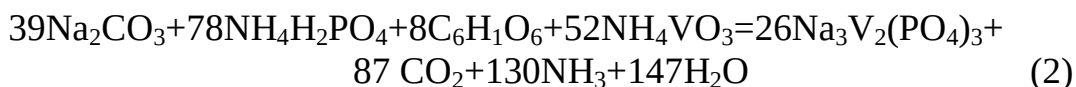
При циклировании этого материала как катодного обратимо могут интеркалироваться-деинтеркалироваться два иона натрия. Извлечь третий ион натрия не позволяет окно электрохимической стабильности растворителя электролита. Используя эти данные, можно записать процесс, происходящие в результате заряда и разряда ячейки с катодным материалом из фосфата натрия-ванадия:



Протеканию процесса слева направо соответствует заряд, а справа налево – разряд. При дальнейшей катодной поляризации

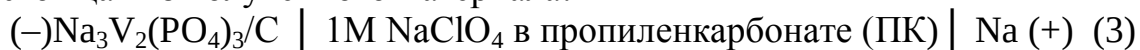
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ материала в него может интеркалироваться четвертый и пятый ион натрия, и он приобретает черты анодного.

Основная часть. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ получали твердофазным методом из стехиометрического количества метаванадата аммония, карбоната натрия, дигидрофосфата аммония и глюкозы в качестве восстановителя по реакции:



Исходные компоненты перемешивались, заливались деионизированной водой. Раствор ставился плитку, вода выпаривалась. После выпаривания твердый остаток помещался в шаровую мельницу и перемалывался в среде ацетона в течение 8 часов. После извлечения материал отжигался в среде аргона в течение 8 часов при температуре 750 °С.

Активная масса $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ приготавливалась в результате помола терморасширенного графита (далее ТРГ) [4] и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ как 1:10 по массе в шаровой мельнице в среде изопропилового спирта. После помола активная масса сушилась при 150 °С. Активная масса, состоящая из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%), мелкодисперсного терморасширенного графита, наносилась на алюминиевый токосъемник с помощью связующего (ПВДФ) и подвергалась сушке в вакуумной камере при температуре 100 °С. После сушки электрод помещался в подготовленный перчаточный бокс со средой аргона через передаточную камеру. В боксе была собрана электрохимическая система (3), состоящая из полученного материала:



На рисунке 1 представлена зарядная кривая электрода с активной массой из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%) при номинальном тока разряда 0,5С в 1М растворе перхлората натрия в ПК.

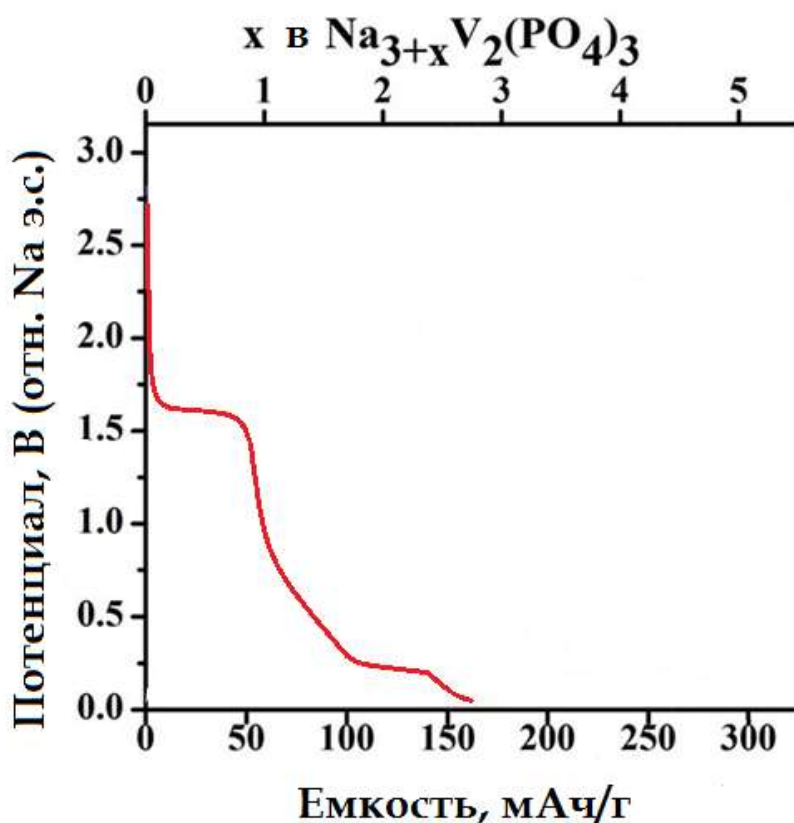
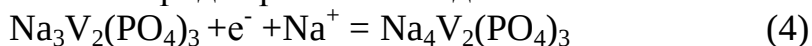


Рисунок 1 – Зарядная кривая для отрицательного электрода из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ в 1М NaClO_4 в ПК при скорости разряда 0,5С, потенциалы измерены относительно натриевого электрода сравнения.

Вид зарядной кривой (рисунок 1) указывает на твердофазный механизм заряда композита $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%). При этом на кривой наблюдается горизонтальная площадка при потенциале +1,63 В. отн. натриевого электрода сравнения, которой соответствует переход $\text{V}^{+3}/\text{V}^{+2.5}$. На циклической вольтамперограмме при потенциале +1,63 В. отн. натриевого электрода сравнения виден пик.



При дальнейшей катодной поляризации потенциал сильно смещается в отрицательную сторону и при потенциале +0,2 В. отн. натриевого электрода сравнения в материал внедряется пятый ион натрия. На зарядной кривой и на циклической вольтамперограмме наблюдается горизонтальная площадка и пик соответственно, отвечающий переходу $\text{V}^{+2.5}/\text{V}^{+2}$.



На рисунке 2 представлена разрядная кривая электрода с активной массой из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%) при номинальном токе разряда 0,5С в 1М растворе перхлората натрия в ПК.

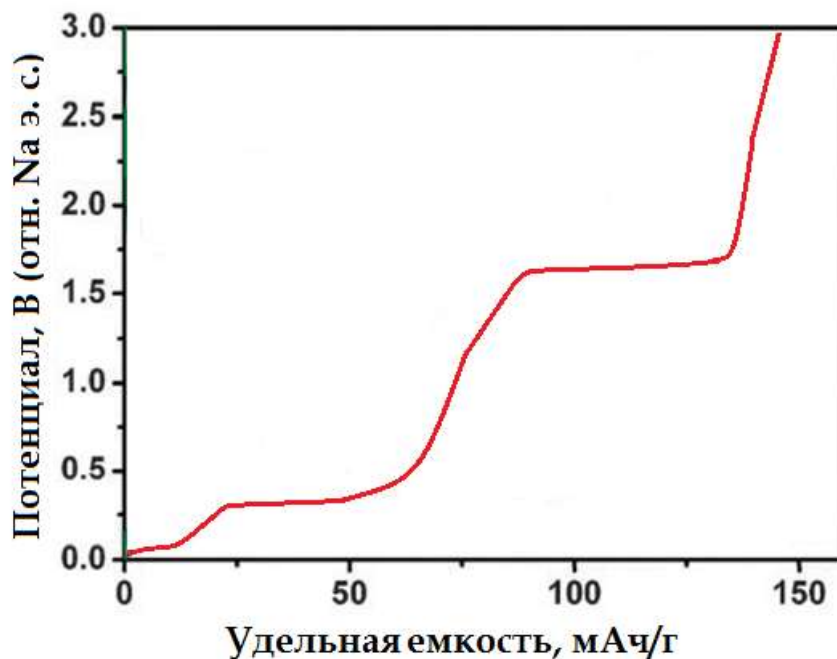
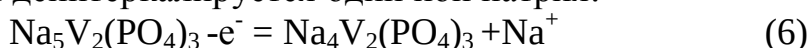


Рисунок 2 – Разрядная кривая для отрицательного электрода из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ в 1М NaClO_4 в ПК при скорости разряда 0,5С, потенциалы измерены относительно натриевого электрода сравнения

На разрядной кривой при потенциале +0,3 В. отн. натриевого электрода сравнения деинтеркалируется один ион натрия:



Реализованная емкость составляет порядка 50 мАч/г. На циклической вольтамперограмме наблюдается пик, соответствующий переходу $\text{V}^{+2}/\text{V}^{+2.5}$.

Вторая площадка наблюдается при потенциале +1,67 В. отн. натриевого электрода сравнения, которой соответствует переход $\text{V}^{+2.5}/\text{V}^{+3}$, деинтеркалируется второй ион натрия:



На циклической вольтамперограмме сравнения виден пик. Реализованная емкость составляет около 50 мАч/г.

Зарядно-разрядные испытания собранной системы (ток заряда и разряда 0,5С) показали, что емкость композита $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%) при циклировании в области потенциалов 0,3-1,72В имеет максимальное значение $123,3 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ и уменьшается на 1,8% после 100 циклов заряда-разряда. Установлено, что падение емкости

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%) с увеличением количества циклов заряда-разряда описывается уравнением 5:

$$C_N = 123,3 - 0,018N, \quad (8)$$

где C_N – удельная емкость N-го цикла разряда, $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$; N – номер цикла.

Показано, что зависимость емкости от количества циклов заряда-разряда для $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%) в интервале 100 циклов адекватно подчиняется линейному закону. Отличие от экспериментальной зависимости емкости от количества циклов заряда-разряда от экспоненциальной функции наиболее вероятно указывает на формирование мелкозернистого композита $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%) с высокой скоростью диффузии ионов натрия.

На рисунке 3 представлена циклическая вольтамперограмма электрода из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%) при скорости развертки потенциала 1 мВ/с.

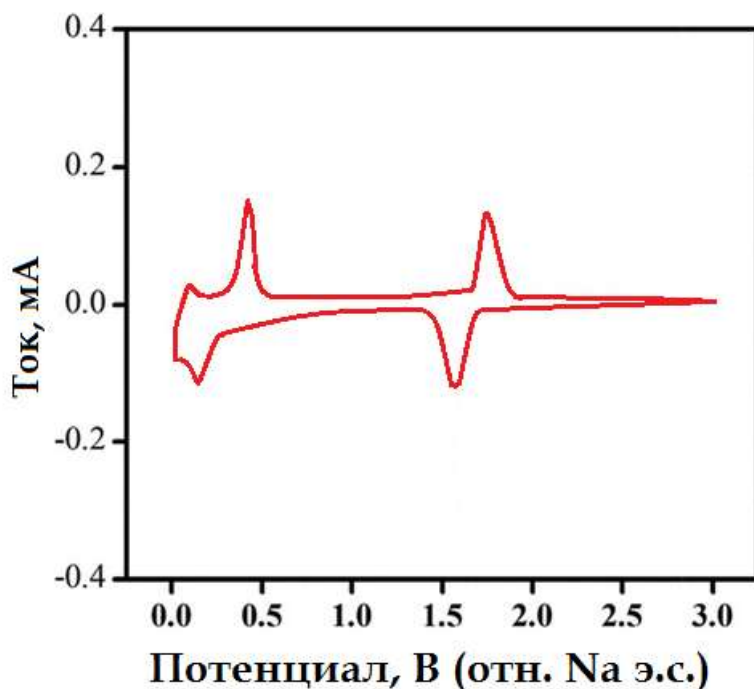


Рисунок 3 – Циклическая вольтамперограмма отрицательного электрода $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%) в 1М NaClO_4 в ПК при скорости развертки потенциала 1,0 мВ/с относительно натриевого электрода сравнения

Выводы. В результате твердофазным методом был синтезирован композит $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%). Было показано, что материал можно использовать в качестве анодного для НИА. Зарядно-разрядные испытания показали, что емкость композита $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%) имеет максимальное значение $123,3 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при токе

заряда и разряда 0,5С и уменьшается на 1,8% после 100 циклов заряда-разряда. Установлено, что падение емкости $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%) с увеличением количества циклов заряда-разряда может адекватно описываться линейной моделью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Li G. Glucose-assisted synthesis of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite as an electrode material for high-performance sodium-ion batteries / G. Li // J. Power Sources. - 2014. - Vol. 265. P, 325–334.
2. Oh S.-M. Reversible NaFePO_4 electrode for sodium secondary batteries / M. Oh S. // Electrochem. - 2012. - Vol. 22. P, 149–152.
3. Barpanda P. $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$: A Safe Cathode for Rechargeable Sodium-ion Batteries / P. Barpanda // Chem. Mater. - 2013. - Vol. 5. P, 3480–3487.
4. Новиков В.П., Крик С.А. Низкотемпературный способ получения графена / Новиков В.П. // Письма в ЖТФ. - 2011. т. 37, вып. 12, с. 44-49
5. Yan J. Nano-assembled $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}/\text{carbon}$ nanotubemulti-layered cathodes for Na-ion batteries / J. Yan // Electrochem. Comm. - 2015. - Vol. 56. P, 46–50.

А.В. Поспелов¹, Е.А. Гришкевич¹, А.А. Касач¹,
С.С. Ветохин¹, Е.В. Романовская¹, В.И. Романовский²
(БГТУ, ИОНХ, Минск)

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СТАЛИ AISI 304 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ОЗОНА И ГИПОХЛОРИТА КАЛЬЦИЯ

С целью поддержания санитарно-гигиенических норм на предприятиях пищевой промышленности, в учреждениях здравоохранения, сетей и сооружений водоснабжения производят дезинфекцию поверхностей. Результативность дезинфекции определяется концентрацией применяемого средства и временем контакта с обрабатываемой поверхностью.

Согласно нормативным документам ВОЗ рекомендуется использование хлорсодержащих дезинфицирующих растворов на основе гипохлорита натрия и кальция. Хлорсодержащие средства обладают запахом, который может неблагоприятно сказываться на самочувствии людей, имеющих расстройства здоровья, например, провоцировать приступы бронхиальной астмы, а также раздражение кожи и слизистых оболочек. Применение высококонцентрированных растворов может создавать более высокий риск вредного химического воздействия для людей, а также приводить к коррозионному повреждению металлических поверхностей. С целью решения проблем и устранения недостатков, применяемых хлорсодержащих дезинфицирующих средств необходим поиск новых реагентов, и разработка новых технологий дезинфекции. В качестве альтернативы хлорсодержащим реагентам используется озон как одного из сильнейших дезинфицирующих средств [1–4].

Для снижения влияния процесса коррозии на металлические конструкции используются нержавеющие стали. Нержавеющие стали успешно используются в пищевой промышленности благодаря характеристикам ее поверхности, которая имеет важное значение для поддержания свойств, сохранения и консервации пищевых продуктов. Однако известно, что точечная коррозия может происходить и в нержавеющей стали, а стойкость стали к локальной коррозии зависит от концентрации хлоридов в окружающей среде [5].

Цель данной работы – исследование коррозионной устойчивости стали марки AISI 304 в водных растворах озона и гипохлорита кальция.

В качестве дезинфицирующих средств использовались: 2% раствор гипохлорита кальция и растворенный в воде озон. Генерация

озона проводилась при помощи каскадного турбоозонатора марки ВГО-15 [4]. Параметры процесса озонирования воды: концентрация озона в газовой смеси – $2,7 \text{ г/м}^3$; расход газовой смеси – $13,2 \text{ л/мин}$; производительность по озону – $2,14 \text{ г/ч}$. Обработку воды проводили в течение 30 минут. Объем обрабатываемой воды – 1000 мл . Концентрация озона в воде составляла $6,35 \text{ мг/дм}^3$. Элементный состав нержавеющей стали марки AISI 304 определяли с помощью искрового оптико-эмиссионного спектрометра GNR.ML150 (MiniLab 150). Элементный состав исследуемой стали приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Элементный состав нержавеющей стали марки AISI 304

Содержание элементов, мас. %									
C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	V	Fe
0,029	1,498	0,546	0,046	0,026	17,56	0,048	8,558	0,107	ост.

Снятие поляризационных кривых стали марки AISI 304 в дезинфицирующих средах проводили на потенциостате-гальваностате р-40х в стандартной трехэлектродной ячейке при линейной скорости развертки 1 мВ/с . Рабочая площадь поверхности рабочего электрода составляла 1 см^2 . Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку.

На рисунке 1 представлены поляризационные кривые стали AISI 304 в исследуемых коррозионных средах.

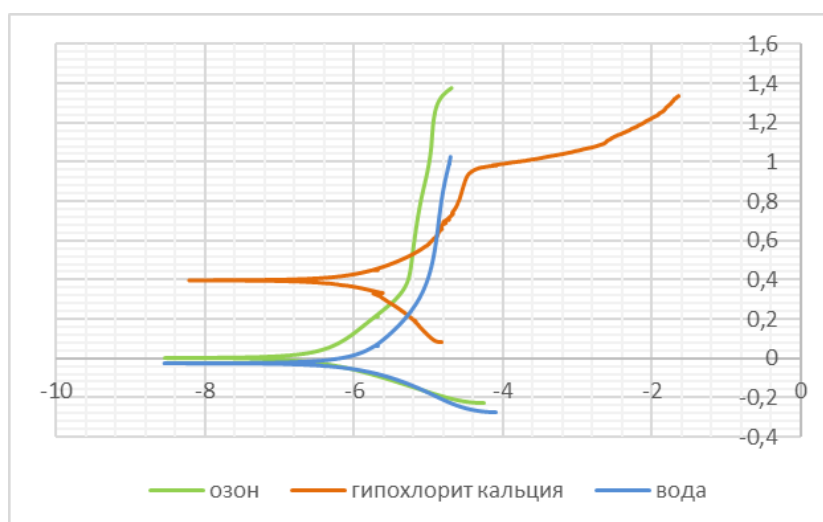


Рисунок 1 – Поляризационные кривые стали марки AISI 304 в исследуемых дезинфицирующих средствах

На анодных ветвях поляризационных кривых стального электрода, снятых в озонированной и водопроводных водах в области потен-

циалов 0,4–1,4 В присутствует широкая пассивная область. Стоит отметить, что озонирование воды приводит к уменьшению значений плотности тока коррозии $2,75 \cdot 10^{-8}$ до $2,4 \cdot 10^{-8}$ А/см² и плотности тока пассивной области $1,30 \cdot 10^{-5}$ до $9,24 \cdot 10^{-6}$ А/см².

Уменьшение значений плотности тока коррозии, а также плотности тока в пассивной области вероятно обусловлено пассивацией поверхности стали озоном. Более высокая скорость коррозии стали марки AISI 304 наблюдается в водном растворе гипохлорита кальция. На анодной ветви анодной поляризационной кривой при потенциале 0,92 В происходит пробой пассивной пленки, что приводит к активному растворению электрода.

ЛИТЕРАТУРА

1 Romanovski, V. Comparison of different surface disinfection treatments of drinking water facilities from a corrosion and environmental perspective / V. Romanovski, P.M. Claesson, Y.S. Hedberg // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2020. – 27(11). – 12704–12716.

2 Романовский, В.И. Технические аспекты использования озона в водоподготовке / В.И. Романовский [и др.]. // *Вода Magazine* – 2016. – Т. 2. – С. 36–41.

3 Romanovski, V.I. Ozone disinfection of water intake wells and pipelines of drinking water supply systems / V.I. Ramanouski, A. D. Gurinovich, Yu. N. Chaika, P. Wawzhenyuk // *Proceedings of BSTU. Chemistry and technology of inorganic substances*. – 2013. № 3. – P. 51–56.

4 Романовский, В.И. Сравнительный анализ эффективности дезинфекции сооружений водоснабжения дезинфицирующими растворами / В.И. Романовский, И.В. Рымовская, С. Янь Фэн // *Вода magazine*. – 2015. – №10(98). – С. 18–21.

5 Hong, T. The effect of chloride concentration on early stages of pitting for 304 stainless steel revealed by the AC impedance method / T. Hong, M. Nagumo // *Corrosion Science*. – 1997. – 39(2). – 285–293.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF OPTICALLY TRANSPARENT COMPOSITE ON THE BASIS OF BUTYL METHACRYLATE COPOLYMER WITH STYRENE

At the nanometer scale, qualitatively new effects, properties and processes determined by quantum mechanics, dimensional quantization in small structures and other phenomena and factors arise [1, 2]. The polymer-metal nanocomposites as the composition materials possessing whole complex of unique properties are of particular interest.

The purpose of this work was the preparation of optically transparent nanocomposites differing with high light transmission and the best physical-mechanical properties. The object of the investigation was the copolymerization reaction of butyl methacrylate (BMA) with styrene (St), and the obtained copolymer has been modified with nanoparticles of $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

The copolymerization reactions of BMA with St were carried out in ampoules in a benzene solution in the presence of 0.2 mol % of AIBN of the total quantity of comonomers at 70°C. The modification of co-BMA+St with nanoparticles of $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ was carried out by means of device with rollers of small form №58 (plant “Kostroma”).

The compositions of copolymers have been calculated on the basis of data of elemental and IR spectral analyses.

The copolymers are powders of white color, well soluble in benzene, chloroform and carbon tetrachloride.

The copolymers of BMA+St combining the advantages have higher physical-mechanical and heat-physical properties in comparison with polystyrene and polymethylmethacrylate, which do not give dangerous fragments during strikes. These qualities allow their using in making of details for optical devices and contact lenses.

Table 1. Physical-mechanical characteristics of the synthesized copolymer

Name of indices	p-St	BMA+St
Vicat heat resistance, °C	103	120
Brinell hardness, kg/mm ²	14	17
Specific impact strength, kg·cm/cm ²	18	19
Tensile strength, MPa	39.0	70
Refraction index	1.5890	1.5870
Adhesion strength, MPa	-	5.4

Composition of copolymer of BMA:St 0.5:0.5.

The copolymer obtained on the basis of monomers of BMA+St, modified by nanoparticles of Cu(CH₃COO)₂ show higher optical transparency($n_D^{20}=1,5940$) than the copolymer (1.5870). A light transmission of the obtained composite (90%) is higher than in the copolymer BMA+St (88%).

REFERENCES

- 1 Pool, Ch., Nanotechnology/ Ch. Pool. Tekhnosfera, Moscow, Russia. 2006, c. 336.
- 2 Gusev, A.I., Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies/ A.I.Gusev. Fizmatlit, Moscow, Russia. 2005, c. 416.

СВАРИВАЕМОСТЬ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ КОРПУСОВ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ

Корпуса современных микроэлектронных устройств обеспечивают защиту от воздействия окружающей среды, внешних механических нагрузок и электромагнитных полей, электрическое соединение выводов и монтаж кристалла, отвод тепла от кристалла. Для выполнения этих функций металлические части корпусов интегральных схем (ИС), больших интегральных схем (БИС) и микросборок в настоящее время гальванически защищаются функциональными покрытиями. Материал покрытий должны иметь низкое электрическое сопротивление, хорошее сцепление с основным металлом корпуса, обладать хорошей паяемостью и свариваемостью [1].

Важным свойством гальванического покрытия корпусов ИС является хорошая свариваемость при подсоединении проволочных выводов. В настоящее время до 60% приборов имеют проволочные выводы из золота или алюминия, для подсоединения которых используют термокомпрессионную или ультразвуковую (УЗ) сварку. Ее прочность должна обеспечивать для проволоки диаметром 39 мкм усилие отрыва 20–24 г, диаметром 27 мкм – 10–12 г. Такие сочетания контактов, как золотая проволока – алюминиевая пленка или алюминиевая проволока – золотая пленка, не обеспечивают достаточную надежность при повышенных рабочих температурах ИС в результате встречной диффузии алюминия и золота. Образующиеся в результате диффузии фазы имеют низкую прочность и высокое электрическое сопротивление.

Использование никелированных корпусов позволяет отказаться от золотого покрытия и выполнить УЗ сварку алюминиевой проволоки и контактной площадки с никелевым покрытием толщиной 1–2 мкм при тех же режимах, что и в случае алюминиевых контактных площадок. При гальваническом покрытии контактных площадок никелем или его химическом нанесении необходимо обеспечить высокую пластичность металла, малую высоту микронеровностей – не более 2,5 мкм (10-й класс чистоты поверхности) и отсутствие пор [2].

Для повышения качества и надежности микросварных соединений в процессе УЗ микросварки корпусов ИС, не содержащих драгоценных металлов, пропускали электрический ток через оба соединяемых элемента в направлении, обеспечивающем электроперенос диф-

фузионно-подвижного металла в соединении [3]. Реализация процесса осуществлена по схеме на рисунке 1. Схема устройства содержит систему крепления 3, пьезоэлектрический преобразователь 4, волновод 5, сварочный капилляр 6, генератор УЗ колебаний 7, блоки питания 8, управления 9 и токовой активации 10.

При микросварке алюминиевой проволоки 2 к контактной площадке 1 корпуса ИС один из полюсов блока токовой активации подавался на акустический трансформатор УЗ технологической системы, а другой подключался к выводной рамке. При токовой активации процесса УЗ микросварки прочность контактных соединений увеличивается до 12–15 сН при производительности 14000–15000 соедин/час. Длительность импульса тока составляла 30–100 мс. Поскольку в соединении Al-Ni алюминий обладает большим коэффициентом диффузии, чем никель, то пропускание импульса электрического тока через соединение стимулирует процесс диффузионного взаимодействия в процессе микросварки.

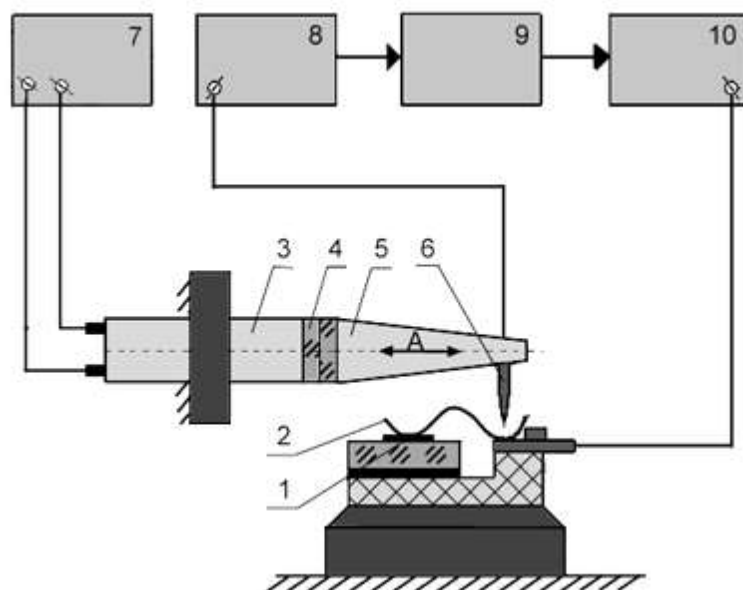


Рисунок 1 – Схема УЗ микросварки с токовой активацией

Качество микросварных соединений оценивали по внешнему виду и испытанием на прочность полученных перемычек тянущим усилием с помощью крючка, как показано на рисунке 2. При этом усилия

$$F = F_1 + F_2 \quad \text{при} \quad \beta_1 = \beta_2 = 30^\circ (1)$$

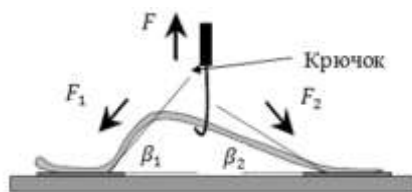


Рисунок 2 – Испытание на прочность перемычек тянущим усилием

Результаты измерения прочности микросварных соединений без активации и с токовой активацией с длительностью импульса 100 мс для никелевого покрытия представлены на рисунках 3 и 4.

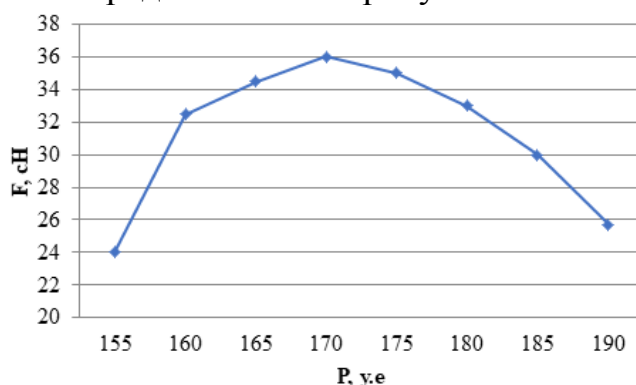


Рисунок 3 – Зависимость усилия отрыва от мощности для никеля

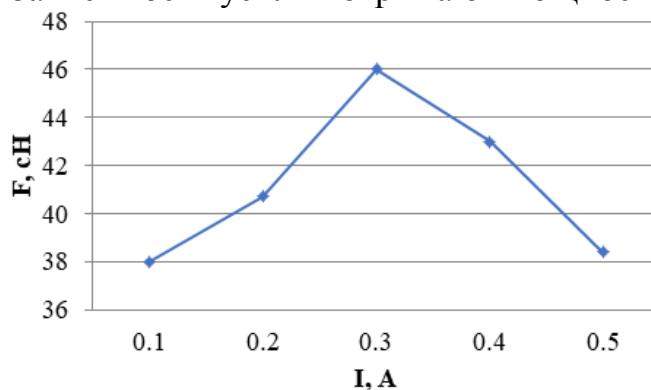


Рисунок 4 – Зависимость усилия отрыва от силы тока при $P = 170$ у.е для никеля

Из рисунков 3 и 4 видно, что при токовой активации прочность микросварных соединений в процессе УЗ микросварки увеличивается и достигает 46 сН.

В пакете Ansys 19.2 проведено моделирование распределения механических напряжений на поверхности УЗ системы (рисунок 5) и получены зависимости амплитуды колебания в инструменте от частоты УЗ (рисунок 6).

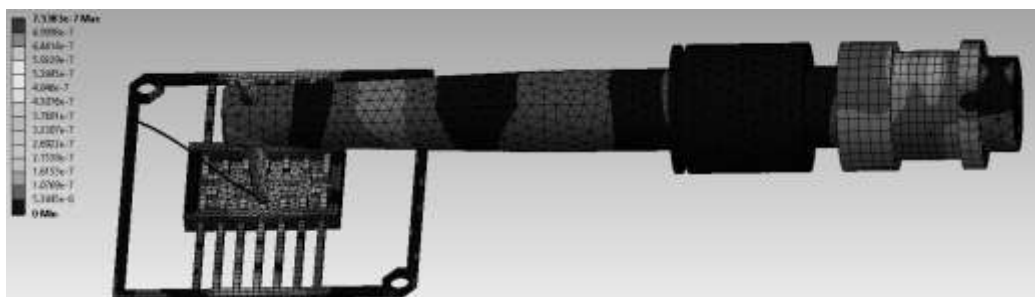


Рисунок 5 – Распределение механических напряжений на поверхности УЗ системы на частоте 93 кГц

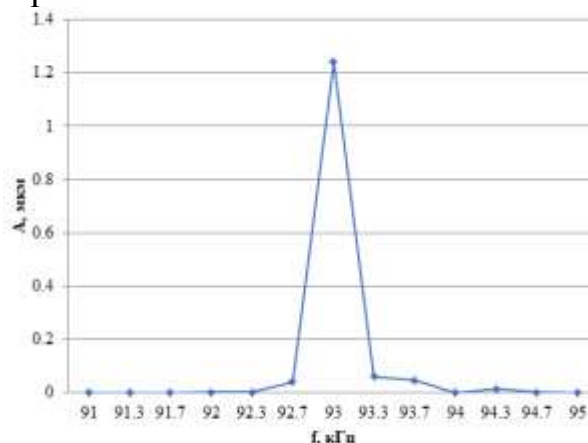


Рисунок 6 – Зависимость амплитуды колебаний в инструменте от частоты

Из рисунка 5 видно, что механические напряжения, возникающие в процессе УЗ микросварке сосредоточены на поверхности контактных площадок микросхем. Из рисунка 6 следует, что максимальная амплитуда колебания в инструменте достигается 1,24 мкм на частоте 93 кГц. Таким образом, токовая активация УЗ микросварки позволяет получить высокую прочность микросварных соединений по никелевым покрытиям корпусов интегральных схем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хмыль, А.А. Гальванические покрытия в изделиях электроники / А.А. Хмыль, В.Л. Ланин, В.А. Емельянов. – Минск: Интегралполиграф, 2017. – 480 с.
2. Шмаков, М. Микросварка при производстве микросборок и гибридных интегральных схем / М. Шмаков // Технологии в электронной промышленности, 2007. – № 1. – С. 60–66.
3. Ланин, В. Активация процессов ультразвуковой микросварки изделий электроники / В. Ланин // Технологии в электронной промышленности, 2009. – № 1. – С. 63–66.

Зародюк А.В.¹, Чигиринец О.Е.¹, Компанец Н.А.¹
Проценко Л. В.², Ляшенко М. И.²

(¹Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»,

²Институт сельского хозяйства Полесья НААН Украины)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКТА ХМЕЛЯ (*HUMULUS*) СЖИЖЕННЫМ ИЗОБУТАНОМ

На сегодняшний день тема получения экстрактов является очень важной как для косметических и парфюмерных производств, так и для фармацевтического производства и пищевой промышленности. Существующие методы экстракции не позволяют получить экстракты определенного качественного состава, поэтому для извлечения необходимых веществ из субстрата разрабатываются все новые и новые методы.

Способность растворять вещества тех или иных сверхкритических газовых растворителей сильной степени зависит от их плотности, температуры и давления. Большое значение имеет также и вязкость, поскольку она характеризует транспортные возможности сжиженных газов. Поэтому физические и термодинамические свойства сверхкритических флюидов заслуживают особого внимания [1].

Главным преимуществом экстракции сжиженными газами является низкая токсичность используемых газов, возможность с легкостью удалить газ-экстрагент и низкая температура экстракции, что предотвращает термическое разрушение компонентов экстрактов. Авторами в статье [2] было показано, что, в частности, сжиженный н-пропан проявляет удовлетворительную экстракцию по сравнению с классическими методами, такими как экстракция гексаном методом Сокслета. Также было отмечено, что экстракция может быть проведена под мягкими условиями температуры и давления и получить высокий выход токоферолов и фитостеролов.

Главным недостатком экстракции сверхкритическими жидкостями является конструктивная сложность экстракторов, поскольку сжижения газов-экстрагентов требует высокого давления, поэтому стоимость получения таких экстрактов растет по сравнению с экстрактами, полученными традиционными методами.

В статье [3] авторы используют CO₂-экстракт хмеля в пивоварении в сочетании с сортами хмеля с низким содержанием α-кислот.

Целью данного исследования является изучение состава экстракта хмеля, полученного с помощью субкритического изобутана и оценка актуальности использования данного экстракта в пивоварении.

Было определено, что на 100 г сухого хмеля приходится 4,0 г эфирного масла, из которых мирцен составляет 20,4%, кариофилен 7,2%, гумулен 14,7%, фарнезен 14,1%.

В ходе проведения анализ в изобутанового экстракта хмеля с помощью ВЭЖХ, получены результаты, приведенные в таблице 1.

Анализ измельченного хмеля после экстракции показал, что в хмеле после экстракции определено 0,9% α -кислота, что составляет 20,45% от их первоначального содержания. Полная экстракция α -кислота (гумулон, когумулоне) является важной для пивоварения, поскольку именно они придают пиву характерный горький вкус за счет трансформации в изо- α -кислота (изогумулоны) при нагревании. Кроме того, α -кислота обладают тензоактивными свойствами - влияют на пенообразование и устойчивость пены, а также противодействуют развитию бактерий.

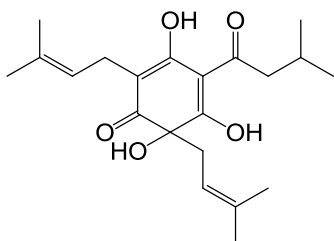


Рис. 1. Гумулон

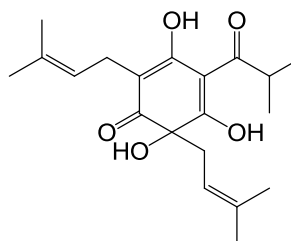


Рис. 2. Когумулоне

Считается, что важнее для формирования горечи пива является именно гумулон, в то время как когумулон оказывает негативное влияние на вкус пива, поскольку формирует резкую горечь. Желательное содержание когумулоне составляет 20-25% от всех α -кислота.

Экстракция β -кислот прошла полностью, о чем свидетельствует их отсутствие в хмеле при определении. Наличие β -кислота является важным показателем при оценке качества сортов хмеля. Они не изомеризуются при нагревании в отличие от α -кислота, однако могут довольно быстро окисляться, что также оказывает горечи пиву. Так же, как и α -кислоты, они обладают антибактериальными свойствами.

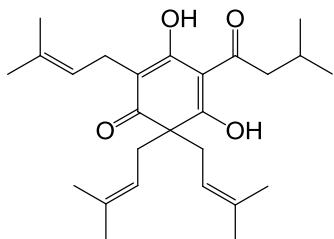


Рис. 3. лупулон

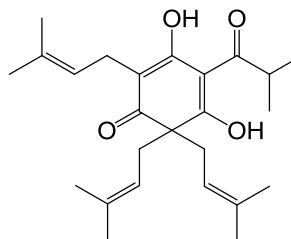


Рис. 4. Колупулон

Экстракция эфирного масла прошла полностью, о чем свидетельствует высокий его содержание в экстракте и отсутствие в хмеле после экстракции.

В хмеле после экстракции обнаружено высокое содержание ксантогумола.

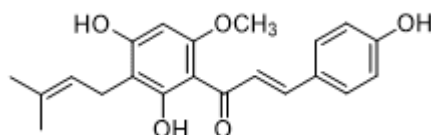


Рис. 5 . ксантогумол

Значительное внимания ученые из разных стран мира уделяют изучению пренилированных флаваноидов хмеля через их широкий спектр биологической активности: антиоксидантные, антимикробные, противовирусные, антиканцерогенные и фитоэстрогенные [4]. Наибольшее содержание всех пренилфлаваноидов приходится именно на ксантогумол (рис. 5). Он также, как и α - и β -кислоты, относится к веществам, которые влияют на горечь и вкус хмеля. Однако в процессе пивоварения он вместе с другими пренилированными флаваноидов превращается в соответствующие флавоны [5].

Таблица 1. Результаты испытания образца изобутанового экстракта хмеля

№	Показатель качества определяется	Фактические значения показателя
1	Массовая доля α -кислот, %	25,0
2	Массовая доля β -кислот, %	24,6
3	Соотношение β / α -кислот	0,98
4	Когумулону в составе α -кислот, %	23,0
5	Колупулону в составе β -кислот, %	43,1
6	Ксантогумол, %	0,17

Образец экстракта хмеля с высоким содержанием β -кислот и эфирного масла фарнезенового типа, что дает основания для дальнейшей его апробации в пивоварении.

Целью дальнейших исследований является совершенствование процесса экстракции, а именно улучшение экстракции горьких α -кислот, которые являются основным компонентом при производстве пи-

ва и ценообразующим фактором при оценке хмелепродуктов, в частности экстрактов хмеля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жузе Т.П. Роль сжатых газов как растворителей. –М., Недра, 1981, 165 с.
2. C.M. da Silvia et al., Compressed n-propane extraction of lipids and bioactive compounds from Perilla (*Perilla frutescens*) / J. of Supercritical Fluids 102 (2015) 1-8.
3. Protsenko L., Litvynchuk S. Featuring of using hops and CO₂-extract in brewing / Ukrainian Food Journal. 2017. Vol 6, #1 p. 77-84.
4. Stevens J. F., Miranda C. L., Buhler D. R., Deinzer M. L. (1998). Chemistry and biology of hop flavonoids. Journal American Society Brewing Chemists, 56,4, 136–145.
5. Stevens, Jan F.; Taylor, Alan W.; Clawson, Jeff E.; Deinzer, Max L. (1999-06-01). "Fate of Xanthohumol and Related Prenylflavonoids from Hops to Beer". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **47** (6): 2421–2428.

Саттаров К. К., Чориев К. Р., Алижонов С. Б.
(Гулистанский государственный университет, Узбекистан)

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЕВЫХ ПИЩЕВЫХ САЛОМАСОВ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫМ ГИДРИРОВАНИЕМ ХЛОПКОВОГО МАСЛА НА СТАЦИОНАРНОМ И ПОРОШКООБРАЗНОМ КАТАЛИЗАТОРАХ

Основным сырьем для производства саломасов в Узбекистане является рафинированное хлопковое масло собственного производства. По этой причине в нашу задачу входило получение указанных выше саломасов именно из хлопкового масла.

Гидрирование хлопкового масла в Узбекистане осуществляют на никель–медном карбонатном катализаторе собственного производства, который восстанавливается непосредственно в процессе гидрирования и используется многократно. По мере повторного использования активность этого катализатора постепенно снижается, но при этом возрастает селективность действия.

Учитывая это, во второй стадии гидрирования мы использовали «отработанный» никель–медный катализатор Ташкентского масложиркомбината.

Типичная картина промышленного гидрирования хлопкового масла на отработанном порошкообразном никель–медном катализаторе при производительности батареи автоклавов примерно 6 т/ч показана в табл. 1.

Таблица 1. Связь между свойствами саломасов и глубиной его гидрирования на стационарном катализаторе

Скорость подачи масла в автоклав, т/ч	Объемная скорость подачи масла, ч ⁻¹	Й.ч. саломаса, % J ₂	T _{пл} , °C	Твердость, г/см	Селективность, %	Содержания транс-изомеров, %
Дисперсный катализатор						
6,0	—	69	34,4	320	86	23
6,2	—	71	32,0	280	92	25
6,4	—	74	31,6	220	94	28
Стационарный катализатор						
—	1,0	65	44	400	74,5	25
—	1,5	71	42	320	79,7	29
—	2,0	77	38	160	84,3	37

Как видно из таблицы, саломас с йодным числом 69–74, полученный при температуре гидрирования 160–180°C, содержит 23–28% трансизомеров мононенасыщенных кислот (хроматографический ме-

тод анализа) и имеет твердость 220–320 г/см. Селективность процесса гидрирования до йодного числа 71–74 находится на уровне 92–94%.

Для сравнения в этой же таблице приведены результаты гидрирования этого же хлопкового масла на тренированном стационарном никель–медь–алюминиевом катализаторе, промотированном родием. В этой случае саломасы с практически тем же йодным числом (65–75) содержали почти столько же трансизомеров и имели удовлетворительную твердость. Но селективность гидрирования была пониженной и поэтому саломасы имели неудовлетворительную, высокую температуру плавления.

Связь между глубиной гидрирования на стационарном катализаторе, селективностью процесса хорошо видна из табл.2.

Таблица 2. Связь между свойствами саломасов и глубиной его гидрирования на стационарном катализаторе

$Y_M, \text{ ч}^{-1}$	$P^{60} \text{ Д}$	Жирнокислотный состав, %				Селективность, %	К.Ч., мг КОН/г	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Твердость, г/см	Содержание трансизомеров, %
		C^{0}_{14-18}	$C^{1=}_{18}$	$C^{2=}_{18}$	Й.ч., % J_2					
0,5	1,4522	54,4	34,2	12,4	50,9	68,5	0,7	53,7	753	43
1,0	1,4545	41,8	31,8	26,4	73,0	70,8	0,5	44,4	246	31
1,5	1,4568	30,4	27,5	42,1	96,5	82,2	0,3	36,5	180	17
2,0	1,4575	29,5	26,5	44,0	100,6	85,5	0,3	26,5	мазь	8

Как и следовало ожидать из предыдущих данных, на свежем стационарном катализаторе высокая селективность сохраняется только в том случае, когда саломасы имеют йодное число около 100. При этом саломасы имеют низкую температуру плавления и малое содержание трансизомеров.

Принципиально другие результаты были получены при частичном гидрировании хлопкового масла на стационарном, промотированном родием и ванадием, катализаторе (табл.1.3). гидрирование проводили при температуре 180–200°C, давлении 200–300 кПа и объемной скорости барботажа водорода $65 \pm 5 \text{ ч}^{-1}$. Объемная скорость подачи масла была выбрана несколько более высокой (3–4 ч^{-1}), чтобы получить незастывающие саломасы с низким содержанием трансизомеров.

Как видно из табл.3, на этом катализаторе были получены саломасы с йодным числом 85–100, содержавшие не более 8% трансмононенасыщенных кислот.

Далее один из саломасов (№ 2) с йодным числом 95 гидрировали на отработанном никель–медном катализаторе при расчетной скорости подачи масла в автоклав 7,4–8,7 т/ч.

Таблица 3. Последовательное гидрирование хлопкового масла на стационарном (промотированном родием и ванадием) и дисперсном катализаторе в камеральных условиях

Объемная скорость подачи масла, ч ⁻¹	Скорость подачи масла в автоклав, т/ч	Й. ч., % J ₂	Селективность, %	Прирост содержания транс-изомеров, %	T _{пл} , °C	Твердость, г/см
Стационарный катализатор						
4,0 (№1)	—	100	—	5,6	—	—
3,6 (№2)	—	95	—	6,9	—	мазь
3,2 (№3)	—	85	—	8,3	27	80
Дисперсный катализатор (саломас №2)						
—	7,4	66	94	15	38	550
—	8,1	70	96	11	34	480
—	8,7	72	99	8	33	320

Гидрирование производили при концентрации никеля в масле 0,05–0,1%, температуре 170–200°C и близком к атмосферному давлению водорода. Как показано в табл.3.6, в этих условиях были обеспечены селективность процесса на уровне 96±3% и накопление транс-изомеров на уровне 11±3%.

Теоретически при снижении йодного числа масла на 25–34 единицы содержание транс-изомеров должно возрасти на 7–22%, в нашем опыте прирост транс-изомеров был меньше, что объясняется недостижением равновесного образования транс-изомеров при такой высокой скорости гидрирования.

Однако полученные саломасы при температуре плавления 33–34°C имели очень хорошую твердость (320–480 г/см), а саломас с температурой плавления 38°C по твердости удовлетворял требованиям кондитерского производства.

Серия аналогичных опытов последовательного гидрирования была проведена и с использованием в качестве форконтакта стационарного катализатора, промотированного ванадием и палладием.

При этом были также получены саломасы, вполне удовлетворяющие требованиям маргариновой и кондитерской промышленности.

Были предприняты также попытки вместо порошкообразного катализатора использовать стационарный катализатор. Иначе говоря, получить пищевой саломас последовательным гидрированием хлопко-

вого масла сначала на активном стационарном катализаторе, а затем на отработанном, весьма малоактивном стационарном катализаторе.

Типичный пример подобного гидрирования показан в табл.4. В этом случае гидрирование с большой скоростью до йодного числа 95 проводили на свежем катализаторе, промотированном родием и ванадием, а конечную стадию гидрирования проводили с меньшей в 1,5–2,0 раза скоростью на тренированном стационарном катализаторе, промотированном палладием и ванадием.

Таблица 4. Последовательное гидрирование хлопкового масла на двух стационарных катализаторах

Объемная скорость подачи масла, ч ⁻¹	Й.ч., % J ₂	T _{пл} , °C	Твердость саломас, г/см	Селективность, %	Прирост содержания транс-изомеров, %
Свежий катализатор, промотированный родием и ванадием					
3,6 (№2)	35	—	мазь	—	6,9
Тренированный катализатор, промотированный палладием и ванадием					
1,8	67	34	550	96	8,3
2,2	71	32	420	98	14,3
2,8	74	31	280	98	16

Из табл.4 видно, что и таким способом удалось получить пищевой саломас с температурой плавления 31–36°C и твердостью 280–550 г/см при селективности процесса порядка 98%.

Следует, однако, подчеркнуть, что подбор второго катализатора является крайне сложным делом и технология тренировки стационарного катализатора еще не отработана. То есть подбор катализатора носит случайный характер.

Из этого следует, что в настоящее время наиболее перспективной является предлагаемая нами схема последовательного гидрирования на стационарном и дисперсном катализаторах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнян Н.С., Корнена Е.П., Янова Л.И. и др. Технология переработки жиров. -М.: Пищепромиздат, 1999. -452 с.
2. Бижанов Ф.Б. Исследование процесса гидрирования на никелевых катализаторах под давлением // Автореф.дис. докт. техн.наук. -Алма-Ата, 1976. -42 с.
3. Бонд Дж.К., Уэллс П.Б. Механизм каталитической гидрогенизации непредельных углеводородов на переходных металлах // Физико-химия гетерогенного катализа. –М.: Мир, 1967. С.351-477.

4. Гинзбург М.А. Исследование в области гидрогенизации масел и жиров на сплавных катализаторах.: Автореф. дис. докт. техн. наук в форме научного доклада. – С.Петербург, 1991. -51 с.

5. Глушенкова А. И., Маркман А. Л. Гидрогенизация жиров. – Ташкент: ФАН, 1979. –144 с.

6. ГОСТ 1128-75 Масло хлопковое рафинированное. Технические условия.

12. Кадиров Ю.К. Научно-технические основы совершенствования технологии гидрогенизации растительных масел на никель-медных катализаторах.: Автореф. дис. докт. техн. наук. –Ташкент, 1994. -43 с.

7. Мажидов К.Х. Исследование и совершенствование технологии гидрогенизации хлопкового масла на модифицированных сплавных стационарных катализаторах. - Автореф. дис. док-ра техн. наук. -Л.; 1987. -48 с.

8. Мажидов К.Х., Меламуд Н.Л., Саттаров К.К. Гидрогенизация на стационарных катализаторах с предварительной форконтантной очисткой гидрируемого сырья // Тез. докл. Республиканского семинара-совещания. -Ташкент, 1990. С.3-5.

9. Саттаров К.К. Исследование и разработка технологии непрерывного гидрирования жиров с использованием стационарного катализатора в качестве форконтакта. Автореферат дис. канд. тех. наук. С.Петербург ВНИИЖ, 1993 -27с.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВА $KCl-K_2SiF_6$

В последнее время сильно вырос интерес к кремниевым материалам. Им находят применение в альтернативной энергетике, микроэлектронике и др. Весь производимый кремний можно разделить на две группы: «солнечный» (для солнечных батарей и полупроводниковой микроэлектроники) и «металлургический» (для создания литейных сплавов алюминия и жаростойких высоколегированных сталей). Одним из перспективных способов получения высокочистого кремния является электроосаждение из расплавленных солей. Данный метод позволяет управляемо получать кремний различной морфологии [1-3]

Целью исследования является установление возможности получения кремниевых материалов из расплава $KCl-K_2SiF_6$, позволяющего исключить химически агрессивные фторидные компоненты в своем составе.

Эксперименты проводили в герметичной кварцевой ячейке в атмосфере высокочистого аргона. Для определения параметров электроосаждения кремния предварительно исследовали кинетику его электровосстановления на стеклоуглероде из расплава KCl с добавкой до 5 мас.% K_2SiF_6 при $790^\circ C$. Исследования проводили при помощи циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии с использованием PGSTAT AutoLAB и ПО Nova 1.11 (The Metrohm, Netherlands). Квазиэлектродом сравнения и противоэлектродом во всех экспериментах служил кремний.

На рисунке 1 представлены циклические вольтамперограммы, характеризующие кинетику электровосстановления кремния из исследуемого расплава. Электровыделение кремния из системы $KCl-K_2SiF_6$ (95-5% мас.) протекает в одну стадию, при этом потенциал пика электровосстановления кремния не меняется, а ток пика линейно возрастает при увеличении корня квадратного скорости развертки потенциала. Это указывает на электрохимическую обратимость процесса, протекающего в условиях замедленной диффузии электроактивных ионов.

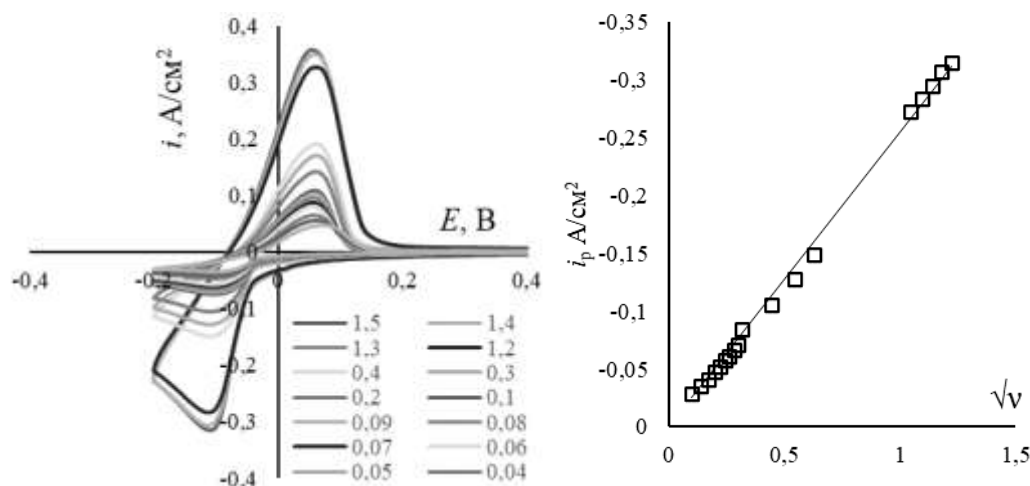


Рисунок 1 – Вольтамперограммы, полученные на стеклоуглеродном электроде в расплаве KCl с 5 мас. % K_2SiF_6 при температуре $790^\circ C$ и скорости развертки потенциала от 0.01 до 1.5 В/с

На рисунке 2 представлены хроноамперограммы, из которых можно отметить отсутствие пиков в области времен 0.1-0.2 с, характерных для протекания исследуемого процесса в условиях замедленного зарождения новой фазы [4].

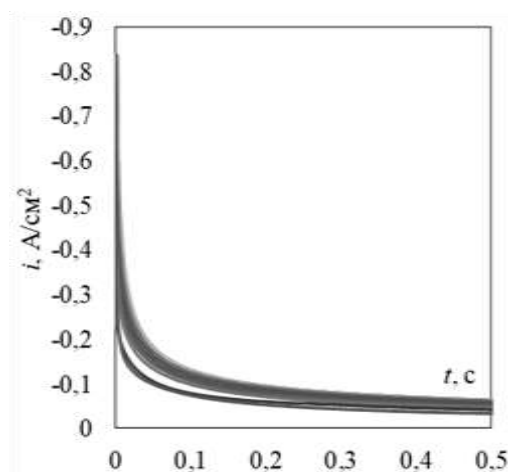


Рисунок 2 – Хроноамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплаве KCl с 5 мас. % K_2SiF_6 при температуре $790^\circ C$ при разном импульсе катодного перенапряжения до 150 мВ

Волокна кремния осаждали на стеклоуглероде в потенциостатическом режиме при катодном перенапряжении до 250 мВ. Полученные осадки для каждого случая представлены на рисунке 3. Во всех случаях были получены осадки, плохо адгезированные к поверхности подложки. При этом по характерному цвету (от коричневого до бежевого) можно сделать предположение, что они были представлены

микро- и субмикроразмерными структурами. При изучении структуры полученных осадков при помощи сканирующей электронной микроскопии и лазерном дифракционном анализе было показано, что осадки представлены волокнами размером от 0,1 до 0,3 мкм.

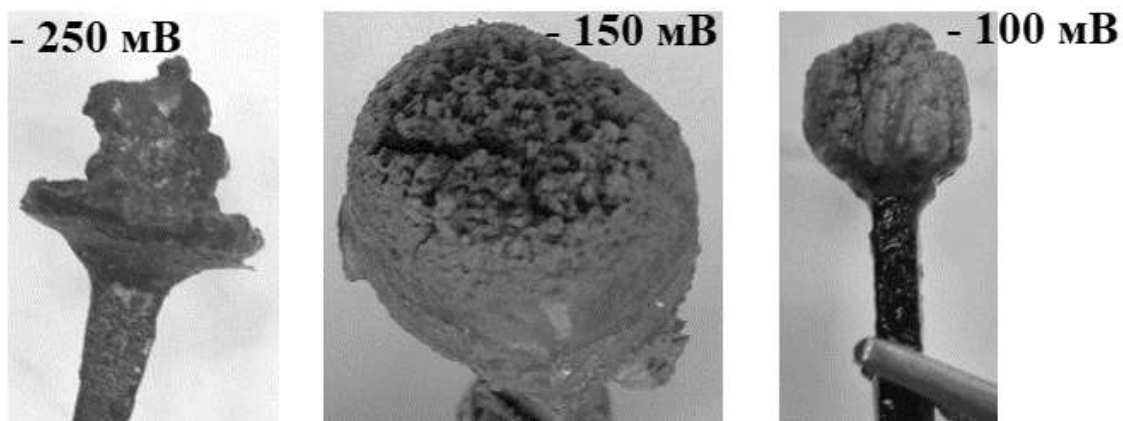


Рисунок 3 – Фотографии катодных осадков кремния, полученных при электролизе расплава KCl с 5 мас. % K_2SiF_6 при температуре 790°C на стеклоуглероде при разном катодном перенапряжении

Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2020-582/1 от 18.02.2020 (номер темы 0836-2020-0037).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Maeda K. Silicon electrodeposition in water-soluble KF-KCl molten salt: Investigations on the reduction of Si(IV) ions / Maeda K., Yasuda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. // Journal of the Electrochemical Society. – 2015. – Vol. 162(9). – P. D444–D448.
- 2 Juzeliunas E. Silicon electrochemistry in molten salts / Juzeliunas E., Fray D.J. // Chemical Reviews. – 2020. – Vol. 120. – P. 1690–1709.
- 3 Зайков Ю.П. Электроосаждение кремния из расплава KF-KCl-KI-K₂SiF₆ / Зайков Ю.П., Жук С.И., Исаков А.В., Гришенкова О.В., Исаев В.А. // Расплавы – 2016. – №5. – С. 441–454.

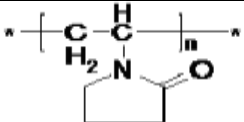
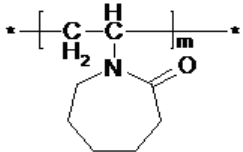
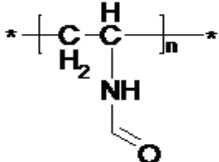
Ю.Д. Леонов¹, Д.А. Нечепоренко¹,
Н.Я. Мокшина¹, О.А. Пахомова²
(¹ ВУНЦ ВВС «ВВА», г. Воронеж, Россия,
² ЕГУ им. И.А.Бунина, г. Елец, Россия)

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ АМИНОКИСЛОТА – ВОДОРАСТВОРИМЫЙ ПОЛИМЕР

Благодаря уникальным физико-химическим, конструкционным и технологическим свойствам полимерные материалы находят широкое применение в экстракционных процессах, в том числе для извлечения из водных растворов аминокислот [1-3]. Применение экологически безопасных водорастворимых полимеров в качестве экстрагентов аминокислот при анализе водных сред и сложных пищевых и лекарственных объектов является легковыполнимой и метрологически оправданной пробоподготовкой.

Нами предлагаются двухфазные водно-солевые системы с использованием поли-N-виниламидов для экстракции аминокислот различного строения. Для этой цели синтезированы гомополимеры N-винилпирролидона, N-винилкапролактама и N-винилформамида с различной величиной молекулярных масс (табл. 1).

Таблица 1. Характеристика синтезированных полимеров

Полимер	Обозначение	Структура элементарного звена	Интервал молекулярных масс
Поли-N-винилпирролидон	ПВП		10000-94000
Поли-N-винилкапролактама	ПВК		12000-50000
Поли-N-винилформамид	ПВФ		25000-108000

Рассчитаны экстракционные характеристики аминокислот в системах водно-солевой раствор – полимер [2,3], наиболее эффектив-

ными экстрагентами являются ПВФ и ПВК, в системах с которыми достигаются максимальные степени извлечения аминокислот. На основании данных ИК-спектроскопии в работе предложены структуры образующихся комплексов аминокислот с полимерами (рис. 2, 3). На рис. 2 приведены возможные схемы образования комплексов гистидина с ПВФ в кислой и щелочной среде с участием молекул воды, которые образуют водородные связи с С=О-группами полимера. В щелочной среде в случае присутствия сульфата натрия преобладают карбоксилат-анионы и аминогруппа в виде основания. На рис. 3 приведены несколько вариантов образования ассоциатов пролина с ПВП за счет атома азота в разном положении. Полимеры поли-N-виниламидного ряда характеризуются наличием гидратной оболочки, состоящей из 3-5 слоев. Например, ПВК способен образовывать более плотную оболочку из диполей воды, до 12 гидратных слоев (рис. 3).

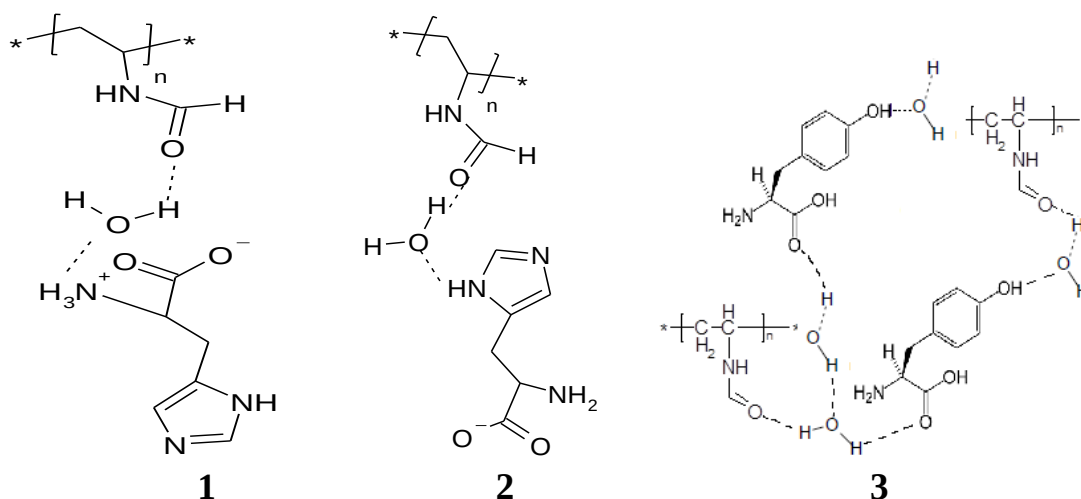


Рис. 2. Структура комплексов ПВФ с гистидином в кислой (1) и щелочной (2) средах и с тирозином (3)

Межмолекулярные взаимодействия в экстракционных системах на основе N-виниламидов имеют сложную картину и должны быть подтверждены различными физико-химическими методами и квантово-химическими расчетами [4]. Полимеры на основе N-виниламидов, содержащие поляризованную >C=O группу, могут взаимодействовать с протонсодержащими соединениями, в том числе с –COOH группами [5]. При этом функциональные группы аминокислот и молекулы воды образуют цепочечные ассоциаты, что приводит к созданию сетки из водородных связей и отражается на результатах экстракции.

Константы устойчивости комплексных соединений полимеров зависят от их молекулярной массы, что обусловлено увеличением числа контактов между частицей аминокислоты и звеньями цепи.

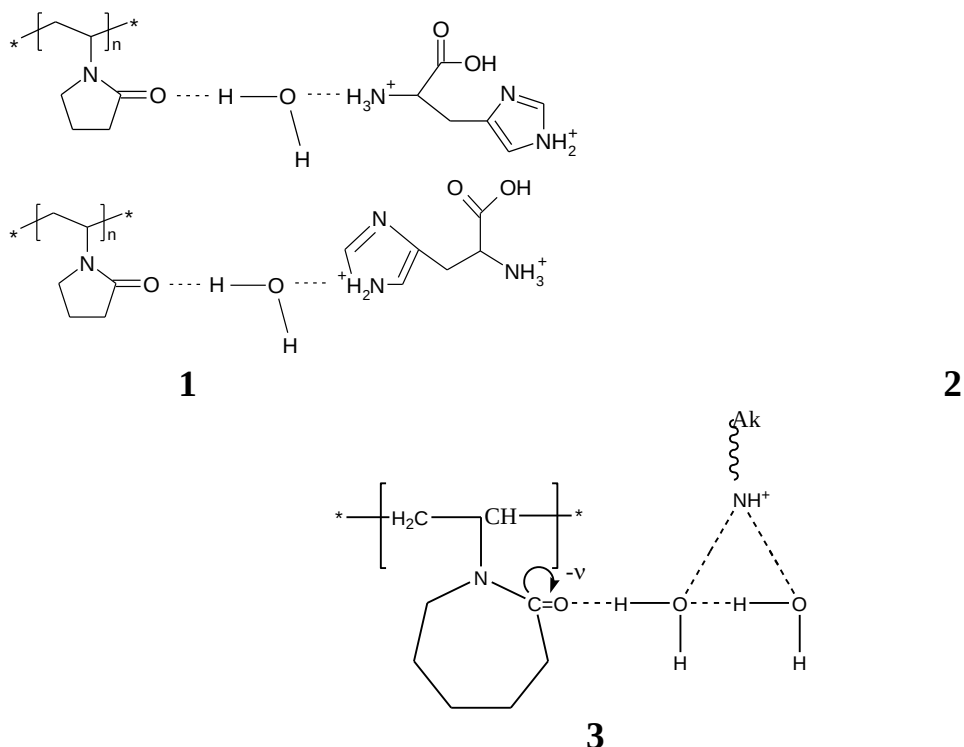


Рис. 3. Структуры комплексов ПВП с пролином (1,2), ПВК с триптофаном (3)

Константы устойчивости комплексов водорастворимых полимеров с аминокислотами невелики, что свидетельствует об образовании так называемых "мягких" комплексов. Это особенно важно при создании лекарственных препаратов, включающих полимеры, когда необходимо быстрое высвобождение действующего компонента из комплексного соединения.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Salabat, A. Investigation of amino acid partitioning in aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol and inorganic salts / A. Salabat, M. H. Abnosi, A. Motahari // J.Chem. Eng. Data. 2008. V.53. No 9. P.2018-2021.
- 2 Мокшина, Н.Я. Разделение бинарных смесей гистидина, пролина и метионина в экстракционных системах на основе водорастворимых полимеров винилового ряда / Н.Я. Мокшина, Д.В. Быковский, О.А. Пахомова, Г.В. Шаталов // Журнал аналитической химии. 2016. Т.71. № 2. С. 208-211.

- 3 Мокшина, Н.Я. Экстракционные системы на основе N-винилформамида для извлечения и разделения циклических аминокислот / Н.Я. Мокшина, В.М. Шкинев, О.А. Пахомова, Г.В. Шаталов, Б.Я. Спиваков // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2020. Т.492-493. № 1. С. 13-17.
- 4 Ерина, О.В. Межмолекулярные взаимодействия в экстракционной системе никотиновая кислота - вода - поли-N-винилпирролидон / О.В. Ерина, В.Ю. Хохлов, Е.В. Бутырская, Л.С. Нечаева // Журнал общей химии. Т. 83. 2013. Вып. 3. С. 379-382
- 5 Кирш, Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды / Ю.Э. Кирш. М.: Наука, 1998. 254 с.

О.А. Пахомова¹, А.В. Соколова¹,
Н.Я. Мокшина², Я.В. Ульяненко², Д.А. Нечепоренко²
(ЕГУ им. И.А.Бунина, г. Елец, Россия,
ВУНЦ ВВС «ВВА», г. Воронеж, Россия)

ОБРАЗОВАНИЕ АССОЦИАТОВ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ АСКОРБИНОВОЙ И СОРБИНОВОЙ КИСЛОТ ПЛУРОНИКОМ

Базовая технология определения аскорбиновой и сорбиновой кислот по ГОСТ основана на применении экстракционных и хроматографических методов [1]. Однако, при определении малых количеств пищевых добавок в производственных условиях часто необходима стадия их экспрессного концентрирования. В таких случаях альтернативой является использование экстракции, как более быстрого процесса. Известны способы экстракционного разделения и концентрирования пищевых добавок, в частности, сорбиновой и аскорбиновой кислот, с применением в качестве экстрагентов спиртов и сложных эфиров, но такие экстрагенты негативно влияют на экологию и здоровье.

Применение в качестве экстрагентов нетоксичных водорастворимых полимеров является одним из перспективных направлений жидкостной экстракции. Известна высокая экстракционная эффективность водорастворимых полимеров по отношению к сорбиновой и аскорбиновой кислотам [2-4]. Нами изучены двухфазные системы на основе блок-сополимера «Плуроник Р-123». Это торговая марка блок-сополимеров этиленоксида и пропиленоксида, состоящих из центрального относительно гидрофобного блока из полипропиленоксида, фланкированного гидрофильными блоками из этиленоксида (рис. 1).

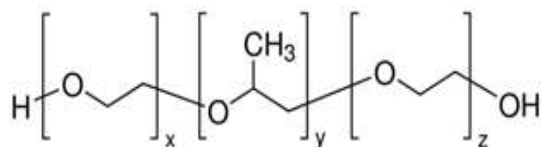


Рис. 1. Структура блок-сополимера Плуроник

Практическое использование блок-сополимеров этиленоксида и пропиленоксида определяются их способностью к образованию мицелл, которые можно применить для экстракции биологически активных веществ. В настоящее время актуально их использование в качестве контейнеров для доставки лекарственных препаратов к определенному органу и их пролонгированного действия. По сравнению с молекулярными ПАВ, преимущества полимеров амфифильной приро-

ды заключаются в их меньшей токсичности и большей стабильности мицелл *in vivo*.

При проведении аналитических исследований по содержанию сорбиновой и аскорбиновой кислот в качестве стандартных образцов применяли индивидуальные вещества фирмы Fluka Chemie GmbH. Экстракцию сорбиновой и аскорбиновой кислот проводили в присутствии высаливателей (хлорид или сульфат аммония), при разных соотношениях водно-солевой и органической фаз, рассчитывали коэффициенты распределения и степень извлечения в интервале концентраций аналита 0,01–0,08 г/см³. Экстрагировали на вибросмесителе, в течение 7–10 мин устанавливается межфазное равновесие, раствор оставляли на 3–5 мин для расслаивания системы. Содержание сорбиновой кислоты в водной фазе после экстракции определяли электрофотетически, аскорбиновой кислоты – УФ-спектрофотометрически.

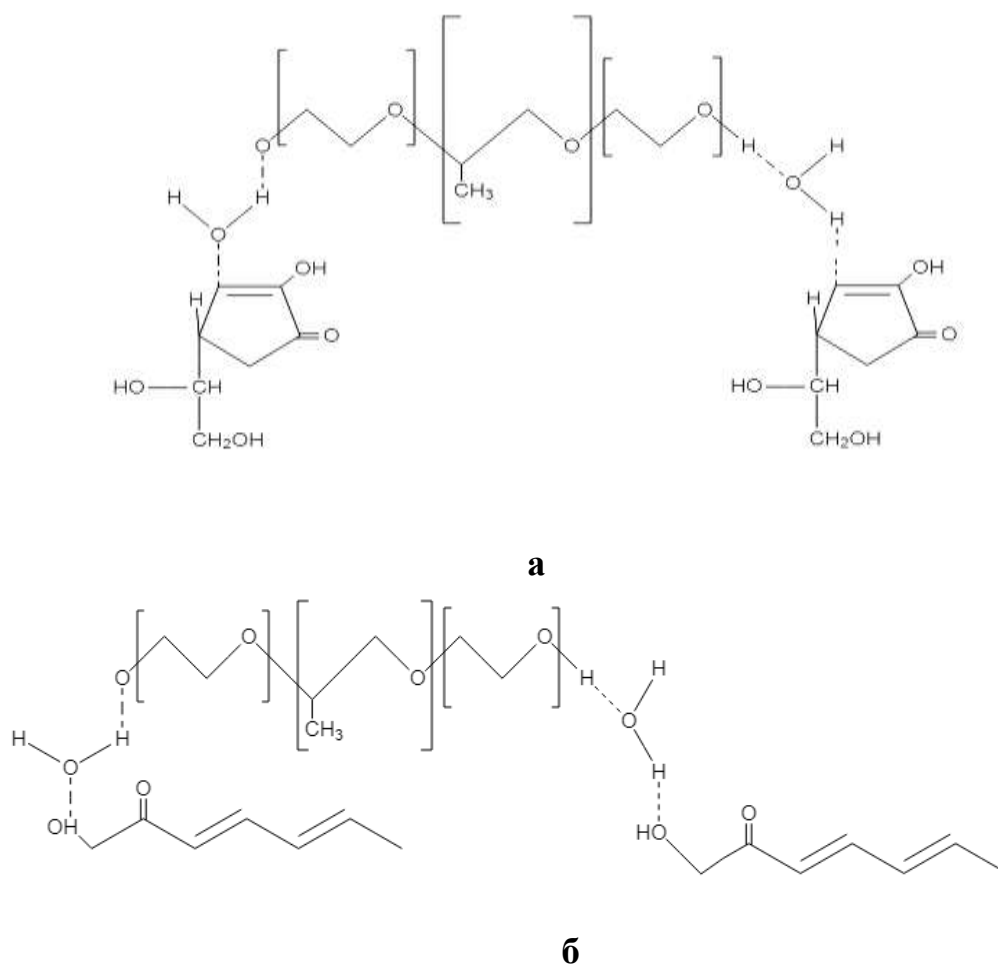


Рис. 2. Образование ассоциатов Плуроника с аскорбиновой (а) и сорбиновой (б) кислотами

В сухую пробирку типа Эппендорф помещали 0,5–1,0 см³ раствора пробы, центрифугировали в течение 5 мин при 5000 об/мин и анализировали в следующих условиях: ввод пробы при давлении 30 мбар в течение 5 с, длина волны 254 нм, напряжение +25 кВ, температура 20°C, время ввода пробы 7 мин, ведущий электролит – смесь раствора додецилсульфата натрия и тетрабората натрия.

Ранее установлено, что количественные характеристики экстракции аскорбиновой кислоты Плуроником достаточно высоки [3], что позволило применить блок-сополимер для дальнейших исследований комплексообразования при экстракции. На рис. 2 приведены возможные схемы образования ассоциатов Плуроника с сорбиновой или аскорбиновой кислотами.

Отметим, что взаимодействие экстрагента с аналитами может осуществляться и посредством водородных связей, чему способствует структура блок-сополимера. В водных растворах молекулы «Плуроников» агрегируют с образованием наноразмерных мицелл, имеющих гидрофобное ядро и гидрофильную оболочку, в которые могут быть инкапсулированы аналиты. Установленные коэффициенты распределения и приведенные на рис. 2 схемы образования соединений в системах, включающих аскорбиновую и сорбиновую кислоты, позволяют заменить токсичные органические экстрагенты на блок-сополимер.

ЛИТЕРАТУРА

1 ГОСТ Р 52052-2003 «Продукты переработки плодов и овощей. Метод определения массовой доли сорбиновой и бензойной кислот с помощью высокоэффективной хроматографии».

2 Мокшина, Н.Я. Межфазное распределение сорбиновой кислоты при экстракции сополимером N-винилформамида с 1-винил-3,5-диметил-пиразолом / Н.Я. Мокшина, О.А. Пахомова, Г.В. Шаталов, Д.П. Тарасов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. Т.21. №1. С.99-104.

3 Шаталов, Г.В. Межфазное распределение аскорбиновой кислоты и рибофлавина в экстракционных системах на основе блоксополимера «Плуроник Р-123» / Г.В. Шаталов, Н.Я. Мокшина, О.А. Пахомова, Д.А. Минаков, В.Н. Феклин // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т.17. № 4. С. 560-565.

4 Ерина, О.В. Межмолекулярные взаимодействия в экстракционной системе никотиновая кислота-вода-поли-N-винилпирролидон / О.В. Ерина, В.Ю. Хохлов, Е.В. Бутырская, Л.С. Нечаева // Журнал общей химии. Т. 83. 2013. Вып. 3. С. 379-382.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ ЭТИЛОВЫМ СПИРТОМ ИЗ ПУЛЬПЫ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ПРИ КОНВЕРСИИ ПОТАША ИЗВЕСТКОВЫМ МОЛОКОМ

Ранее [1-3] нами была показана возможность получения гидроксида калия конверсией поташа известковым молоком, предложена технологическая схема и рассчитан материальный баланс. Однако, при этом продукт получается с концентрацией КОН менее 30% и достаточно высоким содержанием CaO , CO_3^{2-} и HCO_3^- , которые затрудняют его дальнейшее концентрирование и ухудшают качество продукта.

Как показывает анализ литературных данных [4-7] и результаты наших экспериментальных исследований систем $\text{KOH} - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{CO}_3, \text{CaCO}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, гидроксид калия в спирте обладает высокой растворимостью.

В связи с этим нами изучался процесс экстракции спиртом гидроксида калия из известковой суспензии этиловым спиртом. При этом исследовалось влияние соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{K}_2\text{CO}_3:\text{Ca}(\text{OH})_2$, температуры, продолжительности стадии каустификации, а также соотношения пульпа: спирт в стадии экстракции на выход K_2O в готовый продукт.

Для получения гидроксида калия исходными материалами служили поташ (K_2CO_3), синтезированный из хлорида калия АО “Дехканабадский калийный завод”, и известь, полученная обжигом известняка Джамансайского месторождения Республики Каракалпакстан в ООО “Кунградский содовый завод”, а также этиловый спирт квалификации “ХЧ”.

После окончания процесса конверсии в пульпу добавляли спирт, и образующаяся суспензия на лабораторной фильтровальной установке разделялась на жидкую (спиртовой раствор КОН) и твердую (осадок CaCO_3) фазы. Соотношение пульпа : спирт было выбрано так, чтобы соотношение H_2O : спирт находилось в пределах 0.25.

Таблица 1 Влияние технологических параметров процесса конверсии на стадии спиртовой экстракции гидроксида калия из пульпы, образующейся при каустификации карбоната калия гидроксидом кальция

№	Соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{K}_2\text{CO}_3:\text{Ca}(\text{OH})_2$			Температура процесса каустификации, °C	Скорость фильтрации, кг/м ² *час		Влажность твёрдой фазы, %	Соотношение Т:Ж	Содержание K_2O в продукте, %	Плотность продукта ρ , г/см ³	Выход K_2O , %
					Т / Ф	Ж / Ф					
1.	2	2	1	25	200,6	915,4	12,1	1:5,3	30,5	1,297	34,8
2.	2	2	1	40	221,3	1154,4	10,7	1:5,0	31,2	1,303	35,3
3.	2	2	1	60	250,1	975,6	9,7	1:4,4	31,8	1,308	35,5
4.	2	2	1	70	231,4	880,2	9,6	1:4,3	36,8	1,369	40,1
5.	2	2	1	90	211,7	909,8	16,4	1:3,4	41,3	1,428	40,5
6.	2	2	1	100	197,5	999,1	10,3	1:3,3	42,1	1,432	40,9
7.	1	2	1	90	222,1	868,3	11,2	1:4,5	43,7	1,456	35,3
8.	1,67	2	1	40	163,9	814,6	12,5	1:4,6	33,4	1,328	35,7
9.	1,67	2	1	60	166,8	788,8	11,8	1:4,8	33,6	1,331	36,9
10.	1,67	2	1	90	163,4	689,3	17,3	1:5,3	43,9	1,223	37,2
11.	3	2	1	40	228,0	868,6	18,1	1:6,2	32,3	1,316	39,6
12.	3	2	1	60	234,8	1108	15,1	1:5,7	30,3	1,293	39,8
13.	2	2	1	40	200,3	1255,4	10,4	1:6,8	30,7	1,297	39,0
14.	2	2	1	40	176,0	1372,4	9,7	1:8,2	31,5	1,304	39,6
15.	2	2	1	40	251,4	1462,6	9,8	1:7,2	32,1	1,315	39,9

Из экспериментальных данных (табл) видно, что с повышением температуры конверсии от 25 до 100°C соотношение Т : Ж в суспензии снижается от 1 : 5,3 до 1 : 3,3, а скорость фильтрации колеблется в интервалах 197,5 – 250,1 кг/м²*час. Необходимо отметить, что скорость фильтрации с повышением температуры проходит через максимум, (250,1 кг / кг/м² * час) при температуре 60°C. Что касается влияния температуры конверсии на содержание К₂О и его выход в продукт, можно отметить, что оба аналитических показателя повышаются от 30,5 и 34,8 до 42,1 и 40,9%, соответственно.

При температуре более 70°C выход К₂О в продукт повышается незначительно, причем температурный градиент повышения содержания К₂О составляет всего лишь 0,027 % / град (табл. 1.).

С повышением соотношения Н₂О:К₂СО₃:Са(ОН)₂ при одинаковых значениях других параметров выход К₂О повышается примерно на 3 – 4%, однако снижается содержание последнего в продукте.

С увеличением соотношения пульпа : спирт от 0,5 до 1 выход К₂О в продукт увеличивается от 54,0 до 62,5 % при одновременном увеличении концентрации полученного продукта от 33,8 до 49,1%. Однако дальнейшее повышение соотношения нежелательно, поскольку при этом выход К₂О практически не изменяется. Продолжительность экстракции в интервале 5 – 45 мин проходит через максимум, поскольку он достигает высшей точки через 15 мин, а дальнейшее увеличение приводит к его снижению.

Таким образом, проведенными исследованиями установлены следующие оптимальные технологические параметры получения гидроксида калия экстракционным способом: соотношение Н₂О:К₂СО₃:Са(ОН)₂ = 2 : 2 : 1, температура процесса каустификации - 70 – 100°C, соотношение Т : Ж = 1 : 4,3 – 1, : 3,3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рынок гидроксида калия в Северной Америке. Издание – 10. – Москва, 2019. – 59 с.
2. Патент RU 2064432 С 01 D 1/04. Способ получения чистого гидроксида калия. Канель М.З., Коноплев Е.В., Шестеркин И.А. и др. Заявлено 02.09. 1992. Опубликовано 27.07.1996.
3. Патент РФ 1562805 с 01D1/32. Способ очистки раствора гидроксида калия. Филотова Л.Н., Волводов А.И., Вендило А.Г. и др. Заявлено 01.11. 2010. Опубликовано 27.03.2012.

4. Turakulov B. B., Erkayev A. U., Kucharov B. X., Toirov Z. K. Physical-chemical and Technological Bases of Producing Pure Potassium Hydroxide in Combined Method.// Vol. 29. -No. 6s (2020): Vol 29 No 6s (2020) (Special Issue) | International Journal of Advanced Science and Technology <http://sersc.org/journals/index.php/IJAST/issue/view/275>. – С. 1126 – 1134.

5. Туракулов Б.Б., Кучаров Б. Х., Эркаев А. У., Тоиров З. К., Реймов А. М. Усовершенствование производства гидроксида калия известковым способом. UNIVERSUM: ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ. г.МОСКВА. – 2017. № 10(43). – С. 13 – 19.

6. Туракулов Б.Б., Эркаев А. У., Кучаров Б. Х., Тоиров З. К. Известковый способ получения гидроксида калия.// LVIII International correspondence scientific and practical conference «European research: innovation in science, education and technology» DECEMBER 8-9. -2019.- LONDON, UNITED KINGDOM. – С. 109.

7. Туракулов Б.Б., Эркаев А. У., Кучаров Б. Х., Тоиров З. К. Декантация твердой фазы суспензии производства гидроксида калия известковым способом на основе местных сырьевых материалов.// Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии - 2019» -Минск, Республика Беларусь. -2019. – С. 518.

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА НА СВОЙСТВА СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО КЛИНКЕРА

В настоящее время композиционные вяжущие материалы и изделия представляют собой большую группу строительных материалов, которые активно применяются в самых разнообразных областях строительных материалов. В качестве вяжущих материалов наиболее часто применяют цементы специального назначения [1].

Одна из главных причин большого интереса к специальным цементам на основе сульфоалюмината кальция ($C_3A_3\hat{S}$) - это возможность снижения выбросов CO_2 . Регулирование выбросов CO_2 в мировом масштабе и увеличивающаяся доступность алюминий содержащего сырья будут сильно влиять на будущий рынок цемента и более широкое использование композиционных цементов, содержащие СА-цемент, известняк, пуццолану или шлак. Клинкеры СА-цемента, как правило, можно производить при более низких температурах печи и с более низким содержанием известняка, чем требуется для клинкера портландцемента.

Наряду с этим, важно оценивать влияние различных параметров на свойства клинкера и цемента. Исследования влияния различных температур обжига, химического состава сырьевых смесей, минералогического состава клинкеров на свойства сульфоалюминатного цемента позволяет расширить его применение в составе композиций в традиционных технологиях строительства и сложных климатических условиях при низких отрицательных температурах [2].

Сульфоалюминатные цементы получают с использованием высококачественных природных материалов трех групп, разделенных по содержанию основных оксидов:

1. Известняки, мела – оксид кальция CaO ;
2. Бокситы – оксид алюминия Al_2O_3 ;
3. Гипсы, гипсо-ангидриты - оксид серы SO_3 .

САЦ является одним из видов минеральных вяжущих, содержащих повышенное количество гипса. С увеличением объема вводимого гипса до 9%, свойства САЦ меняются от быстросхватывающегося до безусадочного и самонапрягающего. Скорость гидратации ($C_4A_3\hat{S}$), а также количество образовавшегося этtringита ($C_6A\hat{S}_3H_{32}$) значительно возрастают с увеличением объема гипса в смеси. Быстрое твердение САЦ определяется наличием высокоосновных алюминатов кальция C_3A , $C_{12}A_7$, которые гидратируются в течение минут, а также

мгновенным образованием этtringита, который развивается в форме достаточно многочисленных игольчатых кристаллов, заполняющих поры цементной матрицы. Данный кристаллогидрат обеспечивает высокую начальную прочность САЦ и его последующее быстрое твердение [3].

Изучение последовательности образования минералов в системе $\text{CaCO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaSO}_4$ показало, что первыми продуктами обжига при температуре 800°C являются C_2S и C_{12}A_7 , образование которых идет параллельно, не зависимо друг от друга. Затем в результате взаимодействия C_{12}A_7 с CaSO_4 ($900\text{--}1100^\circ\text{C}$) образуется сульфоалюминат кальция, а при взаимодействии C_2S с CaSO_4 ($1000\text{--}1100^\circ\text{C}$) - сульфосиликат кальция. При температуре 1200°C $2(\text{C}_2\text{S})\cdot\text{C}\hat{\text{S}}$ начинает разлагаться с выделением C_2S и CaSO_4 . Последний, взаимодействуя с C_{12}A_7 , образует дополнительное количество $\text{C}_3\text{A}_3\text{C}\hat{\text{S}}$ [1].

Синтез сульфоалюминатного клинкера напрямую зависит от содержания лимитирующих химических оксидов:

1. Количественное соотношение CaO , SO_3 и Al_2O_3 (за вычетом их содержания в C_2S и C_4AF) полностью совпадает с их соотношением в $\text{C}_3\text{A}_3\text{C}\hat{\text{S}}$. Минералогический состав в этом случае представлен C_4AF , C_2S и $\text{C}_3\text{A}_3\text{C}\hat{\text{S}}$;

2. В случае, если лимитирующим окислом является Al_2O_3 , минералогический состав клинкера представлен C_2S , C_4AF , $\text{C}_3\text{A}_3\text{C}\hat{\text{S}}$, CS ;

3. При лимитирующем компоненте SO_3 в составе клинкера будут находиться C_4AF , $\text{C}_3\text{A}_3\text{C}\hat{\text{S}}$, C_2S и CA или C_{12}A_7 .

При выпуске сульфоалюминатного клинкера необходимо стремиться к достижению сульфатного модуля равным 0,26, а алюминатного к 1,82. Эти величины модулей отражают соотношение соответствующих трех окислов в $\text{C}_3\text{A}_3\text{C}\hat{\text{S}}$, т.к. синтез сульфоалюмината кальция лимитируется процессом диссоциации ангидрида и скоростью связывания Al_2O_3 .

В состав САК входит, в целом, 5 высокотемпературных минералов.

Минералогический состав:

1. $\text{C}_3\text{A}_3\text{C}\hat{\text{S}}$ ($\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$) – сульфоалюминат кальция;
2. C_2S – белит;
3. C_4AF – четырехкальциевый алюмоферрит (браунмиллерит);
4. C_2AS – алюмосиликат кальция (геленит);
5. C_{12}A_7 – майенит.

В ходе исследований было выявлено, что основной фазой в сульфоалюминатном клинкере на 90% является сульфоалюминат кальция, синтезируемый из низкосортных бокситов. Также в незначи-

тельных количествах присутствуют фазы майенита, бета-белита, алюмоферрита кальция, свободного оксида кальция.

Процесс образования $C_4A_3\hat{S}$ зависит от режима обжига, он должен проходить в интервале $T = 1300 - 1350$ °С. При температуре обжига $T=1350$ °С хорошо видно, что при увеличении содержания оксида алюминия и повышении алюминатного модуля наблюдается ярко выраженное увеличение формирования сульфоалюмината кальция (от 70% до 90%) и состав клинкера является наилучшим, поскольку промежуточная фаза майенит при такой динамике уменьшается от 20 до 5%, а исходные сырьевые компоненты во всех клинкерах отсутствуют.

При расчете сырьевой смеси необходимо исходить из оптимального минералогического состава клинкера, который затем нужно пересчитать на химический состав по формулам профессора Т.В. Кузнецовой [1].

В ходе расчета было подобрано 3 наиболее близких состава, содержание которых наиболее соответствует задаваемым параметрам. Выборка производилась путем подбора сульфатного и алюминатного модулей для каждой смеси, значения которых существенно бы не расходились с рекомендуемыми, а именно, для сульфатного модуля ($S_o = 0,26$) и алюминатного ($A_o = 1,82$).

Исходя из этого, рассчитанные смеси имеют следующий состав:

Смесь № 1: $S_o = 0,26$; $A_o = 1,57$;

Смесь № 2: $S_o = 0,25$; $A_o = 1,95$;

Смесь № 3: $S_o = 0,25$; $A_o = 1,80$.

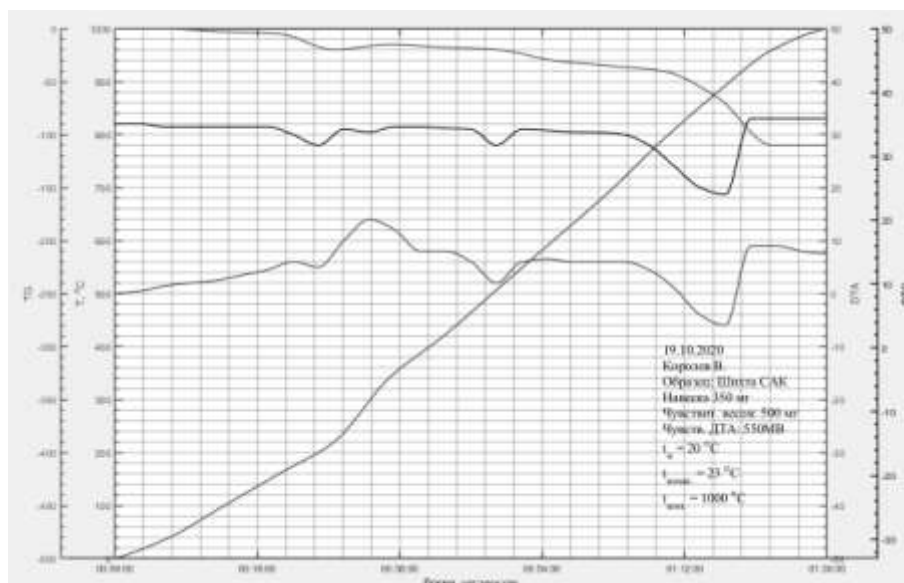


Рис. 1 – ДТА – анализ сырьевой шихты для сульфоалюминатного цемента

Исследования процесса обжига смеси, рассчитанной на получение C_3A_3CS методом высокотемпературного дифференциально-термического анализа, показали, что разложение $CaCO_3$ начинается при $620^{\circ}C$ и заканчивается при $900^{\circ}C$. Образование новых фаз фиксируется на кривой ДТА по экзотермическим эффектам при $970^{\circ}C$ и $1000^{\circ}C$.

На рисунке 2 представлена динамика увеличения основного минерала сульфоалюмината кальция в зависимости от изменения составов сырьевых смесей. В сравнении составов САК № 1, САК № 2, САК № 3 при температуре обжига $T=1350^{\circ}C$ хорошо видно, что при увеличении содержания оксида алюминия и повышении алюминатного модуля наблюдается ярко выраженное увеличение формирования сульфоалюмината кальция (от 70% до 90%) и состав САК № 3 является наилучшим. Промежуточная фаза майенит при этой динамике уменьшается от 20 до 5%. Исходные сырьевые компоненты во всех клинкерах отсутствуют.

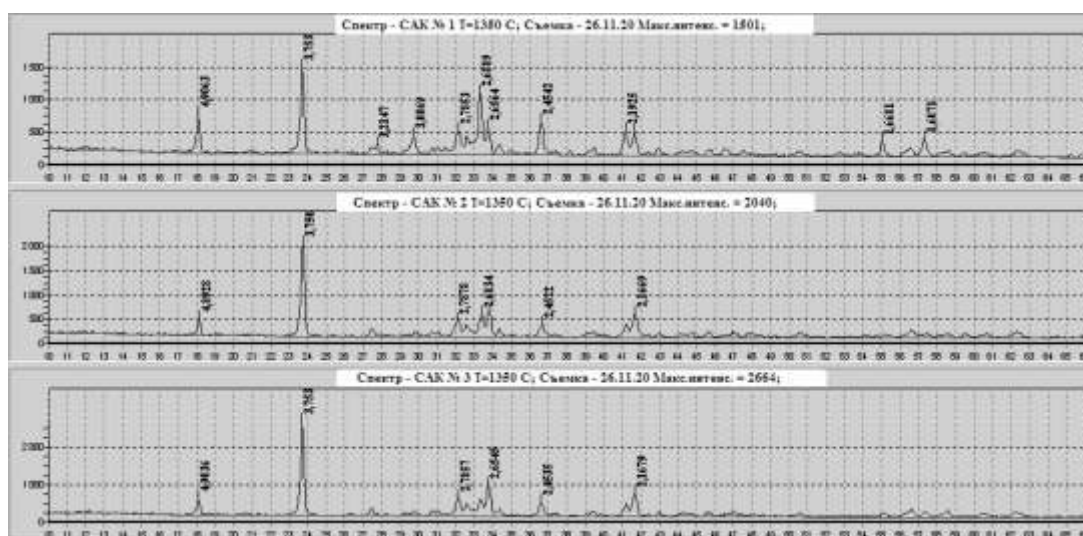


Рис. 2 – Сравнение минералогических составов сульфоалюминатных клинкеров при $T=1350^{\circ}C$.

Полученные результаты физико-механических испытаний сульфоалюминатного цемента показывают сходство исследований по минералогическому составу полученных цементов методом РФА. В составе образца САК № 3 получены наибольшие прочности на изгиб и сжатие во все сроки твердения (изгиб – 17МПа, сжатие -73 МПа), содержание минерала сульфоалюмината кальция максимальное, по сравнению с остальными составами. Наличие повышенного содержания майенита в цементе показывает снижение прочностей образцов в

более поздние сроки твердения из-за процессов перекристаллизации гидроалюминатов кальция в образования с более высокой кристаллической формой решетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецова Т.В. Аллюминатные и сульфоллюминатные цементи. - ИБ № 3830 изд. - Москва: Стройиздат, 1986.
2. Влияние выбросов CO₂ на мировой рынок цемента // Цемент и его применение. - 2020. - №ISSN 1607-8837.
3. Кузнецова Т.В. Глиноземистый цемент и его разновидности. - Москва: 1984.
4. ГОСТ 30744-2001 "Цементы методы испытаний с использованием полифракционного песка" Межгосударственный стандарт.

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО

В настоящее время композиционные вяжущие материалы и изделия представляют собой большую группу строительных материалов, которые активно применяются в самых разнообразных областях строительных материалов. В качестве вяжущих материалов наиболее часто применяют цементы различного назначения и гипсовые вяжущие [1].

Системы на основе цемента характеризуются высокой прочностью, водостойкостью, но подвержены усадке, что может вызвать растрескивание изделий. Кроме того, они гидратируются и твердеют намного медленнее, чем строительные материалы на основе сульфата кальция, т. е. гипсовые вяжущие.

Гипсовые вяжущие быстро твердеют, быстро набирают прочность и обладают положительными экологическими свойствами. Для их производства требуется до 10 раз меньше энергии, а выбросы CO_2 – парникового газа, влияющего на климат, в 20 раз меньше, чем у цемента. Однако недостатком является плохая влагостойкость [2].

Повысить водостойкость гипсового вяжущего можно различными путями, в том числе уменьшение растворимости в воде сульфата кальция и создание условий образования нерастворимых соединений, защищающих двугидрат сульфата кальция, а также сочетанием гипсовых вяжущих с гидравлическими компонентами (известью, портландцементом, активными минеральными добавками).

Наиболее простым и действенным, является создание смешанных гипсовых вяжущих, примером которых может служить гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ).

ГЦПВ – это композиция, состоящая из гипсового вяжущего, портландцемента и активной минеральной добавки. В качестве добавки могут быть различные минералы, содержащие в составе активный микрокремнезем: трепел, опока, диатомит, кислые шлаки и золы, и т.п. В последние годы появилось много исследований по использованию метакаолина в качестве активной минеральной (пуццолановой) добавки.

Одним из основных направлений совершенствования растворных и бетонных смесей является их модификация функциональными

добавками, которые могут существенно влиять на свойства получаемых материалов в различных направлениях [1, 3-5].

Прочность материала в значительной степени определяется его структурой, внутренними взаимосвязями. Чем ниже пористость композиции, тем выше, при прочих равных условиях, ее прочность. А пористость, в свою очередь, связана с количеством воды, которым затворяется вяжущее вещество. С другой стороны, чем меньше воды в системе, тем она менее подвижна. Снизить водопотребность композиции и при этом не изменить свойства растворной смеси помогают водоредуцирующие добавки, к которым относятся современные пластификаторы.

Для получения гипсоцементно-пуццоланового вяжущего использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5 ООО «ХайдельбергЦемент Рус», гипсовое вяжущее Г-5 Б(2) ООО «РусГипс» и активную минеральную добавку – метакаолин ООО «Пласт-Рифей». В качестве водоредуцирующей добавки применяли гиперпластификатор Melflux 2641 F, хорошо «работающий» как в гипсовых, так и в цементных системах.

Необходимое количество минеральной добавки в составе ГЦПВ подбирается по концентрации оксида кальция, содержащегося в специальных препаратах, представляющих собой водные суспензии полуводного гипса, портландцемента, или пуццоланового портландцемента и активной минеральной добавки. Необходимое количество активной минеральной добавки подбирают по графикам при условии, чтобы концентрация оксида кальция на 5 сут не превышала 1,1 г/л, а на 7 сут была менее 0,85 г/л.

Выполненные исследования позволили определить состав вяжущего: гипсовое вяжущее – 4 части; портландцемент – 2,5 частей; метакаолин – 0,5 частей (рис. 1). Таким образом, был определен состав гипсоцементно-пуццоланового вяжущего: гипсовое вяжущее – 57,1 %, портландцемент – 35,7 %, метакаолин – 7,2 %.

Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее имеет водопотребность (нормальную густоту Н/Г) 52,0 %. Начало схватывания составляет 1,8 мин, конец – 3,0 мин (табл. 1).

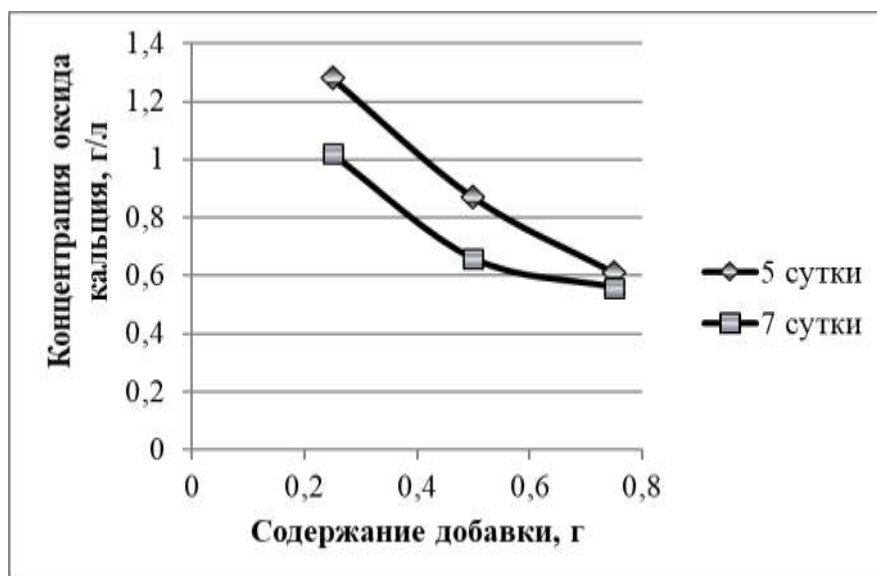


Рис. 1 – Зависимость концентрации оксида кальция от количества активной минеральной добавки

В присутствии пластифицирующей добавки Melflux 2641 F происходит снижение водопотребности с 52,0 до 39,2 %. Сроки схватывания становятся короче (см. табл. 1).

Таблица 1. Свойства гипсоцементно-пущофанового теста с Melflux 2641

Составы	Содержание добавки, мас. %	НГ, %	Сроки схватывания, мин	
			начало	конец
1	0	52,0	1,8	3,0
2	0,1	48,0	1,5	2,5
3	0,2	46,4	1,3	2,0
4	0,3	39,2	1,0	1,7

Снижение количества воды затворения должно привести к возрастанию прочности.

Определена прочность гипсоцементно-пущофанового вяжущего без добавок и в присутствии пластификатора (табл. 2).

Полученные данные показывают, что введение даже 0,1 % пластификатора приводит к повышению прочности, как при изгибе, так и при сжатии. Оптимальным значением содержания добавки следует считать 0,2 мас. %, поскольку при вводе 0,3 мас. % добавки прочностные показатели изменяются не сильно, однако при этом увеличивается себестоимость готового материала.

Таблица 2 . Определение прочности ГЦПВ с добавками Melflux 2641 F

№	Содержание добавки, мас. %	Прочность, МПа, в возрасте, сут									
		при изгибе					при сжатии				
		1	3	7	14	28	1	3	7	14	28
1	0	4,2	5,5	9,9	10,7	11,6	7,3	15,3	25,4	26,4	29,7
2	0,1	3,7	5,9	10,2	11,6	12,9	7,8	17,4	25,9	30,5	30,7
3	0,2	4,2	6,2	10,5	11,8	14,4	9,6	18,9	29,2	32,6	34,8
4	0,3	4,9	7,2	12,6	13,5	14,0	11,6	20,3	27,2	33,2	35,1

Таким образом, определен состав гипсоцементно-пуццоланового вяжущего: гипсовое вяжущее – 57,1 %, портландцемент – 35,7 % и активная минеральная добавка – метакраин – 7,2 %. В присутствии пластифицирующей добавки Melflux 2641F снижается нормальная густота вяжущего и повышаются прочностные характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Потапова Е. Н. Технология сухих строительных смесей. Материалы для производства сухих строительных смесей. – М. : РХТУ, 2020. – 156 с.
2. Ферронская А. В. Развитие теории и практики в области гипсовых вяжущих веществ// Сб. «Развитие теории и технологий в области силикатных и гипсовых материалов». Ч.1. М., МГСУ, 2000. – С.47 – 56.
3. Потапова Е.Н., Исаева И.В. Повышение водостойкости гипсового вяжущего// Строительные материалы. – 2012. – № 7. – С. 20-24.
4. Потапова Е. Н. Самонивелирующиеся смеси на основе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего// Алитинформ, 2020, № 1 (58), с. 50-66.
5. Potapova E. Die Erhöhung der Wasserfestigkeit des Gipsbindemittels // 18.International Baustofftagung. 12-15.Septembr 2012. F.A.Finger-Institut für Baustoffkunde (Bauhaus-Universität Weimar), Weimar. Bundesrepublik Deutschland. Tagungsbericht. 2012. – Band 1. – S. 1-1007/1-1011

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ СИСТЕМЫ МЕТОДИК КОНТРОЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПОТОКА ПРОИЗВОДСТВА МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАПИТКОВ

В настоящее время покупатели все большее внимание уделяют напиткам, которые положительно влияют на здоровье человека. Рынок напитков стремительно улучшается, газированные напитки постепенно отходят в сторону, в то время как напитки с функциональными свойствами активно распространяются. В свою очередь, изготовление напитков с полезными свойствами предъявляет серьезные требования к обеспечению качества производства.

Производственный контроль включает в себя входной контроль сырья и технологический контроль. Задача технологического контроля - обеспечение стабильности показателей качества отдельных стадий технологического процесса.

Технологический контроль производства многофункциональных напитков включает контроль правильности приготовления купажного, инвертного сиропов и готового напитка.

Основным показателем, подтверждающим правильность приготовления купажного и инвертного сиропов, является мера массового отношения растворенной в воде сахарозы к жидкости. По завершении процесса приготовления инвертного сиропа определяют его объем с помощью мерной колбы, а также измеряют температуру сиропа. В приготовленном и отфильтрованном инвертном сиропе контролируют органолептические показатели: внешний вид, запах, вкус и цвет. Инвертный сироп должен быть прозрачным, бесцветным, не иметь постороннего запаха и вкуса. Мера массового отношения растворенной в воде сахарозы к жидкости имеет несколько способов контроля: ареометрический, рефракторный, метрический, пикнометрический.

Для контроля сухих веществ в инвертном, купажном сиропе чаще всего используют максимально быстрый метод. Точность метода можно определить с помощью сходимости (близость значения повторных результатов между собой) [1].

Сравнивая эффективность пикнометрического и ареометрического методов, можно отметить, что пикнометрический дает более точное значение меры массового отношения растворенной в воде сахарозы к жидкости. Дело в том, что пикнометрический метод требует в 8 раз больше времени, чем метод ареометрический. Следовательно

ареометрический метод определения меры массового отношения растворенной в воде сахарозы к жидкости является более точным.

Купажный сироп контролируется следующим образом, определяются показатели в контрольном напитке после чего производит перерасчет. Данный контроль направлен на подтверждение правильности заложенных компонентов. Это позволяет избежать ошибки при закладке сырья.

О правильности приготовления купажного сиропа свидетельствует содержание сухих веществ в определённом количестве.

Результаты приготовления инвертного и купажного сиропов следует заносить в купажный лист. С помощью купажного листа возможно прослеживать все компоненты, используемые в изготовлении напитка. Если вести купажный лист правильно, то будет удобно прослеживать источник возникновения проблемы в случае ее возникновения, не зависимо от этапа производства.

Еще одним немаловажным этапом производственного контроля является контроль готового напитка. Анализируют готовый напиток с помощью синхронно-смесительной установки. Контроль напитка в миксомате осуществляется для того, чтобы правильно смешать сироп и воду в начале линии и в конце розлива. Для этого измеряется мера массового отношения растворенной в воде сахарозы к жидкости или титруемая кислотность.

Приготовленный напиток подвергается проверке по физико-химическим показателям, для этого применяется рутинный тест, его следует проводить каждые 30 минут. Тест включает в себя: определение содержания CO_2 , меры массового отношения растворенной в воде сахарозы к жидкости, pH и определение титруемой кислотности. При проведении данного контроля важно соблюдать поочередность проведения анализа, в порядке, представленном выше [2].

Таким образом, при производстве многофункциональных напитков важно контролировать такие этапы производства как: приготовление купажного, инвертного сиропа, а также приготовление готового напитка. Дело в том, что данные этапы являются основными и ошибки в их технологических процессах нарушат состояние будущего напитка в целом.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Беличенко А.М. Тенденция развития индустрии напитков / А.М. Беличенко // Пиво и напитки. 2001. - №4. - С. 14-15
- 2.Гаппаров М.М. Функциональные продукты питания / М.М. Гаппаров // Пищевая промышленность. 2003. - №3. - С. 6-7

Г.Г. Печенова, В. Ю. Тедорадзе,
В.В. Яскельчик, А.А. Черник
(Белорусский государственный технологический университет, Минск,
Беларусь)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИНКА ИЗ АКТИВНОЙ МАССЫ ОТРАБОТАННЫХ МАРГАНЦЕВО- ЦИНКОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Аннотация. Определен качественный и количественный состав 10% NaOH и 10% H₂SO₄ с активной массой марганцево-цинковых использованных марганцево-цинковых источников тока титрованием с содержанием таких компонентов как марганец Mn, цинк Zn, алюминий Al, никель Ni и медь Cu. Разработана технология по разделению компонентов активной массы и извлечение цинка электролизом из водных растворов кислотного и щелочного выщелачивания с выходами по току от 40 до 80% в щелочном, и от 30 до 60% в кислотном водных растворах. Путем электрохимической обработки активной массы произведено уменьшение класса опасности отработанных химических источников тока, где получены поляризационные кривые данных растворов.

Введение. В настоящее время широкое распространение получил ряд мероприятий по сбору и утилизации отработанных элементов питания, поскольку входящие в их состав металлы и соединения представляют потенциальную угрозу окружающей среде и здоровью живых организмов. Кроме того на территории Республики Беларусь весьма ограниченный запас в собственных природных ресурсов. Что делает целесообразным совершенствование технологий в области переработки вторичных материалов. В данном случае источником ценного сырья служат компоненты, вышедших из строя гальванических элементов.

Таким образом, целью данной работы является выбор оптимальной технологией переработки марганцево-цинковых химических источников тока, которая позволит не только решить проблему нейтрализации их вредного воздействия, но и обеспечит эффективное извлечения ценных компонентов.

Методика исследований. Для исследования процесса регенерации марганцево-цинковых элементов, рассматривали состав разряженных марганцево-цинковых щелочных элементов. Электрохимическая регенерация марганцево-цинковых элементов проводилась в электролитах, составы которых представлены в таблице 1.

Таблица 1. – Составы исследуемых электролитов

№	Компоненты	С, г/л
Электролит получения диоксида марганца		
1	MnSO ₄ ZnSO ₄ K ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄	50г/л 27г/л 19,5г/л 10г/л
2	MnSO ₄ ZnSO ₄ K ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄	45,8г/л 27г/л 19,5г/л 12,7г/л
3	MnSO ₄ ZnSO ₄ K ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄	41,8г/л 27г/л 19,5г/л 15,33г/л
4	MnSO ₄ ZnSO ₄ K ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄	34,8г/л 27г/л 19,5г/л 17,3г/л
Электролит для электроэкстракции цинка		
5	MnSO ₄ ZnSO ₄ K ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄	31,265г/л 94г/л 19,5г/л 21г/л
6	MnSO ₄ ZnSO ₄ K ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄	31,07г/л 92,98г/л 19,5г/л 22,18г/л
7	MnSO ₄ ZnSO ₄ K ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄	30,8г/л 91,8г/л 19,5г/л 23,14г/л
8	MnSO ₄ ZnSO ₄ K ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄	30,42г/л 90,8г/л 19,5г/л 26,2г/л
9	MnSO ₄ ZnSO ₄ K ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄	29,9г/л 87,9г/л 19,5г/л 30,13г/л
10	MnSO ₄ ZnSO ₄ K ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄	29,4г/л 85,3г/л 19,5г/л 34,5г/л

Для приготовления электролитов в стеклянный термостойкий стакан при температуре 18-25°С заливаем необходимое количество

дистиллированной воды, после чего добавляем 58 г серной кислоты (плотностью $\rho=1,86 \text{ г/см}^3$), анодную и катодную массу вместе размельчаем в ступке, после добавляем приготовленный раствор серной кислоты, содержимое ступки переливаем в стакан. Затем электролит охлаждаем до комнатной температуры. Последней стадией будет фильтрацией электролита на фильтрационной установке состоящей из воронки Бюхнера и колбы Бунзена. Нерастворимый осадок, осаждался на фильтровальной бумаге. Для приготовления рабочего раствора использовал серную кислоту марки хч и разряженные марганцево-цинковые щелочных элементов.

Исследование кинетики анодного и катодного процессов на свинцовых и стальных образцах в исследуемых электролитах проводили потенциодинамическим методом с использованием потенциостата-гальваностата Autolab 302N при различных температурах. Электродом сравнения служил хлор-серебряный электрод (рисунок 3).

Схема экспериментальной установки для снятия анодных и катодных потенциодинамических кривых представлена на рисунке 1.

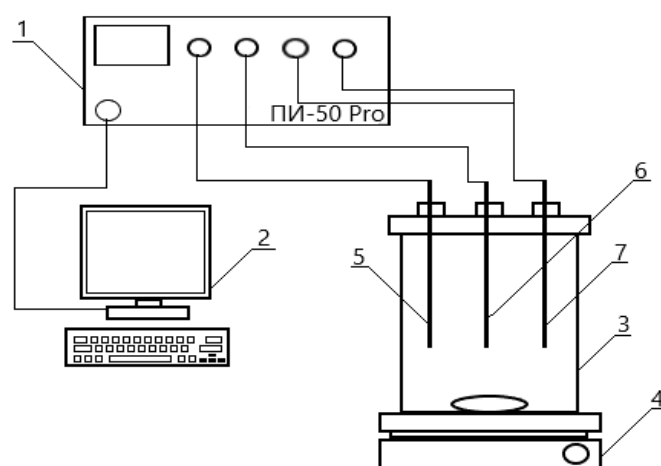


Рисунок 1. – Схема экспериментальной установки: 1 – потенциостат ПИ-50 Pro; 2 – компьютер; 3 – электролизер; 4 – нагревательный прибор; 5 – катод; 6 – электрод сравнения; 7 – исследуемый электрод (анод)

При производстве цинк-марганцевых источников тока отрицательный электрод изготавливают из цинка марки Ц0, Ц1, (массовая доля цинка 99,94% и выше). Цинк содержит небольшое количество свинца, галлия или кадмия (десятые или сотые доли процента), которые являются ингибиторами коррозии цинка.

Отработанную активную массу растворяли в 250 мл воды и фильтровали на фильтровальной установке состоящей из воронки

Бюхнера и колбы Бунзена на фильтровальной бумаге. Осадок подвергли сушке (рисунок 2).



Рисунок 2. Мараганцево-цинковая смесь после фильтрования

При приготовлении цинкатного электролита с содержанием щелочи 100г/л столкнулись с проблемой низкой концентрации цинка и неполного растворения всего анода, даже при температуре 90-95°C и интенсивном перемешивании.

Из такого рода раствора невозможно было достичь высоких скоростей электроосаждения. Максимальная плотность тока для получения цинкового покрытия составила 1 А/дм², при этом выход по току составила 56%.

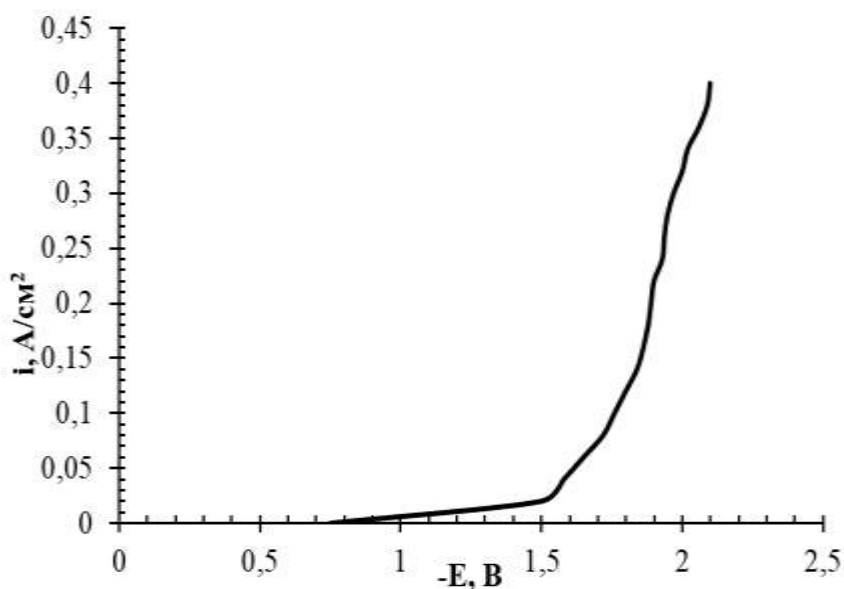


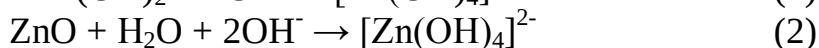
Рисунок 3. – Поляризационная кривая получения цинка из цинкатного электролита

Из раствора №1 в диффузионном режиме получали порошки при плотности тока 1 А/дм² и выходе по току 56,6. На рисунке 4 представлен полученный из раствора №1 порошок цинка.



Рисунок 4. – Порошок цинка, полученный из щелочного электролита

Получение порошка цинка, вели с поддержанием температуры ($T=50^{\circ}\text{C}$). В качестве анода использовали нержавеющую сталь, катодом служил фольгированный диэлектрик из меди. Однако приготовленный таким образом электролит ограничивался диффузией ионов к поверхности разряжающегося катода. Для снижения этого эффекта требовалось повышение концентрации комплексов цинка в электролите (уравнения 1–3).



В результате проведения электролиза высвобождались дополнительные OH^- ионы, которые способствовали растворению имеющегося осадка в растворе.



Но даже при таком способе все равно не смогли достичь высокой концентрации цинка и полного растворения анода т.к. остался осадок.

Поскольку в электролите №2 не получилось достигнуть необходимой концентрации по ионам цинка при стандартных условиях, то активную массу двух марганцево-цинковых элементов (33,274 г) растворяли в растворе щелочи с концентрацией 600г/л при температуре $90-95^{\circ}\text{C}$ и интенсивном перемешивании. Однако возникла дополнительная проблема, связанная с фильтрацией полученного щелочного электролита, поскольку протекала реакция деструкция целлюлозы бумажного фильтра. В связи с этим разделение жидкой и осевшей твердой фракций осуществляли с помощью декантации. После этого, используя центрифуги, удалили частицы более мелкой фракции.

Использование таких высоких температур и высоких концентраций щелочи снижало эффективность регенерации и увеличивало материальные и энергетические расходы.

Полученный таким образом раствор титровали. Концентрация в пересчете на чистый цинк составила 28,2 г/л. Мерной пипеткой отмеряли пробу раствора объемом 1 мл и добавляли к ней 50 мл воды и 15 мл аммиачного буфера. Титрование проводилось раствором трилона Б с помощью установки автоматического титрования.

$$a = V_{\text{Тр.Б}} \cdot N_{\text{Тр.Б}} \cdot 32,69 / V_{\text{Пробы}} = 8,63 \cdot 0,1 \cdot 32,69 / 1 = 28,2 \text{ г/л}$$

После приготовления раствора и определения содержания цинка в нем проводили процесс электроэкстракции цинка, чтобы в последующем растворить новую порцию активной массы марганцево-цинкового элемента. Электролиз вели в области предельных плотностей тока ($1,5 \text{ А/дм}^2$) или при постоянном напряжении 2,5 В.

Ввиду высокой концентрации щелочи в цинкатном растворе было решено отказаться от использования данного электролита, т.к. это влекло за собой повышение материальных затрат и экологической нагрузки на окружающую среду. Другим недостатком щелочного электролита отсутствие возможности электроосаждения диоксида марганца. Поэтому рационально было бы использовать электролит на основе серной кислоты.

Получение ЭДМ-2 из сернокислых растворов. Электролит на основе серной кислоты готовили следующим образом: в стеклянный термостойкий стакан при температуре 18-25°C заливали небольшое количество (200 мл) дистиллированной воды, после чего добавляли 70 г серной кислоты (плотностью $\rho = 1,86 \text{ г/см}^3$) и доводили дистиллированной водой до объема 1 л.; анодную и катодную массу измельчали в ступке, а затем добавляли в приготовленный раствор серной кислоты. После чего электролит охлаждали до комнатной температуры и фильтровали с использованием воронки Бюхнера, фильтровальной бумаги и колбы Бунзена. На фильтровальной бумаге задерживались нерастворимые вещества. Для более детального анализа приготовили серию различных по составу растворов, которые представлены в таблице 2.

Таблица 2. – Составы сернокислых электролитов

	Состав электролита	Режим электроосаждения	Характеристика
Электроосаждение диоксида марганца			
1	MnSO ₄ -50г/л ZnSO ₄ -27г/л K ₂ SO ₄ -19,5г/л H ₂ SO ₄ -10г/л /л	$i = 0,75 \text{ A/дм}^2$ Катод – Cu Анод – Pb 95°C, t=1 час	B _{T1} =0,567 B _{T2} =0,489 B _{Tzn} =0
2	MnSO ₄ -45,8г/л ZnSO ₄ -27г/л K ₂ SO ₄ -19,5г/л H ₂ SO ₄ -12,7г/л	$i = 0,85 \text{ A/дм}^2$ Катод – Cu Анод – Pb 95°C, t=1 час	B _{T1} =0,478 B _{T2} =0,523 B _{Tzn} =0
3	MnSO ₄ -41,8г/л ZnSO ₄ -27г/л K ₂ SO ₄ -19,5г/л H ₂ SO ₄ -15,33г/л	$i = 0,65 \text{ A/дм}^2$ Катод – Cu Анод – Pb T=95°C, t=1 час	B _{T1} =0,518 B _{T2} =0,454 B _{Tzn} =0
4	MnSO ₄ -34,8г/л ZnSO ₄ -27г/л K ₂ SO ₄ -19,5г/л H ₂ SO ₄ -20,16г/л	$i = 0,55 \text{ A/дм}^2$ Катод – Cu Анод – Pb T=95°C, t=1 час	B _{T1} =0,421 B _{T2} =0,395 B _{Tzn} =0
Электроосаждение цинка			
5	MnSO ₄ -31,265г/л ZnSO ₄ -94,08г/л K ₂ SO ₄ -19,5г/л H ₂ SO ₄ -21г/л	$i = 5 \text{ A/дм}^2$ Катод – Cu Анод – Pb T=25°C, t=0,5 час	B _{T1} =0,46 B _{T2} =0,43 B _{Tmn1} =0,37 B _{Tmn2} =0,24
6	MnSO ₄ -31,07г/л ZnSO ₄ -92,98г/л K ₂ SO ₄ -19,5г/л H ₂ SO ₄ -22,18г/л	$i = 7 \text{ /дм}^2$ Катод – Cu Анод – Pb T=25°C, t=0,5 час	B _{T1} =0,49 B _{T2} =0,42 B _{Tmn1} =0,19 B _{Tmn1} =0,25
7	MnSO ₄ -30,8г/л ZnSO ₄ -91,88г/л K ₂ SO ₄ -19,5г/л H ₂ SO ₄ -23,14г/л	$i = 10 \text{ A/дм}^2$ Катод – Cu Анод – Pb T=25°C, t=0,5 час	B _{T1} =0,58 B _{T2} =0,512 B _{Tmn1} =0,27 B _{Tmn1} =0,19
8	MnSO ₄ -30,42г/л ZnSO ₄ -90,8г/л K ₂ SO ₄ -19,5г/л H ₂ SO ₄ -26,2г/л	$i = 14 \text{ /дм}^2$ Катод – Cu Анод – Pb T=25°C, t=0,5 час	B _{T1} =0,65 B _{T2} =0,59 B _{Tmn1} =0,24 B _{Tmn1} =0,16
9	MnSO ₄ -29,96г/л ZnSO ₄ -87,88г/л K ₂ SO ₄ -19,5г/л H ₂ SO ₄ -30,13г/л	$i = 17 \text{ A/дм}^2$ Катод – Cu Анод – Pb T=25°C, t=0,5 час	B _{T1} =0,637 B _{T2} =0,688 B _{Tmn1} =0,13 B _{Tmn1} =0,18
10	MnSO ₄ -29,4г/л ZnSO ₄ -85,3г/л K ₂ SO ₄ -19,5г/л H ₂ SO ₄ -34,5г/л	$i = 20 \text{ A/дм}^2$ Катод – Cu Анод – Pb T=25°C, t=0,5 час	B _{T1} =0,612 B _{T2} =0,645 B _{Tmn1} =0,16 B _{Tmn1} =0,11

Из электролитов таблицы 2 стало возможно электроосаждение диоксида марганца γ-модификации (рисунок 5). Электролиз проводи-

ли при повышенной температуре – 95°C и низких плотностях тока, характерных для электроосаждения ЭДМ-2. Полученный диоксид марганца в основном представлял собой марку ЭДМ-2. Диоксид марганца γ -модификации отличается наличием блеска, в отличие от ЭДМ-1. В ходе электроосаждения необходимо было восполнять испарившуюся воду, чтобы поддерживать постоянный объем и состав электролита. Из-за высокой температуры и наличия серной кислоты цинк не осаждался на медных катодах и его выход по току приближался к нулю.



Рисунок 5. – Полученный диоксид марганца γ - модификации

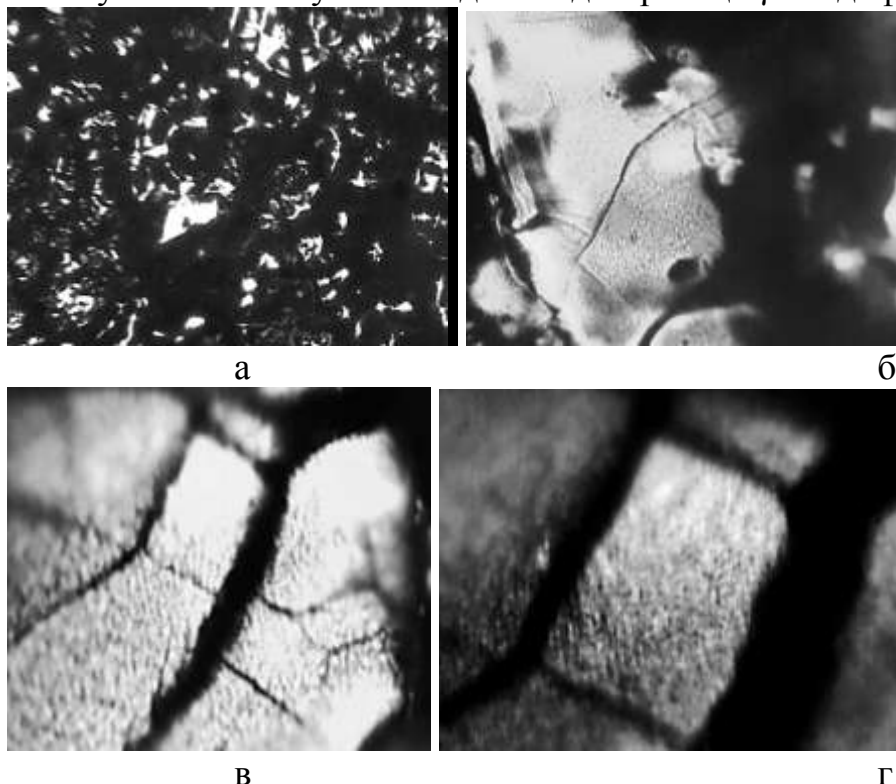


Рисунок 6. – микрофотографии диоксида марганца при увеличении: а – 100х, б – 400х, в – 1000х, г – 2000х

Диоксид марганца представленный на рисунке 6 по визуальному осмотру соответствует модификации ЭДМ-2.

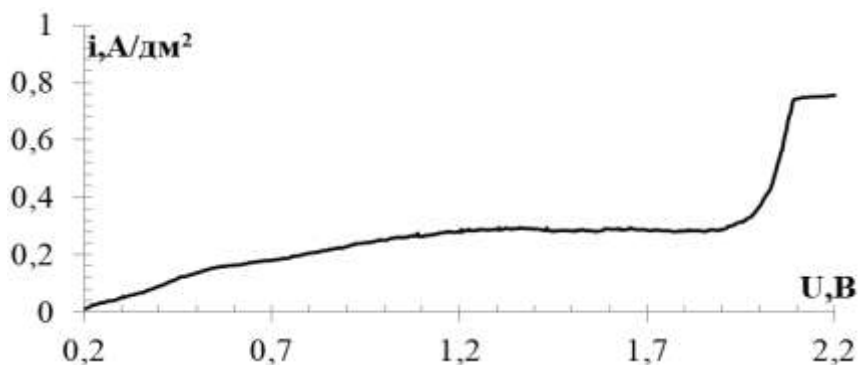


Рисунок 7. – Поляризационная кривая получения диоксида марганца в горячем растворе

На рисунке 7 до 2В происходило окисление Pb до диоксида свинца, положительнее двух вольт потенциал достиг начала электроосаждения диоксида марганца и с течением времени на поверхности формировался только диоксид марганца. Вероятнее всего при плотности тока $0,75 \text{ А/дм}^2$ достигается наибольший выход по току.

Совместное извлечение цинка и ЭДМ-1 из сернокислых растворов. Для электроосаждения цинка проводили электролиз в растворе обогащенном цинком, для этого извлекали только анодную массу из марганцево-цинковых элементов и растворяли в имеющемся растворе с частично извлеченным марганцем. Проводили электролиз при комнатной температуре с различными плотностями тока от 5 до 20 А/дм^2 , анодом выступал Pb, а катодом Cu.

При плотности 20 А/дм^2 происходило дендритообразование.

Наилучшие результаты были получены при плотности тока 17 А/дм^2 . Средний выход по току составил 66,2% и был получен хороший блестящий осадок.

Вместе с цинком на аноде осаждался так же диоксид марганца, но он имел низкие выходы по току и при плотности 17 А/дм^2 его плотность тока составила 15,5%.

Равновесный потенциал установился в районе -0,5В, при повышении поляризации начиналось выделение H_2 , а при достижении потенциала выделения цинка, начало протекать совместное выделение водорода и цинка. Пик на поляризационной кривой (рисунок 8) при потенциале -1,15В может быть связан с адсорбционно-десорбционными процессами ПАВ, которые добавлялись в активные массы химических источников тока. Этот пик соответствует плотности тока $i=17 \text{ А/дм}^2$. До этой плотности тока мог осаждаться блестящее покрытие. При дальнейшем увеличении потенциала (отрицательнее -1,3 В) вероятнее всего осаждался порошкообразный цинк с дендритами и подгарами.

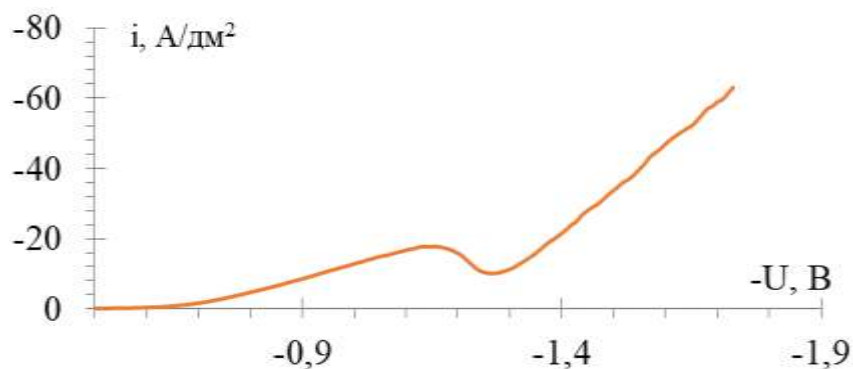


Рисунок 8. – Поляризационная кривая

Закключение. Проведён анализ научно-технической и патентной литературы, затрагивающей переработку марганцево-цинковых химических источников тока. Был определен состав марганцево-цинковых щелочных химических источников тока.

Скорость электрохимического осаждения зависит от предельных плотностей тока и концентраций основных компонентов. Для получения диоксида марганца с развитой удельной поверхностью разработан электролит составом MnSO_4 – 50 г/л, ZnSO_4 – 27 г/л, K_2SO_4 – 19,5 г/л, H_2SO_4 – 10 г/л. В таком электролите проводили электроосаждение цинка при плотности тока $0,75 \text{ A/dm}^2$ и температуре 95°C были получены блестящие покрытия, что по визуальному осмотру соответствует γ -модификации диоксида марганца. Выход по току составил 52,8%

Для интенсификации процесса электроэкстракции цинка разработан электролит составом MnSO_4 – 30 г/л, ZnSO_4 – 95 г/л, K_2SO_4 – 19,5 г/л, H_2SO_4 – 21 г/л. В таком электролите проводили извлечение цинка при плотности тока 17 A/dm^2 , были получены блестящие покрытия цинка. Выход по току составил 66,2%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химические источники тока: Справочник / под редакцией Н. В. Коровина и А. М. Скундина. - М.: Издательство МЭИ, 2003. – 740 с.
2. Акалиновые батарейки [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://xn--80aabsug3boo.xn--p1ai/elementpitaniya/83-alkalinovye-batareyki.html>. – Дата доступа: 23.09.2019.

УДК 544.558+66.088

И.М Наумов., О.Н Бутина., В.С Авакян., Е.К Пская.,
Т.М Калинина., И.А Кусманова., А.Р. Наумов

(Костромской государственной университет, г. Кострома, Россия)

ПОВЫШЕНИЕ ТВЕРДОСТИ СТАЛИ 20 КАТОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИЕЙ В РАСТВОРЕ НИТРАТА АММОНИЯ И ГЛИЦЕРИНА

Научно-технологический прогресс в мире в первую очередь зависит от материалов, наличие которых определяет возможность решения актуальных технических задач на производстве. Поэтому разработка новых материалов и покрытий всегда остается актуальной проблемой в научно-исследовательской среде, вклад в решение которой вносит разработка методов поверхностной модификации металлов и сплавов для улучшения их эксплуатационных характеристик и расширения областей применения на производстве.

Данная работа посвящена изучению возможности повышения твердости стали 20 катодной электролитно-плазменной нитроцементацией (КЭПНЦ) в растворе нитрата аммония и глицерина.

КЭПНЦ подвергались образцы из стали 20 диаметром 10 мм и высотой 15 мм в электролите, содержащем нитрат аммония (10% масс.) и глицерин (10% масс.). Температура насыщения поддерживалась равной 900°C, а температура электролита – 30±2°C соответственно. Обработка проводилась в осесимметричной электролитической ячейке в условиях контролируемой гидродинамики при скорости подачи электролита в рабочую камеру 2,5 л/мин в течение 5–30 минут.

При катодной обработке на поверхности образца всегда конкурируют высокотемпературное окисление и диффузия насыщающих компонентов с действием электрических разрядов, обычно преобладающих над окислением. В ряде случаев под действием разрядов наружный оксидный слой деформируется, что приводит к развитию рельефа и изменению шероховатости образца. На рисунке 1 показана морфология поверхности стали после насыщения при 900°C в течение 20 минут (рис. 1). Толщина сформированного на поверхности оксидного слоя превышает значение 100 мкм, что указывает на преобладание высокотемпературного окисления над действием разрядов и объясняет уменьшение шероховатости от 1,0 до 0,6 мкм (рис. 2) с увеличением продолжительности процесса. Вероятно, образовавшиеся трещины, изломы и кратеры на поверхности образца заполняются оксидами железа и легирующих компонентов, что обеспечивает сглаживание рельефа. В этих условиях масса образцов с увеличением време-

ни нитроцементации от 5 до 30 минут уменьшается с 26 до 283 мкг в результате эрозии наружного слоя.

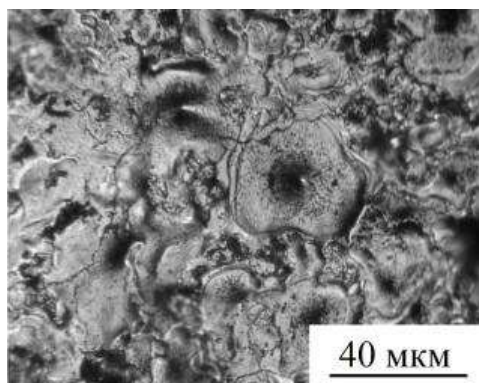


Рис. 1. Морфология поверхности стали 20 после КЭПНЦ в течение 20 мин.

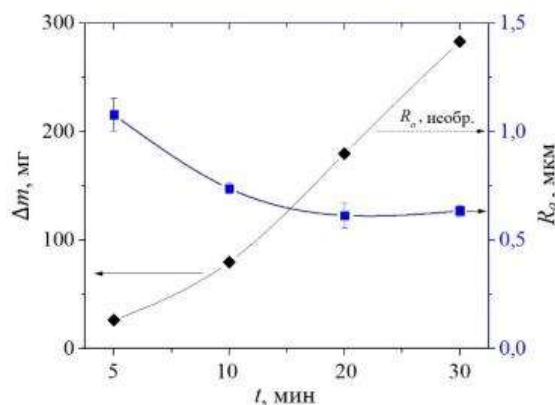


Рис. 2. Убыль массы и поверхностная шероховатость стали 20 после КЭПНЦ.

На рисунке 3 показано поперечное сечение поверхности образца после нитроцементации в течение 20 минут. Толщина диффузионного слоя коррелирует с продолжительностью процесса и изменяется от 60 до 100 мкм с увеличением времени катодной обработки. Пунктирными линиями на изображениях показаны границы нитроцементованного слоя, ниже которого расположен перлит, сформированный после охлаждения стали 20 путем закалки в электролите.

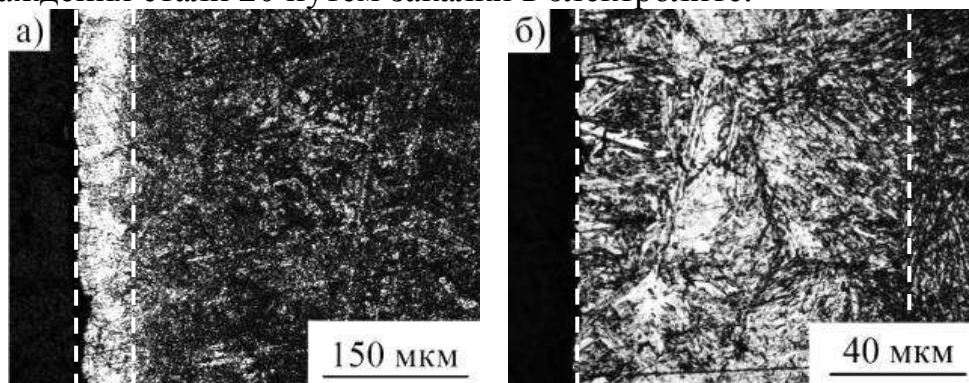


Рис. 3. Поперечное сечение образца из стали 20 после КЭПНЦ в течение 20 мин

Изучение распределения микротвердости в модифицированном слое показало, что максимальные микротвердость 980 НВ и толщина упрочненного слоя более 300 мкм достигаются после КЭПНЦ при 900°C в течение 30 минут (рис. 4). Несколько меньше получена микротвердость после насыщения в течение 10 и 20 минут – 922 и 947 НВ соответственно. Минимальное упрочнение поверхности 890 НВ и толщина модифицированного слоя наблюдаются после обработки в течение 5 минут.

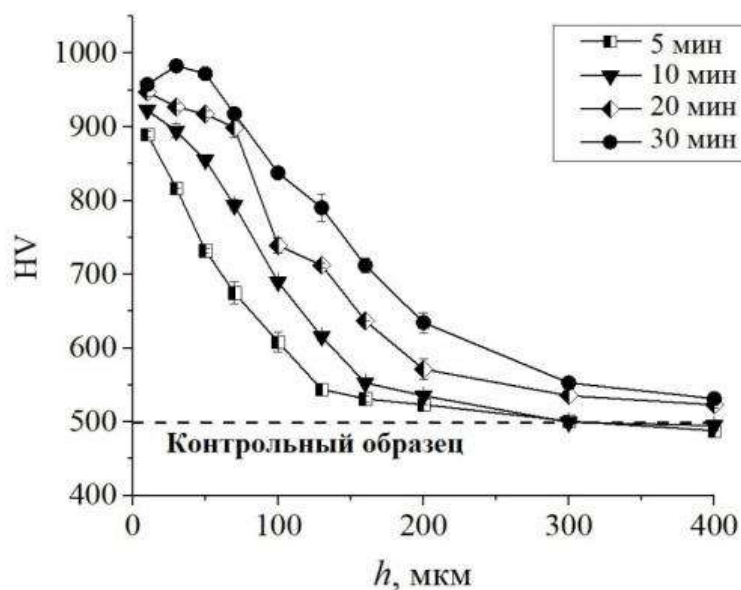


Рис. 4. Распределение микротвердости в поверхностном слое стали 20 после КЭПНЦ. Пунктирная линия на графике означает микротвердость стали 20 после объемной заковки в электролите

Таким образом, показана возможность повышения твердости стали 20 КЭПНЦ при 900°C в электролите, содержащем 10% нитрата аммония и 10% глицерина, и изучено влияние продолжительности процесса на характеристики поверхности и структуру материала. Установлено, что микротвердость стали может быть увеличена до 890–980 HV в поверхностном слое, что превышает твердость необработанной стали в 6–6,5 раз, и в 2 раза твердость стали после объемной заковки в электролите. Минимальная шероховатость поверхности по параметру R_a 0,6 мкм достигается после нитроцементации в течение 20–30 минут, когда высокотемпературное окисление поверхности наиболее продолжительно.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094) Костромскому государственному университету.

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ЦИНКА И НИКЕЛЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ NH_4OH

В современном гальванохимическом производстве для получения покрытий требуемого качества и заданных характеристик широко применяются комплексные электролиты, в первую очередь для процессов меднения и цинкования, так же получения сплавов Zn-Ni в состав которых входят различные комплексообразователи – лиганды ЭДТА, аммоний, цианид, тартрат и пирофосфат – ионы и др [1].

Очистка сточных вод от комплексных ионов меди и цинка представляет собой сложную научно-техническую задачу, к решению которой можно приступить, зная закономерности перехода комплексных ионов в дисперсное состояние и последующего их отделения в виде дисперсной фазы [2].

Известны различные способы отделения дисперсной фазы – осаждение, фильтрация, флотация и электрофлотация. В последние годы в России и зарубежом широкое распространение для очистки сточных вод сложного состава получил метод электрофлотации [4].

Известно, что значительное влияние на растворимость соединения оказывает состав раствора, при этом важнейшим параметром является природа и концентрация лигандов (L) и комплексообразователя (Me).

В то же время расчеты показывают, что при некотором соотношении компонентов $[\text{Me}]:[\text{L}]$ и определенном значении pH среды или при разрушении лиганда в растворе образуются труднорастворимые соединения типа $\text{Me}(\text{OH})_n$ и MeX_n , которые в определенных условиях могут быть извлечены из раствора.

При проведении лабораторных исследований используют два подхода: первый включает нахождение области максимального перехода металла в дисперсное состояние за счет увеличения соотношения $\text{Me}:\text{L}$ и смещения величины pH до 9 - 11, второй связан с разрушением лигандов с помощью окислителей, добавляемых в раствор или генерируемых электролизом. Предварительный эксперимент показал, что первый подход может быть реализован как для никеля, так и для цин-

ка практически для всех систем, кроме цианида. Второй, наоборот, наиболее эффективен для систем Zn-CN, Ni-CN, так как связан с дополнительным обезвреживанием токсичного лиганда и извлечением металлов в виде гидроксидов [5].

Целью данной работы является исследование процесса электрофлотационного (ЭФ) извлечения смеси гидроксидов никеля и цинка из щелочных аммиачных растворов.

Методика исследования. Электрофлотационный процесс проводили по методике, опубликованной в статьях [8-10] на лабораторной непроточной установке.

Эффективность электрофлотационного процесса оценивали степенью извлечения α (%) и рассчитывали по формуле:

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

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

В качестве добавок исследовались катионные ПАВ КатаПАВ, СептаПАВ и катионный флокулянт марки Zetag-8160.

Катионный ПАВ КатаПАВ - Алкилдиметилбензиламмоний хлорид, жидкость беловато-желтого цвета, полностью растворим в воде. Входит в класс четвертичных аммонийных соединений.

Катионный ПАВ СептаПАВ - Дидецилдиметиламмоний хлорид, жидкость беловато-прозрачного цвета и растворим в этиленгликоле и воде. Входит в класс четвертичных аммонийных соединений.

Катионный флокулянт Zetag-8160 (основа - полиакриламид) - имеет высокую молекулярную массу. В кислой или щелочной среде является электроположительным, что способствует эффективному взаимодействию в сточных водах с отрицательно заряженными осадками.

Рассмотрим результаты экспериментальных исследований электрофлотационного процесса извлечения дисперсной фазы гидроксидов никеля и цинка из водно-аммиачных растворов в присутствии избытка лиганда.

Таблица 1. Степень электрофлотационного извлечения гидроксидов никеля и цинка в зависимости от pH в присутствии лиганда NH_3

<i>pH</i>		<i>Степень извлечения, α, %</i>			
		<i>Без ПАВ</i>	<i>С ПАВ (КатаПАВ)</i>	<i>С ПАВ (СептаПАВ)</i>	<i>С Флокулянтom (Zetag-8160)</i>
8	<i>Zn</i>	50	13	67	59
	<i>Ni</i>	55	17	61	55
9	<i>Zn</i>	62	37	54	96
	<i>Ni</i>	65	20	38	96
10	<i>Zn</i>	67	91	98	97
	<i>Ni</i>	68	89	94	98
11	<i>Zn</i>	53	98	92	99
	<i>Ni</i>	84	97	91	98

Примечание: $C(\text{Ni}^{2+}) = 50 \text{ мг/л}$, $C(\text{Zn}^{2+}) = 50 \text{ мг/л}$, $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 500 \text{ мг/л}$, $C(\text{Орг.}) = 5 \text{ мг/л}$, $J_v = 0.4 \text{ А/л}$; $\tau = 20 \text{ мин}$

Отметим, что процесс электрофлотационного извлечения смеси гидроксидов цинка и никеля в присутствии 10-ти кратного избытка комплексообразователя NH_4OH наиболее эффективно протекает с катионным флокулянтom Zetag-8160, который способствует увеличению степени извлечения до 96-99% в диапазоне pH 9-11.

Закключение. Изучено влияние катионных ПАВ КатаПАВ, СептаПАВ и Zetag-8160 на электрофлотационное извлечение смеси труднорастворимых соединений цинка и никеля в присутствии комплексообразователя NH_4OH .

Получены результаты электрофлотационного извлечения смеси труднорастворимых соединений цинка и никеля в присутствии комплексообразователя NH_4OH . Показано, что при добавлении в систему катионного ПАВ Zetag-8160 процесс электрофлотационного извлечения смеси труднорастворимых соединений цинка и никеля протекает эффективно и спустя 20 минут электрофлотации степень извлечения гидроксидов цинка и никеля составляет 96-99% при pH 9-11, что является важным с практической точки зрения при разработке технологий водоочистки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балмасов А.В. Гридчин С.Н. Шеханов Р.Ф. Электроосаждение цинк-никелевых сплавов из щелочных комплексных электролитов. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т.59. №1. С.51-53.
2. Sillanpää, M., Shestakova, M. Методы электрохимической очистки воды: основы, методы и полномасштабное применение. // Electrochemical Water Treatment Methods: Fundamentals, Methods and Full Scale Applications. 2017. С.1-310.

3.A. V. Kolesnikov, V. I. Il'in., V. A. Kolesnikov. Electroflotation in wastewater treatment from oil products, dyes, surfactants, ligands, and biological pollutants: A Review. // Theoretical Foundation of Chemical Engineering. 2019. V. 53. №2. P. 251–273.

4.Shemi A., Hsieh J., Lee D. Clarification of flexographic wastewater by electrocoagulation and electroflotation. // Appita J. 2014. V.67. №3. 212 p.

5.Аунг Пьяе., Хейн Тху Аунг., Колесников А.В. Влияние композиции фосфатирования Decorrda на электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Al из промывных и сточных вод. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т.27. №2. С.31-39.

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОЛИТА
НА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА
ХРОМА(III)**

В гальваническом производстве сточные воды, загрязненные хромсодержащими соединениями, образуются при химической и электрохимической обработке металлов и их сплавов. Соединения трехвалентного хрома реже встречаются в сточных водах гальванического производства, и, в основном образуются при промывке изделий от процессов хромирования, на основе соединений трехвалентного хрома [1,2].

Одним из электрохимических процессов, используемых в практике очистки производственных сточных вод, является электрофлотация, при котором извлечение загрязняющих веществ происходит при помощи электролизных пузырьков [3].

Очистка модельных сточных вод осуществлялась методом электрофлотации с использованием лабораторной установки, собственного изготовления, состоящей из источника постоянного электрического тока НУ 1803D, непроточного электрофлотатора объемом 500 мл с площадью поперечного сечения аппарата 10 см^2 и высотой аппарата 80 см с нерастворимым анодом ОРТА и катодом из нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

Схема лабораторной электрофлотационной установки периодического действия представлена на рис.1.

Эффективность электрофлотационного процесса оценивали степенью извлечения α (%), которую рассчитывается по формуле (1):

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

где $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{кон}}$ – исходная и конечная концентрация дисперсной фазы в водной среде, мг/л. Концентрацию ионов хрома определяли атомно- адсорбционным методом в ЦКП им. Д.М. Менделеева на приборе «КВАНТ-АФА» (Россия).

В ряде случаев после электрофлотационной очистки проводили дополнительную фильтрацию раствора с помощью обеззоленных фильтров «Синяя лента» ТУ 2642-001-13927158-2003 (диаметр пор ~ 1 мкм).

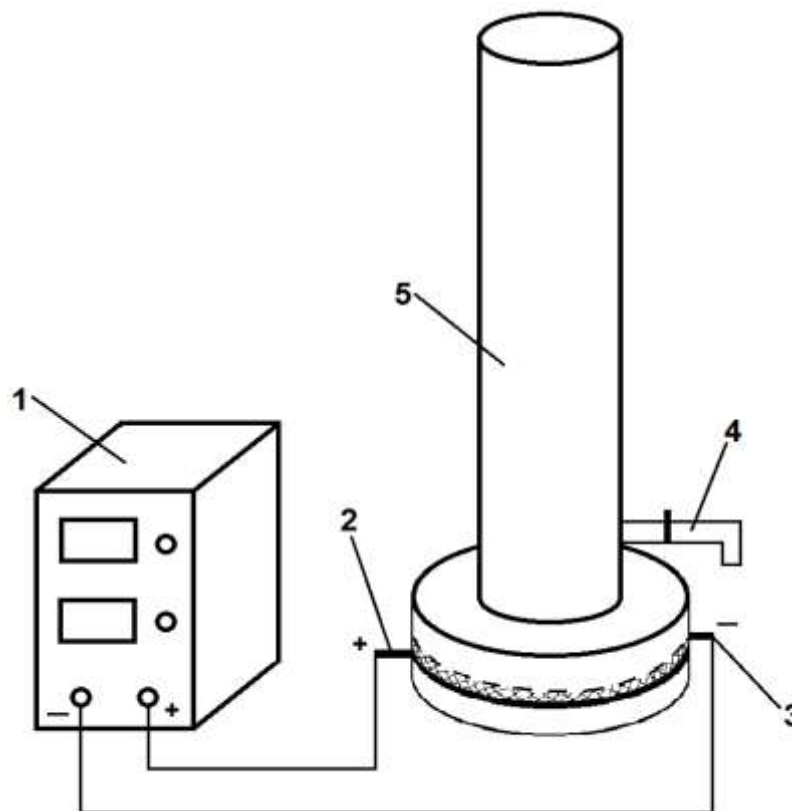


Рис. 1. Схема лабораторной электрофлотационной установки периодического действия: 1 – источник постоянного тока; 2 – анод; 3 – катод; 4 – вентиль; 5 – колонна электрофлотатора;

Для приготовления модельных растворов использовались следующие реактивы: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, NaCl , Na_2SO_4 квалификации хч. Модельные растворы готовились на дистиллированной воде.

В экспериментах использовал анионного ПАВ NaDDS (Додецилсульфат натрия (NaDDS) – натриевая соль лаурилсерной кислоты, анионо-активное поверхностно-активное вещество. Плотность 1,01 г/см³, растворимость в воде – не менее 130 г/л (при 20°C), биоразлагаемость более 90%. Представляет собой амфифильное вещество, применяющееся в промышленности как сильное чистящее и смачивающее средство, машинных маслах, при производстве большинства моющих средств, шампуней, зубной пасты, косметики для образования пены. Экспериментальные данные по влиянию концентрации и природы электролита на электрофлотационное извлечение $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в присутствии анионного ПАВ представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние концентрации и природы электролита на электрофлотационное извлечение гидроксида хрома(III) в присутствии анионного ПАВ NaDDS

ч, мин C	Степень извлечения «Cr(OH) ₃ » α, %							
	NaCl				Na ₂ SO ₄			
	1г/л		10г/л		1г/л		10г/л	
	Без	ПАВ	Без	ПАВ	Без	ПАВ	Без	ПАВ
5	22	84	11	80	25	81	16	44
10	35	96	13	82	40	84	18	52
20	41	98	14	85	48	92	20	60
30+ф	94	99	80	98	90	98	95	98

Условия эксперимента $c(\text{Cr}^{3+})=100$ мг/л; $c(\text{ПАВ}) = 5$ мг/л; pH = 7; $i_v = 0,4$ А/л, ф*- дополнительная фильтрация.

Установлено, что степень извлечения дисперсной фазы соединений хрома из растворов электролитов NaCl и Na₂SO₄ с их концентрацией 1 г/л составляет 41 и 48 % соответственно при времени электрофлотации 20 минут. В тоже время из водных электролитов NaCl и Na₂SO₄ с их концентрацией 10 г/л степень извлечения гидроксидов хрома снижается до 25 % и 30% соответственно.

Добавление в раствор ПАВ приводит к повышению степени извлечения Cr(OH)₃ на 40 - 50%. Содержание мелкодисперсной фазы в присутствии NaCl равно ее содержанию в системе без ПАВ (41 %), в то время как в растворе Na₂SO₄ оно снижается до 25% соответственно.

При увеличении концентрации электролита до 10 г/л степень электрофлотационного извлечения дисперсной фазы снижается на 25–28 %, однако при введении в систему анионный ПАВ(NaDDS) степень электрофлотационного извлечения дисперсной фазы увеличивается с 14% до 85% в хлоридной системе и с 20% до 60% в сульфатной системе. Сравнительное влияние природы ПАВ на эффективность электрофлотационного извлечения гидроксидов хрома (III) в зависимости от pH среды представлено на рис. 2.

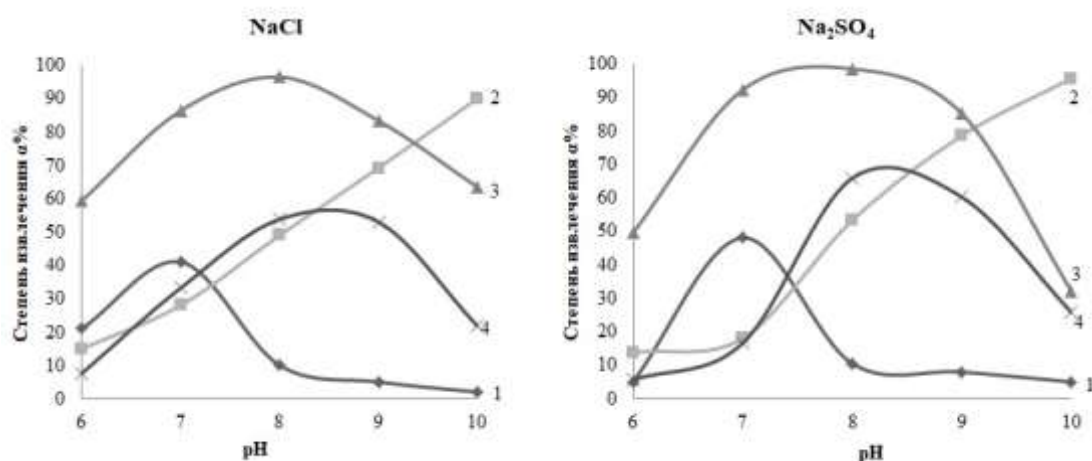


Рис. 2. Влияние ПАВ на степень извлечения дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома (III) в зависимости от pH среды, условия эксперимента: $c(\text{Cr}^{3+}) = 100$ мг/л, $c(\text{NaCl}) = 1$ г/л; $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$ г/л; $c(\text{ПАВ}) = 5$ мг/л pH = 6 – 10; $i_v = 0,4$ А/л;
1-Без добавок, 2 - Септапав ХЭП.70, 3 - NaDDS, 4 - АЛМ - 10,

Добавление в раствор ПАВ приводит к повышению степени извлечения $\text{Cr}(\text{OH})_3$ на 30 - 40% и расширения диапазона pH 6 - 10, где наблюдаются высокие значения степени извлечения (pH=7-9). При добавлении анионного ПАВ размер частиц гидроксида хрома возрастает до 70 и 90 мкм соответственно.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ильин В.И., Перфильева А.В. Очистка сточных вод от соединений хрома (III) с применением электрофлотации: монография. – М.: Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 103 с.
2. Демаков А. Г. Электроосаждение защитно-декоративных покрытий хромом и его сплавами из растворов, содержащих $\text{Cr}(\text{III})$: дис. канд. техн. наук. М., 2013. 132 с.
3. Колесников В.А., Ильин В.И., Бродский В.А., Колесников А.В. Электрофлотация в процессах водоочистки и извлечения ценных компонентов из жидких техногенных отходов. Обзор // Теор. осн. хим. техн. 2017. Т. 51. № 4. С. 361-375.

**ПРЯМОЙ МЕТОД ОЦЕНКИ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ
ФАЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО
БИОГИДРОКСИАПАТИТА К ПАРАМ ЛЕТУЧИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ БИОМОЛЕКУЛ**

На сегодняшний день индустрия наноматериалов развивается с огромной скоростью. Данные материалы уже применяются в генной инженерии для доставки биологически активных веществ в клетки, в микроэлектронике, способствуя дальнейшей миниатюризации электронных приборов, в защитных системах поглощения ВЧ- и рентгеновского излучений, в атомной энергетике, в военном деле в качестве радиопоглощающего покрытия самолетов-невидимок и т.д. Наноматериалы за счет своих структурных составляющих (зерен, частиц), имеют уникальные характеристики. Особая роль в поведении наноматериалов принадлежит процессам, происходящим на поверхностях и границах. Широко применяются наноматериалы для создания высокочувствительных газовых сенсоров.

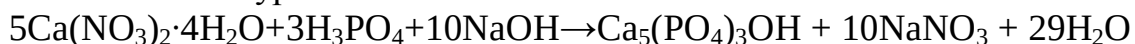
Одним из перспективных сорбентов для модификации пьезокварцевых трансдюсеров при создании газовых сенсоров является наноструктурированный биогидроксиапатит состава $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Он активно используется в медицине: в протезах, имплантах, в стоматологии и косметологии за счет своей высокой совместимости с биологическими тканями. Уже имеются экспериментальные результаты, которые подтверждают возможность обнаружения органических биомаркеров заболеваний в газовой фазе различных биопроб с применением пьезокварцевых газовых сенсоров с фазами наноструктурированного биогидроксиапатита.

Для усовершенствования работы таких сенсорных систем и понимания механизма протекания сорбционно-десорбционных процессов на поверхности тонких пленок биогидроксиапатита была поставлена цель работы: изучение сорбции паров некоторых органических соединений и воды на фазах наноструктурированного биогидроксиапатита малых масс для создания систем на основе пьезосенсоров с воспроизводимыми аналитическими характеристиками.

В качестве основных объектов исследования выбраны наноструктурированный биогидроксиапатит кальция $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (ГА), органические соединения разной полярности: этанол, ацетон, этилацетат, толуол, хлороформ и вода. Основным методом исследования процессов адсорбции органических веществ и воды в газовой фазе на по-

верхности фаз наноструктурированного ГА разных масс – прямой метод пьезокварцевого микровзвешивания, осуществляемый с помощью анализатора газов «МАГ-8», регистрирующего накопление адсорбата на сенсоре с чувствительностью 1 нг/с.

В ходе работы осуществлен синтез наноструктурированного ГА по известной золь-гель методике [1]. Реакцию синтеза проводили в соответствии с уравнением:



После синтеза формировали массив из 8 пьезосенсоров, различающихся между собой массой фазы наноматериала (1,00; 1,45; 2,10; 2,65; 3,00; 4,20; 5,90; 6,60 мкг). Нанесение ГА осуществляли методом погружения в стабилизированную ультразвуком суспензию в ацетоне.

Изучение адсорбции паров легколетучих органических соединений проводили с помощью фронтального ввода паров аналита в открытую ячейку детектирования многоканального анализатора газов «МАГ-8» (ООО «Сенсорика-Новые Технологии», Россия). Установка представляет собой прибор полиамидной ячейкой объемом 140 см³.

Методика проведения сорбции легколетучих соединений заключалась в следующем: фиксированный объем вещества (объемом 1,0 3,0 5,0 7,0 10,0 мкл), помещали на предметное стекло микрошприцем и быстро помещали в ячейку детектора с пьезосенсорами. Время полного измерения составляет 600 с: первые 300 с - сорбция паров, протекающая до равновесия, последующие 300 с – самопроизвольная десорбция с поверхности наноструктурированного сорбента в чистом воздухе (без источника) (рис.1).

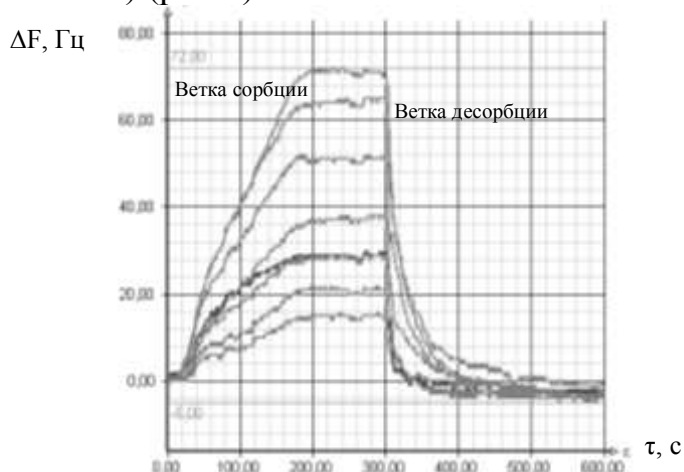


Рисунок 1 – Хроночастотограммы массива сенсоров. Каждая линия отображает изменение частоты колебания определенного сенсора в процессе измерения.

Выходные сигналы пьезовесов – частоты колебаний (ΔF_i , Гц) при сорбции легколетучих веществ с шагом в 1 с в виде хроночасто-

тограмм ($\Delta F_i = f(\tau)$, где τ – время измерения), максимальные сигналы пьезосенсоров (ΔF_{imax} , Гц) и площади «визуального отпечатка» $S_{\text{в.о.}}$, Гц·с (рис. 1).

Удельное количество сорбтива рассчитывали по максимальному изменению частоты колебания сенсора до момента наступления равновесия с учетом геометрических характеристик сенсора, молярной массы аналита и массы фазы ГА. По полученным величинам построили изотермы сорбции для каждого из веществ (рис. 2).

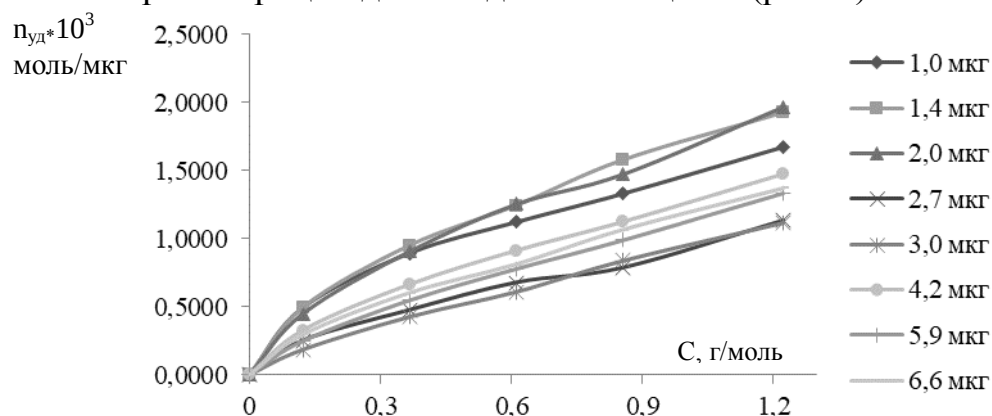


Рисунок 2 - Изотермы сорбции этанола на тонких пленках наноструктурированного ГАП разных масс

Установлено, что для воды и толуола форма изотерм сорбции имеет S-образный вид, а для ацетона, этилацетата, этанола и хлороформа – линейный. На фазах ГА разных масс пары воды и толуола способны образовывать полиадсорционный слой, что подтверждается квантово-химическими расчетами энергий межмолекулярного взаимодействия.

Линейные изотермы являются участком изотерм Ленгмюра в пределах низкой концентрации сорбата и описываются уравнением Генри.

Установлено, что наибольшее взаимодействие адсорбированных молекул с фазой адсорбента характерно для сенсора с массой ГА 2,0 мкг, что объясняется наличием большого количества активных центров на поверхности. Начиная с массы фазы на сенсоре от 3,0 мкг, значительных изменений константы Генри не наблюдается. Константа Генри зависит от массы сорбента только в диапазоне масс от 1,0 мкг до 2,0 мкг. При нанесении массы ГА от 4,0 до 7,0 мкг константа Генри остается постоянной. Можно рассчитать константу Генри в широком диапазоне масс сорбента 4,0 мкг до 6,6 мкг, с учетом доверительного интервала получаем меру чувствительности к разным видам молекул: ацетон $K_r=0,1412\pm0,0138$; этилацетат $K_r=0,2914\pm0,0606$; хлороформ $K_r=0,1174\pm0,0664$; этанол $K_r=0,9855\pm0,0760$.

Установлено, что в наибольшее взаимодействие с пленками ГА вступает молекула этанола из-за компактности и маленькой молекулярной массы относительно исследуемых веществ с линейной изотермой сорбции. Следовательно, пьезосенсоры с фазами наноструктурированного ГА из всех анализируемых молекул наиболее чувствительны к этанолу, менее – к этилацетату, и практически одинаково низко к хлороформу и ацетону.

Учитывая перекрестную чувствительность ГА к изученным парам, по константе Генри можно прогнозировать приоритетную реакцию сенсора с ним на пары. Если в смеси этих веществ будет незначительно изменяться концентрация одного или нескольких, то сигналы сенсора будут максимально связаны с концентрацией этанола, а минимально – с концентрацией хлороформа и ацетона. Т.е. более вероятно количественное определение этанола в смеси.

Установлено, что в общем случае при увеличении полярности молекулы увеличивается значение величины удельной сорбции за счет того, что в составе фазы наноструктурированного ГА есть полярные группы ($-\text{PO}_4$), которые выступают в качестве активных центров, образуя водородные связи с молекулами сорбируемых веществ.

В ходе работы установлено, что масса сорбента влияет на время получения достоверного аналитического сигнала и может уменьшаться в 1,5 раза при увеличении массы фазы, поэтому возможно использование сенсоров с большей массой ГА для создания аналитических экспресс методов. С другой стороны, масса сорбента существенно не влияет на природу протекания процесса и регистрацию паров органических соединений. Так как вода – аналит, который имеет большое сродство к исследуемому сорбенту, то при необходимости время измерения может быть минимизировано, что может привести к ускорению проведения рутинных анализов.

Установлено, что сорбционные свойства поверхности наноструктурированного ГА не сильно зависят от нанесенной массы на пьезорезонатор, что позволяет упростить стадию изготовления газовых сенсоров для аналитических систем, при этом существенно не изменяется чувствительность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буланов Е.Н. Получение и исследование наноструктурированных биосовместимых материалов на основе гидроксипатита: Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет. 2012 – 103 с.

И.В. Тамбовский, А.К. Мухина, К.И. Бесчетникова,
Р.Д. Белов, Е.В. Сокова, С.С. Кораблева, А.Д. Дьяконова,
Р.В. Никифоров, С.А. Кусманов, П.Н. Белкин
(Костромской государственный университет, г. Кострома, Россия)

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КАТОДНОГО АЗОТИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6

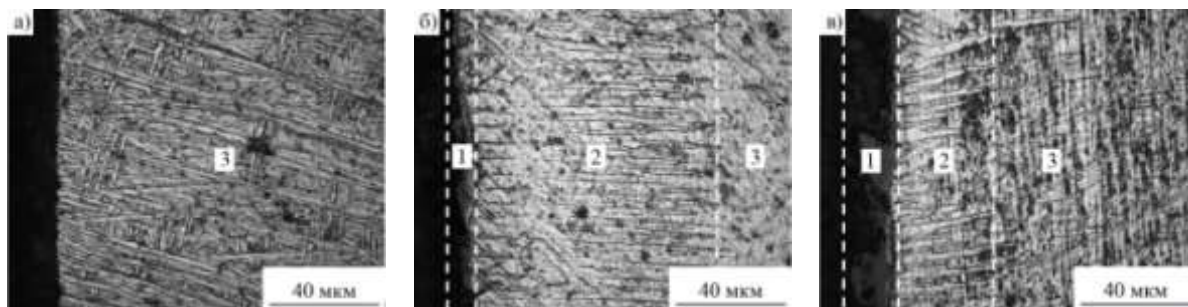
Данная работа посвящена изучению влияния условий катодного азотирования на твердость и шероховатость сплава ВТ6.

Катодному азотированию подвергались цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 15 мм в электролите, содержащем хлорид аммония (2,5–7,5% масс.) и аммиак (2,5–7,5% масс.). Этот состав характеризуется достаточно высоким азотным потенциалом при азотировании сталей [1]. Обработка проводилась в осесимметричной электролитической ячейке в условиях контролируемой гидродинамики при скорости подачи электролита в рабочую камеру 2,5 л/мин. Температура насыщения варьировалась от 600 до 850°C, а продолжительность процесса от 5 до 30 минут соответственно, по истечении которого образцы подвергались закалке в электролите. Температура электролита поддерживалась 30±2°C.

Напряжение, при котором достигается температура азотирования, составляла 100–135 В и зависит от концентрации электролита и скорости нагрева образца в начале процесса. Сформированный на поверхности сплава оксидный слой (TiO₂) при температурах до 500°C [2, 3] в виде рутила повышает требуемое для азотирования напряжение.

На рисунке 1 показано поперечное сечение поверхности титанового сплава до и после катодного азотирования в растворе, содержащем 5% хлорида аммония и 5% аммиака. Обработка при 750°C в течение 10 минут приводит к формированию диффузионного слоя толщиной до 90 мкм. После увеличения времени азотирования до 20–30 минут толщина диффузионного слоя уменьшается до 50 мкм. Этот факт отражает конкуренцию между высокотемпературным окислением поверхности образца и диффузией азота в титановый сплав с разрушающим действием разрядов в электролитной плазме. При длительном азотировании толщина наружного оксидного слоя возрастает, что тормозит диффузию азота. При этом оксидный слой легче подвергается воздействию электрических разрядов, чем основной материал, и частично разрушается с образованием кратеров и изломов на поверхности детали. Оголенные участки сплава окисляются снова и вновь подвергаются действию разрядов. Наблюдается перенос мате-

риала образца в раствор электролита в виде мелкодисперсных частиц рутила (TiO_2), что объясняет уменьшение толщины диффузионного слоя при длительной обработке.



1 – оксидный слой, 2 – модифицированный слой, 3 – исходная структура

Рис. 1. Поперечное сечение образцов из титанового сплава ВТ6 до (а) и после катодного азотирования в растворе хлорида аммония (5% масс.) и аммиака (5% масс.) при 750°C в течение: б – 10 мин., в – 30 мин.

С увеличением времени азотирования от 5 до 30 минут масса образцов уменьшается на 30–215 мг (рис. 2). Профилометрические измерения азотированной поверхности показали, что шероховатость образцов по параметру R_a увеличивается от 1,7 до 2,5 мкм и практически не зависит от времени процесса. Максимальная микротвердость 820 HV в модифицированном слое и толщина упрочненного слоя более 300 мкм достигается после азотирования в течение 10 минут (рис. 3).

Обработка образцов в растворе хлорида аммония (5% масс.) и аммиака (5% масс.) при различных температурах в течение 10 минут показала, что минимальная шероховатость при максимальном значении убыли массы достигается после катодного азотирования при 750°C (рис. 4). Максимальная микротвердость 820 HV в модифицированном слое наблюдается после насыщения при 750°C (рис. 5).

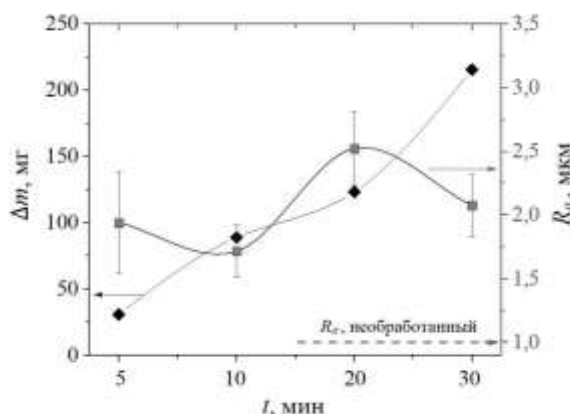


Рис. 2. Убыль массы и поверхностная шероховатость образцов из сплава ВТ6 после катодного азотирования в растворе хлорида аммония (5% масс.) и аммиака (5% масс.) при 750°C в течение 5–30 мин.

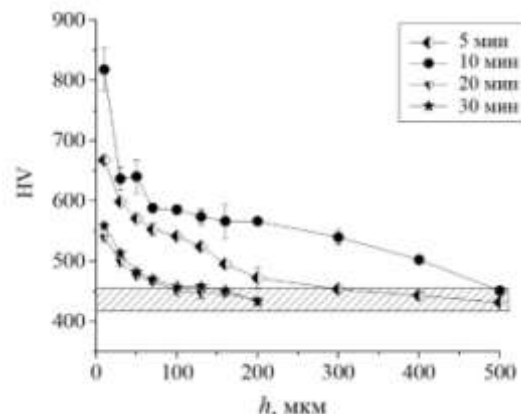


Рис. 3. Распределение микротвердости в поверхностном слое титанового сплава ВТ6 после катодного азотирования в растворе хлорида аммония (5% масс.) и аммиака (5% масс.) при 750°C в течение 5–30 мин.

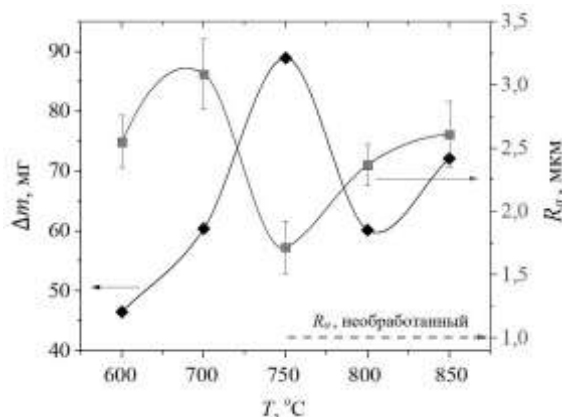


Рис. 4. Убыль массы и поверхностная шероховатость образцов из сплава ВТ6 после катодного азотирования в растворе хлорида аммония (5% масс.) и аммиака (5% масс.) при 600–850°C в течение 10 мин.

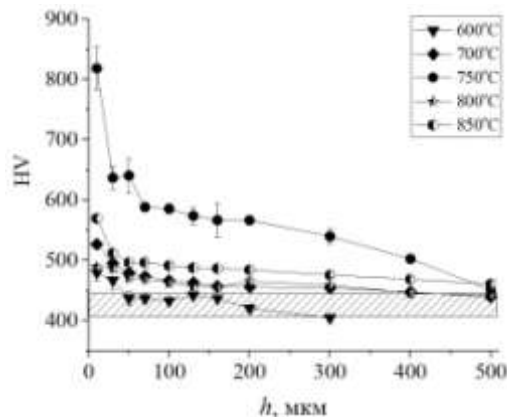
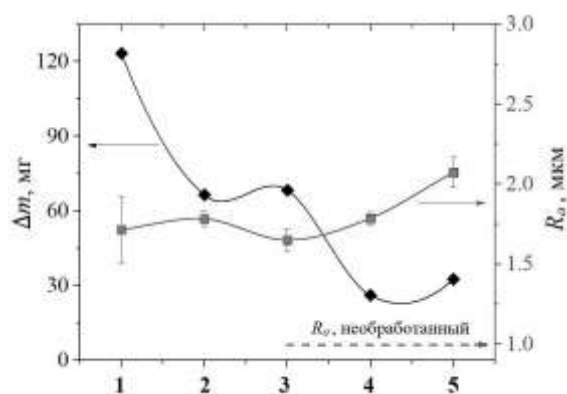


Рис. 5. Распределение микротвердости в поверхностном слое титанового сплава ВТ6 после катодного азотирования в растворе хлорида аммония (5% масс.) и аммиака (5% масс.) при 600–850°C в течение 10 мин.

Максимальная убыль массы образцов наблюдается после азотирования в 5%-ном растворе хлорида аммония и аммиака соответственно (рис. 6). Средняя шероховатость поверхности R_a изменяется от 1,7 до 2,1 мкм, возрастает с увеличением концентрации аммиака в

растворе от 2,5 до 7,5% и практически не зависит от концентрации хлорида аммония, или электропроводности раствора.

Изучение распределения микротвердости в поверхностном слое показало, что оптимальным является электролит, содержащий 5% хлорида аммония и 5% аммиака. В этих условиях максимальные микротвердость 820 HV и толщина упрочненного слоя достигаются после азотирования при 750°C в течение 10 минут (рис. 7). При более низком содержании аммиака в растворе концентрация азота в электролитной плазме и атомов азота, адсорбированных на поверхности образцов, обеспечивают упрочнение сплава ВТ6 до 600 HV. Увеличение концентрации аммиака до 7,5% независимо от концентрации хлорида аммония (2,5 или 7,5%) приводит к заметному снижению микротвердости из-за интенсификации окисления и торможения диффузии азота растущим оксидным слоем.



1 – ХА5% + АМ5%; 2 – ХА2,5% + АМ2,5%; 3 – ХА7,5% + АМ2,5%; 4 – ХА2,5% + АМ7,5%; 5 – ХА7,5% + АМ7,5%.

ХА – хлорид аммония, АМ – аммиак

Рис. 6. Убыль массы и поверхностная шероховатость образцов из сплава ВТ6 после катодного азотирования в растворе хлорида аммония (2,5–7,5 % масс.) и аммиака (2,5–7,5% масс.) при 750°C в течение 10 мин.

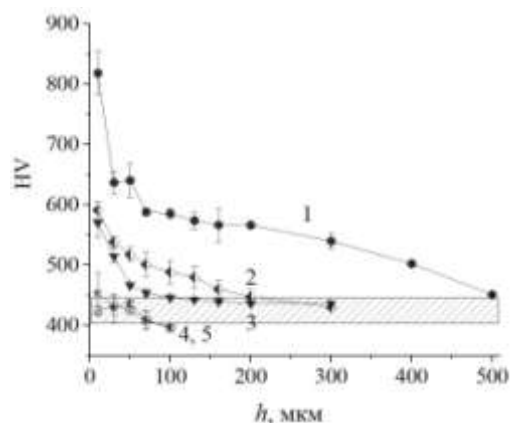


Рис. 7. Распределение микротвердости в поверхностном слое титанового сплава ВТ6 после катодного азотирования в растворе хлорида аммония (2,5–7,5 % масс.) и аммиака (2,5–7,5% масс.) при 750°C в течение 10 мин.

Показано, что катодное азотирование в водном электролите, содержащем хлорид аммония 5% и аммиак 5% при 750°C в течение 10 минут позволяет повысить микротвердость поверхностного слоя сплава ВТ6 более чем в 2 раза, до 820 HV, и сформировать диффузионный слой толщиной до 90 μm и упрочненный слой толщиной более

300 мкм, при этом шероховатость поверхности образцов после азотирования увеличивается в 1,5–2 раза.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094) Костромскому государственному университету.

ЛИТЕРАТУРА

1.Белкин П. Н., Кусманов С. А. Электролитно-плазменное азотирование сталей // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2017. № 7. с. 95–118

2.Kusmanov S., Kusmanova I., Tambovskiy I., Belkin P. & Parfenyuk V. Anodic plasma electrolytic nitrocarburising of Ti_6Al_4V alloy // Surface Engineering. 2019. Vol. 35. № 3. pp. 199–204

3.Kusmanov S.A., Tambovskiy I.V., Korableva S.S., Belkin P.N. Anodic plasma electrolytic saturation of the Ti_6Al_4V alloy with nitrogen and oxygen // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. V. 672. № 1. pp. 1–4

УДК 544.558+66.088

С.С. Кораблева, А.К. Мухина, Р.Д. Белов, А.А. Смирнов
К.И. Бесчетникова, Е.В. Сокова, И.В. Тамбовский,
И.С. Горохов, П.Н. Белкин, С.А. Кусманов
(Костромской государственный университет, г. Кострома, Россия)

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КАТОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 45

Данная работа посвящена изучению влияния состава электролита, температуры и продолжительности катодного электролитно-плазменного азотирования на характеристики поверхности и твердость среднеуглеродистой стали.

Катодному электролитно-плазменному азотированию подвергались образцы из стали 45 диаметром 10 мм и высотой 15 мм в электролите, содержащем хлорид аммония (2,5–7,5% масс.) и аммиак (2,5–7,5% масс.). Этот состав характеризуется достаточно высоким азотным потенциалом при азотировании сталей [1], однако анализ литературных данных показал, что большинство опубликованных работ касается анодного варианта нагрева при электролитно-плазменном насыщении сплавов азотом. Обработка проводилась в осесимметричной электролитической ячейке в условиях контролируемой гидродинамики при скорости подачи электролита в рабочую камеру 2,5 л/мин. Температура насыщения варьировалась от 600 до 850°C, а продолжительность процесса от 5 до 30 минут соответственно, по истечении которого образцы подвергались закалке в электролите путем отключения напряжения. Температура электролита поддерживалась равной 30±2°C.

Катодное азотирование стали 45 при 750°C в электролите, содержащем хлорид аммония (5% масс.) и аммиак (5% масс.), приводит к высокотемпературному окислению поверхности образца и формированию оксидного слоя, который под действием электрических разрядов подвергается эрозии, что приводит к росту рельефности на поверхности образца (рис. 1.). В этих условиях шероховатость образцов по параметру R_a возрастает от 1,0 мкм (исходная шероховатость) до 2,5–3,0 мкм после обработки в течение 10–30 минут (рис. 2.). После обработки стали в течение 5 минут наблюдается снижение шероховатости до 0,7 мкм, что объясняется высокотемпературным окислением, заполняющим поры в слое и превалирующим над эрозией. С увеличением продолжительности азотирования от 5 до 30 минут масса образцов снижается на 112–434 мг.

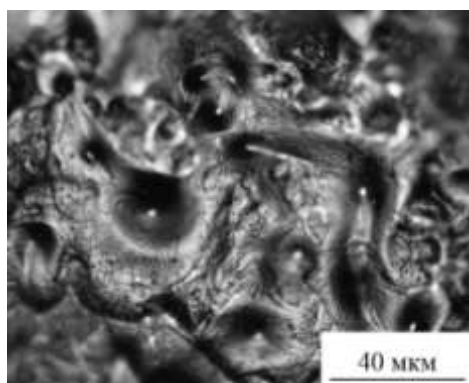


Рис. 1. Морфология поверхности стали 45 после катодного азотирования в растворе хлорида аммония (5% масс.) и аммиака (5% масс.) при 750°C в течение 10 мин.

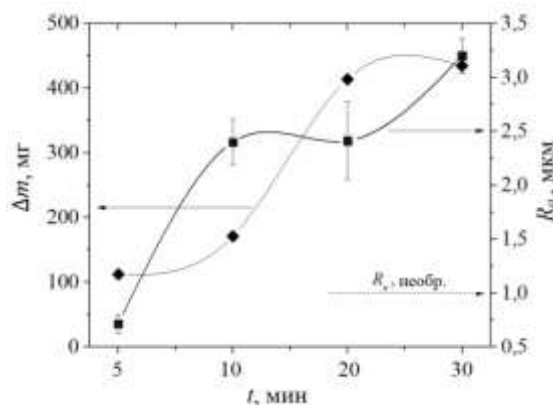
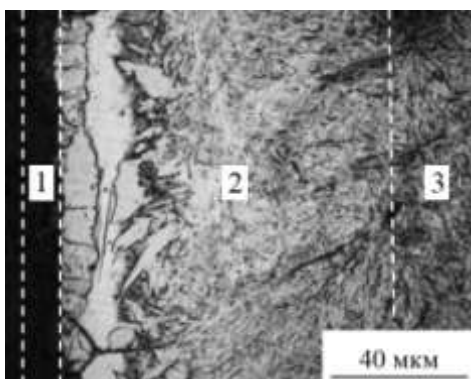


Рис. 2. Убыль массы и поверхностная шероховатость образцов после катодного азотирования в растворе хлорида аммония (5% масс.) и аммиака (5% масс.) при 750°C в течение 5–30 мин.

Азотирование в течение 30 минут приводит к формированию нитридно-мартенситного слоя [2] толщиной до 100 мкм (рис. 3.), ниже которого расположен мартенсит, сформированный в результате закалки в электролите. В этих условиях достигается максимальная микротвердость азотированного слоя 1040 HV (рис. 4), а общая толщина упрочненного слоя составляет около 300 мкм. После обработки в течение 10 и 20 минут толщина упрочненного слоя изменяется до 250 и 350 мкм соответственно, а максимальная микротвердость снижается до 1015 HV.

Обработка стали в электролите, содержащем хлорид аммония (5% масс.) и аммиака (5% масс.) в течение 10 минут при температурах 650–850°C показала, что с повышением температуры азотирования убыль массы образцов сначала уменьшается от 155 до 130 мг, а затем увеличивается до 230 мг (рис. 5.). Средняя шероховатость R_a поверхности образцов после азотирования при температурах 650–800°C составляет 2,0–2,7 мкм и уменьшается до 0,8 мкм после обработки при 850°C.

Максимальное значение микротвердости в модифицированном слое (рис. 6.) 1015 HV достигается после азотирования при 750–800°C, при этом толщина упрочненного слоя составляет около 250–300 мкм. Азотирование при 650–700°C обеспечивает формирование упрочненного слоя толщиной до 150–200 мкм, микротвердость которого не превышает 975 HV. После насыщения при температуре 850°C толщина диффузионной зоны и максимальная микротвердость снижаются до 100 мкм и 950 HV.



1 – оксидный слой, 2 – нитридно-мартенситный слой, 3 – исходная структура

Рис. 3. Поперечное сечение образца из стали 45 после катодного азотирования в растворе хлорида аммония (5% масс.) и аммиака (5% масс.) при 750°C в течение 30 мин.

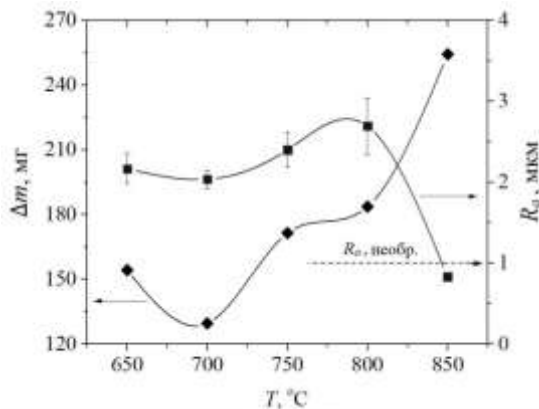


Рис. 5. Убыль массы и поверхностная шероховатость образцов после катодного азотирования в растворе хлорида аммония (5% масс.) и аммиака (5% масс.) в течение 10 мин при температуре 650-850°C

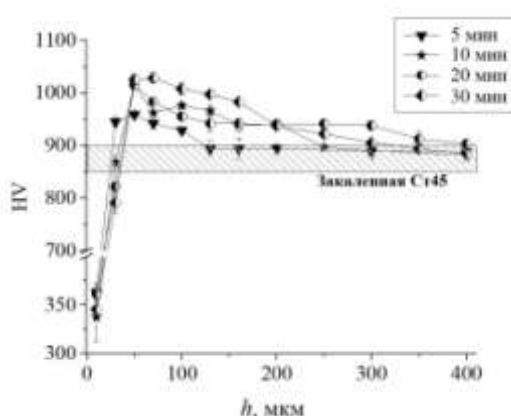


Рис. 4. Распределение микротвердости в поверхностном слое стали 45 после катодного азотирования в растворе хлорида аммония (5% масс.) и аммиака (5% масс.) при 750°C в течение 5–30 мин.

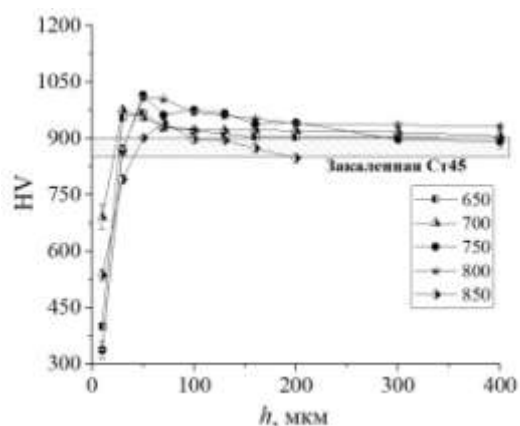
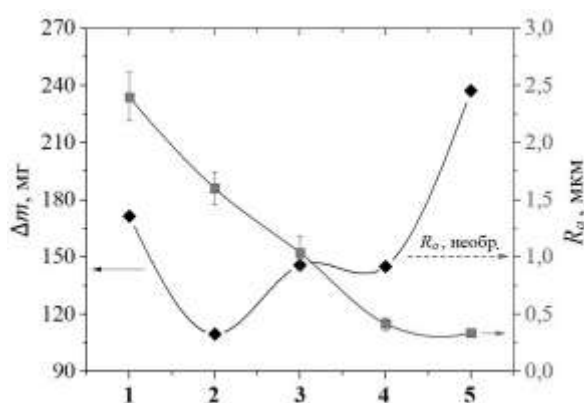


Рис. 6. Распределение микротвердости в поверхностном слое стали 45 после катодного азотирования в растворе хлорида аммония (5% масс.) и аммиака (5% масс.) в течение 10 мин при температуре 650-850°C.

Катодное азотирование стали 45 при 750°C в течение 10 минут в электролитах с различным содержанием хлорида аммония (2,5–7,5% масс.) и аммиака (2,5–7,5% масс.) показало, максимальное уменьше-

ние массы образцов 240 мг наблюдается после обработки в электролите, содержащем 7,5% хлорида аммония и 7,5% аммиака, а минимальная шероховатость 0,35–0,4 мкм поверхности достигается после азотирования в электролите, содержащем 2,5 или 7,5% хлорида аммония и 7,5% аммиака (рис. 7.).

Изучение микротвердости образцов, азотированных при 750°C в течение 10 минут в электролитах с различной концентрацией компонентов показало, что максимальная микротвердость 1015 HV достигается после обработки в электролите, концентрация хлорида аммония и аммиака, в котором составляет 5% (рис. 8.).



1 – ХА5% + АМ5%; 2 – ХА2,5% + АМ2,5%; 3 – ХА7,5% + АМ2,5%; 4 – ХА2,5% + АМ7,5%; 5 – ХА7,5% + АМ7,5%.

ХА – хлорид аммония, АМ – аммиак

Рис. 7. Убыль массы и поверхностная шероховатость образцов после катодного азотирования в хлориде аммония (2,5–7,5%) и аммиаке (2,5–7,5%) в течение 10 мин при температуре 750°C

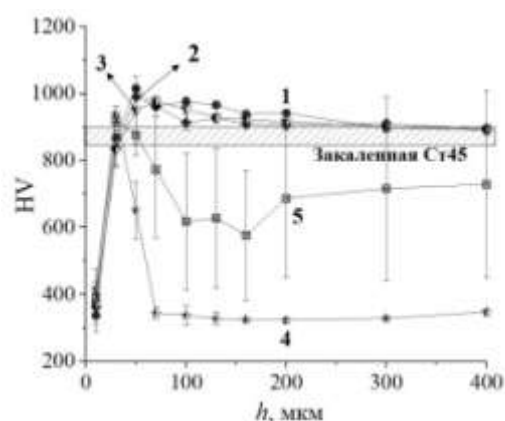


Рис. 8. Распределение микротвердости в поверхностном слое стали 45 после катодного азотирования в хлориде аммония (2,5–7,5%) и аммиаке (2,5–7,5%) в течение 10 мин при температуре 750°C.

Таким образом, азотирование стали 45 при температуре 750–800°C в течение 10 минут в электролите, содержащем 5% хлорида аммония и 5% аммиака, позволяет повысить микротвердость поверхностного слоя материала до 1015 HV, сформировать нитридно-мартенситный слой толщиной около 80 мкм и упрочненный слой 250–300 мкм. В этих условиях шероховатость поверхности по параметру R_a увеличивается от 1,0 до 2,5 мкм.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094) Костромскому государственному университету.

ЛИТЕРАТУРА

1.Белкин П. Н., Кусманов С. А. Электролитно-плазменное азотирование сталей // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2017. № 7. с. 95–118

2.Kusmanov S. A., Smirnov A. A., Silkin S. A., Belkin P. N. Increasing wear and corrosion resistance of low-alloy steel by anode plasma electrolytic nitriding // Surface and Coatings Technology. 2016. V. 307. P. 1350–1356.

ПОЛИМЕРНЫЕ ГИБРИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТА И СКОРЛУПЫ ФУНДУКА

Перспективным направлением полимерного материаловедения является создание гибридных материалов на основе органических систем. Эффективный способ решить эту проблему – модифицировать полимерную матрицу путем введения наполнителей [1]. Гибридными обычно называют композиты, наполненные двумя или более типами наполнителей.

В последнее время наблюдается растущий интерес исследователей к производству безопасных гибридных полимерных материалов, содержащих слоистые частицы алюмосиликата в качестве наполнителя [2]. Распространенные монтмориллонитовые и бентонитовые глины показывают наибольшие перспективы из всего диапазона слоистых алюмосиликатов [3]. Они анизометричны и при определенных условиях могут расслаиваться на отдельные листы толщиной около 1 нм и диаметром 20-250 нм.

Бентонит является сравнительно недорогим и экологичным материалом для использования. По этой причине многие ученые считают глинистые минералы материалом 21-го века. Он представляет собой абсорбирующую глину из филлосиликата алюминия, состоящую в основном из монтмориллонита. Бентонит обычно образуется в результате выветривания вулканического пепла, чаще всего в присутствии воды. Минеральный состав бентонитовой глины довольно изменчив.

А с другой стороны, в течение последнего десятилетия усиливающийся глобальный энергетический кризис и экологические риски привлекают все больше и больше исследовательских интересов в области композитов на биологической основе [4]. Лигноцеллюлозный материал обеспечивает неоспоримые преимущества перед обычными армирующими материалами, такие как низкая стоимость, низкая плотность, нетоксичность, возможность повторного использования, приемлемая прочность, экологичность, горючесть и минимальные проблемы с утилизацией отходов. Ореховые скорлупы – это один из источников возобновляемых лигноцеллюлозных материалов, которые могут быть получены в качестве побочных продуктов сельского хозяйства.

Фундук (лат. *Corylus avellana*) – является популярным и наиболее часто выращиваемым орехом после миндаля во всем мире. Скор-

лупа фундука – это возобновляемый лигноцеллюлозный материал, который получается в качестве побочных продуктов сельского хозяйства. В 2019/2020 году мировое производство фундука в скорлупе составило 646818 тонн [5], следовательно, вызывая большое количество (примерно 353807 тон) скорлупы фундука в качестве агроотхода. В Азербайджане имеются все необходимые погодные и климатические условия для выращивания и производства фундука. В настоящее время Азербайджан входит в число пяти ведущих производителей и экспортеров фундука (вместе с Турцией, Грузией, Италией и США). Скорлупа фундука – это малоиспользуемый сельскохозяйственный отход в Азербайджане, который не имеет промышленного использования и в настоящее время сжигается или выбрасывается.

Гибридные композиты предлагают лучший баланс механических свойств, чем негибридные композиты. Гибридизация дает нам возможность улучшить некоторые свойства композитов. Также обычно снижают производственные затраты, заменяя более дорогой наполнитель более дешевым. Используя гибридизацию, можно производить композиты, сочетающие в себе свойства обоих наполнителей.

Так как, гибридные нанокompозиты с бентонитом и скорлупой лесного ореха до сих пор не исследованы, целью исследования было изучение влияния этих натуральных наполнителей на прочностные свойства гибридных нанокompозитов на основе полиэтилена.

В качестве полимерной матрицы был использован полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 15 803-020, который был предоставлен компанией «СОКАР ПОЛИМЕР» ООО, Сумгайыт, Азербайджан. Он имеет плотность 0.919 г/см^3 , прочность при разрыве 11.3 МПа, относительное удлинение при разрыве не менее 600% и индекс текучести расплава 2 г/10мин ($190^\circ\text{C}/2.16 \text{ кг}$).

Бентонитовая глина Даш-Салахлинского месторождения (Газах, Азербайджан) использовали в качестве наночастиц. Химический состав бентонитовой глины Даш-Салахлинского месторождения представлен в таблице 1. Добываемые бентонитовые глины Даш-Салахлинского месторождения содержат более 85% монтмориллонита, в обменном комплексе которого преобладают катионы натрия и магния. Содержание обменных катионов в среднем составляет 92-98 мг-экв/100г.

Таблица 1. Химический состав бентонитовой глины Даш-Салахлинского месторождения

Химическое соединение	Содержание, %	Химическое соединение	Содержание, %
SiO ₂	58.60	MgO	2.30
Al ₂ O ₃	13.40	P ₂ O ₅	0.11
Fe ₂ O ₃	4.70	SO ₃	0.25
FeO	0.18	K ₂ O	0.39
TiO ₂	0.39	Na ₂ O ₃	2.30
CaO	2.05	ППП	1.33

Сокращение по таблице: ППП – потери при прокаливании

А в качестве армирующего наполнителя использовали скорлупу фундука наиболее распространенного сорта Атабаба, который был предоставлен производителем сухих плодов фундука из города Хачмаз на севере Азербайджана.

Результаты анализа механических свойств при растяжении приготовленных композиционных материалов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Механические свойства при растяжении композитов

Состав композита, масс%	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, МПа
100ПЭНП	11.30	1230
90ПЭНП+10сф	10.69	1208
87ПЭНП+10сф+3бт	11.81	1372
85ПЭНП+10сф+5бт	10.38	1195
80ПЭНП+20сф	11.07	1316
77ПЭНП+20сф+3бт	12.71	1541
75ПЭНП+20сф+5бт	11.32	1334
70ПЭНП+30сф	11.88	1402
67ПЭНП+30сф+3бт	13.22	1736
65ПЭНП+30сф+5бт	12.44	1611

Сокращение по таблице: сф – скорлупа фундука, бт – бентонит.

По данным таблицы 2 образцы, содержащие бентонит, продемонстрировали значительное улучшение предела прочности при растяжении и модуля упругости по сравнению с образцами без бентонита. Эти улучшения могут быть связаны с высоким аспектным отношением наночастиц глины, которое обеспечивает высокую площадь поверхности для адсорбции полимера. Кроме того, более высокие значе-

ния предела прочности при растяжении и модуля упругости могут быть связаны с более высокой дисперсией силикатных слоев наноглины в полимерной матрице и ограничением подвижности полимерных цепей внутри интеркалированных нанослоев глины. Конечно, стоит отметить, что улучшение механических свойств композитов за счет добавления наноглины может быть достигнуто только до определенной концентрации наноглины. В текущих исследованиях предел прочности при растяжении и модуль упругости гибридных композитов, наполненных наноглиной, увеличиваются с введением наноглины до 3 масс%, а потом начинают уменьшаться. Снижение модуля упругости и предела прочности при растяжении при более высоких концентрациях бентонита, вероятно, связано с агломерацией пластинок наноглины, которая резко снижает диспергирование частиц в матрице и, следовательно, эффективность усиливающих наночастиц в улучшении механических свойств.

Анализируя возможности использования наполнителей минерального (бентонит) и растительного (скорлупа фундука) происхождения вместе для получения гибридных нанокompозитных материалов можно сказать, что эти наполнители имеют тенденцию открывать новый путь применения в превращении агроотходов в полезные ресурсы в пластмассовой промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alekseeva, O.V. Effect of the bentonite filler on structure and properties of composites based on hydroxyethyl cellulose / Alekseeva O.V., Rodionova A.N., Bagrovskaya N.A., et al. // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2019. – V.12. – P. 398-404.
2. Tunç, S. Preparation and characterization of biodegradable methyl cellulose/montmorillonite nanocomposite films / Tunç S., Duman O. // *Applied Clay Science*. – 2010. – V. 48. – P. 414-424.
3. Gil, A. Recent advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts / Gil A., Korili S.A., Vicente M.A. // *Catalysis Reviews*. – 2008. – V. 50. – P. 153-221.
4. Gholampour, A.A. A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications / Gholampour A.A., Ozbakkaloglu T. // *Journal of Materials Science*. – 2020. – V. 55. – P. 829-892.
5. Barbu, M.C. Walnut and hazelnut shells: untapped industrial resources and their suitability in lignocellulosic composites / Barbu M.C., Sepperer T., Tudor E.M., et al. // *Applied Sciences*. – 2020. – V. 10. – P. 6340-6350.

В.У. Озолс, студент, Л. П. Бондарева
(ВГУИТ, г. Воронеж)

СОРБЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ФЕРМЕНТАЦИОННОЙ СРЕДЫ

Молочная кислота используется в основном для получения биоразлагаемых упаковочных материалов, а также в медицинской практике благодаря высокой биосовместимости. В связи с этим возрастает и спрос на производство молочной кислоты путем ферментации молочной сыворотки с последующим выделением конечного продукта. Согласно литературным данным, существуют различные способы выделения молочной кислоты из ферментационных сред, основные из них мембранные, экстракционные и сорбционные.

Наиболее перспективным, позволяющим выделить достаточно чистую молочную кислоту, можно считать сорбционный метод. В работе [1] описаны способы выделения молочной кислоты из водных растворов на углеродных адсорбентах. Работы [2 – 4] посвящены выделению молочной кислоты на полифункциональных ионообменниках.

Целью настоящего исследования стало определение наиболее перспективного анионообменника и условий сорбции молочной кислоты из ферментационных водных сред.

В работе изучена сорбция молочной кислоты из водных растворов и ферментационных сред на различных промышленных анионообменниках в двух исходных рабочих формах. Сорбция в статических условиях изучалась на сильноосновных ионообменниках АВ-17 и Purolite A430, различающихся полной статической емкостью и динамическими характеристиками, а также на слабоосновном ионообменнике АН-511. Исходную форму анионообменников готовили динамическим способом по стандартной методике. Сорбцию проводили в течение 24 часов методом переменных концентраций при температуре 298 К на Cl- и OH-формах ионообменников. Концентрацию молочной кислоты в исходных и равновесных растворах определяли спектрофотометрическим методом, суммарную концентрацию кислот – методом кислотно-основного титрования. Изотермы сорбции получали из модельных водных растворов, содержащих только молочную кислоту и из ферментационных водных растворов, содержащих другие органические вещества, в том числе кислоты.

В работе показана возможность идентификации и определения концентрации молочной кислоты в водных растворах спектрофото-

метрическим методом. Установлено, что молочная кислота имеет характеристическую длину волны 227 нм, что позволяет идентифицировать присутствие данного соединения в сложных растворах. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации молочной кислоты подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера, что позволило получить градуировочную функцию и определять концентрацию кислоты как в исходной ферментационной среде, так и в растворе после сорбции.

Изотермы сорбции индивидуальной молочной кислоты на анионообменниках в ОН-формах имеют вид близкий к S-образному, что может свидетельствовать об изменении природы сорбционных взаимодействий и наличии наряду с ионным обменом необменного поглощения органического соединения.

Изотермы сорбции на Cl-формах имеют вид близкий к Ленгмюровскому, что позволило описать полученные изотермы уравнением адсорбции Ленгмюра и рассчитать сорбционные емкости (СОЕ, моль/г) и коэффициенты равновесия (K) (таблица).

Начальные линейные участки изотерм описаны уравнением Генри и рассчитаны коэффициенты распределения (K_d) молочной кислоты между водными растворами и ионообменниками (см. табл. 1). Погрешность определения величин не превышала 4%.

Таблица 1. Равновесные характеристики сорбции молочной кислоты на анионообменниках при 298 К.

Ионообменная смола и исходная форма	СОЕ, моль/г	K	K_d
AB-17 Cl-форма	0,1663	3760	546
AB-17 ОН-форма	0,1308	1780	443
A430 Cl-форма	0,4403	1260	482
АН-511 Cl-форма	0,2552	220	417

Наибольшее значение сорбционной обменной емкости по молочной кислоте имеет Purolite A430. Необходимо отметить, что все изученные анионообменники имеют значения СОЕ, превышающие их полные обменные емкости. Данное явление можно объяснить механизмом сорбционных взаимодействий молочной кислоты с сорбентом, характерным для органических соединений. При низких степенях заполнения сорбция протекает на активных центрах, которыми в ионообменниках являются функциональные группы. По мере заполнения ионообменника молочной кислотой сорбция протекает за счет межмолекулярных взаимодействий между сорбатом и сорбентом и между

молекулами сорбата, что и приводит к значительному увеличению сорбционной емкости анионообменников.

Наиболее высокие коэффициенты распределения и сорбционного равновесия установлены для АВ-17 в Cl-форме, что позволит увеличить процент извлечения и эффективность сорбции молочной кислоты.

Изучено сорбционное взаимодействие ферментационных водных растворов, содержащих примеси уксусной кислоты, с анионообменником АВ-17 в Cl-форме в статических условиях. Получены изотермы сорбции молочной и уксусной кислот. Вид изотерм не изменился и остался близок к ленгмюровскому. Однако, сорбция молочной кислоты из сложного раствора не аддитивна сорбции из индивидуального раствора, что свидетельствует о мешающем влиянии уксусной кислоты. Установлено снижение как сорбционной емкости, так и обоих коэффициентов в присутствии уксусной кислоты.

Таким образом, в работе установлена возможность определения концентрации молочной кислоты спектрофотометрическим методом. Показано, что для извлечения молочной кислоты из водных сред можно использовать все изученные анионообменники. Наиболее перспективными можно считать сильноосновные ионообменники. Присутствие уксусной кислоты в исходном растворе снижает сорбционную емкость анионообменника по молочной кислоте.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Берсенёва, В. С. Сорбционные методы выделения продуктов биосинтеза. / В. С. Берсенёва В. С., В. А. Бакулев В. А. Изд-во Урал. ун-та, 2018. 80 с.
- 2.Zhou, Jun Purification of lactic acid from fermentation broth by spherical anion exchange polymer / Zhou, Jun; Bi, Wentao; Row, Kyung Ho // Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – V. 120, № 5; – p. 2673.
- 3.Yuwono, Suripto Dwi; Purification of lactic acid from cassava bagasse fermentation using ion exchange / Yuwono, Suripto Dwi; Nugroho, Rianto Heru; Mulyono; Buhani; Suharso; Sukmana, Irza // Journal of Engineering and Applied Sciences – 2017. – V. 12, № 12. – p. 3853.
- 4.Селеменев, В. Ф. Сорбция пищевых кислот полифункциональным ионообменником / В. Ф. Селеменев, Е. В. Ланцузская, А. В. Крисиллов и др. // Вестник ВГУ: Химия. Биология. Фармация. – 2015. – № 3. – с. 31.

**ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ
ПОРОШКОВ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ НА УДЕЛЬНУЮ ЕМКОСТЬ
ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

Пентатитанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (ПТЛ) является перспективным анодным материалом, альтернативным традиционным материалам на основе графита и углерода, применяемым в литий-ионных аккумуляторах электромобилей и портативных электрических устройств, поскольку обладает высокой термостойкостью, отличной стабильностью цикла и высокой плотностью тока [1].

Только хорошо окристаллизованный ПТЛ, способный интеркалировать Li^+ , демонстрирует высокую зарядную емкость (которая близка к теоретическому значению $175 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$) и хорошую циклическую стабильность. С другой стороны, только нанокристаллический ПТЛ с высокой удельной поверхностью и коротким диффузионным путем ионов лития способен быстро заряжаться/разряжаться. Таким образом, необходим компромисс между двумя противоположными требованиями [2].

За последнее десятилетие опубликовано большое количество работ, посвященных улучшению характеристик ПТЛ, в частности, повышению электронной проводимости и скорости диффузии, удельной емкости и циклической устойчивости [3]. Эти исследования можно сгруппировать по следующим направлениям: получение наноструктурированных материалов, контроль морфологии, модификация поверхности, легирование и создание композитов.

Пентатитанат лития обычно синтезируют твердофазным, золь-гель, гидротермальным/сольвотермическим, микро-эмульсионным методами, а также методами сжигания растворов прекурсоров. Одним из относительно простых и экспрессных методов, относящихся к последней группе, который позволяет снизить температуру синтеза пентатитаната лития по сравнению с твердофазным методом, является глицин-нитратный метод [4]. Образцы ПТЛ, синтезированные этим методом, являются наноструктурированными и имеют высокую электронную проводимость.

В ряде работ, в частности [5], упоминается, что для достижения высоких значений разрядной емкости, образцы должны быть гетерофазными, то есть иметь в своем составе не только $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, но и

Li_2TiO_3 , содержание которого составляет до 5%, что достигается введением избытка прекурсора лития на стадии смешения компонентов или при приготовлении исходного раствора. В ряде других статей, напротив, утверждается, что наилучшими характеристиками обладает материал, содержащий монофазный $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, либо примесь фазы рутила.

Целью данной работы является синтез глицин-нитратным методом порошков пентатитаната лития с разным фазовым составом и исследование их электрохимических характеристик.

В качестве прекурсоров пентатитаната лития использовали тетрабутилат титана марки «тех» (ТУ 6-09-2738-75) и карбонат лития «хч», в качестве органических реагентов – глицин (Gly) «ч» (ГОСТ 5860-75) и лимонную кислоту (CitH_3) «имп» (CAS 77-92-9).

Смешанный водно-органический раствор готовили следующим образом. Необходимое количество тетрабутилата титана подвергали гидролизу, полученный продукт промывали дистиллированной водой и этанолом, после чего растворяли в концентрированной азотной кислоте «осч». В полученный раствор вводили карбонат лития, добавляли лимонную кислоту ($\text{CitH}_3/\text{Ti} = 1$) и глицин ($\text{Gly}/\text{NO}_3 = 0.6$). Раствор упаривали при 80°C до получения геля и помещали в нагретую до 500°C муфельную печь. После завершения реакции проводили термообработку порошка при 700°C в течение 2 ч. Полученные порошки с разным фазовым составом (дифрактометр D2 PHASER, Bruker):

LTO-1 – содержащий ~2% фазы рутила;

LTO-2 – монофазный $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$;

LTO-3 – содержащий ~2% фазы Li_2TiO_3 ;

использовали для изготовления электрохимических ячеек (80% ПТЛ, 5% поливинилденфторид $(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_n$, 15% ацетиленовая сажа): смешивали с н-метил-2-пирролидоном и наносили равномерным слоем (300 нм) на алюминиевую фольгу, после сушки при 80°C вырезали электроды; сборку осуществляли в аргоновом боксе, в качестве электролита использовали LiPF_6 , в качестве катода – металлический литий.

Измерение удельной емкости и циклируемости электрохимических ячеек при различных скоростях разряда проводили на потенциостате-гальваностате CT-4008-5V10mA-164 Lab Equipment Battery Cell Tester For Coin Cell. На рис. 1. представлена зависимость удельной емкости синтезированных образцов с разным фазовым составом.

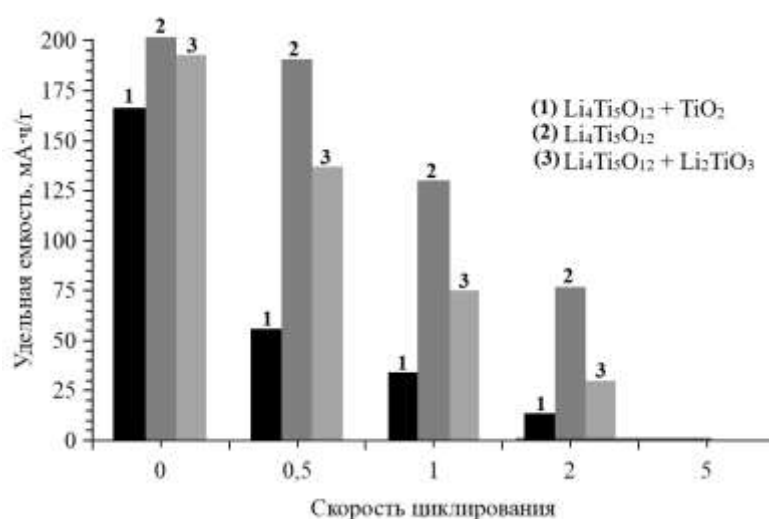


Рис. 1. Зависимость удельной емкости образцов при различных скоростях циклирования: 1 – LTO-1; 2 – LTO-2; 3 – LTO-3

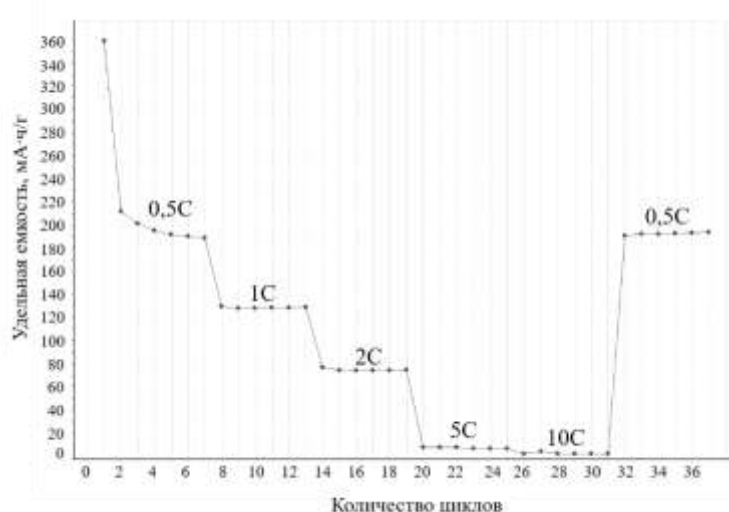


Рис. 2. Циклические характеристики монофазного образца LTO-2 при различных скоростях циклирования

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что наилучшие показатели демонстрирует монофазный образец LTO-2. Начальная емкость составляет 360 мА·ч/г, при циклировании этот образец демонстрирует стабильные характеристики (рис. 2).

При скорости циклирования 0,5С емкость материала составляет 190 мА·ч/г после 40 циклов. Увеличение скорости циклирования, также, как и для образцов LTO-1 и LTO-3, приводит к снижению емкости материала и при высоких скоростях (5С и 10С) она близка к нулю.

Результаты проведенных исследований позволяют заключить, что глицин-нитратный метод является эффективным методом синтеза порошков ПТЛ разного состава, а лучшими электрохимическими свойствами обладает монофазный $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Li D., Shen G., Zhao W. et al, Synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with theoretical capacity in Li_2CO_3 -ammonia-ballmilling system // Materials Research Bulletin. 2019. V. 114. P. 177-183.
2. Zukalová M., Fabián M., Klusáčková M. et al. Li insertion into $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel prepared by low temperature solid state route: Charge capability vs surface area // Electrochimica Acta. 2018. V. 265. P. 480-487.
3. Zhao B., Ran R., Liu M., Shao Z. A comprehensive review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives // Materials Science and Engineering. 2015. V. 98. P. 1-71.
4. Prakash A.S., Manikandan P., Ramesha K. et al Solution-combustion synthesized nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as high-rate performance Li-ion battery anode // Chemistry of Materials. 2010. V. 22. P. 2857-2863.
5. Humaira S.B., Dalaver H.A., Shafiq U., Bilal A. Electrochemical Characteristics and Li^+ Ion Intercalation Kinetics of Dual-Phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$ Composite in the Voltage Range 0–3 V // J. Phys. Chem. 2016. V. 18. P. 9553-9561.

FRACTIONAL DISTILLATION OF PYROLYSIS OIL

Pyrolysis oil of car tires is a mixture of organic substances. Pyrolysis oil can be used as motor fuel, in addition, it can be a source of valuable chemical compounds. The most valuable chemical compound contained in pyrolysis oil is limonene, the mass content of which is from 10 to 17% [1-3]. Limonene is used as an essence in perfumes and in the production of fragrances [4].

Due to limited sources of fossil fuels and the need to find a suitable replacement or additive for diesel fuel, various alternative fuels are being investigated [1]. One of these fuels is pyrolysis oil obtained from waste car tires, because a large number of used tires are thrown away annually and there is no proper recycling strategy and converting used tires into pyrolysis oil is an attractive way to solve the problem of used tires [5].

The aim of this study is to study the suitability of fractional distillation for the separate pyrolysis oil and isolation of limonene from pyrolysis oil.

It is known that fractional distillation is used to separate complex organic mixtures into components, and fractions are obtained during refining, so it was attempted to separate the pyrolysis mixture by fractional distillation.

Separation, identification and quantitative analysis of the target components of pyrolysis oil is a complex task. The main method for the quantitative determination of liquid pyrolysis products is the method of gas chromatography-mass spectrometry.

In the literature there are several works devoted to the study of pyrolysis oils of waste automobile tires, and each of them presents its specific methods and goals, and the results of their chemical analysis differ. According to the results of GC-MS analysis, it was found that pyrolysis oil contains aromatic hydrocarbons, alkenes, sulfur- and nitrogen-containing organic compounds, as well as organic acids: hexadecanoic and octadecanoic acids.

In the work [3] fractional distillation and oxidative desulfurization were carried out to improve the quality of the pyrolysis oil. During fractional distillation, 30%, 20%, 6.35%, 6% and 4.5% by volume of oil are obtained at temperature ranges: 121-180°C, 211-260°C, 71-120°C, 191-210°C and 181-190°C. Then, about 54-58% sulfur was removed by desul-

furization. Hydrogen peroxide and formic acid were used for desulfurization.

After vacuum fractional distillation of pyrolysis oil four fractions were obtained (Fig.1, 2). During fractional distillation, 16%, 40%, 17%, and 10% by volume of oil are obtained at temperature ranges: 38-125°C, 125-220°C, 180-350°C, 350-410°C.

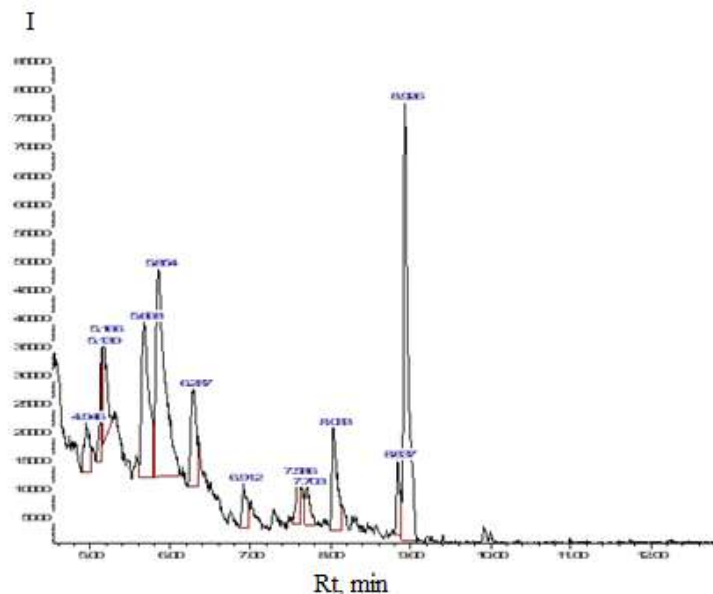


Fig. 1 The chromatogram of the first fraction of pyrolysis oil

In fig. 2 chromatograms of the second, third, and fourth fractions of pyrolysis oil after distillation are shown.

According to four fractions, it can be seen that, with increasing boiling points, the peaks shift toward longer retention times, i.e. a certain mass differentiation occurs, but the number of components changes little, due to the formation of possible azeotrope mixtures due to the multicomponent pyrolysis mixtures.

The distillation of the pyrolysis oil does not provide a clear separation of the components, in particular, limonene is found in all four fractions. It is shown that the content of low-boiling fractions in the indicated temperature range is up to 60%, which makes pyrolysis oil a promising source of motor fuel or additives after hydrotreating.

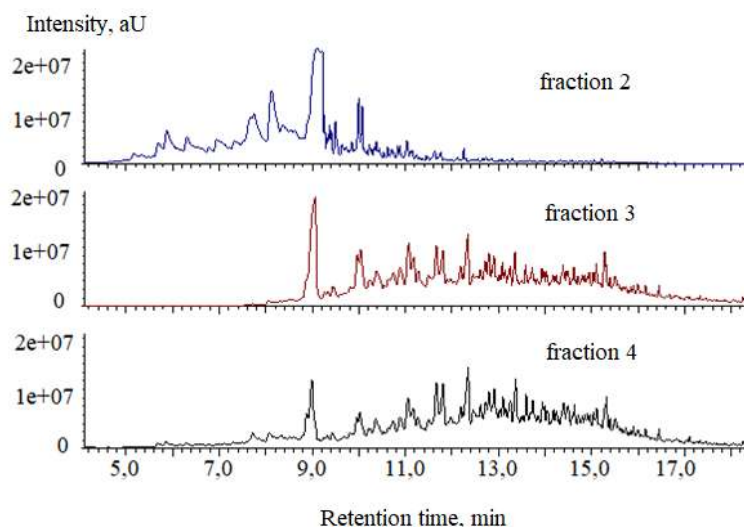


Fig. 2 Chromatograms of the second, third and fourth fractions after distillation of pyrolysis oil

Acknowledgment. The present work was sponsored by the Belarusian Republican Foundation for Basic Research – Russian Foundation for Basic Research – M through Grants No. X19PM-014 from 02.05.2019 and No. 19-53-04008 from 13.03.2019.

REFERENCES

1. Obadijah, M. Characterization and evaluation of distilled tire pyrolysis oil and its potential as a supplement to diesel fuel / Alugongo Alfayo, Masu Leonard // *Energy sources, part A: recovery, utilization, and environmental effects*, 2017. Vol. 39 (№ 1). P. 51–57.
2. Pilusa Jeffrey Qualitative analysis of waste rubber-derived oil as an alternative diesel additive / Muzenda Edison // *International Conference on Chemical and Environmental Engineering*, 2014, doi: 10.13140/2.1.1256.3523.
3. Martínez Julian Waste tyre pyrolysis – A review / Puy Neus, Murillo Ramón, Mastral M. // *Renew. Sust. Energ. Rev*, 2013. Vol. 23. P. 179–213.
4. Oztop H. Using gasoline-like fuel obtained from waste automobile tires in a spark-ignited engine / Varol Y., Altun S., Firat, M // *Energy Sour. Part A Recovery Util. Environ. Eff*, 2014. Vol. 36. P. 1468–1475.
5. Chaala A. Production of coke from scrap tire vacuum pyrolysis oil / Roy C. // *Fuel Process. Technol*, 1996. Vol. 46. P. 227–239.

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
ПОКРЫТИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
НАНОДИСПЕРСНЫМ ПОРОШКОМ ОКСИДА КРЕМНИЯ**

На сегодняшний день нанопорошки широко применяются в различных сферах. В гальванотехнике распространено использование микро- и субмикродисперсных порошков для придания материалу покрытия особых свойств, например, повышенной твердости или низкого коэффициента трения [1]. Нанодисперсные порошки чаще всего используются для придания покрытию высокой твердости и износостойкости. Для этих целей применяют различные нанопорошки: наноалмазы, оксид алюминия, фуллерены и другие [2].

Интересным, на наш взгляд, является использование оксида кремния для повышения твердости никелевой связки алмазного инструмента на гальванической связке. Обладая химической инертностью к электролиту, малым размером частиц, который сравним с наноалмазами (~4 нм) можно ожидать достаточно высокой твердости покрытия [3]. Из-за низкого модуля сдвига, очевидно, повышение твердости связки будет реализовываться в большей степени за счет измельчения структуры и торможения дислокаций по границам зерен, второстепенно на наночастицах [4].

На рисунке 1 представлена фотография общего вида нанопорошка оксида кремния, на которой видно, что диапазон размеров частиц составляет 10 – 15 нм, а сам нанопорошок рентгеноаморфен.

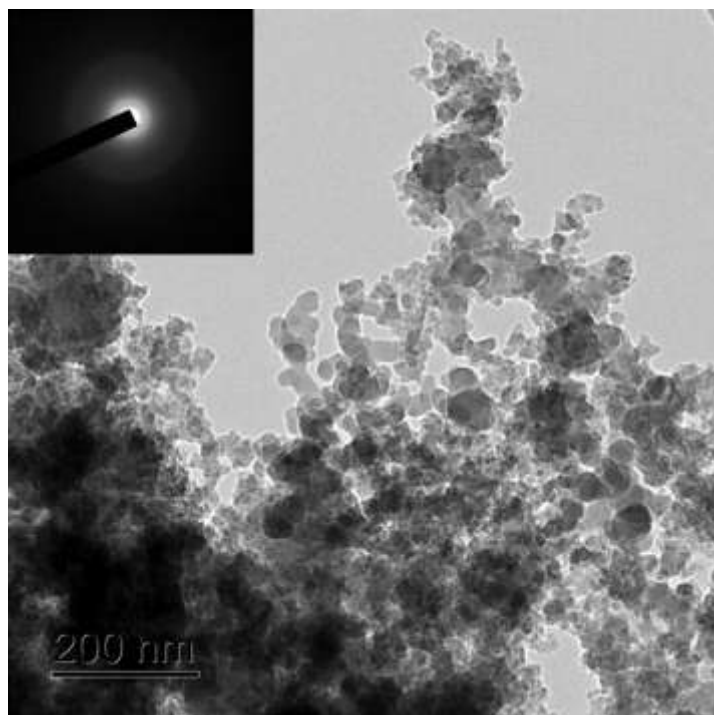


Рисунок 1 – Нанодисперсный порошок оксида кремния

Для осаждения никелевых покрытий использовался электролит Уоттса [5]. Оптимальное содержание второй фазы в электролите определялось путем измерения твердости каждого покрытия при изменении концентрации нанопорошка оксида кремния в электролите в диапазоне от 0 до 35 г/л.

В результате экспериментов было определено, что оптимальное содержание нанопорошка в электролите составляет 25 г/л. Микро-твердость композиционного электрохимического покрытия, полученного из электролита с оптимальным содержанием нанопорошка, на 75% больше, чем у чистого никелевого покрытия (рисунок 2).

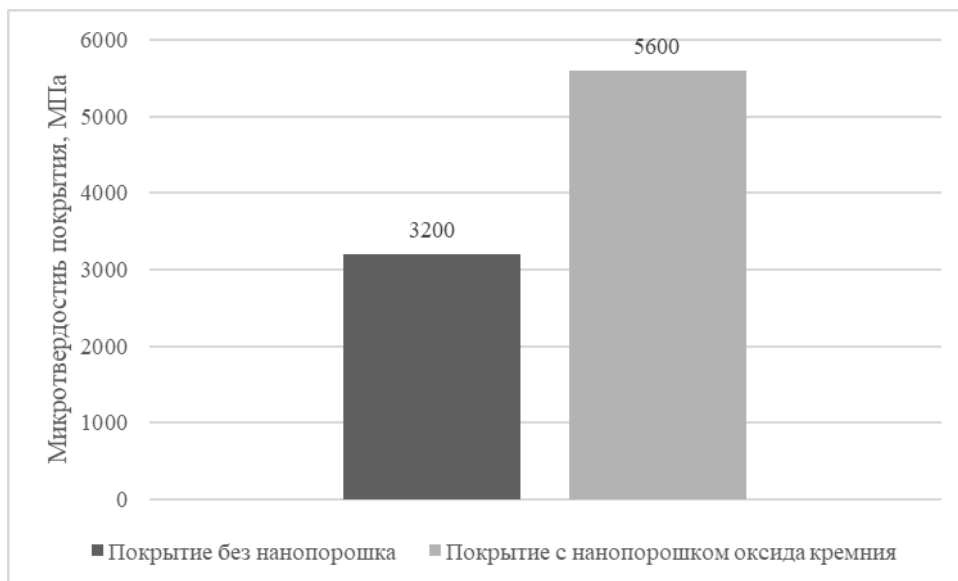


Рисунок 2 – Микротвердость электрохимических покрытий

Исследование микроструктуры полученных покрытий позволило определить, что повышение микротвердости связано с измельчением структуры и дисперсным упрочнением.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Целуйкин, В.Н. Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства // Физикохимия поверхности и защита металлов. 2009. Т. 45, №3. С. 287 – 301.
- 2 Буркат, Г.К., Долматов, В.Ю. Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике // Физика твердого тела. 2004. Т. 46, №4. С. 685 – 692.
- 3 Водопьянова, С.В., Сайфуллин, Р.С. Композиционные электрохимические покрытия с матрицей из кадмия // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19, №9. С. 69 – 73;
4. Штремель, М.А. Прочность сплавов / М.А. Штремель. М.: МИСиС, 1997.
5. Мамаев, В.И. Функциональная гальванотехника: учебное пособие / В.И. Мамаев. Киров: ФГБОУ ВПО «ВятГУ», 2013.

Т.В. Мартынова¹, Н.И. Полушин¹,
А.И. Лаптев¹, А.Л. Маслов¹,
Б.В. Спицын², А.Е. Алексенко²,
А.А. Аверин², И.А. Архипушкин²

(¹ Научно-исследовательская лаборатория сверхтвердых материалов НИ-
ТУ «МИСиС», г. Москва,

² Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина
РАН, г. Москва)

ОСАЖДЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК CVD-АЛМАЗА, ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ

Легированный бором алмаз является перспективным материалом для использования в полупроводниковой технике и электронике, а также в качестве детекторов тяжелых частиц и датчиков, например, давления или температуры.

Получение синтетического моно- и поликристаллического алмаза, легированного бором, возможно с применением следующих технологий:

- НРНТ: требует воздействия на материал высоких температур и давлений в сочетании с введением в реакционный объем борсодержащего соединения; не позволяет получать равномерное распределение примеси (бора) и, соответственно, свойств получаемого материала по объему;

- ионная имплантация: метод подходит для создания полупроводниковых структур, однако требуются дополнительные затраты не только на имплантацию, но и на последующий отжиг кристаллов [1];

- CVD: получение алмазных материалов из газовой фазы; позволяет получать алмазы высокого качества с равномерным распределением примеси по объему кристаллов и тонких пленок или градиентной концентрацией примеси по толщине, которые можно использовать в высокотехнологичных устройствах, медицинской технике и ювелирной отрасли [2, 3].

В работе исследовались свойства пленок легированного бором алмаза, полученных по третьей технологии. Для осаждения использовалась плазма, состоящая из метана (расход 25 см³/мин) и водорода (расход 480 см³/мин). В качестве источника бора в газовую среду из барботера потоком водорода (расход до 10 см³/мин) вводился борноэтиловый эфир. Получение алмазных пленок осуществлялось в течение 2 ч при температуре подложки 1100 °С, давлении 30,7 кПа, мощ-

ности магнетрона 3800 Вт. В результате экспериментов получены тонкие пленки легированного бором алмаза толщиной около 8 мкм.

В проведенных ранее работах для оценки содержания бора в полученных монокристаллических алмазных пленках нами использовался микрорентгеноспектральный анализ [3]. Данная методика подходит для изучения сильно легированных бором алмазных пленок, однако для изучения пленок с невысоким уровнем легирования использовать ее не может ввиду возникновения больших погрешностей.

В данной работе исследование образцов проводилось методом комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии) на приборе Renishaw inVia Reflex (длина волны 405 нм).

В результате исследований получены и проанализированы рамановские спектры, которые имели вид, представленный на рисунке 1.

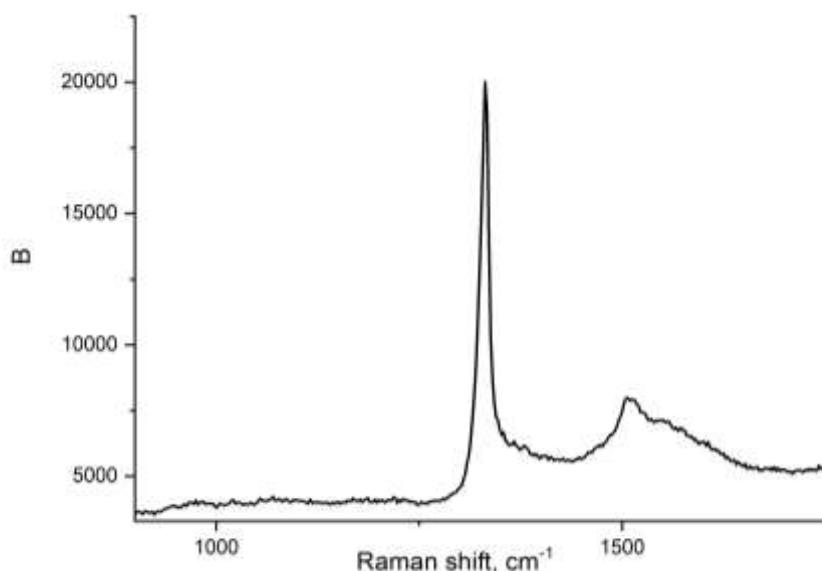


Рисунок 1 – Рамановский спектр легированной бором алмазной пленки

Острый пик при 1332 см^{-1} на спектрах указывает на кристаллическую структуру алмаза. При этом стоит отметить наличие кристаллического графита, которому соответствует пик при 1580 см^{-1} [4]. Наличие достаточно интенсивного пика графита на рамановских спектрах обусловлено графитацией алмазной поверхности ввиду высокой температурой синтеза и отсутствием последующего отжига, что было необходимо для сохранения тонкого слоя алмаза, легированного бором.

На основе интенсивности и полуширины алмазных линий на рамановских спектрах, с применением методики, предложенной в ра-

боте [5], рассчитана концентрация бора в образцах, которая составляла в среднем $7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, в результате исследований были отработаны методики синтеза и исследования легированных бором CVD монокристаллических алмазов, которые в последующем позволят с воспроизводимо синтезировать из газовой фазы алмазы с заданным содержанием бора и в экспресс-формате исследовать их, что позволит расширить потенциал научного и практического применения алмазов, легированных бором.

Работа выполнена в рамках федерального целевого по теме «Разработка технологии и аппаратуры для получения сверхчистых монокристаллов алмаза CVD методом и процессов их легирования для использования в фотонике и в микроэлектронике в виде высокотемпературных полупроводников» (Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57818X0266) при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА

1 Siemek, K., Dryzek, J., Mitura-Nowak, M. Positron annihilation studies of long range effect in Ar, N and C ion-implanted silicon // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2020. V. 465. P. 73 – 78.

2 The Global Diamond Industry 2018 // Bain and Company. URL: https://www.bain.com/contentassets/a53a9fa8bf5247a3b7bb0b10561510c2/bain_diamond_report_2018.pdf [режим доступа: свободный].

3 Polushin, N.I., Laptev, A.I., et.al. Deposition of Boron-Doped Thin CVD Diamond Films from Methane-Triethyl Borate-Hydrogen Gas Mixture // Processes. – 2020. – V. 8. – 666.

4 Raman spectra of a graphite–nontronite association in marbles from Oltrek Island / T. N. Moroz, H. G.M. Edwards, et.al. // Journal of Raman Spectroscopy. 2013. V. 51. N. 9. P. 1885 – 1893.

5 Методика оценки коэффициента поглощения лазерного излучения в борсодержащих алмазах по интенсивности его комбинационного рассеяния / Поклонская О.Н.// Приборы и методы измерений. 2013. Т. 2 (7). С. 73 – 79.

**INVESTIGATION OF THE EFFECT OF OPTICALLY ACTIVE
AMINO ACIDS ON THE FORMATION OF SYNTHETIC HY-
DROXYAPATITE**

Currently, there are materials for replacing or repairing damaged bones and joints, the introduction of which into the body does not cause rejection. One of these materials is hydroxyapatite (HA), which does not cause undesirable consequences when it is introduced into the body. Moreover, it can actively bind to bone tissue. Besides, HA can be easily loaded with various substances, such as amino acids, vitamins, hormones and enzymes, which contribute to the healing of bone damage. The α -amino acids are known to play an important role in the formation of natural objects. In a living organism, calcium phosphates form the skeleton of vertebrates in the presence of various optically active α -amino acids, enzymes, hormones and vitamins, which in turn affect the course of reactions and the final product [1,2].

In this regard, the aim of the research is an investigation of the fundamental processes of calcium phosphate formation to understand the nature of bone diseases. The co-precipitation of calcium phosphates and amino acids does not only affect the structure of the product, but also further stabilizes the structure of phosphates involved in the biomineralization process. The study of bone formation in the presence of these substances is of great fundamental and practical importance from the point of view of understanding the processes of regeneration of bone tissue and formation of functional materials that contribute to osteogenesis [3].

The process of formation of periodic precipitation of calcium phosphates in the volume of agar solution was chosen as the object of the research. The necessary amount of active substance solution, agar and sodium hydrophosphate were added to the prepared distilled water. The solution was heated in a water bath. The hot solution was poured into measuring tubes. After solidification of the agar, a concentrated solution of calcium chloride 1 mol l/L was added dropwise on the top. The test tubes were placed in a tripod to document the kinetics of the formation of Liesegang rings.

The formation of Liesegang rings accompanied by a number of laws. In this work, we analyze the influence of various parameters on p-factor. At the first stage, the effect of amino acids (L-glutamic acid, L - ascorbic acid, and D-and L-tyrosine) of different concentration ranging from 10

nmol to 10 mmol was studied. It was found that with an increase in the concentration, the value of the p-factor decreased. At the second stage, we investigated how the density of the agar medium affects the value of the p-factor. The agar concentration was varied in the range from 0.2 wt.% to 1 wt.%. At the third stage, we studied how temperature affects the value of the p-factor. It was found that with an increase in the agar concentration, the value of the p-factor decreases. The research was carried out at +4°C, +25°C and +37°C. Figure 1 shows the change in the p-factor as a function of temperature. It was found that the rate of ring formation increases on increasing the temperature.

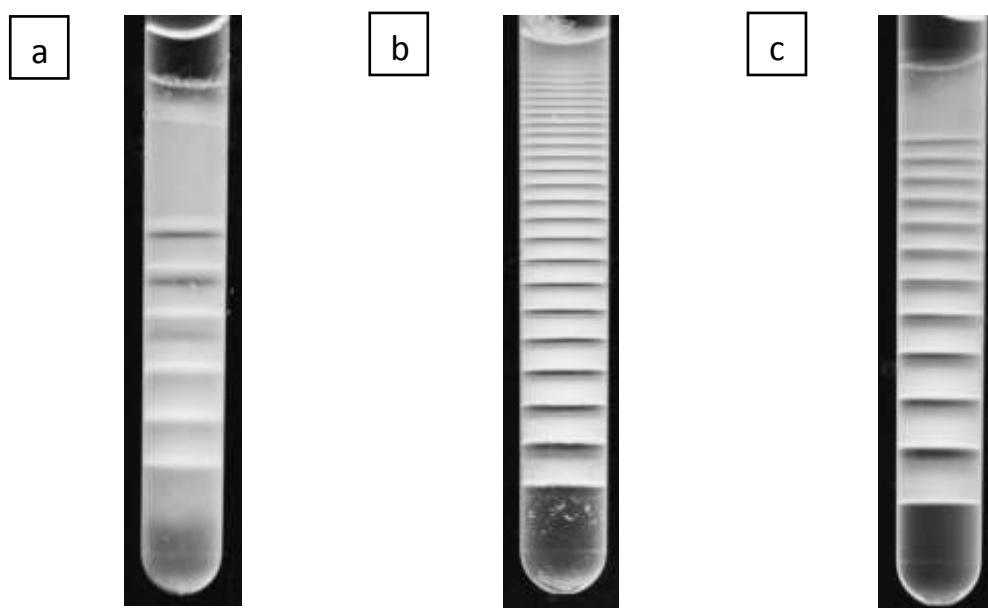


Figure 1 – Photos of the calcium phosphate patterns showing the p-factor dependence on temperature at 4°C (a), 25°C (b) and 37°C (c).

Thus, the calcium periodic patterns obtained under various experimental conditions, starting from the reagents and its concentrations, media density, as well as the temperature, demonstrate all the variety of regularities of the system. Consequently, they are characterized by different mechanisms of reactions.

In the future, it is planned to study the physicochemical properties of the resulting system for the formation of calcium phosphates in the presence of α -amino acids.

Authors acknowledge RSF grant no. 19-79-10244 for the financial support. ITMO Fellowship and Professorship Program 08-08 is acknowledged for infrastructural support.

REFERENCES

1. This: J. Phys. Chem. B 2020, 124, 6278–6287
2. Liu, Y., Luo, D. & Wang, T. Hierarchical structures of bone and bioinspired bone tissue engineering. Small 12, 2016, 4611–4632.
3. Ho-Shui-Ling, A. et al. Bone regeneration strategies: engineered scaffolds, bioactive molecules and stem cells current stage and future perspectives. Bio-materials 2018, 180, 143–162.

**OBTAINING SYNTHETIC HYDROXYAPATITE FOR THE
FORMATION OF BIO-COATINGS WITH LOCAL DRUG
DELIVERY**

Biocompatible materials solve many problems in medicine such as materials for endoprotheses in traumatology and orthopedics, filling materials in dentistry, implants in maxillofacial surgery, medical and cosmetic products in cosmetology and pharmacology [1]. An important area is the design of biomaterials based on hydroxyapatite (HA) to replace damaged bone tissue, since HA is the main inorganic component of human and animal bone and dental tissue. The use of chemically synthesized HA provides wide possibilities in the presence of various bone tissue defects, as it promotes rapid reparative regeneration of the surrounding tissue. Now, it is known from the literature that HA is successfully used as a composite biomaterial, and calcium-phosphate ceramics in pure form in the treatment of patients [2].

Hydroxyapatite has all the necessary properties for using it as a bio-coating, which must be biologically compatible with body tissues, corrosion-resistant in the biological environment and have high adhesive strength with the base material. In addition, local drug delivery will allow to effectively use smaller dosages of the administered drug, reducing the load on the liver and kidneys of the body, while the patient does not need to worry about dosages and schedules of medication. In addition, it is much easier to prevent inflammation at an early stage [3].

In this regard, the aim of the work is to obtain biocompatible materials with loaded active substances on titanium medical implants from calcium phosphate systems and to study the structure of the obtained coatings. A water solution of agar was prepared with the addition of sodium phosphate and active substances, this solution was heated to 65-75°C. The mixture was continuously stirred and after complete dissolution of the agar, the solution was poured into plastic tubes with a length of 20 cm and Petri dishes with a diameter of 100 mm. Gentamicin, tetracycline and brilliant green were used as active substances. Then, calcium chloride solution was added to the solidified substance and the growth of Liesegang rings was observed.

Figure 1 shows the Liesegang rings when brilliant green is added to the system and the concentration of the active substance is varied 0.01

nmol/L (test tube №1), 0.01 mmol/L (test tube №2), 1 mmol/L (test tube №3).

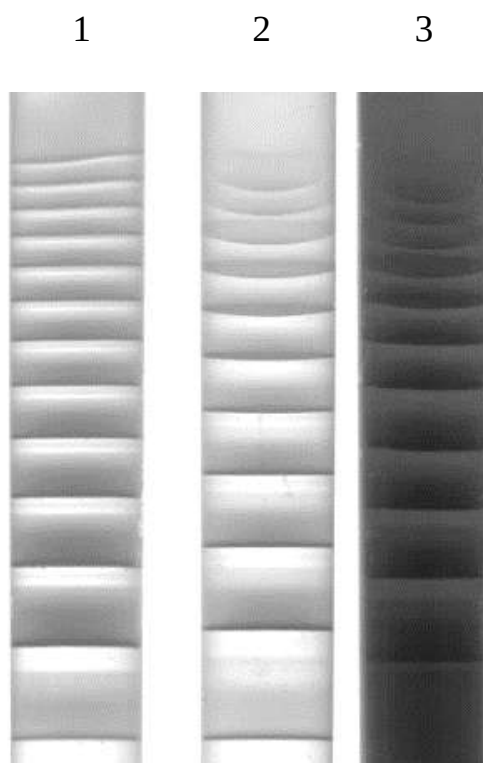


Fig. 1 - Photo of periodically ordered Liesegang rings obtained by precipitation of calcium phosphates in an agar matrix loaded with sodium phosphate at a concentration of 0.02 mol /L and brilliant green at a concentration of 0.01 nmol/L (test tube №1), 0.01 mmol / L (test tube №2), 1 mmol / L (test tube №3)

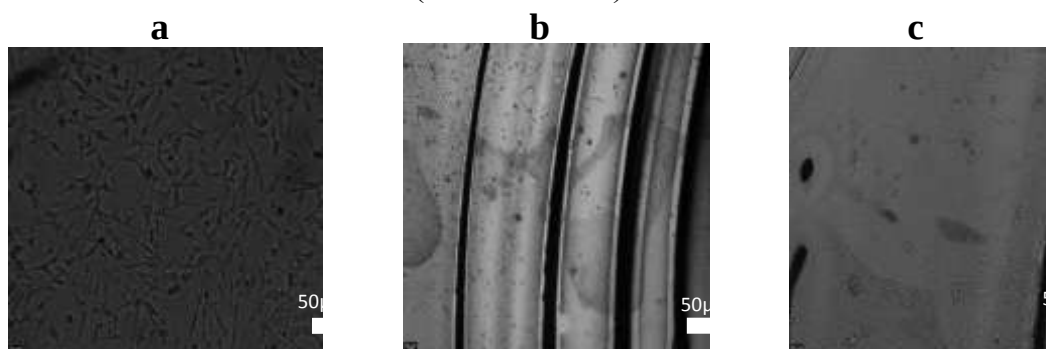


Fig. 2 - Cell growth on the periodic patterns of calcium phosphates with loaded brilliant green at a concentration of 1 mmol/L in a Petri dish in the different parts of the sample: a) in the center of the petri dish, b) Liesegang rings, c) On the edge of the Petri dish

The distribution of calcium ions along the diffusion path in Liesegang rings with active substances has been studied using Alizarin Red staining. The biocompatibility of substances at the cellular level was investigated using C2C12 cells. The cells were counted in the center of the

Liesegang rings, on the Liesegang rings, on the edge of the sample. The addition of antibiotics in the system does not interfere with cell growth. The spacing coefficient (p) of the systems was calculated by varying the concentrations of active substances and agar. It was found that an increase of the active substance's concentration leads to the increase of the p -value. The p -value decreases with an increase in the concentration of agar.

In the future, the physical and chemical properties such as porosity, specific surface area, phase composition and biosorption rate of the obtained samples will be investigated.

Authors acknowledge RSF grant no. 19-79-10244 for the financial support. ITMO Fellowship and Professorship Program 08-08 is acknowledged for infrastructural support.

REFERENCES

1. Dorozhkin S. V. Biological and medical significance of calcium phosphates / Dorozhkin S. V., Epple M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 3130–3146, 2002.
2. Lotsari A., Rajasekharan A. K., Halvarsson M., Andersson M. Transformation of amorphous calcium phosphate to bone-like apatite / Lotsari A., Rajasekharan A. K., Halvarsson M., Andersson, M. *Nat. Comm.* 9, 4170, 2018.
3. Habraken W. Calcium phosphates in biomedical applications: materials for the future? / Habraken W., Habibovic P., Epple M., Böhner M. *Mater. Today* 19, 69–87, 2016.

УДК 544.558+66.088

И.М. Наумов., О.Н. Бутина., В.С. Авакян., Е.К. Пская.,
Т.М. Калинина., И.А. Кусманова., А.Р. Наумов

(Костромской государственной университет, г. Кострома, Россия)

ПОВЫШЕНИЕ ТВЕРДОСТИ СТАЛИ 20 КАТОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИЕЙ В РАСТВОРЕ НИТРАТА АММОНИЯ И ГЛИЦЕРИНА

Научно-технологический прогресс в мире в первую очередь зависит от материалов, наличие которых определяет возможность решения актуальных технических задач на производстве. Поэтому разработка новых материалов и покрытий всегда остается актуальной проблемой в научно-исследовательской среде, вклад в решение которой вносит разработка методов поверхностной модификации металлов и сплавов для улучшения их эксплуатационных характеристик и расширения областей применения на производстве.

Данная работа посвящена изучению возможности повышения твердости стали 20 катодной электролитно-плазменной нитроцементацией (КЭПНЦ) в растворе нитрата аммония и глицерина.

КЭПНЦ подвергались образцы из стали 20 диаметром 10 мм и высотой 15 мм в электролите, содержащем нитрат аммония (10% масс.) и глицерин (10% масс.). Температура насыщения поддерживалась равной 900°C, а температура электролита – 30±2°C соответственно. Обработка проводилась в осесимметричной электролитической ячейке в условиях контролируемой гидродинамики при скорости подачи электролита в рабочую камеру 2,5 л/мин в течение 5–30 минут.

При катодной обработке на поверхности образца всегда конкурируют высокотемпературное окисление и диффузия насыщающих компонентов с действием электрических разрядов, обычно преобладающих над окислением. В ряде случаев под действием разрядов наружный оксидный слой деформируется, что приводит к развитию рельефа и изменению шероховатости образца. На рисунке 1 показана морфология поверхности стали после насыщения при 900°C в течение 20 минут (рис. 1). Толщина сформированного на поверхности оксидного слоя превышает значение 100 мкм, что указывает на преобладание высокотемпературного окисления над действием разрядов и объясняет уменьшение шероховатости от 1,0 до 0,6 мкм (рис. 2) с увеличением продолжительности процесса. Вероятно, образовавшиеся трещины, изломы и кратеры на поверхности образца заполняются оксидами железа и легирующих компонентов, что обеспечивает сглаживание рельефа. В этих условиях масса образцов с увеличением време-

ни нитроцементации от 5 до 30 минут уменьшается с 26 до 283 мкг в результате эрозии наружного слоя.

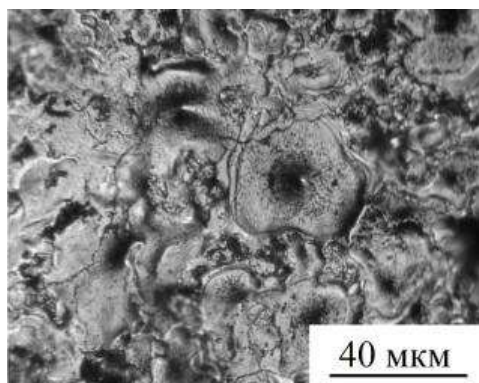


Рис. 1. Морфология поверхности стали 20 после КЭПНЦ в течение 20 мин.

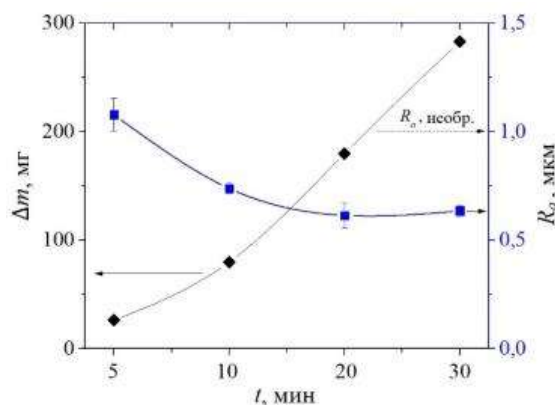


Рис. 2. Убыль массы и поверхностная шероховатость стали 20 после КЭПНЦ.

На рисунке 3 показано поперечное сечение поверхности образца после нитроцементации в течение 20 минут. Толщина диффузионного слоя коррелирует с продолжительностью процесса и изменяется от 60 до 100 мкм с увеличением времени катодной обработки. Пунктирными линиями на изображениях показаны границы нитроцементованного слоя, ниже которого расположен перлит, сформированный после охлаждения стали 20 путем закалки в электролите.

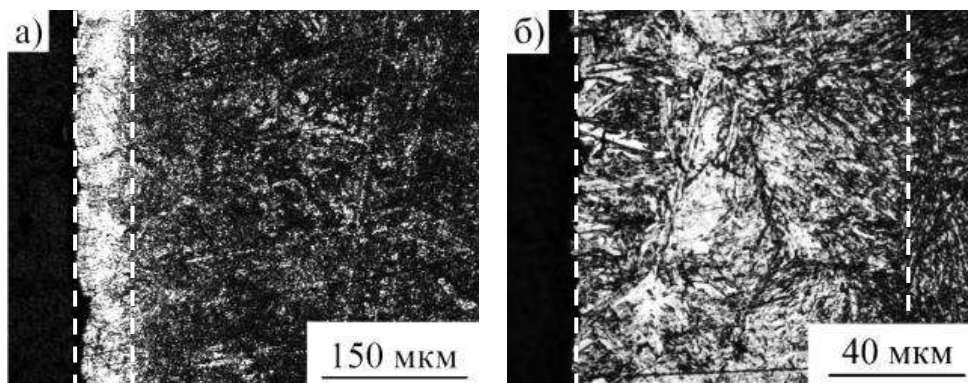


Рис. 3. Поперечное сечение образца из стали 20 после КЭПНЦ в течение 20 мин.

Изучение распределения микротвердости в модифицированном слое показало, что максимальные микротвердость 980 НВ и толщина упрочненного слоя более 300 мкм достигаются после КЭПНЦ при 900°C в течение 30 минут (рис. 4). Несколько меньше получена микротвердость после насыщения в течение 10 и 20 минут – 922 и 947 НВ соответственно. Минимальное упрочнение поверхности 890 НВ и

толщина модифицированного слоя наблюдаются после обработки в течение 5 минут.

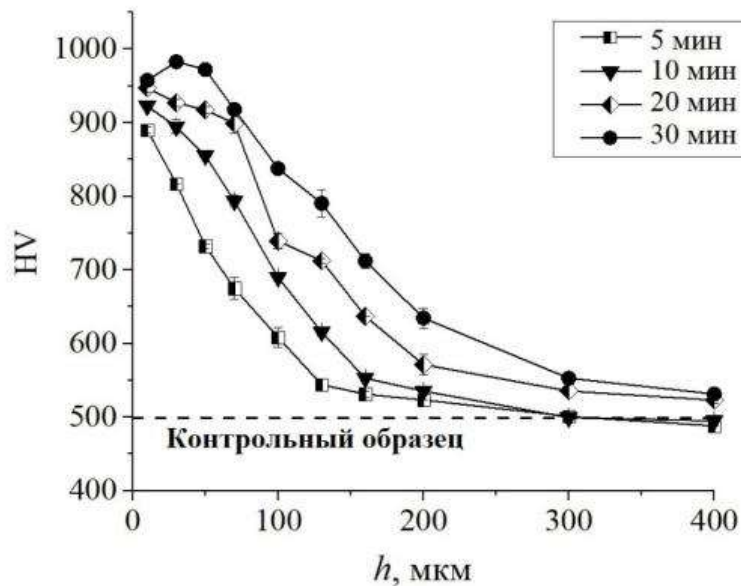


Рис. 4. Распределение микротвердости в поверхностном слое стали 20 после КЭПНЦ. Пунктирная линия на графике означает микротвердость стали 20 после объемной заковки в электролите.

Таким образом, показана возможность повышения твердости стали 20 КЭПНЦ при 900°C в электролите, содержащем 10% нитрата аммония и 10% глицерина, и изучено влияние продолжительности процесса на характеристики поверхности и структуру материала. Установлено, что микротвердость стали может быть увеличена до 890–980 HV в поверхностном слое, что превышает твердость необработанной стали в 6–6,5 раз, и в 2 раза твердость стали после объемной заковки в электролите. Минимальная шероховатость поверхности по параметру R_a 0,6 мкм достигается после нитроцементации в течение 20–30 минут, когда высокотемпературное окисление поверхности наиболее продолжительно.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094) Костромскому государственному университету.

И.С. Щемелев, А.В. Староверова, Н.Б. Ферапонтов, А.В.Иванов
(Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ САХАРОЗЫ В РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОМЕТРИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ НОВОГО КОМПОЗИТА “ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ - МАГНЕТИТ”

Композиционные материалы, включающие в себя структуры нано- или субмикронного размера, вызывают возрастающий интерес, поскольку при их образовании суммируются свойства составляющих компонентов, и вместе с тем возникают новые заданные качества материала. Особое внимание сейчас обращается к композитам "полимер-металл" или "полимер-оксид металла" благодаря их перспективному применению для решения медицинских и биологических задач; такие материалы уже применяются в химическом анализе в качестве матриц для ион-селективных электродов, вольтамперометрических, кондуктометрических и пьезоэлектрических сенсоров, оптиковолоконных датчиков, голографических и других оптических сенсоров, сорбентов для разделения и концентрирования веществ, а также неподвижных фаз в газовой хроматографии и ВЭЖХ.

Подобные материалы могут быть использованы в качестве чувствительного элемента в методе оптической микрометрии, позволяющем определять концентрацию растворенных в воде веществ. Метод оптической микрометрии основан на изменении степени набухания полимерных гранул при их перемещении из чистого растворителя в раствор пробы. Экспериментальная установка для определения концентрации растворенных веществ состоит из оптического микроскопа с установленной в него цифровой видеокамерой, подключенной к персональному компьютеру, снабженному пакетом программ, позволяющих регистрировать и обрабатывать экспериментальные данные. Степень набухания полимерных гранул зависит не только от концентрации, но и от природы растворенного вещества, поэтому возможно проведения анализа сложных по составу растворов.

В ранних работах [1–3] влияние природы и концентрации растворенных веществ изучали при выдерживании гранул в растворе до достижения равновесной степени набухания. Однако данная процедура значительно увеличивает время анализа. С целью достижения экспрессности в работе предложено осуществлять определение концентрации растворенных веществ с помощью кинетических кривых, которые получаются при непрерывном контроле степени набухания гра-

нулы с заданной периодичностью. Получающиеся в ходе эксперимента зависимости подвергаются обработке математической моделью, основанной на гетерофазой модели строения полимерных гелей [4]. С помощью получаемых в результате кинетических коэффициентов возможно определение концентрации растворенного вещества в любой момент времени. Это позволяет значительно сократить общее время анализа.

Определение сахарозы – один из ключевых этапов установления качества таких объектов, как мед, молочные продукты, кондитерские изделия и напитки. Наиболее широко для данной цели используют методы окислительно-восстановительного титрования, спектрофотометрии, поляриметрии, ИК-спектроскопии, а также газовой хроматографии, ВЭЖХ и капиллярного электрофореза. Однако во всех приведенных случаях требуется достаточно сложная и длительная пробоподготовка, связанная с необходимостью проведения кислотной инверсии сахарозы, либо возникает необходимость применения дорогостоящего оборудования. Метод оптической микрометрии обладает такими достоинствами, как простота выполнения анализа, низкая стоимость оборудования, экспрессность, высокая точность, а в ряде случаев и отсутствие пробоподготовки.

В качестве чувствительного элемента для определения сахарозы методом оптической микрометрии нами предложено использовать композит состава «поливиниловый спирт (ПВС) – магнетит» [5]. Данный материал был получен путем осаждения частиц магнетита Fe_3O_4 из раствора солей Fe^{3+} и Fe^{2+} (молярное соотношение 2:1) в гранулах сшитого ПВС. Внедрение частиц магнетита позволяет неподвижно зафиксировать гранулу ПВС в ячейке с помощью магнита, расположенного под ячейкой, что особенно важно при получении данных на начальном участке кинетической кривой. Кроме того, полученные гранулы имеют темно-коричневый цвет, интенсивность которого зависит от количества осажденного магнетита. Все это упрощает процесс съемки и последующей обработки изображений.

Исследование набухания полимера проводили из водных растворов сахарозы с концентрациями 0,1, 0,2 и 0,5 моль/дм³. Изучено влияние концентрации раствора сахарозы и размера гранул композита на кинетику их набухания. Также проведено исследование методики на воспроизводимость. Ниже представлены кинетические кривые, полученные для гранул «ПВС - Fe_3O_4 » в изученных растворах.

Из приведенных на рисунке 1 зависимостей видно, что размер гранулы композита влияет на степень ее набухания, причем это влияние становится более заметным с увеличением концентрации раство-

ра. Однако размер гранулы является априорной информацией, вводимой в базу данных прибора, следовательно, его влияние не затрудняет анализ растворов. Установлено, что метод обладает хорошей воспроизводимостью. На рисунке 2 изображены кинетические кривые, полученные при разных концентрациях сахарозы.

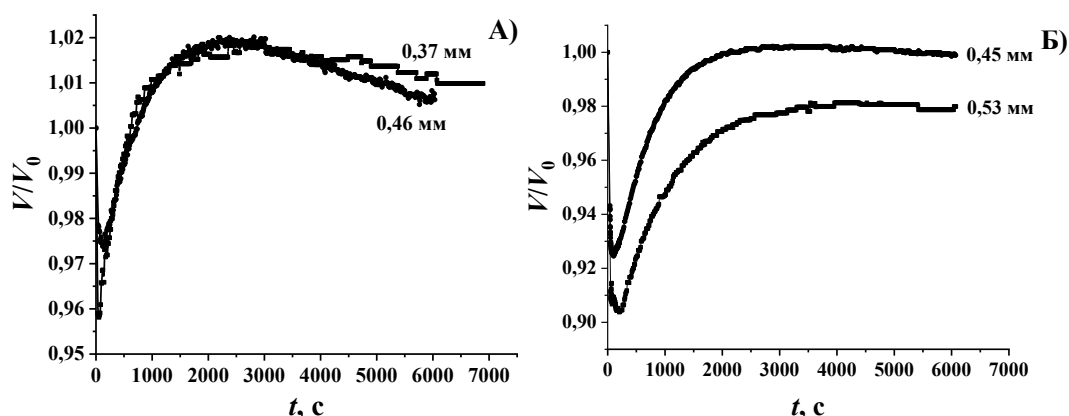


Рис. 1. Кинетические кривые изменения степени набухания гранул «ПВС – магнетит» в растворе сахарозы с концентрациями 0,1 (А) и 0,2 (Б) моль/дм³

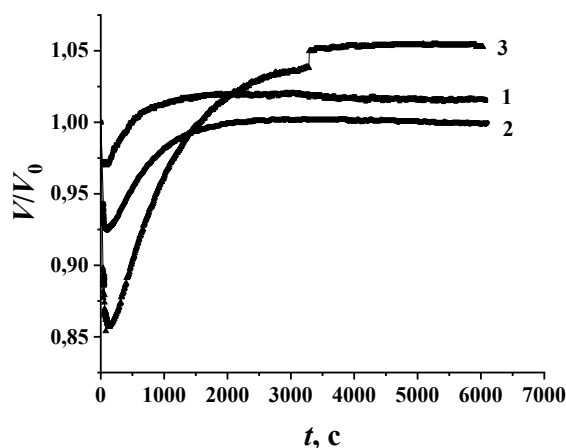


Рисунок 2. Кинетические кривые изменения степени набухания гранул «ПВС – магнетит» полученные при разных концентрациях сахарозы: 1 – 0,1 моль/дм³, 2 – 0,2 моль/дм³, 3 – 0,5 моль/дм³

Полученные зависимости позволяют определять концентрацию раствора сахарозы, не дожидаясь достижения равновесной степени набухания гранулы. При этом общее время анализа составляет не более 2 – 3 мин.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00397.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ферапонтов Н.Б., Ковалева С.С., Рубин Ф.Ф. // Журнал аналитической химии, 2007, Т. 62 (10), С. 1028–1033.
2. Бабаян И.И., Токмачев М.Г., Иванов А.В., Ферапонтов Н.Б. // Журнал аналитической химии, 2019, Т. 74 (8), С. 634–638.
3. Кудухова И.Г., Рудаков О.Б., Рудакова Л.В. Ферапонтов Н.Б. // Сорбц. хромат. процессы, 2010, Т. 10 (5), С. 759–761.
4. Токмачев М.Г., Ферапонтов Н.Б., Тробов Х.Т., Гавлина О.Т. // Учен. записки физич. фак-та Моск. ун-та, 2018, № 5, 1850303.
5. Иванов А.В., Смирнова М.А., Тиханова О.А., Токмачев М.Г., Гагарин А.Н., Ферапонтов Н.Б. // Химтехнология, 2020, Т. 21 (7), С. 301–308.

Киселева К.И., Агафонова О.А.,
Клименко Н.Н., Киенская К.И., Нистратов А.В.
(РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва)

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЩЕЛОЧЕАКТИВИРОВАННОГО ДОМЕННОГО ШЛАКА, АРМИРОВАННОГО ВТОРИЧНЫМ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ

В последнее время большое внимание уделяется разработке и исследованию «зеленых» композитов на основе щелочеактивированных природных и техногенных материалов кальций- и алюмосиликатного состава [1]. Основным экологическим преимуществом таких материалов является значительное снижение выбросов углекислого газа (до 80 %) по сравнению с производством обычного портландцемента.

Щелочеактивированные материалы, как и традиционные вяжущие, имеют относительно низкую прочность на растяжение и изгиб. Один из способов преодоления указанного недостатка – использование волокна в качестве армирующей добавки [2]. Механические характеристики армированных волокном щелочеактивированных композитов будут определяться параметрами исходных материалов (как самих волокон, так и цементирующей матрицы) и результатом их взаимодействия.

Известно, что углеродное волокно обладает уникальным комплексом физико-механических и функциональных свойств, благодаря которым широко применяется для армирования композиционных материалов. Практически единственным его недостатком является высокая стоимость. Вторичные углеродные волокна (ВУВ), извлеченные из отходов углепластика для повторного использования, могут стать недорогой и экологичной альтернативой углеродному волокну.

Целью данной работы является разработка дисперсно-упрочненных композиционных материалов на основе щелочеактивированного гранулированного доменного шлака с добавлением вторичного углеродного волокна.

Для достижения высоких прочностных характеристик композитов на основе щелочеактивированного доменного шлака необходимо добиться однородного распределения волокна в матрице и повысить уровень физико-химического взаимодействия на границе раздела между матрицей и вторичным углеродным волокном. Поскольку решающую роль в образовании адгезионных контактов между матрицей и волокном играет смачиваемость волокна, для повышения диспергируемости и улучшения смачивания волокон использовали два вида

ПАВ: 1) катионные - $C_8H_{20}BrN$ тетраэтиламмоний бромистый и 2) анионные - додецилсульфат натрия.

Оценку влияния вида ПАВ на повышение смачивания ВУВ проводили путем исследования физико-механических свойств дисперсно-армированного композита на основе щелочеактивированного гранулированного доменного шлака при двух концентрациях волокна (0,7 и 1 об. %).

Для синтеза композита использовали гранулированный доменный шлак ПАО «Тулачермет» (ГОСТ 3476–74, ТУ 14-127-269–2008), кварцевый песок ОАО «Раменский ГОК» (ГОСТ 22551–77) и натриевое жидкое стекло ЗАО «Скопинский строительный комбинат» (ГОСТ 13078–81) с силикатным модулем $SiO_2/Na_2O = 1$ и плотностью 1400 кг/м³. Химический состав используемого гранулированного доменного шлака приведен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав используемого гранулированного доменного шлака по данным ПАО «Тулачермет»

Оксид	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	S _{общ}
Содерж., мас. %	44,90	35,79	10,31	6,89	—	0,22	—	1,89

В качестве армирующего наполнителя использовали вторичное рубленное углеродное волокно (рис. 1а), полученное из отходов углепластика путем выжигания связующего в окислительных условиях (на воздухе) при температуре 800 °С.

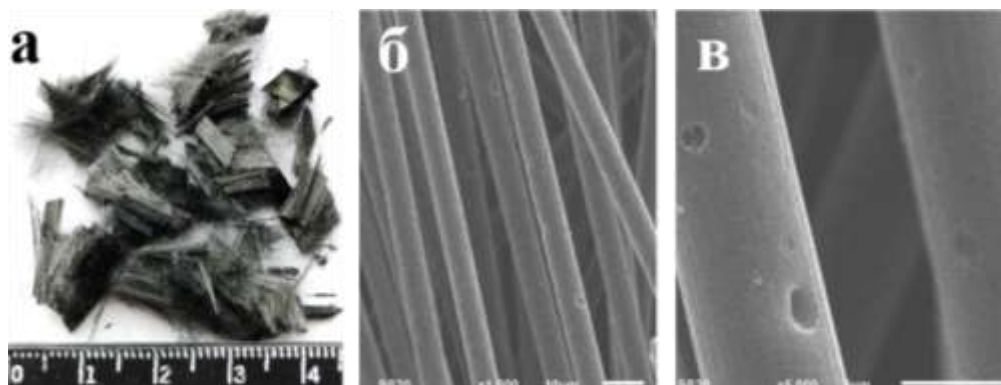


Рис. 1. Внешний вид (а) и морфология (б, в) вторичного рубленного углеродного волокна (СЭМ: б – шкала 10 мкм; в – шкала 5 мкм)

Щелочеактивированный материал получали на основе тонкомолотой смеси ($S_{уд}=500 \text{ м}^2/\text{кг}$) природного кварцевого песка и гранулированного доменного шлака, активированных жидким стеклом. Для получения композиционного материала ВУВ вводили в раствор жидкого стекла с ПАВ в концентрациях 0,7 и 1 % по объему, поскольку при более высоких концентрациях значительно затрудняется равно-

мерное распределение волокна в матрице. Состав сырьевой смеси приведен в таблице 2.

Таблица 2. Состав сырьевой смеси для получения композитов

Сырьевые материалы	Содержание, мас. %	
Доменный шлак	65	
Кварцевый песок	15	
Натриевое жидкое стекло	20	
+ ПАВ*	ДДСNa	C ₈ H ₂₀ BrN
Вторичное углеродное волокно	0,7 об. %	1 об. %

*0,04 М р-р ПАВ: 1) додецилсульфат натрия (ДДСNa); 2) тетраэтиламмоний бромистый (C₈H₂₀BrN)

Образцы в форме кубов и балок получали методом прессования с последующей тепловлажностной обработкой при температуре 95±5 °С в течение 6 ч. Отвержденные композиты подвергли физико-механическим испытаниям: определили прочность при сжатии и изгибе, открытую пористость (По, %), водопоглощение (W, %) и среднюю плотность (табл.3).

Для всех композитов, независимо от вида ПАВ, наблюдается тенденция к повышению прочности на изгиб и снижению открытой пористости с увеличением концентрации волокна, что может свидетельствовать о положительном эффекте влияния ПАВ на смачивание волокна и быть предпосылкой к дальнейшему повышению содержания волокна в композите. Значения прочности на изгиб, открытой пористости и водопоглощения демонстрируют явное преимущество составов с использованием тетраэтиламмония бромистого в качестве ПАВ для модифицирования ВУВ.

Таблица 3. Физико-механические свойства композитов

Шифр серии	Прочность		По, %	W, %	ρ, г/см ³
	на изгиб, МПа	на сжатие, МПа			
КМ_0,7ВУВ_ДДСNa	2,2	47	16,8	8,1	2,24
КМ_1ВУВ_ДДСNa	3,9	22	15,4	7,4	2,23
КМ_0,7ВУВ_С ₈ H ₂₀ BrN	9,3	27	11,2	5,5	2,16
КМ_1ВУВ_С ₈ H ₂₀ BrN	9,9	26	10,8	5,3	2,14

По результатам оптической микроскопии (рис. 2а, б, г, д) можно заключить о довольно однородном распределении волокон, случайным образом ориентированных в матрице, независимо от вида ПАВ.

Однако в единичных образцах (рис. 2в, е) наблюдаются отдельные пучки волокон, что свидетельствует о необходимости дальнейшего усовершенствования технологии их введения в композит.

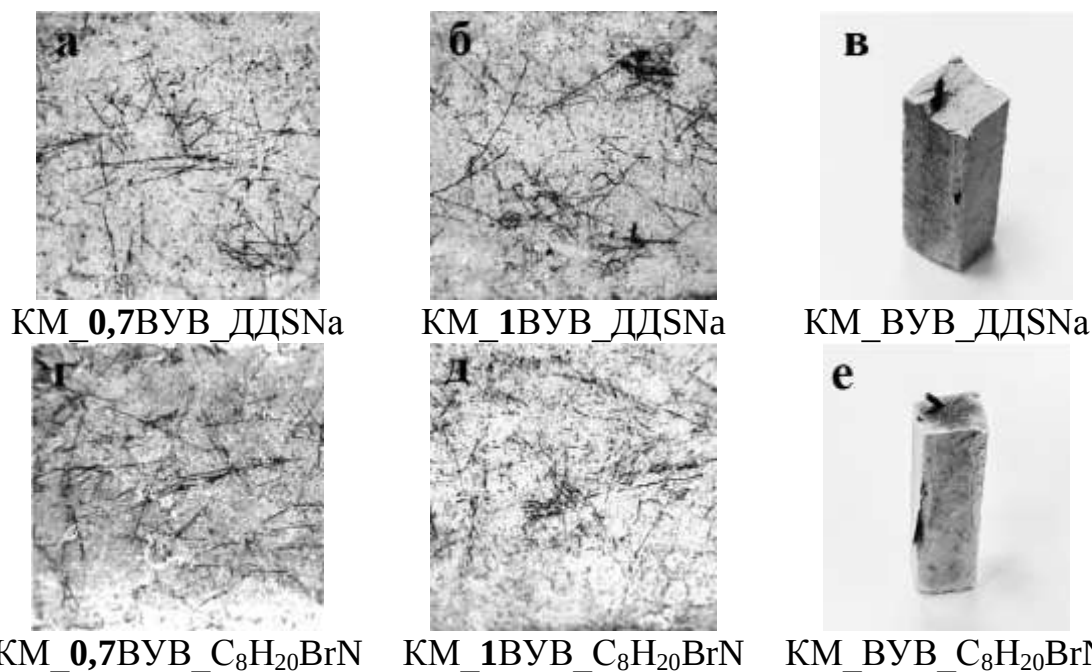


Рис. 2. Морфология поверхности (а, б, г, д) и внешний вид (в, е) образцов композитов

Таким образом, в работе исследовали влияние концентрации вторичного углеродного волокна на физико-механические свойства дисперсно-армированных композитов на основе щелочеактивированного гранулированного доменного шлака, а также влияние вида ПАВ на смачивание и однородность распределения волокна в матрице. Установили, что при использовании ПАВ с повышением концентрации волокна с 0,7 до 1 об. % физико-механические свойства демонстрируют тенденцию к увеличению. Наибольший эффект наблюдается случае использования в качестве ПАВ тетраэтиламмония бромистого.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта Г-2020-023.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Karuppannan Gopalraj S., Kärki T. A review on the recycling of waste carbon fibre/glass fibre-reinforced composites: fibre recovery, properties and life-cycle analysis // Appl. Sci. Springer International Publishing, 2020. Vol. 2, №3. P. 1–21.
- 2.Adesina A. Performance of fibre reinforced alkali-activated composites – A review // Materialia. Elsevier B.V., 2020. Vol. 12, № April.

Е.Н. Галенко¹, С.А. Шарко²
(¹УО «МГПУ им. И.П. Шамякина», г. Мозырь
²ГО «НПЦ по материаловедению», г. Минск)

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЁВ ЗОЛОТА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-ЛУЧЕВОГО РАСПЫЛЕНИЯ – ОСАЖДЕНИЯ

Наноразмерные слои металлов, толщиной в несколько единиц – десятков нанометров, представляют собой большой научный и практический интерес. В частности, особое внимание к золоту, связанное с его повышенной стойкостью к коррозии и высокой электропроводностью, обусловило его широкое применение в различных областях электроники и приборостроении в качестве проводящих и защитных покрытий. Кроме того, способность наноразмерных слоёв золота [1] пропускать более половины падающего света при поглощении в 10–20% [2] позволяет их использовать в устройствах плазоники и нанофотоники, нанолазерах, оптических метаматериалах и т.д. В связи с вышесказанным, получение качественных слоёв золота нанометровых толщин является важной научно-технической задачей.

В данной работе исследовались электрические свойства слоёв золота толщиной 2–13 нм, полученных на подложках кремния методом ионно-лучевого распыления – осаждения [2, 3] с применением дополнительной операции напыления и последующего распыления слоя золота толщиной несколько нанометров.

Перед напылением производилась очистка кремниевых и кварцевых подложек от посторонних поверхностных примесей в течение 120 с пучком ионов кислорода энергией менее 0,3 кэВ и током пучка 0,10–0,15 мА. Нанесение слоя золота на подложку производилось распылением мишени золота ионами кислорода с энергией 1,5–1,6 кэВ и током ионного пучка 0,10–0,25 мА в вакууме не хуже 0,2 Па. Скорость напыления составляла 0,15 мкм/ч. Были проведены измерения образцов, полученных в различных режимах: без вращения подложки и без дополнительного распыления, с непрерывным вращением подложки без дополнительного распыления и напыление с непрерывным вращением подложки с дополнительным распылением.

Электрические измерения проводились с помощью стандартного линейного четырёхзондового метода [4] на основе установки измерения удельного сопротивления ИУС-3. По результатам измерений рассчитывалось поверхностное сопротивление R_s (в омах на квадрат, Ом/□). Определение толщины наноразмерных слоёв золота всех об-

разцов проводилось по экспериментальной зависимости толщины от времени напыления при фиксированных режимах напыления. Температурный коэффициент сопротивления (ТКС) рассчитывался в температурном интервале от 293 до 373°С согласно выражению $\alpha = 1/R_0(R-R_0)/(T-T_0)$.

Зависимость поверхностного сопротивления R_s от толщины d для плёнок золота в области толщин 2–13 нм имеет характерный вид, представленный на рис. 1. Поверхностное сопротивление также уменьшается как при вращении подложки, так и введении дополнительной операции напыления – распыления наноразмерного слоя золота, причём в последнем случае это уменьшение является более значительным. Наименьшее значение удельного сопротивления, полученное как произведение поверхностного сопротивления на толщину плёнки, оказалось равным ≈ 31 Ом·нм, что превышает соответствующее значение ρ_0 для золота в массивном состоянии, которое при 293 К составляет $2,35 \cdot 10^{-8}$ Ом·м (23,5 Ом·нм) [5].

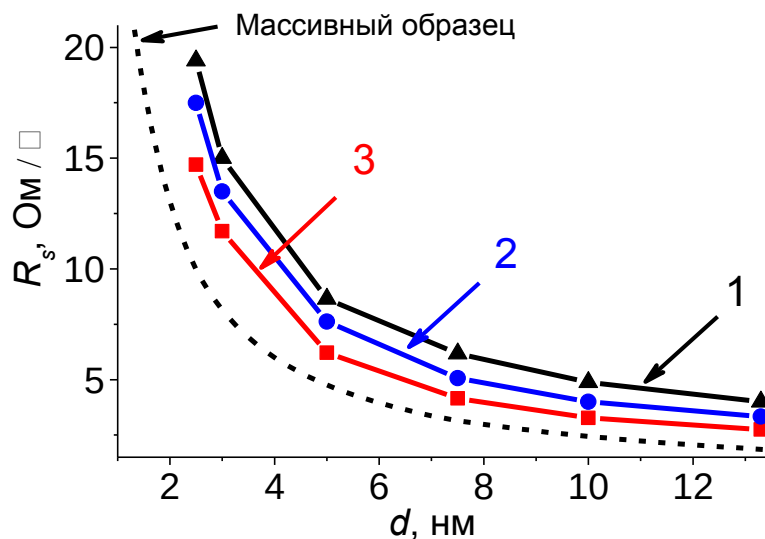


Рис. 1. Зависимость поверхностного сопротивления R_s от толщины d слоёв золота, полученных непосредственным напылением (1), с вращением подложки (2), с вращением подложки и применением операции напыления – распыления наноразмерного слоя золота (3)

Очень важную информацию о структуре ультратонких слоёв металлов могут предоставить данные о ТКС. В работе было зафиксировано уменьшение температурного коэффициента α плёнок золота толщиной 10 нм с $4,07 \cdot 10^{-3}$ К $^{-1}$ до $2,72 \cdot 10^{-4}$ К $^{-1}$, полученных при использовании дополнительной операции напыления – распыления, что свидетельствует об улучшении их термостабильности в данной облас-

ти существования наноразмерных плёнок. При этом с ростом толщины плёнки ТКС стремится к своему значению, характерному для объёмного материала (рис. 2), что говорит о формировании сплошной проводящей пленки. Значение данного коэффициента для золота в массивном состоянии при комнатной температуре на порядок выше и составляет $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [6].

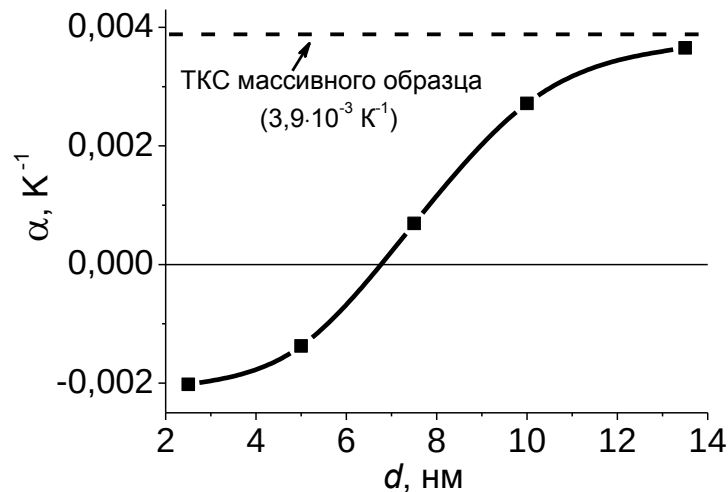


Рис. 2. Зависимость температурного коэффициента сопротивления α от толщины d слоёв золота, полученных напылением с применением операции напыления – распыления наноразмерного слоя золота

Смена знака у ТКС с минуса на плюс в области толщин 6–7 нм (см. рис. 2) свидетельствует о переходе плёнки от островкового типа микроструктуры к сетчатому [7]. В области с отрицательным ТКС характерна островковая проводимость, которая определяется расстоянием между островками, их размерами и температурой. При переходе в область с положительным коэффициентом α начинает преобладать физически несплошная, сетчатая структура, когда островки или гранулы электрически соединяются друг с другом, образуя проводящие мостики. В области существования сплошных однородных плёнок наибольший вклад в удельное сопротивление вносит рассеяние электронов на структурных дефектах (одиночные вакансии, образованные ими кластеры в зёрнах и границы зёрен), если их толщина сравнима или превышает среднюю длину свободного пробега электронов (для золота она составляет 37,7 нм [8]).

Улучшение качества слоев металла при использовании дополнительной операции напыления – распыления происходит вследствие внедрения в подложку высокоэнергетических атомов золота в услови-

ях автооблучения. С одной стороны, эти атомы являются источниками точечных дефектов в приповерхностном нарушенном слое подложки; а с другой – они служат дополнительными центрами кластерообразования. За счет этого обеспечивается сильная адгезия слоя металла к подложке [3].

Таким образом, метод ионно-лучевого напыления в сочетании с дополнительной операцией напыления – распыления наноразмерного слоя и вращения подложки позволяет получать наноразмерные слои золота высокого качества. Они обладают меньшим значением удельного сопротивления и при толщине 6–8 нм уже являются сплошными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Найденов, П. Н. Двухрешетчатые магнитоплазмонные структуры на основе ВІG и перфорированных пленок золота / П. Н. Найденов, А. Л. Чехов, О. Л. Голикова, А. В. Беспалов, А. А. Гераськин, С. С. Савин, Т. В. Мурзина // Журн. техн. физики. – 2019. – Т. 61, № 9. – С. 1076–1711.
2. Стогний, А. И. Получение методом ионно-лучевого распыления кислородом и оптические свойства ультратонких пленок золота / А. И. Стогний, Н. Н. Новицкий, С. Д. Тушина, С. В. Калинин // Журн. техн. физики. – 2003. – Т. 73, № 6. – С. 86–89.
3. Стогний, А.И. О неоднородном характере начальной стадии ионно-лучевого осаждения ультратонких пленок золота / А. И. Стогний, Н. Н. Новицкий, О. М. Стукалов, А. И. Демченко, В. И. Хитько // Письма в Журн. техн. физики. – 2004. – Т.30, №.6. – С. 87–94.
4. Бурлаков, Р. Б. К вопросу об измерении удельного сопротивления проводящих слоев четырехзондовым методом / Р. Б. Бурлаков, В. С. Ковивчак // Вестн. Ом. ун-та. – 2014, № 2. – С. 59–68.
5. Эмсли, Дж. Элементы / Дж. Эмсли. – Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 256 с.
6. Физика тонких плёнок. Т.ІІ. Современное состояние исследований и технические применения / под общ. ред. Г. Хасса и Р. Э. Туна. – Пер. с англ. – М.: Мир, 1967. – 396 с.
7. Чопра, К. Тонкопленочные солнечные элементы / К. Чопра, С. Дас. – Пер. с англ., с сокращениями. – М.: Мир, 1986. – 440 с.
8. Gall, D. Electron mean free path in elemental metals / D. Gall // Journal of applied physics. – 2016. – Vol. 119. – P. 085101-5.

У.Э. Турубанова¹, М. А. Вертен², Е.С. Соболева¹
(¹ЯГТУ, г. Ярославль, ²РГАТУ, г. Рыбинск)

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА НА СТРУКТУРУ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И НИТРИДА БОРА

Развитие обработки металлов показало, что одним из эффективных путей увеличения производительности является применение новых инструментальных материалов с нанесением на них специальных покрытий, при нанесении которых обеспечивается хорошая твердость и стойкость при сохранении режущих свойств инструмента в течение длительного срока.

Наиболее эффективным методом направленной модификации поверхностных свойств инструментального материала является нанесение функциональных покрытий на рабочие поверхности режущего инструмента.

Немаловажным и определяющим фактором для повышения работоспособности режущего инструмента являются метод и технология нанесения износостойких покрытий, для которых существует ряд требований, основные из которых представлены на рисунке 1[4091].

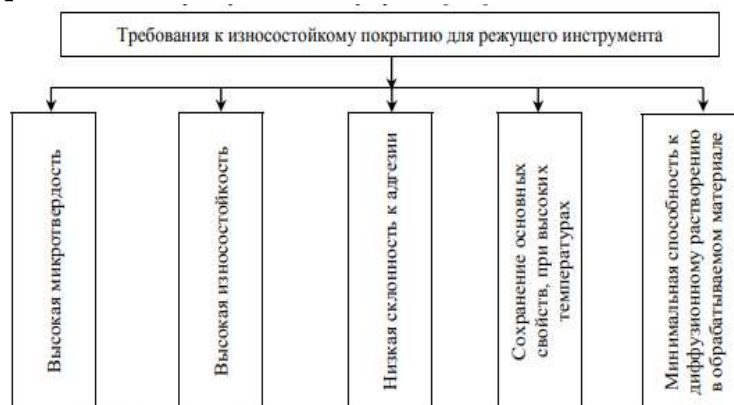


Рисунок 1 – Требования к износостойкому покрытию

Таким образом, целью данного исследования явилось улучшение режущих свойств инструмента с применением нанесения инновационных покрытий на основе никеля и нитрида бора.

В ходе выполнения работы, была разработана рецептура составов электролита-суспензии с различным содержанием дисперсной фазы порошка нитрида бора, составы представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы электролитов-суспензий

Состав электролита, г/дм ³	Номер опыта		
	1	2	3
Никель сернокислый	250	250	250
Никель хлористый	30	30	30
Борная кислота	30	30	30
Нитрид бора	20	50	100
КПАВ К-76	0,6	1,5	3

В качестве смачивающей добавки электролит-суспензия содержит катионный ПАВ (К-76), который придает частицам нитрида бора положительный заряд, благодаря чему обеспечивается осаждение твердой фазы с ионами никеля на катоде, получая, таким образом, композиционное покрытие.

В качестве второй фазы использовался серийно выпускаемый порошок нитрида бора. Необходимо было установить размер частиц, так как от него зависит, какое количество будет осаждаться в композиционном покрытии. Согласно [2], для получения КЭП используют частицы размером от 0,01 до 10 мкм. Был проведен дисперсионный анализ порошка нитрида бора. Определено, что порошок состоит из частиц, радиусы которых находятся в диапазоне от 0,3 до 9,87 мкм. На рисунке 2 представлена кривая распределения размера частиц, с помощью которой определен наиболее вероятный размер частиц, равный 1,47 мкм.

На состав композиционного материала оказывает влияние технологический режим, к которому относят плотность тока, температуру и время осаждения, а также концентрацию дисперсной фазы. Зависимость процентного содержания нитрида бора в покрытии от технологических параметров представлена на рисунках 3-5.

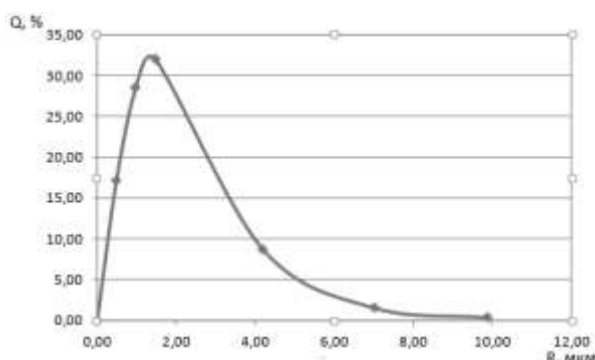


Рисунок 2 – Кривая распределения размера частиц

На рисунке 3 показана зависимость содержания нитрида бора в покрытии от плотности тока и концентрации нитрида бора в электролите-суспензии. Покрытия на толщину 12 мкм наносились при темпе-

ратуре 20 °С. Содержание порошка в покрытии определяли гравиметрическим методом.

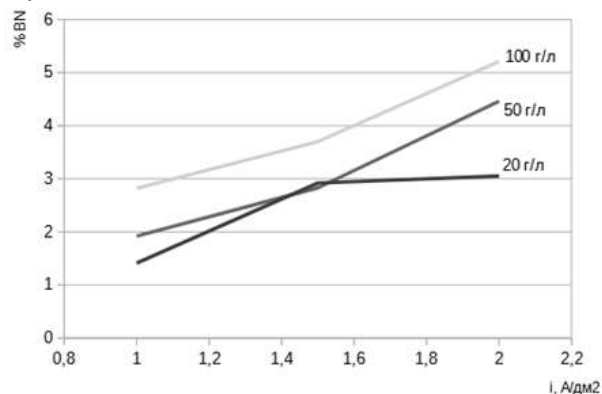


Рисунок 3 – Зависимость содержания нитрида бора от плотности тока и концентрации

Определено, что с повышением плотности тока и концентрации дисперсной фазы, содержание нитрида бора в покрытии возрастает.

Рассмотрено влияние температуры на процесс осаждения при концентрации нитрида бора 20 г/л и представлено на рисунке 4. Установлено, что повышение температуры не оказывает влияние на количество включений нитрида бора в покрытии. Аналогичная зависимость прослеживалась для всех изученных концентраций нитрида бора в электролите (50 г/л, 100 г/л). Таким образом, был сделан вывод, что осаждение композиционного покрытия целесообразно проводить при комнатной температуре.

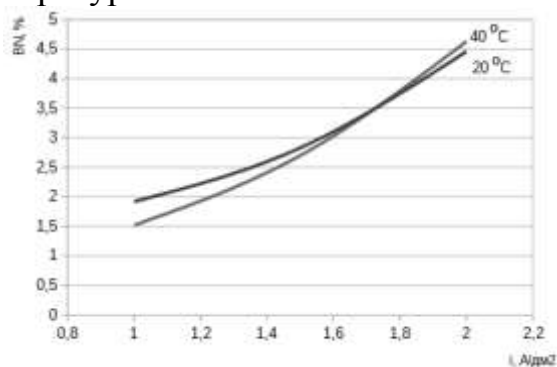


Рисунок 4 – Влияние температуры на процесс осаждения

На рисунке 5 представлена зависимость содержания нитрида бора от продолжительности электроосаждения.

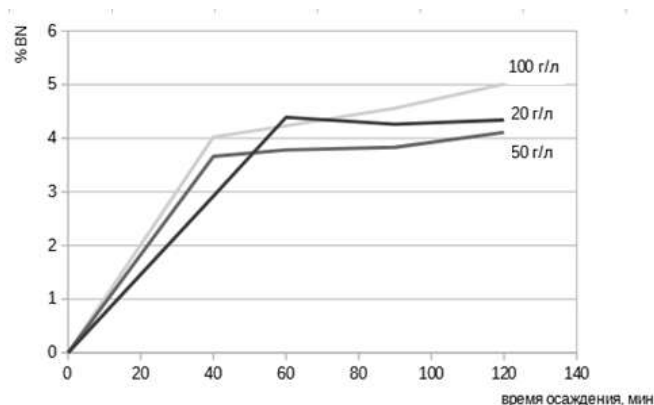


Рисунок 5 – Зависимость содержания нитрида бора от продолжительности электроосаждения

Замечено, что при всех концентрациях нитрида бора в суспензии, включение частиц нитрида бора в начальный период времени увеличивается, но при достижении определенного времени процентное содержание нитрида бора увеличивается незначительно.

Таким образом, исходя из исследований был выбран оптимальный режим осаждения композиционного материала, которому соответствует плотность тока $1,5 \text{ А/дм}^2$, время осаждения в зависимости от требуемой толщиной (для 20-40 мкм требуется 60-120 минут), и концентрация дисперсной нитрида бора в суспензии 100 г/л, процесс вести при комнатной температуре.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Верещака А.С. Работоспособность режущего инструмента с износостойким покрытием. – М.: Машиностроение, 1993. – 368 с.
- 2 Сайфуллин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. – М.: Химия, 1977. – 270 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ИНСЕКТИЦИДНОЙ ПЛЕНКИ

Одной из современных тенденций в области разработки способов защиты сырья и промышленных товаров от биоповреждений, а также сельскохозяйственных угодий, лесных и декоративных насаждений в городах от насекомых-фитофагов является их упаковка и/или укутывание с помощью многофункциональных инсектицидных полимерных пленок.

Необходимость создания в стране производства многофункциональной упаковочной инсектицидной полимерной пленки обусловлена отсутствием аналогичных отечественных материалов и возросшей потребностью в них промышленных предприятий, выпускающих непродовольственные товары (шерстяные ткани, одежду, пушно-меховые полуфабрикаты и изделия, утепления для обуви, мебели и т. п.), для решения проблемы защиты сырья от биоповреждений, вызываемых насекомыми-вредителями [1].

Современные инсектициды принадлежат к достаточно разнообразным классам химических веществ. Это инсектициды на основе синтетических пиретроидов, фосфорорганических соединений, неоникотиноидов [2].

Цель работы – изучение влияния функциональных наполнителей на физико-механические и эксплуатационные свойства нанокomпозиционной инсектицидной полимерной пленки.

Объектом исследования служили полимерные пленочные образцы инсектицидных полимерных составов на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД) марки 16803-070 (ГОСТ 16337-77).

Активными компонентами в полимерных пленочных нанокomпозитах послужили инсектициды различного спектра действия широко распространенные на рынке Беларуси и стран СНГ. Их основные характеристики представлены в таблице 1.

В композициях использовали свето- и термостабилизатор из класса пространственно-затрудненных аминов Tinuvin 783 (CIBA, Швейцария), повышающий стойкость полиэтиленового связующего к термоокислительной деструкции.

Средством равномерного распределения целевых добавок инсектицида и стабилизатора в связующем выступил нанопорошок CaCO_3 , дисперсностью менее 100 нм (ГОСТ Р 56549-2015).

Таблица 1 – Основные характеристики используемых инсектицидов

Класс инсектицида	Действующее вещество	Название (торговая марка),	Химическая формула	ТУ
Синтетические пиретроиды	Перметрин (П)	«Перметрин», вязкая жидкость	$(\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_3)$	113-04-331-91
	Циперметрин (ЦП)	«Шарпей», МЭ	$(\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}_3)$	2387-015-45418518-99
	β -циперметрин (β -ЦП)	«Кинмикс», КЭ	$(\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}_3)$	2441-061-48811647-2006
Фосфорорганический инсектицид	Пиримифосметил (ПМ)	«Актеллик», КЭ	$(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_3\text{PS})$	2387-007-00494172-97
Неоникотиноид	Имдаклоприд (ИМ)	«Искра Золотая», ВРК	$(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_5\text{NO}_2)$	2387-087-42315284-04

В качестве пластификатора был выбран диоктилфталат (ДОФ), ТУ 6-09-08-1504-83.

Композиции с содержанием модифицирующих реагентов готовили следующим образом: в нанопорошок CaCO_3 (до 6 мас. %) последовательно путем смешивания вводили инсектицид (1 – 2 мас.%), затем стабилизатор (0,5 – 1 мас. %); смесь пластифицировали жидким ДОФ (2 – 4 мас. %). Полученную массу смешивали с ПЭВД (89 – 92 мас. %). Пленки формовали из гранулята методом рукавной экструзии.

Технологичность процесса переработки композиций в пленку оценивали с помощью экструзионного агрегата HAAKE RHEOCORD 90 по критерию минимума крутящего момента в шнеке. В соответствии с этим критерием определен диапазон оптимальной дисперсности частиц CaCO_3 менее 100 нм.

Деформационно-прочностные характеристики пленок (разрушающее напряжение σ и относительное удлинение ε при разрыве) определяли по ГОСТ 14236-81 с помощью разрывной машины Instron 5567 (США). Регистрировали изменение деформационно-прочностных характеристик в процессе старения пленок, подвергаемых УФ облучению по 8 ч/сут в течение 3-х месяцев. Испытания проводили согласно методу, изложенному в ENISO 4892-2:2011 (Пластмасса. Методы испытаний на воздействие лабораторных источников света. Часть 2. Ксеноновые дуговые лампы).

Инсектицидное действие пленок изучали относительно личинок комнатных мух (*Musca domestica*). Личинки (по 50 особей) помещали

в бюксы на образцы исследуемых пленок. Спустя 5 ч регистрировали число (m) погибших личинок.

Микробиологическую активность модифицированных пленок исследовали на тест-культурах бактерий *Pseudomonas aeruginosa*, выращенных из паспортизированных штаммов Института микробиологии НАН Беларуси. Культуры микроорганизмов высевали в чашки Петри с мясопептонной питательной средой. Регистрировали появление зоны задержки роста микроорганизмов.

Область оптимальных концентраций наноразмерных частиц CaCO_3 составляет 4 – 5 %. При 3 % (образец 6) исходные деформационно-прочностные показатели пленок заметно ниже, чем при 4 % (образцы 3, 4, 5). В процессе УФ-старения они становятся еще более низкими. Увеличение концентрации CaCO_3 до 6 % (образец 7) обуславливает уменьшение содержания ПЭВД и заметное ухудшение деформационных характеристик пленок.

Таблица 2 – Изменение величины деформационно-прочностных характеристик инсектицидных полимерных пленок в процессе светового старения

№ образцов	Компоненты и их содержание, мас. %									Деформационно-прочностные характеристики σ (МПа) / ε (%) после облучения в течение месяца			
	ПЭВД	CaCO_3	Инсектициды					ДОФ	Tinuvi n 783	Месяц			
			П	ЦП	β -ЦП	ПМ	ИМ			0	1	3	4
1	89	6	1	-	-	-	-	3	1,0	8,82/180	8,63/177	8,45/170	8,01/160
2	90	5	2	-	-	-	-	2	1,0	9,80/170	9,52/170	9,27/165	9,15/165
3	91	4	2	-	-	-	-	2	1,0	9,83/170	9,53/170	9,33/170	9,31/165
4	92	4	1	-	-	-	-	2	1,0	9,84/170	9,61/170	9,39/165	9,33/160
5	92,5	4	1	-	-	-	-	2	0,5	9,85/170	9,16/160	8,77/150	8,47/140
6	92	3	2	-	-	-	-	2	1,0	8,88/170	8,47/160	8,03/150	7,71/130
7	90	6	1	-	-	-	-			9,91/150	9,33/145	8,83/140	8,49/130
8	91	4	0,5	-	-	-	-	2,5	1,0	9,82/170	9,51/170	9,43/170	9,31/165
9	90		2,5	-	-	-	-			9,79/170	9,47/170	9,31/170	9,15/165
10	92	4	2	-	-	-	-	1	1	9,85/165	9,72/160	9,54/155	9,32/150
11	90		1	-	-	-	-	4		9,79/185	9,55/180	9,39/175	9,27/170
12	91	4	2	-	-	-	-	2,8	0,2	9,83/170	8,77/165	8,32/140	8,04/130
13			1	-	-	-	-		1,2	9,82/170	9,61/170	9,42/165	9,35/165
14	91	4	-	2	-	-	-	2	1,0	10,31/17	10,07/17	9,91/165	9,83/160
15			-	-	2	-	-			11,49/16	11,23/15	11,0/150	10,91/15
16			-	-	-	2	-			10,79/18	10,59/17	10,45/170	10,21/16
17			-	-	-	-	2			9,22/190	9,11/190	9,01/185	8,80/180

Диапазон оптимальных концентраций ПЭВД соответствует 90 – 92 %. При 89 % (образец 1) исходная прочность пленки ниже, чем при

90 % (2). Увеличение количества ПЭВД до 92,5 % (образец 5) приводит к заметному снижению деформационно-прочностных показателей пленок в процессе старения из-за уменьшения содержания стабилизатора в композиции.

Снижение концентрации перметрина (П) до 0,5 % (образец 8) существенно снижает инсектицидность пленки ($m = 73$ %). При содержании перметрина (П) = 2,5 % (образец 9) инсектицидная активность пленки такая же, как при содержании перметрина 1 – 2 % (образцы 1 – 5): $m = 100$ %. Область оптимальных концентраций инсектицида 1 – 2 % мас.

Введение в состав пленки других инсектицидов выбранного ряда – циперметрин (ЦП) (14), β -циперметрин (β -ЦП) (15), пиримифосметил (ПМ) (16), имидаклоприд (ИМ) (17) – придает пленке инсектицидную активность, аналогично действию перметрина (образцы 1 – 5).

Оптимальные составы инсектицидных полимерных пленок, модифицированных наноразмерными частицами CaCO_3 , соответствуют образцам 2 – 4, 14 – 17. Достоинствами разработанных составов являются повышенная технологичность и отсутствие липкости, изготовленных из них пленок, что упрощает их эксплуатацию.

По результатам микробиологических исследований активность всех исследованных образцов по отношению к микроорганизмам не зарегистрирована. Разработанная многофункциональная инсектицидная пленка, модифицированная наноразмерными частицами CaCO_3 не оказывает подавляющего морфологического и физиологического действия на тест-культуры.

ЛИТЕРАТУРА

1 Лашкина, Е.В. Влияние функциональных наполнителей на физико-химические свойства инсектицидных полимерных пленок / Е.В. Лашкина // Вестник Гродненского государственного университета имени Янки Купалы. Серия 6. Техника. Научный, производственно-практический рецензируемый журнал / М-во образования РБ, Гр. гос. ун-т им. Я. Купалы: Гродно, РБ. Том 8, № 2, 2018. – С. 89 – 98.

2 Государственный реестр средств защиты растений и удобрений, разрешенных к применению на территории Республики Беларусь / А.В. Пискун [и др.] // Государственное учреждение «Главная государственная инспекция по семеноводству, карантину и защите растений». – Минск: ООО «Земледелие и защита растений», 2017. – 5 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ БОРА В РАСПЛАВЕ $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Одним из основных факторов, определяющим срок службы и энергоэффективность электролизеров для производства алюминия, является проникновение электролита в катодные графитовые подины электролизера на межфазных границах алюминий-подина-электролит. Для устранения этого процесса в литературе предлагаются способы механического и электролитического нанесения покрытий, смачиваемых алюминием. Преимущественно внимание уделяется нанесению покрытий из тугоплавких боридов тугоплавких элементов [1-3], причем наиболее эффективными можно считать способы нанесения покрытий из расплавленных электролитов непосредственно перед электролитическим получением алюминия.

В настоящей работе при помощи электрохимических методов анализа изучена кинетика электровосстановления бора из расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.

Измерения проводили в расплаве KF-AlF_3 с мольным отношением $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,3$ мол/мол и добавками Al_2O_3 и B_2O_3 методами хроновольтамперометрии и хронопотенциометрии в трех-электродной ячейке из графита в атмосфере воздуха при температуре 750°C . Для измерений использовали PGSTAT AutoLab 302N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). Омическое падение напряжения в измерительной цепи определяли процедурой "I-Interrupt" с целью компенсации. В качестве рабочих электродов использовали полупогруженные стержни из вольфрама, в качестве противоэлектрода – графитовый тигель ячейки. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно потенциала газового электрода CO/CO_2 [4].

Хроновольтамперограммы и хронопотенциограммы, полученные на вольфраме в расплаве KF-AlF_3 с 1,0 мас.% Al_2O_3 при 750°C и варьировании условий поляризации приведены на рисунке 1. Электровосстановление алюминия протекает при потенциале отрицательнее -1,3 В относительно потенциала газового электрода CO/CO_2 , при этом на хроновольтамперограммах в зависимости от скорости развертки в области потенциалов от -1,7 до -2,1 В формируется пик электровосстановления алюминия **Al**.

Увеличение тока катодного пика **Al** и смещение потенциала в отрицательную область при повышении скорости развертки потен-

циала указывает на протекание исследуемого процесса в условиях диффузионного контроля, осложненного замедленностью других процессов. При повышении скорости развертки потенциала выше 0,5 В/с на хроновольтамперограммах в области потенциалов около -0,5 В начинает проявляться катодный пик **Al-W**, связанный с разрядом примесных ионов или разрядом ионов алюминия с образованием интерметаллидных соединений Al-W.

Хронопотенциограммы, полученные на вольфраме в расплаве KF-AlF_3 с 1,0 мас.% Al_2O_3 при 750°C, характеризуются изменением потенциала катода в результате электроосаждения алюминия с формированием и растворением интерметаллидных соединений Al-W (около -0,8 В), алюминия (-1,6 В) и калия (около -2,1 В). При этом можно отметить длительный (более 60 с) спад потенциала электрода при кратковременном осаждении алюминия при катодных плотностях тока выше 1,2 А/см².

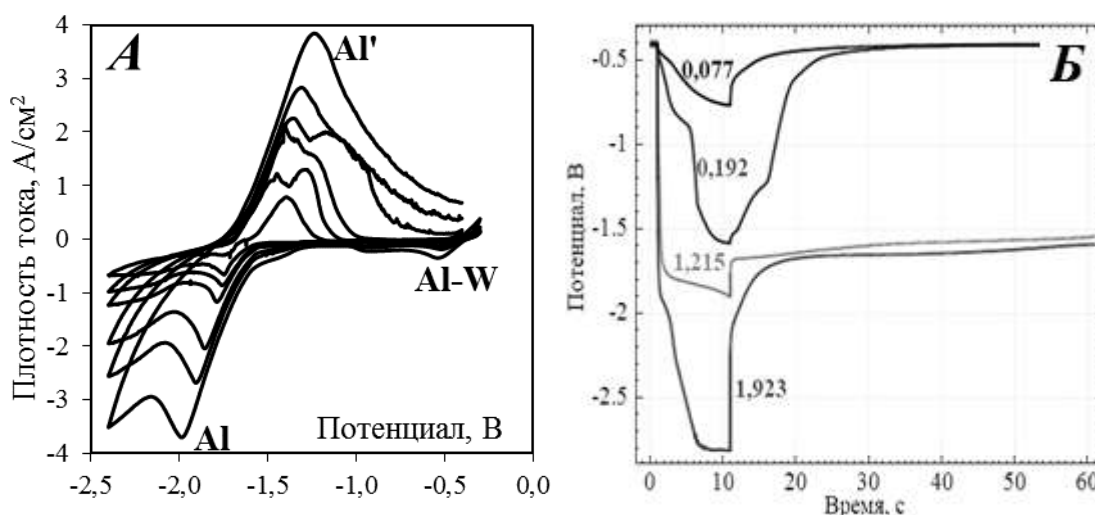


Рисунок 1 – Хроновольтамперограммы (А) и хронопотенциограммы (Б), полученные на вольфраме в расплаве KF-AlF_3 с 1,0 мас.% Al_2O_3 при температуре 750°C

При добавлении 0,5 мас.% B_2O_3 в расплав $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на хроновольтамперограммах и хронопотенциограммах в области потенциалов отрицательнее -0,8 В появляются дополнительные пики **Al+B** и площадки тока, связанные с электровосстановлением бора и совместного электровосстановления бора и алюминия (см. рисунок 2).

При повышении скорости развертки потенциала плотность тока пиков электровосстановления бора на хроновольтамперограммах увеличивается, причем потенциалы пиков не меняются, что характерно

для обратимого процесса, протекающего в условиях диффузионного контроля.

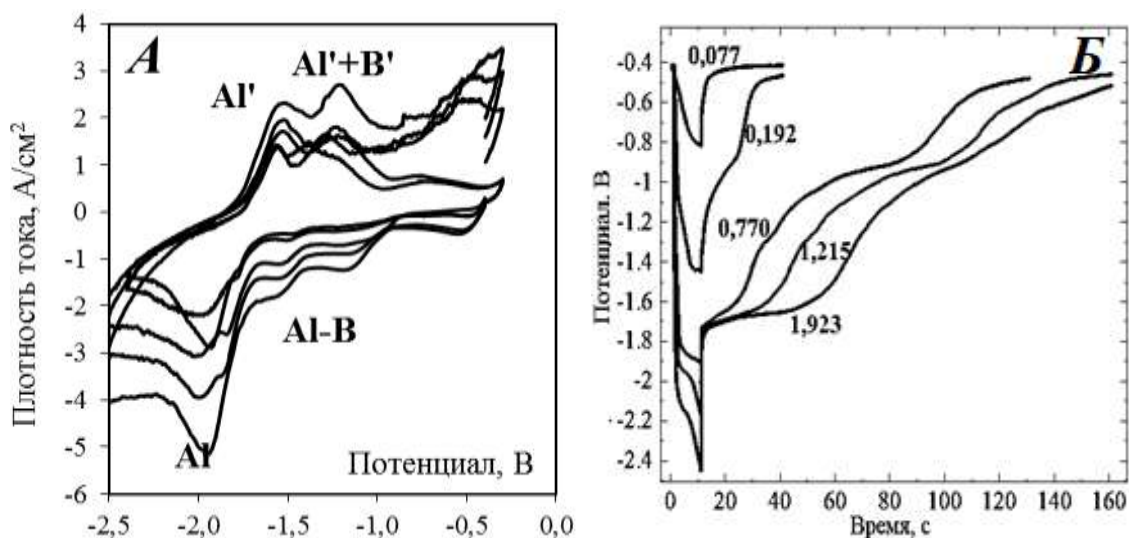


Рисунок 2 – Хроновольтамперограммы (А) и хронопотенциограммы (Б), полученные на вольфраме в расплаве 1,3KF-AlF₃ с 1,0 мас.% Al₂O₃ и 0,5 мас.% В₂O₃ при температуре 750°С

Из представленных результатов могут быть подобраны условия формирования бора и боридных покрытий на катоды электролизеров для получения алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Suzdaltsev A.V. Review-Synthesis of aluminum master alloys in oxide-fluoride melts: A review / Suzdaltsev A.V., Pershin P.S., Filatov A.A., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. // Journal of the Electrochemical Society. – 2020. – Vol. 167(10). – № 102503.
- 2 Gorlanov E.S. Electrochemical borating of titanium-containing carbographite materials / Gorlanov E.S., Bazhin V.Y., Vlasov A.A. // Russian Metallurgy (Metally). – 2017. – Vol. 2017(6). – P. 489-493
- 3 Kontrik, M. A corrosion mechanism of titanium diboride in KF-AlF₃-Al₂O₃ melt / Kontrik, M., Simko F., Galuskova D., Nosko M., Bizovska V., Hicak M., Galusek D., Rakhmatullin A., Korenko M. // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – Vol. 38. – P. 1143-1151.

**МОДИФИЦИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЛИГАТУРЫ Al-Zr,
ПОЛУЧЕННОЙ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ОКСИДНО-ФТОРИДНОГО
РАСПЛАВА**

В настоящее время растет спрос на многофункциональные сплавы и композиты на основе алюминия. Одними из наиболее востребованных в аэрокосмической отрасли и электротехнике являются алюминиевые сплавы с добавками циркония, поскольку его содержание в алюминии в пределах 0,2 мас. % существенно измельчает зерно [1], повышает прочность и термоустойчивость свойств при нагреве до 300°C. Легирование алюминия тугоплавкими металлами осуществляют путем растворения в алюминии или его сплавах лигатуры Al-Zr, состав и структура которых может существенно влиять на свойства получаемых сплавов. Улучшения модифицирующей способности при использовании лигатур можно добиться путем создания технологии, позволяющей производить лигатуры с минимальным размером, и наибольшей объемной долей образующихся алюминидов, которые будут служить центрами кристаллизации при выплавке целевой продукции. Наиболее распространенными способами изменения структуры металлов являются варьирование теплофизических параметров процесса кристаллизации, либо термическая обработка готовых изделий.

В данной работе изучено влияние параметров кристаллизации алюминиевого сплава, модифицированного лигатурой Al-Zr, на его структуру и твердость. Лигатуру Al-Zr получали ранее разработанным нами способом, включающим электролиз легкоплавкого расплава KF-NaF-AlF_3 с добавками ZrO_2 и Al_2O_3 при температуре 800°C [1].

Для изучения модифицирующей способности лигатуры использовали сплав АК6, который нагревали в высокотемпературной камерной электропечи ПВК-1.4 25 до 900°C и разбавляли необходимым количеством лигатуры Al-Zr с содержанием 10 мас.% циркония. Графитовый тигель со сплавом выдерживали в печи 10 минут, после чего сплав перемешивали графитовой мешалкой и сливали в чугунный кокиль. Для более детального изучения модифицирующей способности добавок циркония, были получены слитки сплавов АК6 с добавками циркония 0,1; 0,3; 0,5 мас. % при стандартной скорости охлаждения в графитовой изложнице при комнатной температуре. При изучении макроструктуры полученных сплавов было установлено, что добавка

циркония уже в количестве 0,1 мас. % существенно измельчает зерно (Рис. 1), что согласуется с литературными данными [2]. Дальнейшее увеличение содержания циркония (до 0,5 мас. %) не показывает существенных изменений в размере зерна.

При изучении микроструктуры было установлено, что добавка циркония снижает средний размер зерен, но не влияет на микроструктуру сплава (Рис. 2). Это указывает на преимущественное влияние циркония на состав и свойства межзеренных границ.

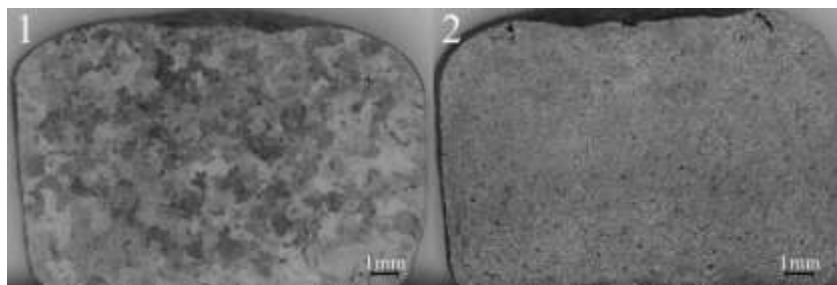


Рисунок 1 – Фотографии сплава АК6:
1 – без добавки циркония; 2 – с содержанием циркония 0,1 мас. %

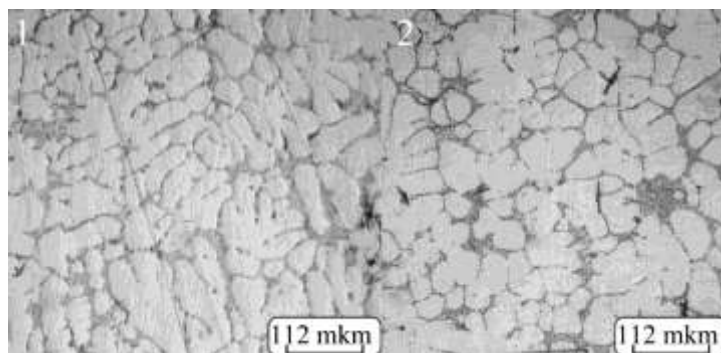


Рисунок 2 – Микрофотографии сплава АК6:
1 – без добавки циркония; 2 – с содержанием циркония 0,1 мас. %

Для изучения влияния скорости кристаллизации сплавов, методом центробежного литья были получены диски сплава АК6, а также сплава АК6 с добавками 0,1, 0,3 и 0,5 мас. % циркония при скорости охлаждения 1000 К/с. Из фотографий (Рис. 3) и микрофотографий (Рис. 4) полученных образцов видно, что увеличение скорости охлаждения в 10000 раз измельчает зерно сплава АК6, при этом добавка циркония и быстрая кристаллизация приводят более чем к 25-кратному уменьшению средних размеров зерна. Наиболее мелкие зерна такого сплава не превышают 5 мкм.

Твердость сплава АК6 при добавлении циркония увеличилась на 3 НВ, а при быстрой кристаллизации на 10 НВ.

Полученные результаты указывают на применимость лигатуры Al-Zr, полученной электролизом расплава KF-NaF-AlF_3 с добавками ZrO_2 и Al_2O_3 , для модифицирования структуры и свойств алюминиевых сплавов.

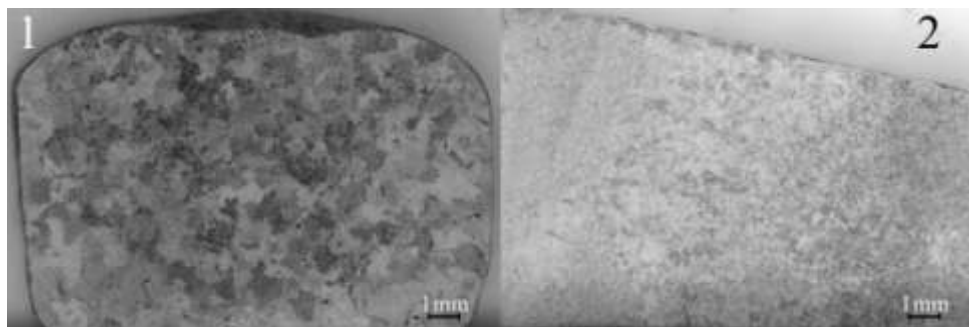


Рисунок 3 – Фотографии сплава АК6, полученного при разных скоростях кристаллизации: 1 – стандартная; 2 – 1000 К/с

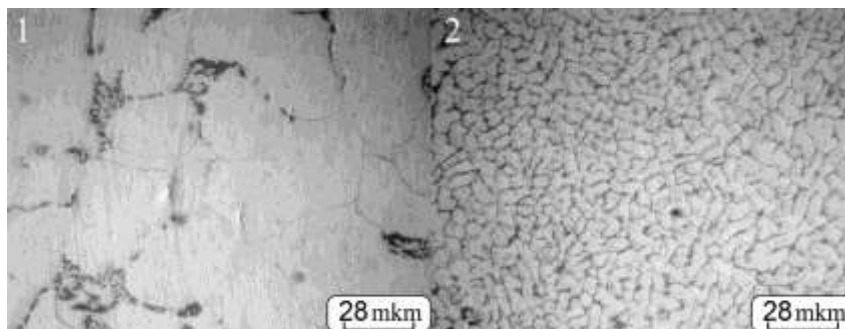


Рисунок 4 – Микрофотографии сплава АК6, полученного при разных скоростях кристаллизации: 1 – стандартная ; 2 – 1000 К/с

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90144.

ЛИТЕРАТУРА

1. Filatov A.A., Pershin P.S., Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. Synthesis of Al-Zr master alloys via the electrolysis of $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ melts // Journal of The Electrochemical Society. – 2018. – Vol. 165(2). – P. E28-E34.
2. Ravi Kumar K., Pridhar T., Sree Balaji V.S. Mechanical properties and characterization of zirconium oxide (ZrO_2) and coconut shell ash (CSA) reinforced aluminium (Al 6082) matrix hybrid composite // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 765. – P. 171-179.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Быстрое развитие предприятий пищевой отрасли обострило проблему и потребность в применении высокоэффективных технологий очистки сточных вод. В настоящее время большинство пищевых предприятий на завершающей стадии очистки сточных вод применяют биологические методы, эффективность которых резко снижается при несоблюдении нормативных требований по содержанию «биологически жестких веществ». Например, допустимое содержание в водах, подаваемых на биологическую очистку, для гидрохинона составляет 100 мг/дм³.

Большинство предприятий до стадии биоочистки применяют этап физико-химической очистки сточных вод, в том числе с использованием полимерных пористых сорбентов.

Существующие схемы комплексных установок для биологической очистки сточных вод предприятий пищевых предприятий предполагают различные комбинации методов очистки. По одному из вариантов на первом этапе происходит очистка сточных вод на флотаторе, работающем в режиме пенной сепарации. После флотатора очистка сточной воды продолжается на пенополиуретановой загрузке. Сорбент (пенополиуретан) используют в виде плавающей загрузки или стационарного слоя. После этого сточная вода направляется на биологическую очистку [1].

Такая последовательность этапов очистки сточных вод необходима для удаления «биологически жестких соединений», к числу которых относят и полифенолы (гидрохинон). Выделение его до биоочистки – актуальная задача.

Установлено, что подходящими сорбционными материалами для удаления гидрохинона являются жесткий пенополиуретан (ЖППУ) или эластичный (ЭППУ), смешанные с различными модификаторами [2].

Исследованы свойства гибридного сорбента, полученного смешиванием ЖППУ и модифицированной целлюлозы.

Жесткий пенополиуретан, являющийся отходом производства строительных материалов, измельчали и просеивали через сито с размером ячейки $\leq 2-3$ мм.

Для получения порошкообразного сорбента хлопковое волокно измельчали до размера 1,5-2,0 см и обрабатывали раствором серной

кислоты. Полученную массу тщательно перемешивали и помещали в сушильный шкаф на 1,5-2,0 часа. Высушенную порошкообразную массу измельчали до мелкодисперсного состояния [3].

Фракцию пенополиуретана смешивали с мелкодисперсным порошком целлюлозы в соотношении 1:1.

В 20 см³ водного раствора гидрохинона вводили смесь ЖППУ и порошка целлюлозы в количестве 0,5-1,0 масс. % от массы исходного раствора, встряхивали на вибросмесителе 15 мин до установления межфазного равновесия. После расслаивания фаз отбирали равновесный водный раствор, содержание гидрохинона в котором устанавливали фотометрически по реакции с диазотированной сульфаниловой кислотой (КФК-2МП, $\lambda = 400$ нм).

Степень извлечения гидрохинона вычисляли по формуле

$$R = (A - A_p) \cdot 100 / A, \%$$

где A и A_p – оптические плотности исходного и равновесного растворов соответственно.

Коэффициент сорбционного концентрирования гидрохинона вычисляли по формуле

$$r = m_{\text{вод}} / m_{\text{с}},$$

где $m_{\text{вод}}$ и $m_{\text{с}}$ – массы (г) водной и сорбционной фаз соответственно.

Сорбция гидрохинона на одном жестком пенополиуретане не достаточно эффективна и не превышает 40 %, а при применении гибридного сорбента достигает 96-97 %. Коэффициент сорбционного концентрирования равен 100 - 200.

Результаты испытаний показали, что гибридный сорбент эффективно извлекает гидрохинон из водных растворов и может быть рекомендован для концентрирования его при контроле очищенных сточных вод, сбрасываемых в водоёмы, а также в технологических схемах очистки.

ЛИТЕРАТУРА

1 Рудник М.И., Кичигин О.В., Рудько В.Г. Экология производства / М.И.Рудник, О.В.Кичигин, В.Г. Рудько. Известия вузов, 2005, №6, С.64.

2 Плотникова Р.Н., Зарцына С.С., Щербакова Н.П. Экология и безопасность жизнедеятельности / Р.Н.Плотникова, С.С.Зарцына, Н.П. Щербакова. Межвузовский сборник научных трудов, 1999, С.76

3 Никулин С.С., Пугачева И.Н. // Химия и химическая технология. Известия вузов, 2012, Т.55, № 5, С. 104-107

ОСОБЕННОСТИ КИСЛОТНОЙ АКТИВАЦИИ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МИНЕРАЛОВ ДИАТОМИТА И МОНТМОРИЛЛОНИТА

Введение. Интенсивное развитие различных отраслей промышленности, транспортной системы, активное использование сельскохозяйствий привели к значительному загрязнению гидросферы. Ежегодно в мире сбрасывается около 500 км^3 сточных вод предприятиями черной и цветной металлургии, химической, нефтехимической, газовой, угольной, лесной, целлюлозно-бумажной промышленности, поверхностным стоком с прилегающих территорий и сельскохозяйственных угодий, пастбищ и животноводческих ферм. Поэтому очистка сточных вод от загрязняющих веществ в настоящее время остается серьезной проблемой. Для очистки сточных вод широко используются природные минеральные сорбенты. Глинистые алюмосиликаты являются наиболее распространенными порообразующими минералами земной коры, представляющие собой химические соединения с комплексным кремнекислородным каркасом и преобладающими ковалентными связями элементов. Наиболее известным и широко используемым из алюмосиликатов является минерал монтмориллонит. Свойства монтмориллонита позволяют использовать его в различных отраслях промышленности, из которых весовая доля отводится на адсорбционные процессы. Среди природных неорганических материалов интерес для использования в сорбционных процессах представляет диатомит – легкая осадочная горная порода, залежи которой широко распространены в России, в том числе в Воронежской области.

Теоретическая часть. В монтмориллоните алюмоокислородный слой соединяет два кремнекислородных слоя. Оба пакета заканчиваются «сеткой» из ионов кислорода. В связи с этим связь между пакетами слаба, межпакетное расстояние велико и в нем находятся ионы и молекулы воды. Из-за этого минерал при смачивании сильно набухает и имеет ярко выраженные сорбционные свойства. Наличие изоморфных замещений, огромная удельная поверхность (до $600 - 800 \text{ м}^2/\text{г}$) и лёгкость проникновения ионов в межпакетное пространство обуславливает значительную емкость катионного обмена. Кристаллохимическая формула монтмориллонита, согласно [1]

$$\text{Na}_{0.33}[\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33}]\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$$

Диатомит – рыхлая землистая или слабосцементированная, пористая и легкая осадочная горная порода, образованная в основном

кремнеземистыми обломками панцирей (скелетов) диатомовых водорослей – диатомей и радиолярий. Главнейшая часть кремнеземистого панциря (скелета) - гидраты кремнезема различной степени – опалы вида $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Диатомиты озерного происхождения сложены в основной массе из цельных створок диатомовых водорослей, тогда как в породах морского происхождения преобладают разрушенные панцири [2].

Механизм сорбции загрязнений из воды на глинистых материалах сложен и включает Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия углеродных цепочек с поверхностью микрокристаллов силикатов и кулоновское взаимодействие заряженных и поляризованных молекул сорбата с положительно заряженными участками поверхности сорбента, содержащими ионы H^+ и Al^{3+} .

Сорбционные способности минералов ограничены, однако существует ряд эффективных методов химического и физического модифицирования сорбентов для увеличения и регулирования их пористой структуры, изменения химической природы поверхности [3]. Обработка минералов химическими реагентами зависит от минералогического и химического составов, количества обменных ионов, продолжительности и температуры обработки, природы и концентрации реагента и др. [4,5]. Химическая модификация заключается в воздействии на образцы химических реагентов. Условно можно говорить о «мягком» и «жестком» химическом модифицировании. В первом случае в основном происходит модифицирование поверхности («внешней» и «внутренней»), а во втором, значительно изменяется и пористость. Примером жесткого модифицирования может служить обработка глин растворами сильных неорганических кислот (HCl , H_2SO_4 и др). Цель работы - изучение воздействия серной кислоты различных концентраций на минералы - монтмориллонит и диатомит.

Экспериментальная часть. Объекты исследования минералы, залежи которых открыты на территории Воронежской области – монтмориллонит и диатомит. Кислотную активацию проводили раствором серной кислоты с концентрацией 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 М. Соотношение минерал: модификатор – 1 : 4. Для анализа фракцию минерала менее 0,25 мм заливали раствором кислоты и нагревали при температуре 100°C в течение 6 часов, затем промывали дистиллированной водой до нейтральной среды, осадок высушивали при температуре 105°C до постоянной массы. Сорбционную способность минералов определяли по формальдегиду, который поступает в водную среду с промышленными и коммунальными сточными водами. Он содержится в сточных водах производств органического синтеза, пластмасс,

лаков, красок, строительной, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности. Для адсорбции 0,5 г сорбента заливали 25 мл раствора формальдегида, в диапазоне концентраций 0,03 – 0,33 моль/л, время сорбции 2 часа, затем раствор отфильтровывали. Содержание формальдегида в растворе после адсорбции определяли сульфитным методом. Относительная ошибка определения 1-3 %.

Обсуждение результатов. Для исследуемых минералов проведен рентгеноструктурный анализ, результаты которого представлены в табл. 1

Таблица 1 Состав минералов

Породообразующий компонент	Минерал	
	Диатомит	Монтмориллонит
диатомит	60	-
монтмориллонит	30	35
каолинит	10	25
гидрослюда	10	35
смешаннослойные	-	5

Исследуемые образцы содержат приблизительно одинаковое количество монтмориллонита за счет которого проявляются адсорбционные свойства минералов.

Для исследуемых минералов методом сканирующей электронной микроскопии получены фотографии поверхности, представленные на рис. 1.

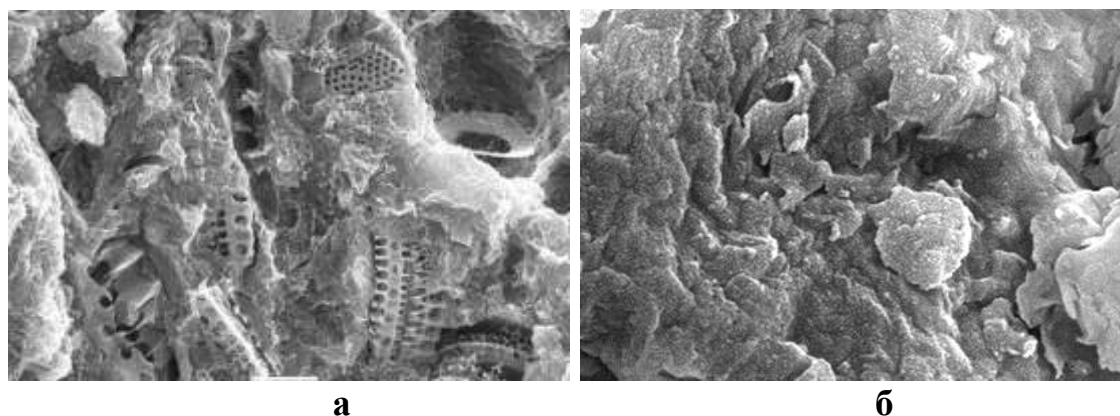


Рис. 1 Микрофотография поверхности диатомита (а) и монтмориллонита (б)

На фотографиях хорошо видна разница в структуре исследуемых минералов. На микрофотографии диатомита (рис.1а) можно отчетливо различить скелеты диатомей и разбитые частицы, также на фото различимы частицы, отличающиеся от скелетов диатомей и представляющие инородные минералы, присутствующие в диатомите. На фото

монтмориллонита (рис. 1б) видна присущая ему пластинчатость структуры.

Исследована адсорбционная способность нативных и модифицированных минералов

Таблица 2. Значения сорбции на природных и кислотоактивированных образцах

Образец	Без обработки	H ₂ SO ₄ , моль/л				
		0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
ДТ	50	48	46	43	38	36
ММ	35	56	61	59	35	20

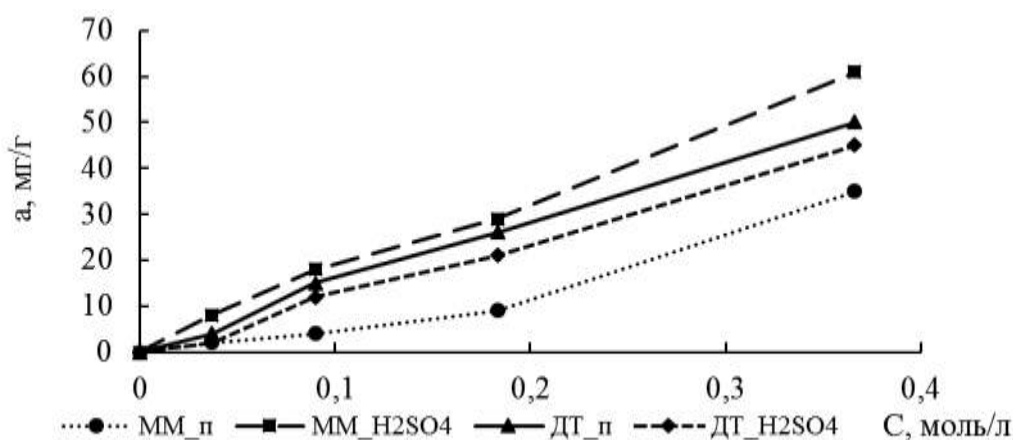


Рис.2 Изотермы адсорбции на исследуемых минералах

Сорбция на монтмориллоните увеличивается при активации кислотой, достигая максимального значения при использовании 1,0 М H₂SO₄. При обработке диатомита растворами кислоты разной концентрации не отмечается роста сорбционной способности, при использовании малых концентраций активирующей кислоты сорбция формальдегида практически не меняется в сравнении с необработанным минералом. Применение более высоких концентраций снижает сорбцию на 24-28 %.

Изотермы, полученные для всех минералов, похожи по внешнему виду; по классификации БЭТ они напоминают изотерму IV типа, характерную для сорбентов, имеющих микро и макропоры. Сорбция на кислотоактивированном монтмориллоните увеличилась в 1,7 раза по сравнению с не активированным образцом. Изотермы на природном и активированном образцах диатомита практически совпадают. Вероятно, причина такого объясняется структурой минерала. Диатомит состоит из пористых кремниевых частиц, почти не способных изменять

свойства под воздействием воды, так как застарелые кремнегели, длительно высохавшие, способны ограниченно впитывать воду. Поэтому проведение только кислотной активации может быть недостаточно для улучшения сорбционной способности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Minerals of the montmorillonite group – Their origin and relation to soils and clays / Clarence S. Ross, Sterling B. Hendricks. Washington, 1945.
2. Гончаров Ю.И., Лесовик В.С. Минералогия и петрография сырья для производства строительных материалов и технической керамики. – Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2001. – 181с.
3. Noyan, H., Önal, M. and Sarikaya, Y. (2007) The Effect of Sulfuric Acid Activation on Crystallinity, Surface Area, Porosity, Surface Acidity and Bleaching Power of a Bentonite. Food Chemistry, 105, 156-163.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.03.060>
4. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова думка, 1981. 207 с.
5. Khodosova, N. A. Adsorption of Formaldehyde from Gaseous Phase by Thermally Activated Nanoporous Celite / N. A. Khodosova, L. I. Belchinskaya, G. A. Petukhova, and O. V. Voishcheva // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2009. – Vol. 45. – No. 6. – pp. 722-727.

МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ НЕИОНОГЕННОГО ПАВ TWEEN-80 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

TWEEN-80 (полисорбат 80) – это неионогенное поверхностно-активное вещество (ПАВ), которое широко применяется в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности. Он прекрасно растворяется в воде, стабилизирует образование пены (может использоваться как пенообразователь в водных средах или пеногаситель в масляных), а также смягчает и увлажняет кожу. В косметической промышленности используется способность вещества делать эфирные и жирные масла водорастворимыми. Стоит немного добавить TWEEN-80 к маслу, как смесь можно смыть простой водой. При этом все полезные свойства масел в смеси сохраняются. TWEEN-80 применяется в кремах, шампунях, освежителях воздуха, скрабах, пенках, гидрофильных маслах, масках для лица и волос, спреях для тела и в других продуктах, в которых требуется связать отдушки, эфирные или жирные масла с водой. В пищевой промышленности

TWEEN-80 зарегистрирован как пищевая добавка Е 433. Она применяется для растворения в жирах ароматизаторов, в качестве эмульгатора и загустителя, образователя пены (для продуктов с высокой кислотностью) и пеногасителя (в производстве жиров). Полисорбат 80 можно встретить в составе кексов и йогуртов, мороженого, маргарина и сливочного масла, сливок и жиров для выпечки, жевательной резинки.

В связи с широкой применимостью данного ПАВ актуальным и востребованным представляется исследование свойств TWEEN-80, в том числе и критической концентрации мицеллообразования (ККМ), поскольку при достижении ККМ коллоидные ПАВ становятся способными к солюбилизации (растворению в мицеллах коллоидных (мицеллярных) растворов ПАВ веществ, которые нерастворимы в жидкости, представляющей собой дисперсионную среду коллоидного раствора [1]).

Поверхностно-активное вещество TWEEN-80 – это сорбиталь О-20, сорбитанполиоксиэтиленмоноолеат с молярной массой 1296 г/моль. В структуру его молекулы входит пятичленное кольцо, в вершине которого находится атом кислорода, и к которому, помимо

остатка олеиновой кислоты, присоединены две полярные цепочки $(C_2H_4O)_n$ и $(C_2H_4O)_m$, где $n+m=20$. TWEEN–80 представляет собой вязкую маслянистую жидкость, имеющую цвет от светло-желтого до янтарного, плотность 1,06–1,10 г/см³, вязкость 0,24–0,26 Па·с, температуру воспламенения 340°C [2].

Цель настоящей работы – различными методами определить критическую концентрацию мицеллообразования TWEEN–80.

В области ККМ резко изменяются физико-химические свойства растворов коллоидных ПАВ. Поэтому методы определения ККМ основаны на регистрации точки (области) перегиба на кривой «физико-химическое свойство – концентрация ПАВ» (оптическая плотность, поверхностное натяжение, удельная или эквивалентная электропроводность и т.д.) [2]. Поскольку TWEEN–80 является неионогенным ПАВ, определить ККМ по излому на концентрационной зависимости электропроводности невозможно. Поэтому нами были выбраны следующие методы: рефрактометрический, турбидиметрический и определение ККМ по излому на концентрационной зависимости поверхностного натяжения растворов ПАВ.

Для достижения поставленной цели методом последовательных разбавлений на основе дистиллированной воды были приготовлены растворы TWEEN–80 с концентрациями от $9,98 \cdot 10^{-5}$ до 80 г/л, измерен их показатель преломления, оптическая плотность, коэффициент пропускания и поверхностное натяжение. TWEEN–80 взвешивали при помощи весов лабораторных электронных RADVAG AS 200/C/2/N.

Величину коэффициента преломления определяли при помощи

рефрактометра ИРФ-454 БМ. ККМ, определенная по двум сериям растворов, составила 0,40 и 0,77 г/л (рисунок 1) ($3,09 \cdot 10^{-4}$ и $5,94 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Турбидиметрический метод анализа основан на измерении интенсивности света, прошедшего через систему, при условии, что интенсивность падающего светового потока ослабляется в результате его рассеяния дисперсной системой [3]. До достижения ККМ

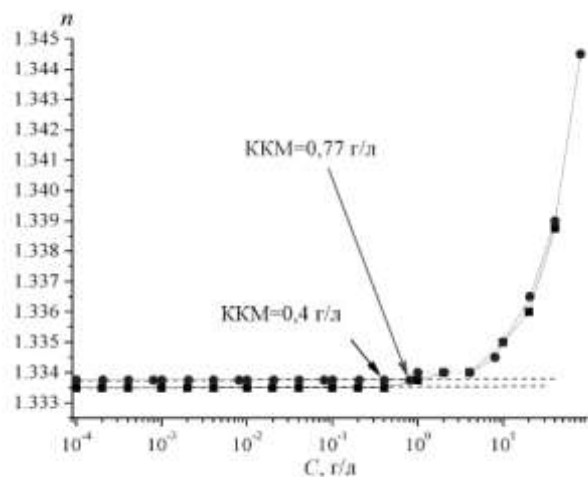


Рисунок 1 – Определение ККМ рефрактометрическим методом по двум сериям растворов TWEEN–80

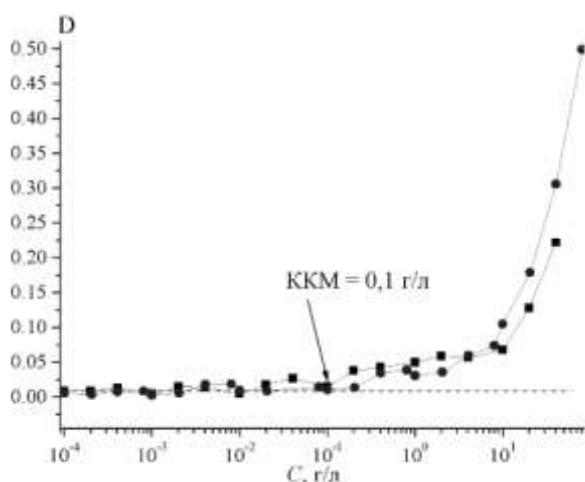


Рисунок 2 – Определение ККМ турбидиметрическим методом по двум сериям растворов TWEEN-80

раствор является истинным и свет не рассеивает. Поскольку раствор не окрашен, то и поглощения света не происходит и оптическая плотность близка к нулю (коэффициент пропускания $\tau \approx 100\%$). При появлении мицелл система становится дисперсной и начинает рассеивать свет, поэтому оптическая плотность растет, а коэффициент пропускания падает. Поскольку интенсивнее всего рассеивается свет с

наименьшей длиной волны [3], для определения ККМ было выбрано излучение с $\lambda = 400$ нм. Оптическую плотность и коэффициент пропускания определяли с помощью фотометра КФК-3-01 «ЗОМЗ» на кювете, толщиной 50,110 мм. ККМ, определенная по двум сериям растворов, составила 0,10 г/л ($7,71 \cdot 10^{-5}$ моль/л) (рисунок 2), что близко к значениям ККМ, полученным автором [4] по излому на зависимости поверхностного натяжения, измеренного тензиометрическим методом, от концентрации ($9,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л). ККМ, определенная по концентрации, при которой начинается падение коэффициента пропускания, составила 0,09 г/л ($6,94 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Поверхностное натяжение определяли сталагмометрическим методом [3]. Для экспериментального определения ККМ часто используют изотерму поверхностного натяжения в координатах $\sigma = f(\ln C)$. При достижении ККМ поверхностное натяжение перестает зависеть от концентрации раствора ПАВ и на зависимости появляется излом. Проекция на ось абсцисс дает значение $\ln(\text{ККМ})$, из которого рассчитывают величину критической концентрации мицеллообразования. ККМ, определенная по излому на концентрационной зависимости поверхностного натяжения (рисунок 3), составила 1,06 г/л, что соответствует молярной концентрации $0,818 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Это значение близко к значению ККМ, полученному авторами [5] тем же методом ($1,55 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Плотность растворов определяли при помощи денсиметров КЛП.

Таким образом, в настоящей работе тремя методами определена критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) неионогенно-

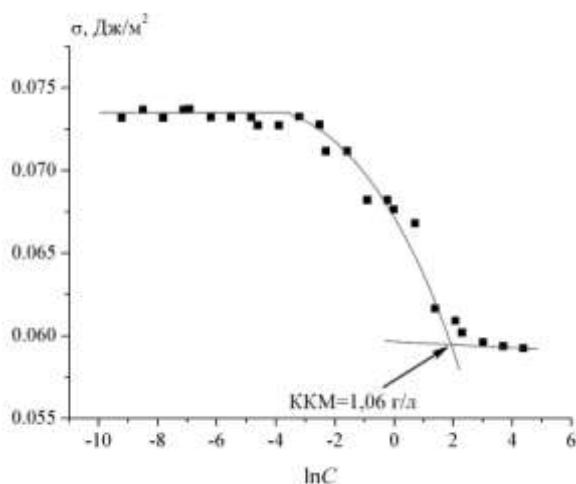


Рисунок 3 – Определение ККМ по концентрационной зависимости поверхностного натяжения водных растворов TWEEN-80

го коллоидного ПАВ TWEEN-80, составившая $6,94 \cdot 10^{-5} - 8,18 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Указанное расхождение в результатах определения ККМ различными методами связано с точностью этих методов и часто наблюдается при определении ККМ различных коллоидных ПАВ.

Работа выполнена на лабораторном оборудовании УО «Белорусский государственный технологический университет».

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Клындюк А.И. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей. Мн: БГТУ, 2011.
- 2.Химическая энциклопедия в 5 т. Т.4 М.: «Большая российская энциклопедия», 1995.
- 3.Поверхностные явления и дисперсные системы. Лабораторный практикум для студентов химико-технологических специальностей./ А.А. Шершавина, Л.Я. Крисько, Г.Г. Эмелло, Т.А. Шичкова, А.И. Клындюк. Мн.: БГТУ, 2005.
- 4.Иванова, И.И. Мицеллообразование и поверхностные свойства водных растворов бинарных смесей ТВИН-80 и бромида цетилтриметиламмония / И.И. Иванова // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.– 2012. – Т.53, №1.– С. 44–49.
- 5.Эмелло, Г.Г. Коллоидно-химические свойства технических препаратов ПАВ, используемых в косметической промышленности / Г.Г. Эмелло, Ж.В. Бондаренко, Е.В. Грукалова // Труды БГТУ. – 2012.– №4. Химия, технология органических веществ и биотехнология.– С. 20–24.

Косарев А.А., Калинкина А.А., Серов А.Н., Ваграмян Т.А.
(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия)

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК И УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ И ШЕРОХОВАТОСТЬ МЕДИ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Процесс электроосаждения меди из сернокислых электролитов при формировании медных проводящих слоев на поверхности и в сквозных отверстиях печатных плат остается актуальной задачей. Существенный вклад в надежность современных электронных устройств вносят морфология и шероховатость медного слоя. При высоких частотах электрического сигнала так называемый «скин-эффект» приводит к существенному уменьшению глубины проводящего слоя, что в условиях значительной шероховатости поверхности вызывает ослабление или потерю сигнала [1].

Существуют различные способы, улучшающие равномерность распределения медных покрытий печатных плат. Известно, что некоторые органические и неорганические добавки положительно влияют на морфологию и мелкозернистость медных осадков, улучшают микро- и макрораспределение меди [2], позволяют образовывать равномерный слой меди в устье отверстия [3]. Действие добавок в ряде случаев усиливается при ламинарном течении электролита сквозь отверстия, что достигается покачиванием печатных плат в процессе нанесения покрытия. Реверсирование тока в процессе электроосаждения оказывает воздействие на равномерность распределения покрытия внутри отверстий и с наружной стороны платы [4].

В работе рассмотрено влияние условий электроосаждения на распределение меди и морфологию поверхности как в присутствии ингибирующих добавок, так и в их отсутствии в отверстиях различного диаметра.

Таблица 1 Составы электролитов

Компоненты электролитов	Концентрация компонентов	
	1	2
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, г/л	60	60
H_2SO_4 , г/л	230	230
NaCl , мг/л	-	120
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, г/л	-	0,5
Комплекс добавок, мг/л	-	22

Электроосаждение меди на образцы печатных плат со сквозными отверстиями различного диаметра проводили при постоянном токе 1 А/дм² и в реверсном режиме при частоте 50 Гц (таблица 2). При реверсировании тока соотношение времени прямого и обратного импульсов $t_k:t_a$ составляло 20 мс:1 мс, с амплитудой $i_k=1$ и $i_a=3$ А/дм² соответственно.

Таблица 2 Условия электроосаждения образцов

№ образца	Режим электроосаждения	Покачивание	Добавки
1	Постоянный ток	—	—
2	Реверс тока	—	—
3	Постоянный ток	—	+
4	Реверс тока	—	+
5	Постоянный ток	+	—
6	Реверс тока	+	—
7	Постоянный ток	+	+
8	Реверс тока	+	+

По данным поляризационных измерений (рис.1), в присутствии комплексной добавки наблюдается существенное увеличение катодной поляризации до ~ 150 мВ, что может быть связано с ингибирующим действием на процесс электроосаждения медных покрытий [5].

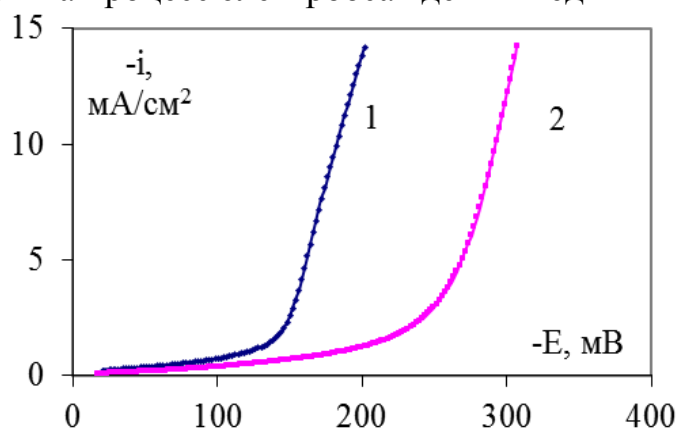


Рис.1. Катодные потенциодинамические кривые со скоростью 2 мВ/с: 1–в электролите 1; 2 –в электролите 2 с добавкой.

По результатам измерения шероховатости в соответствии с ГОСТ Р ИСО 4287-2014, высота неровностей наружной поверхности и внутри отверстий R_z в присутствии добавок и без них варьируется в пределах ~ 15 мкм, как в случае естественной конвекции, так и при покачивании катодной штанги. Однако морфология осадков меди, полученных в условиях постоянного тока из фонового раствора и в присутствии добавок, заметно отличается. Различия в морфологии хорошо видны на фрагментах профилограмм длиной 1 мм (рис. 2). В отсутствие добавок кристаллический микрорельеф наружной поверхности образца носит нерегулярный характер и образован совокупностью микронеровностей шириной не более 15-20 мкм (рис. 2а). В присутствии добавок покрытия получаются заметно более гладкими (рис. 3б, 4в), формируется пологий микрорельеф, ширина неровностей увеличивается до 50-200 мкм (рис. 2б).

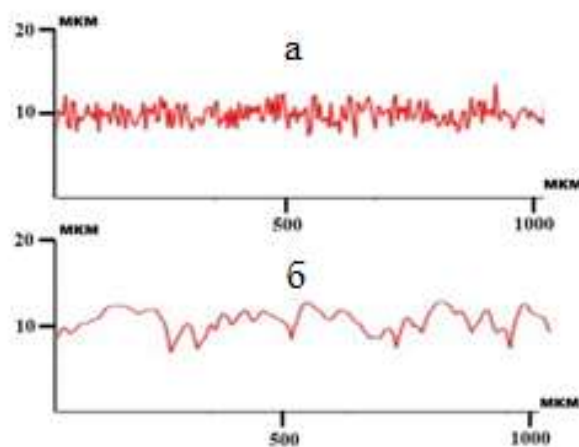


Рисунок 2. Морфология поверхности медных покрытий:
а — микропрофиль покрытия в фоновом электролите 1,
б — микропрофиль в присутствии добавки в электролите 2

В фоновом электролите в реверсном режиме формируется дендритная поверхность со значительной кристаллической шероховатостью: R_z составляет до 17 мкм (рис. 3в). Этот эффект сохраняется и при качании катодной штанги (рис. 4б). В электролите с добавками при реверсе тока наблюдается сглаживание медных покрытий: они получают достаточно равномерными по толщине и с незначительной кристаллической шероховатостью. Высота малых неровностей шириной до ~10 мкм составляет около ~2-3 мкм (рис. 4г).

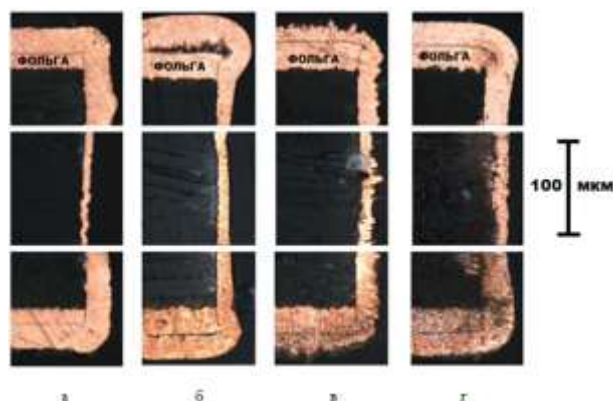


Рисунок 3. Микрофотографии ($\times 2000$) медных покрытий сквозных отверстий диаметра 0,2 мм в неподвижных образцах: а, в — полученных из фонового электролита 1, б, г — в присутствии добавки из электролита 2. Электроосаждение проводили при постоянном токе (а, б) и при реверсировании тока (в, г).

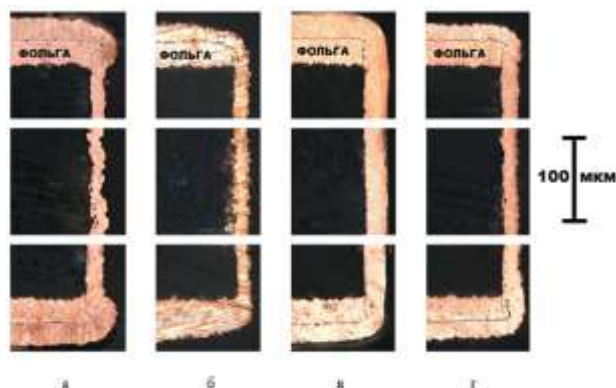


Рисунок 4. Микрофотографии медных покрытий отверстий диаметра 0,4 мм ($\times 2000$): а, б – полученных из электролита 1; в, г - в присутствии добавки из электролита 2. Электроосаждение проводили при постоянном токе (а, в) и при реверсировании тока (б, г). Образцы получены при покачивании.

Таким образом, требуемая равномерность меди по толщине и структуре на поверхности образцов и в глубине отверстий достигается лишь при совместном использовании всех трех факторов – реверса тока, перемешивания и добавок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Медведев А.М., Перспективный материал для изготовления печатных плат устройств СВЧ-диапазона. Печатный монтаж, 2017, №5 (00074), 184-187.
2. Кругликов С.С., Титова Н.В., Некрасова Н.Е., Губин А.Ф., Роль факторов макро- и микрораспределения в процессах формирования слоев металлов и сплавов в производстве печатных плат и других компонентов электронных устройств, Теоретические основы химической технологии, 2018, 52(6), 663-675.
3. Медведев А., Семенов П, Импульсная металлизация печатных плат, Технологии в электронной промышленности, 2005, №4, С.22-24.
4. Myung Jun Kim, Taeho Lim, Kyung Ju Park, Soo-Kil Kim, Jae Jeong Kim, Pulse-reverse electrodeposition of Cu for the fabrication of metal interconnection: Effects of anodic steps on the competitive adsorption of the additives used for superfilling, J. Electrochem. Soc., 2013, 160 (12), 3081-3087.
5. Кругликов С.С., Коварский Н.Я. (1975) Выравнивание микронеровностей при электроосаждении металлов. ВИНТИ. Итоги науки и техники. Электрохимия 10: С106-189.

Н.О. Ковальчук, С.А. Лоза, Н.А. Романюк, А.Н. Коржов
(ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар)

ИЗВЛЕЧЕНИЕ КИСЛОТЫ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ МЕТОДОМ ДИАЛИЗА

В наши дни особенно актуальным является вопрос экологической безопасности окружающей среды. Развитие промышленного сектора экономики, ведомое растущими потребностями человечества, приводит к загрязнению биосферы Земли. Отрицательному воздействию подвержена флора и фауна всех трёх уровней: литосферы, гидросферы и атмосферы.

Литосфера страдает от использования азотсодержащих удобрений, инсектицидов, а также от сливов промышленных отходов, загрязнённых ионами тяжелых металлов [1].

Загрязнение атмосферы обусловлено огромным количеством технологических выбросов предприятий, выбросами отработанных газов всех видов транспорта. Наличие в воздухе высокой концентрации таких соединений, как NO, NO₂, SO₂, SO₃ и др. является причиной такого явления как кислотный дождь, из-за которого под угрозой разрушения оказываются памятники архитектуры [2].

В свою очередь гидросфера страдает от сброса в водоёмы промышленных стоков, являющихся токсичными и канцерогенными, не прошедших процедуру очистки. Главным источником сточных вод, содержащих ионы тяжёлых металлов являются металлдобывающие и металлоперерабатывающие предприятия, а также предприятия гальванического производства. Для решения данной проблемы в настоящее время повсеместно применяется метод химического осаждения. Он основан на добавлении раствора гашеной извести (Ca(OH)₂) для образования осадков соединений металлов. Простота и дешевизна процесса нивелируются следующими негативными явлениями: растворение полученного осадка, приводящее к загрязнению, бесперспективность полученного шлама, не находящего дальнейшего применения. Наиболее современными и перспективными являются методы очистки с использованием мембранных технологий. К таким методам относятся электродиализ и диализ. Диализ успешно применяют для разделения растворов и избирательного извлечения отдельных компонентов [3-4].

В данной работе была оценена эффективность использования метода диализа для удаления серной кислоты из модельной смеси, содержащей сульфат никеля и серную кислоту. Данный состав смеси

был выбран для моделирования реального раствора сточных вод гальванического цеха.

Эксперимент проводился на диализном аппарате, принципиальная схема которого изображена на рисунке 1.



Рисунок 1 Схема диализной установки

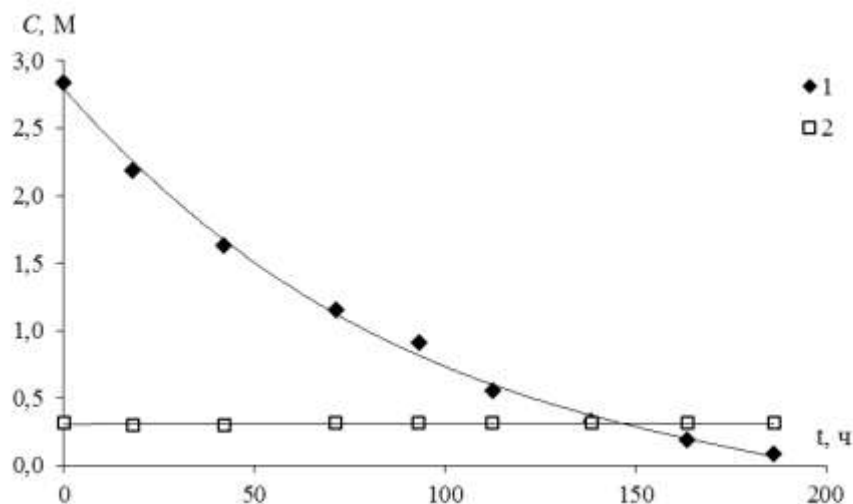
Диализная установка представляет собой ячейку, состоящую из двух камер, содержащих исходный раствор и буферный раствор. Между собой камеры разделены анионообменной мембраной МА-41, произведённой на ООО «Инновационное Предприятие «Щекиноазот», Россия.

Модельный раствор являлся смесью 2,5 М раствора серной кислоты и 0,3 М раствора сульфата никеля. Разделение проводили непрерывным перекачиванием растворов в обеих камерах в течение всего опыта. Буферным раствором являлась дистиллированная вода, смена которой производилась по мере её загрязнения.

На рисунке 2 представлен график зависимости концентрации компонентов в исходной смеси от времени.

Анализ рис. 2 показывает, что метод диализа подходит для удаления серной кислоты из промышленного стока. Концентрация H_2SO_4 за время опыта снижается практически до нуля. Анионообменная мембрана задерживает ионы Ni^{2+} , что позволяет практически без потерь по сульфату никеля переносить серную кислоту. Перенос кислоты обусловлен градиентом химического потенциала, возникающего по обе стороны от мембраны. Сульфат-анион проникает через мембрану вместе с ионами H^+ , что объясняется аномально высокой подвижностью иона водорода и его эстафетным механизмом переноса.

Эффективность разделения можно оценить, вычислив отношения концентраций серной кислоты и сульфата никеля. Так, в исходном растворе это отношение равно 8,3, в то время как по окончании эксперимента оно становится равным 58, т. е. наблюдается рост величины разделения практически на порядок.



1 – серная кислота, 2 – сульфат никеля

Рисунок 2 Зависимость концентрации компонентов раствора от времени эксперимента

Таким образом, была показана перспективность применения диализа для извлечения кислоты из промышленных стоков, содержащих соли тяжелых металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ проект FZEN-2020-0022.

ЛИТЕРАТУРА

1 Jingyao Peng, Ecological risk and early warning of soil compound pollutants (HMs, PAHs, PCBs and OCPs) in an industrial city, Changchun, China / Jingyao Peng, Yanan Chenc, Qing Xia, Guangzhi Rong, Jiquan Zhang. Environmental Pollution, 2020.

2 Jingjing Du, Simulated sulfuric and nitric acid rain inhibits leaf breakdown in streams: A microcosm study with artificial reconstituted fresh water / Jingjing Du, Mingxiang Qv, Yuyan Zhang, Minghui Cui, Hongzhong Zhang. Ecotoxicology and Environmental Safety, Volume 196, 15, 2020.

3 J. López, Acid recovery from copper metallurgical process streams polluted with arsenic by diffusion dialysis / J. López, R. R. de Oliveira, M. Reig, X. Vecino, O. Gibert, A. de Juan, J. L. Cortina. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020.

4 Vikrant Yadav, Polysulfone/graphene quantum dots composite anion exchange membrane for acid recovery by diffusion dialysis / Vikrant Yadav, Savan K. Raj, Nehal H. Rathod, Vaibhav Kulshrestha. Journal of Membrane Science, Volume 611, 1 2020.

УДК 66.011; 544.4.032.7

Козлова М.М.¹, Марков В.Ф.^{1,2}, Маскаева Л.Н.^{1,2}

(¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

²Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ КАТИОНИТА КУ-2×8 ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

В настоящее время на атомных электростанциях стремительно возрастают объемы отработанных ионообменных смол, которые представляют собой гетерогенные отходы низкого уровня активности. Такие смолы необходимо перерабатывать с целью снижения негативного воздействия на окружающую среду. Традиционные технологии утилизации отработанных ионообменных смол являются относительно дорогостоящими и в ряде случаев вызывают образование взрывоопасных продуктов [1, 2]. Эффективным способом переработки отработанных смол является окислительная деструкция. Перспективной технологией утилизации отработанных смол может быть процесс Фентона, который способствует окислению органических соединений под действием пероксида водорода. В качестве каталитической добавки чаще всего используют соли двухвалентных переходных металлов, в частности соли железа(II) [3].

В данной работе проведены комплексные кинетические исследования безкаталитической и каталитической окислительной деструкции сульфокислотного катионита КУ-2×8 с использованием реакции Фентона.

Безкаталитическое окисление катионита 5–25 % раствором пероксида водорода проводили при температурах 348–368 К. Установлено, что наибольшее влияние на повышение скорости окислительной деструкции катионита оказывает увеличение температуры процесса (рис. 1а). При этом варьирование концентрации пероксида водорода значительно не изменяет скорость окисления катионита.

При проведении каталитической окислительной деструкции катионита 20 % раствором пероксида водорода с добавлением 0.001–0.005 ммоль/л сульфата железа(II) отмечено повышение скорости разложения в условиях относительно низких температур – от 323 до 348 К (рис. 1б).

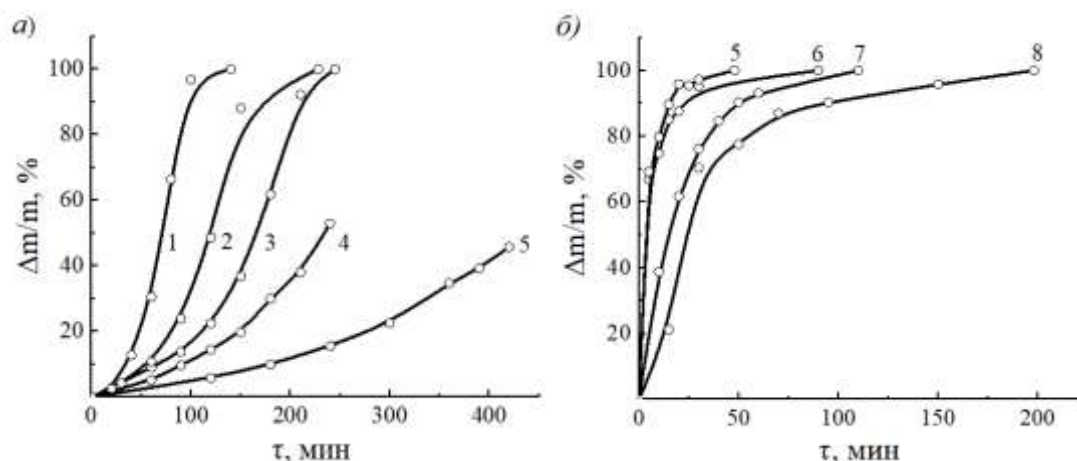


Рисунок 1 – Кинетические кривые относительной потери массы катионита КУ-2×8 в 20% H_2O_2 (а) и с добавлением 0.003 ммоль/л FeSO_4 (б) при температуре, К:
368 (1), 363 (2), 358 (3), 353 (4), 348 (5), 343 (6), 333 (7), 323 (8)

Рассчитаны значения энергии активации реакции безкаталитического окисления катионита пероксидом водорода, находящиеся в диапазоне 132.46–141.96 кДж/моль. Добавление катализатора FeSO_4 снижает значения энергии активации до 40.9–67.1 кДж/моль. Полученные значения энергии активации во всех случаях соответствуют процессам, протекающим в кинетической области.

Исследовано изменение морфологии гранул катионита КУ-2×8 в процессе окислительной деструкции. На рис. 2а видно, что поверхность гранул катионита до окисления пероксидом водорода гладкая и недеформированная. На рис. 2б и 2в показано, что после окисления катионита наблюдаются локальные изменения на поверхности смолы: гранула изменила свою форму, объем и покрылась трещинами. Представленные изменения могут возникать вследствие разрушения поперечных связей катионита в процессе окислительной деструкции, что вызывает уменьшение его механической прочности.

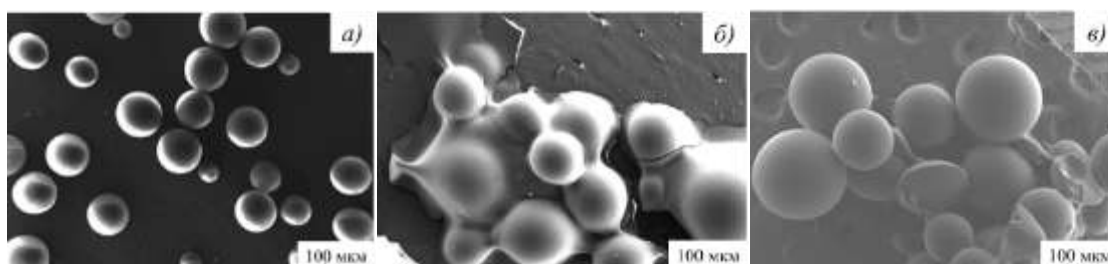


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические изображения поверхности катионита КУ-2×8 до окисления (а), после воздействия 20% пероксидом водорода (б) и с добавлением 0.005 ммоль/л FeSO_4 (в)

Проведен анализ продуктов окисления катионита КУ-2×8 методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии. В результате безкаталитического разложения катионита были идентифицированы следующие соединения с вероятностью подобия более 90%: нонадекан, эйкозан, дибутилфталат, генейкозан, докозан, тетракозан, 2,2-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенол), 7-кето-листохоловая кислота, гексатриаконтан, тетратетракоктан, тетракоктан, пентакозан (рис. 3а). При этом сразу три пика соответствуют генейкозану (27.087, 30.270, 34.016 мин), тетратетракоктану (39.522, 48.892, 51.286 мин) и тетракоктану (44.141, 46.273, 54.005 мин).

При добавлении катализатора FeSO_4 с вероятностью подобия более 90% установлено присутствие большинства приведенных выше соединений (рис. 3б). Однако интенсивность пиков со временем выхода 19.886, 24.237, 27.089, 30.281 и 34.854 мин по сравнению с безкаталитическим разложением снижается при повышении интенсивности пиков тетратетракоктана и тетракоктана.

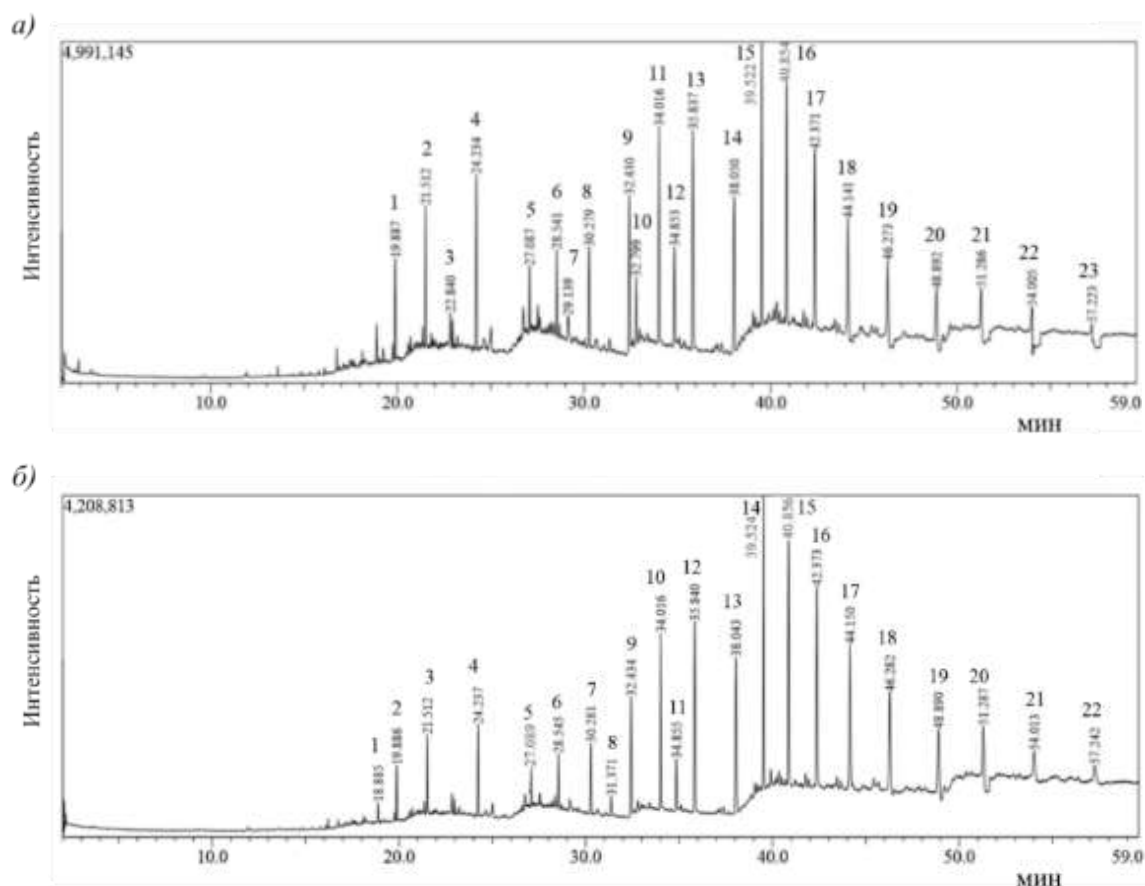


Рисунок 3 – Масс-хроматограммы продуктов окисления катионита КУ-2×8 10 % раствором H_2O_2 (а) и 5 % раствором H_2O_2 с добавлением катализатора FeSO_4 (б)

Таким образом, по результатам масс-хроматографического анализа продуктов безкаталитического и каталитического окислительно-го разложения катионита установлено, что преобладают соединения класса алканов. Однако в продуктах, полученных в процессе безкаталитического окисления, обнаружены также соединения класса фенолов, при добавлении катализаторов заметно повышается интенсивность пиков высокомолекулярных соединений, таких как тетратетраконтан и тетраконтан.

Проведенные исследования продемонстрировали возможность практически полной безкаталитической и каталитической окислительной деструкции катионита КУ-2×8 с использованием водного раствора пероксида водорода. Полученные результаты могут быть использованы для создания экономически эффективной технологии утилизации отработанных ионообменных смол атомных электростанций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смольников, М.И. Проблемы утилизации отработанных ионообменных смол атомных электростанций (обзор) / М.И. Смольников, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, А.Е. Бобылев, О.А. Мокроусова // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 49. – В. 3. – С. 119–134.
2. Wang, J. Treatment and disposal of spent radioactive ion-exchange resins produced in the nuclear industry / J. Wang, Z. Wan. // Progress in Nuclear Energy. – 2015. – V. 78. – P. 47–55.
3. Babuponnusami, A. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment / A. Babuponnusami, K. Muthukumar // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2014. – V. 2. – P. 557–572.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ **$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}/\text{Cu}$**

Существенным недостатком керамических (поликристаллических) материалов на основе слоистого кобальтита кальция является их пониженная (по сравнению с монокристаллами) электропроводность, что снижает значения таких функциональных характеристик этих материалов, как фактор мощности и показатель термоэлектрической добротности и ограничивает возможность практического использования оксидной термоэлектрической керамики. Для повышения электропроводности керамики на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ используются различные подходы: частичное (в том числе совместное) замещение ионов кальция и кобальта в его структуре [1]; применение специальных методов спекания (спекание под давлением, плазменно-искровое спекание и т.д.), позволяющее получить текстурированную керамику с повышенной электропроводностью; создание в керамике фазовой и химической неоднородности с направленным распределением фаз и химических элементов по объему керамики [2]. По последним литературным данным, эффективным способом управления физико-химическими и функциональными свойствами керамики на основе слоистого кобальтита кальция является введение в нее микро- и наночастиц благородных металлов (серебро, золото) [3], что приводит к образованию композиционных материалов, обладающих более высокой электропроводностью, чем базовая однофазная керамика и, как следствие, улучшенными термоэлектрическими (функциональными) характеристиками. Данный подход представляется весьма продуктивным для разработки термоэлектрической керамики с улучшенными функциональными характеристиками, однако использование при ее синтезе благородных металлов и их соединений приводит к существенному удорожанию образующихся при этом материалов. В связи с этим интересным является выяснение возможности повышения электропроводности и, как следствие, термоэлектрических показателей керамики на основе слоистого кобальтита кальция путем введения в нее частиц переходных металлов (и их оксидов), стоимость которых значительно ниже, чем благородных металлов.

В данной работе с целью разработки новых эффективных высокотемпературных термоэлектриков изучено влияние добавки частиц меди в сочетании с двухстадийным спеканием на плотность, электро-транспортные (электропроводность, коэффициент термо-ЭДС) и

функциональные (фактор мощности) свойства керамики на основе слоистого кобальтита кальция.

Исходный слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ синтезировали керамическим методом из CaCO_3 (ч.д.а.) и Co_3O_4 (ч.д.а) при температуре 1173 К на воздухе в течение 12 ч. После обжига керамику измельчили и подвергли повторному помолу, а затем к готовому порошку кобальтита кальция добавили 3, 6, 9 мас. % Cu. После помола порошки прессовали в штабики размером 5×5×30 мм, которые затем спекали на воздухе при температуре 1273 К в течение 6 ч. Для восстановления ожидаемого в соответствии с диаграммой состояния [4] фазового состава керамики после спекания ее дополнительно отжигали на воздухе при 1173 К в течение 71 ч. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером 5×5×2 мм.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение)). Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{каж}}$) находили по их массе и геометрическим размерам. Общую пористость ($\Pi_{\text{общ}}$) керамики вычисляли по формуле $\Pi_{\text{общ}} = (1 - \rho_{\text{каж}}/\rho_{\text{рент}}) \cdot 100\%$, где $\rho_{\text{каж}}$ и $\rho_{\text{рент}}$ – кажущаяся и рентгенографическая плотность образца (за рентгенографическую плотность керамики принимали плотность чистого кобальтита кальция $\rho_{\text{рент}} = 4,677 \text{ г/см}^3$). Электропроводность (σ) и коэффициент термо-ЭДС (S) образцов изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Величину фактора мощности (P) керамики вычисляли по формуле $P = S^2 \cdot \sigma$.

На дифрактограммах композитов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x \text{ мол.}\% \text{ Cu}$ ($x = 3, 6, 9$), полученных двухстадийным спеканием наблюдались отчетливые рефлексy фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и слабовыраженные рефлексy примесных фаз, принадлежащих, вероятнее всего, меди и ее оксидам, образовавшимся в результате длительного окислительного отжига образцов после спекания в условиях перитектоидного распада.

Кажущаяся плотность керамики варьировалась в пределах 3,81–4,14 г/см^3 , увеличиваясь с ростом содержания в образцах меди. Подобное улучшение спекаемости наблюдалось при введении в керамику на основе слоистого кобальтита кальция оксидов меди и без использования двухстадийного спекания [5].

Как видно из рисунка, удельная электропроводность всех образцов, измеренная перпендикулярно оси прессования была на 10–15 См/см выше, чем проводимость, измеренная параллельно оси прессования. Это связано с текстурированием образцов, выраженном в ориентации «чешуек» слоистого кобальтита кальция преимущественно перпендикулярно оси прессования. Значения удельной электропроводности керамики, измеренной параллельно оси прессования были на уровне значений проводимости керамики на основе чистого кобальтита кальция, измеренной перпендикулярно оси прессования. С ростом содержания в образцах меди удельная электропроводность, в целом, повышалась, что, вероятно, связано с повышением плотности образцов (таблица). Наибольшее значение удельной электропроводности наблюдалось для керамики, содержащей 6 мас.% меди, для которого пористость была минимальной. Энергия активации электропроводности, найденная из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$, менялась в пределах 0,094–0,108 эВ и не зависела от направления, в котором проводились измерения электропроводности. При 1100 К коэффициент термо-ЭДС практически линейно рос с увеличением содержания в керамике меди.

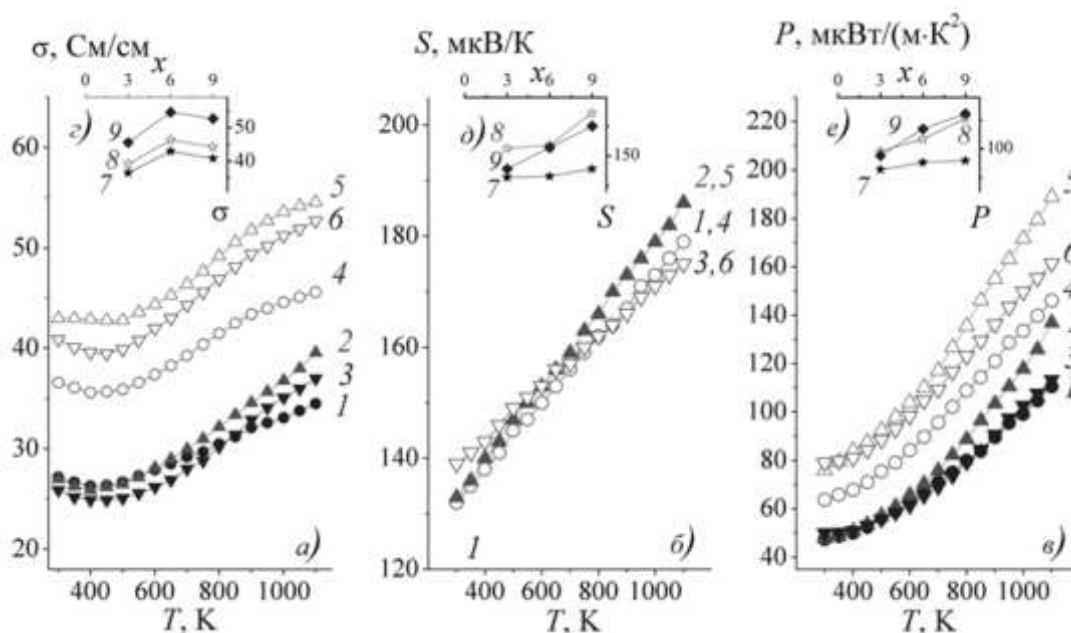


Рисунок 1 – Температурные (а–в) и концентрационные (г–е) зависимости удельной электропроводности (σ) (а, г), коэффициента термо-ЭДС (S) (б, д) и фактора мощности (P) (в, е) спеченной керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$ мас.% Cu: $x = 3$ (1, 4), 6 (2, 5) и 9 (3, 6) в направлении параллельно (1–3) и перпендикулярно (4–6) оси прессования при температурах 300 К (7), 700 К (8) и 1100 К (9)

Таблица 1 – Значения кажущейся плотности ($\rho_{\text{каж}}$), пористости (Π), кажущейся энергии активации электропроводности (E_A), удельной электропроводности, измеренной параллельно ($\sigma_{1100\parallel}$) и перпендикулярно ($\sigma_{1100\perp}$) оси прессования, коэффициента термо-ЭДС (S_{1100}) и фактора мощности (P_{1100}) керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x \text{ мас.}\% \text{ Cu}$

x	$\rho_{\text{каж}}, \text{ г/см}^3$	$\Pi, \%$	$E_A, \text{ эВ}$	$\sigma_{1100\parallel}, \text{ См/см}$	$\sigma_{1100\perp}, \text{ См/см}$	$S_{1100}, \text{ мкВ/К}$	$P_{1100\parallel}, \text{ мкВт/(м}\cdot\text{K}^2)$	$P_{1100\perp}, \text{ мкВт/(м}\cdot\text{K}^2)$
3	3,81	19	0,094	34,5	45,8	179	111	146
6	4,14	11	0,108	39,9	54,5	186	137	189
9	4,11	12	0,103	37,0	52,9	175	113	162

Наибольшее значение фактора мощности наблюдали для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 6 \text{ мас.}\% \text{ Cu}$ в направлении перпендикулярном оси прессования и составил $189 \text{ мкВт/(м}\cdot\text{K}^2)$ при 1100 K , что в 1,9 раза превышает фактор мощности керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, получаемой обычным твердофазным способом ($P_{1100} = 100 \text{ мкВт/(м}\cdot\text{K}^2)$) [1, 2].

Работа выполнена в рамках подпрограммы «Материаловедение и технологии материалов» ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (задание 1.55).

ЛИТЕРАТУРА

1. Клындюк, А.И. Синтез, структура и свойства слоистых термоэлектриков $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ ($M - \text{Ti-Zn, Mo, W, Pb, Bi}$) / А.И. Клындюк, И.В. Мацукевич // Неорган. матер. – 2015. – Т. 51. – № 9. – С. 1025–1031.
2. Синтез и свойства материалов на основе слоистых кобальтитов кальция и висмута / И.В. Мацукевич [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2015. – Т. 88. – Вып. 8. – С. 1117–1123.
3. Kahraman, F. Enhancement of mechanical and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ by Ag addition / F. Kahraman [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc.– 2015.– Vol. 35.– P. 3835–3841.
4. Woermann, E. Phase Equilibria in the system CaO-cobalt oxide in air / E. Woermann, A. Muan // J. Inorg. Nucl. Chem.– 1970.– Vol. 32.– P. 1455–1459.
5. Термоэлектрическая керамика на основе слоистого кобальтита кальция с добавками оксидов тяжелых и переходных металлов / Е.А. Чижова [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика.– 2019.– №9.– С. 13–17.

И.Ю. Лысогорская
(Южный Федеральный Университет, г. Таганрог)

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРЯДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Одним из приоритетных направлений в современной электрохимической энергетике является создание перезаряжаемых электрохимических устройств с высокими мощностными и энергетическими характеристиками, а также их усовершенствование. В этой связи наибольшего интереса представляют электрохимические суперконденсаторы, принцип действия которых основан на зарядении двойного электрического слоя (ДЭС) и протекании квазиобратимых фарадеевских процессов. В качестве электродных материалов электрохимических суперконденсаторов широко используют высокопористые углеродные материалы (активированный уголь, углеродные нанотрубки, графен) и пленочные структуры на основе полианилина [1].

В данной работе были исследованы разрядные характеристики электродов суперконденсаторов на основе «чистых» кремний-углеродных пленок (КУП) и КУП легированные никелем, полученных методом электрохимического осаждения. Процесс получения кремний-углеродных пленок подробно описан в работе [4]. Электрохимические измерения проводились с помощью потенциостата – гальваностата модели Р - 45Х (Россия). Разрядные характеристики были получены методом гальваностатического циклирования. Метод заключается в попеременной подаче на суперконденсатор стабилизированного постоянного тока разного знака и записи зависимости потенциала от времени.

Анализ разрядных кривых показал, что форма кривых, демонстрирует типичное псевдоемкостное поведение образцов электродов, что является следствием окислительно-восстановительных процессов, протекающих непосредственно на электроде.

Типичная разрядная кривая и кривая, построенная по расчетным данным представлена на рисунке 1.

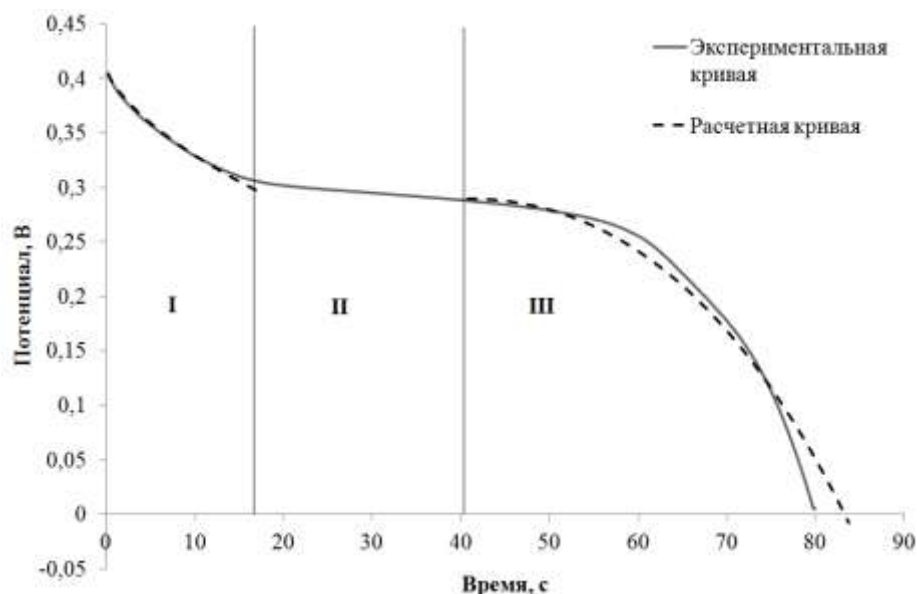


Рисунок 1 – Типичная временная зависимость напряжения для электродов суперконденсаторов

Из рисунка 1 видно, что каждая разрядная кривая состоит из трех участков: двух криволинейных: начального (область I), конечного (область III) и прямолинейного (область II) временного участка. Нелинейное снижение напряжения на начальном участке связано с изменением поляризационной составляющей. Уменьшение напряжения на линейном участке связано со снижением плотности электролита, которая изменяется линейно. К концу разряда происходит закупорка пор активного вещества электродов, их сопротивление увеличивается, и потенциал резко снижается. Область II – переходная (практически линейный участок), область I (начальные участки) и область III – аппроксимируется зависимостью типа растянутой экспоненты: $u(t) \propto \exp(-(t/\tau)^\beta)$, где β - имеет значения от 0,7 до 1,04 (область I); от 0,45 до 0,64 (область III) соответственно; τ - время заряда электрода суперконденсатора.

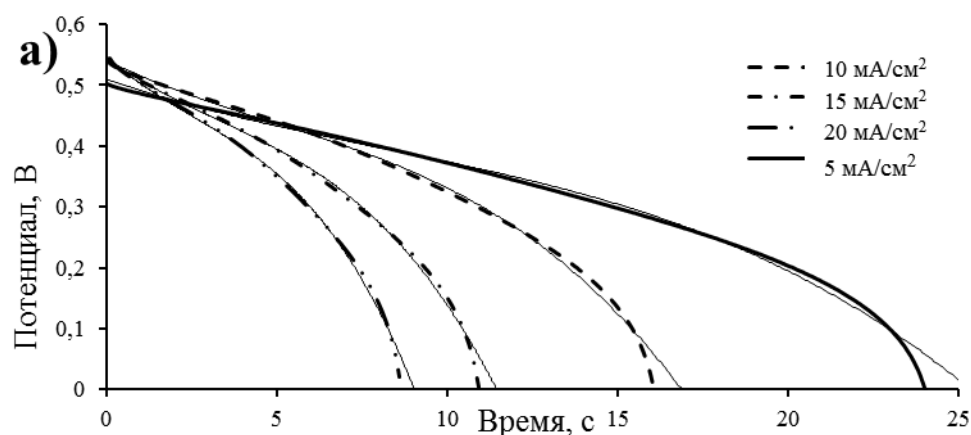
Для исследуемых образцов разрядные кривые были аппроксимированы и построены модельные зависимости при различных токах от 1-20 мА/см² (рисунок 2). Значения времен и коэффициентов для различных областей представлены в таблице.

Таблица 1 - Результаты определения параметров модельных зависимостей разрядных кривых электродов суперконденсаторов.

Наименование образца	Ток, мА/с м ²	t, с (обл. I)	β (обл. I)	t, с (обл. II)	t, с (обл. III)	β (обл. III)
1	2	3	4	5	6	7
Медь/CH ₃ ОН/ Ni	1	21	0,9	20	23	0,64
	3	8	0,8	10	5	0,51
	5	5	0,69	5	3	0,49
	10	3	0,69	3	2	0,47
Медь/CH ₃ ОН;	5	8	1,04	8	8	0,59
	10	6	0,95	4	6	0,5
	15	3	0,95	0	4	0,48
	20	4	0,7	0	3	0,45

Коэффициент достоверности аппроксимации R^2 для всех случаев находился в диапазоне от 0,98 до 0,99.

Для обоих образцов при повышении плотности тока коэффициент β области I и III понижается. Это уменьшение может быть вызвано несколькими причинами. Во-первых, при повышении плотности тока в действие могут вступать дополнительные перколяционные пути и заряжаться поры, недоступные при меньших токах. Во-вторых, может быть связана с неоднозначностью протекающих на электродах процессах [2].



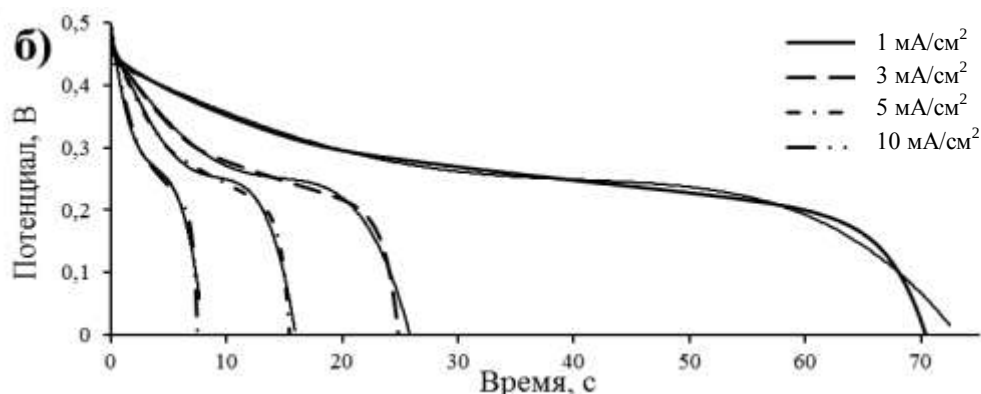


Рисунок 2 – Гальваностатические разрядные кривые электродов при различных плотностях тока а) медь/ CH_3OH б) медь/ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ni}$

Разрядная кривая чистых КУП обладает линейным характером, это может указывать на то, что первостепенным процессом является разряд двойного электрического слоя, формирующегося на поверхности материала при заряде [3]. В случае с КУП легированными никелем нелинейность разрядной кривой свидетельствует о протекании псевдоемкостных процессов. Анализ кривых так же показал, что при плотностях тока свыше 15 mA/cm^2 , отсутствует область II, это может быть связано с более быстрым протеканием окислительно-восстановительных реакций на электроде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barsukov I. V., Johnson C., Doninger E., Barsukov V. Z. New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells (NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry). New York :Springer, 2006. 297 p.;
2. Учайкин В.В., Амброзевич А.С., Сибатов Р.Т., Амброзевич С.А., Морозова Е.В. Эффекты памяти и нелинейного транспорта в процессах зарядки-разрядки суперконденсатора// Журнал технической физики, 2016, том 86, вып.2, с.95-104;
3. Положенцева Ю.А., Карушев М.П., Румянцев А.М., Чепурная И.А., Тимонов А.М. Литий-ионный суперконденсатор с положительным электродом на основе углеродного материала, модифицированного полимерным комплексом никеля с основанием Шиффа// Журнал технической физики, 2020, том 46, вып. 4, с.48-51.
4. Григорьев М.Н, Михайлова Т.С, Мясоедова Т.Н. Разработка электродов электрохимических конденсаторов на основе кремний-углеродных структур// Электроника: Наука, технология, бизнес, 2019, № 9 (190), с. 96-102.

Мустафаева Ф.А., Кахраманов Н.Т.
(Институт Полимерных Материалов НАНА, г. Сумгайыт)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ И СМЕСИ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ И НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Полиэтилен составляет 40% от общего спроса на пластмассовые изделия [1]. Свойства полиэтилена делают его популярным в отраслях, в основном связанных с упаковкой и строительством. Однако, из-за органической природы полиэтилен обладает плохой огнестойкостью. Следовательно, улучшение огнестойкости полиэтилена является серьезной проблемой для расширения его использования в большинстве областей применения.

Так как антипирены являются необходимыми добавками для обеспечения пожарной безопасности для широкого спектра материалов, это привело к более широкому использованию различных типов антипиренов. В последние годы было показано, что некоторые из этих соединений оказывают вредное воздействие на окружающую среду, в результате чего их заменяют более экологичными альтернативами. Из анализа мирового рынка потребления антипиренов, предназначенных для увеличения огнестойкости полимеров отчетливо прослеживается заинтересованность в применении гидроксида алюминия. Он является наиболее потребляемым антипиреном из-за нетоксичности и выгодной низкой стоимости.

Ранее нами была исследована влияние гидроксида алюминия на физико-механические и реологические свойства, на закономерность кристаллизации композитных материалов на основе смеси полиэтилена высокой и низкой плотности [2, 3]. Представлялось интересным исследовать термостабильность композитных материалов на основе гидроксида алюминия и смеси полиэтилена высокой и низкой плотности.

В качестве объекта исследований использовали промышленные образцы полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) марки HD 52518, полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) марки 17703-01, наполнитель – гидроксид алюминия (ГОСТ 11841-76, ОКП 631887, перефасовано ЗАО «ВЕКТОН»).

ПЭНП – плотность 912 кг/м^3 , разрушающая нагрузка 10.3 МПа , относительное удлинение 250%. ПЭВП – плотность 963 кг/м^3 ,

разрушающая напряжением 25.0 МПа, относительное удлинением 500%.

Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ — бесцветное твердое вещество, нерастворимое в воде, обладает амфотерными свойствами, входит в состав многих бокситов. Аморфный гидроксид алюминия имеет переменный состав $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При нагревании выше 180-200°C разлагается в зависимости от размера частиц.

Композитные материалы на основе смеси ПЭВП и ПЭНП в соотношении 50/50, с разной концентрацией гидроксида алюминия (10 и 50 % масс.) получали смешиванием компонентов на лабораторных вальцах при температуре 150°C в пределах 8-10 минут. Далее при температуре прессования, равном 170-180°C формовали пластины из которых вырубали соответствующие образцы для проведения испытания.

Тест на термостойкость проводили с использованием термогравиметрического анализа на дериватографе Q-1500 D фирмы МОМ (Венгрия) системы «Паулик-Паулик-Эрдей». Навеска образцов 100 мг, чувствительность каналов TG- 100, DTG- 1mV, DTA- 250μV, T/V - 500/5, тигель Pt. Образцы сняты на дериватографе в токе воздуха, скорость нагрева 5°/мин.

Методом термогравиметрического анализа были исследованы сравнительные характеристики композиций на основе смеси ПЭНП/ПЭВП с различными концентрациями гидроксида алюминия. Термостойкость композитов оценивалась по температурам T_{10} , T_{20} , T_{50} при которых образцы теряли соответственно 10, 20, 50% веса.

На рисунке 1 приводятся кривые зависимости изменения массы от температуры образцов. Анализ кривых показывают, что гидроксид алюминия (рисунок 1 (кривая 1)) подвергается эндотермической реакции дегидратации в интервале температур 205–280°C оставляя оксид алюминия в качестве остатка из-за разложения и выделения водяного пара с общей потерей массы 36%.

Как видно из рисунка 1 (кривая 2) смесь полиэтиленов высокой и низкой плотности разлагается полностью. Установлено, что в сравнении с исходной смесью ПЭВП/ПЭНП, термодеструкция композиций с высокой концентрацией (50%) гидроксида алюминия протекает в две стадии (рисунок 1 (кривая 5) и термогравиметрическое (ТГ) кривая этого композита занимает промежуточное место между ТГ кривыми ПЭВП/ПЭНП и $\text{Al}(\text{OH})_3$.

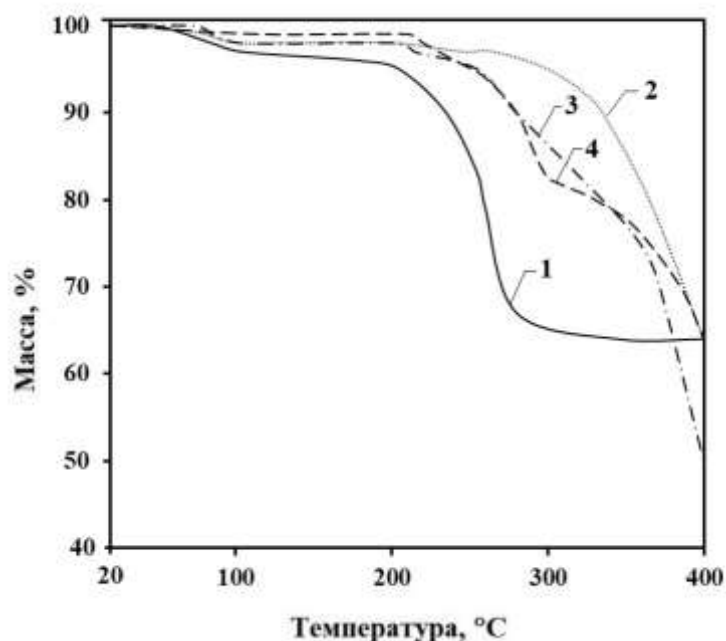


Рисунок 1. Термогравиметрические кривые: 1- $\text{Al}(\text{OH})_3$, 2-ПЭВП/ПЭНП, 3-ПЭВП/ПЭНП + 10% $\text{Al}(\text{OH})_3$, 4-ПЭВП/ПЭНП + 50% $\text{Al}(\text{OH})_3$.

В кривых дифференциально-термического анализа (ДТА) ПЭВП/ПЭНП композита наблюдалось две температуры плавления при 95°C и более выразительное при 120°C . Наличие на кривой ДТА в области плавления не одного, а нескольких пиков можно объяснить разницей в температурах плавления ПЭВП и ПЭНП, существованием в полимерах кристаллитов различной степени совершенства, а также полиморфизмом полимера. Для ДТА кривых смеси ПЭВП/ПЭНП наблюдались наибольшее число пиков, соответствующих экзотермическим процессам. В композитах ПЭВП/ПЭНП+ $\text{Al}(\text{OH})_3$ составом в сравнении с ПЭВП/ПЭНП, увеличилось число пиков, соответствующих эндотермическим процессам. И это вполне закономерно поскольку, как уже упоминалось выше, гидроксид алюминия подвергается эндотермической реакции дегидратации. Все эти данные нашли свое отражение в таблице 1. Как видно из таблицы 1, температуры T_{10} , T_{20} , T_{50} смеси ПЭВП/ПЭНП выше, чем у композитов, содержащих в своем составе гидроксид алюминия. Также сопоставительный анализ показателей остатков массы (%) композитов соответствующие 400°C показывает, что, значение этих показателей для ПЭВП/ПЭНП и ПЭВП/ПЭНП+50% $\text{Al}(\text{OH})_3$ композитов равны. Результаты анализа можно объяснить тем что, гидроксид алюминия имеет сравнительно низкую термическую стабильность, которая до определенной темпе-

ратуры приводит к увеличению скорости потери веса. После начальной дегградации в результате термического разложения образуются летучие газы, фрагменты сопровождающаяся снижением скорости потери веса.

Таблица 1. Некоторые показатели термодеструкции

№	Состав композита, %масс	T ₁₀ , °C	T ₂₀ , °C	T ₅₀ , °C	Остаток в 400°C
1	ПЭВП/ПЭНП	340	370	410	64%
2	ПЭВП/ПЭНП+10 Al(OH) ₃	280	335	400	50%
5	ПЭВП/ПЭНП+50Al(OH) ₃	280	335	415	64%

Смесь ПЭВП/ПЭНП были взяты в соотношение 50/50

Таким образом, экспериментальные результаты подтверждают предложенный ранее механизм огнезащитного свойства гидроксида алюминия. По мере выделения воды оксид алюминия образует защитный слой, предотвращающий кислородный контакт с полимером, в результате которого разложение полимера замедляется.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Makishima. Chapter Ten - Animal-Related Materials and Topics. Biochemistry for Materials Science. Catalysts, Complexes and Proteins. 2019, pp. 117-130
2. F.A. Mustafayeva. Effect of aluminum hydroxide concentration on properties and crystallization regularity of composite materials based on high and low density polyethylene mixtures. Chemical Problems, 2020, №1, pp. 33-39.
3. N. Arzumanova, F. Mustafayeva, N. Kakhramanov. Rheological properties of composites based on aluminum hydroxide and low- and high-density polyethylene blends. Inorganic Materials: Applied Research, 2020, Vol. 11, issue 2, pp. 429-434.

ЭФФЕКТИВНАЯ ГОДОВАЯ ДОЗА В ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТАХ УРАНОВЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Систематический мониторинг и оценка мощности эффективной дозы в техногенных объектах урановых производств предоставляет научно-методический интерес, с целью определения механизма изменения этих величин и предсказания закономерностей их динамики. На основании этих полученных значений можно проводить полноценные расчеты годовых эффективных доз (техногенная) для персонала, для ограниченной части населения и для населения расположенных вокруг этих объектов.

Основными задачами мониторинга и оценки мощности эффективной дозы в техногенных объектах являются:

- выявление участков с повышенными значениями мощности эффективной дозы и установление границ контролируемых территории;
- систематический контроль уровней мощности эффективных доз пределах контролируемых территории, в том числе, на рабочих местах персонала и прилегающих населенных пунктах;
- прогнозирование и расчет годовых доз облучения работников (персонала) и населения прилегающих населенных пунктов;
- определение фоновых значений мощности эффективной дозы в окружающей среде в районе расположения предприятия;
- оценка реальной радиационной обстановки на объектах и разработка мероприятий по снижению мощности эффективной дозы для персонала, и для населения;
- анализ фактической эффективности мероприятий по обеспечению радиационной безопасности и выполнения норм, правил и гигиенических нормативов в области радиационной безопасности.

Техника и методы эксперимента мощности эффективной дозы (МЭД) в объектах проводили дозиметрами-радиометрами ДКС-96, эквивалентной равновесной объёмной активности радона (ЭРОА) в атмосферном воздухе определяли приборами «Поиск» и радон-WL-метр, долгоживущих альфа-нуклидов (ДАН) в объектах, с отбором проб на аспирационные фильтры на приборе «Прогресс».

Полученные результаты и их обсуждение Эффективная годовая доза от всех радиационных факторов состоит из трех составляющих - среднегодовой мощности эквивалентной дозы - (МЭД), эквивалентной равновесной объемной активности радона - (ЭРОА) и объемной активности среднегодовых долгоживущих радионуклидов. На основании полученных значений этих факторов можно проводить расчет эффективной годовой дозы. В таб 1 приведены значение установленной нормы и формулы расчета вклада от всех радиационных факторов в эффективной годовой дозы по СанПиН-0193-06 Республики Узбекистан.

Таблица 1 Расчетные данные вклада от всех радиационных факторов эффективной годовой дозы

Наименование точек наблюдения	Среднегодовая мощность эквивалентной дозы, (МЭД) (мкЗв/час)	Эффективная доза от внешнего облучения E_1 (мЗв/год)	Эквивалентная равновесная объемная активность радона, (ЭРОА)(Бк/м ³)	Эффективная доза от внутреннего облучения E_2 (мЗв/год)	Среднегодовая долгоживущие радионуклиды, (ДАН) (мБк/м ³)	Эффективная доза от внутреннего облучения E_3 (мЗв/год)	Эффективная доза от суммы всех радиационноопасных факторов (сверх фона) $\sum E=E_1+E_2+E_3$ (мЗв/год)
Установленные нормы по СанПиН-0193-06	для населения - 0,1176		18,5		12,0		1
	для персонала - 11,76		1250		800		20

На основании полученных средних значений МЭД во всех исследованных объектах в течение 2011-2015 годах построили гистограммы

рис 1 (для населения), рис 2 (для ограниченной части населения), рис 3 (для персонала).

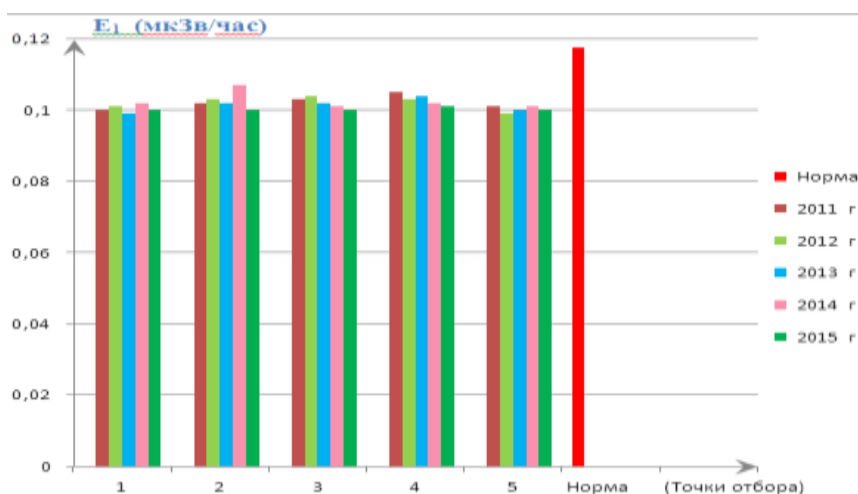


Рис 1. Изменения средней значение МЭД в течение 2015-2020 годах для населений.

Как видно изрис 1, для исследования определены пять точек наблюдений. Во всех пяти точках наблюдений значение между собой сильно не отличается и всегда менее установленной нормы. Это показывает что, техногенный объект не несет техногенного влияния на наблюдательные точки.

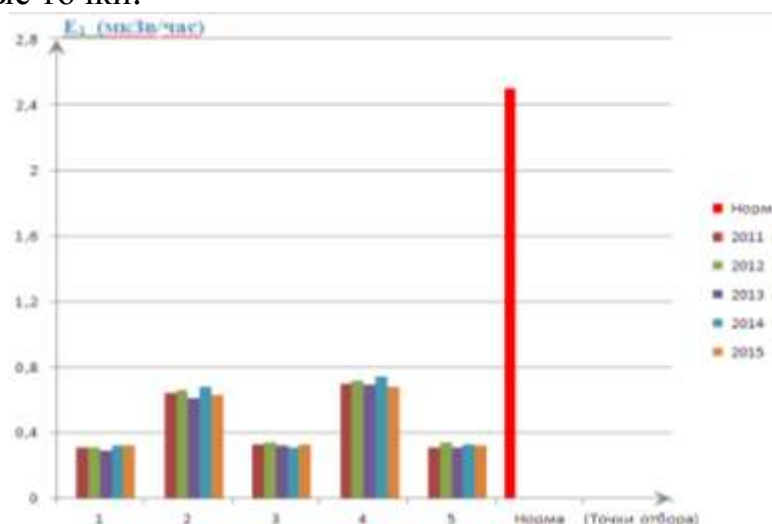


Рис 2. Изменения средней значение МЭД в течение 2011-2015 годах для ограниченный часть населений

Как видно из рис. 2, для исследования определены пять точек наблюдений. Из пяти точек наблюдений в точках1,3,5 значение между

собой сильно не отличаются, а в точках 2 и 4 значение больше, чем в точках 1,3,5 и всегда менее установленной нормы. Из-за близости точек наблюдение 2,4 к источнику загрязнения среднее значение МЭД относительно выше, чем в точках 1,3,5. Это показывает, что техногенный объект несет техногенное влияние на близкое расстояние.

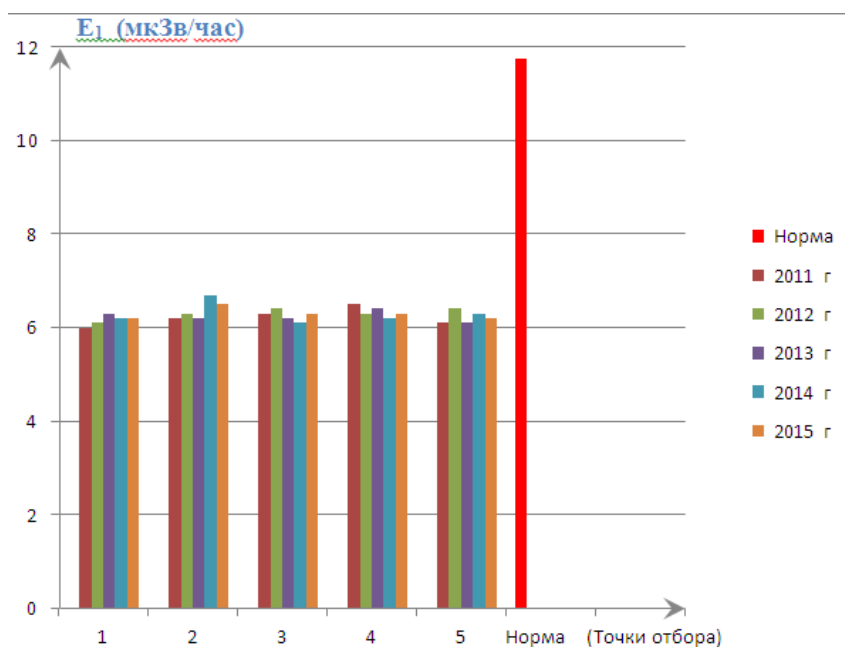


Рис 3. Изменения среднего значения МЭД в течение 2011-2015 годов для персонала (категория А)

Как видно из рис. 3, для исследования определены пять точек наблюдений. Во всех пяти точках наблюдений значения между собой сильно не отличаются и всегда менее установленной нормы. Техногенного влияния ограничивается на территории техногенного объекта. Из полученных данных видно, что персонал надежно защищен от радиационного влияния.

Таким образом, из проведенных наблюдений видно, что техногенные объекты урановых производств не являются объектом радиоактивного загрязнения, а являются объектом оказывающего умеренное влияние на экосистему. На основании проведенных исследований и обобщений можно сделать вывод, что техногенное влияние данных объектов не выходит из территории данного объекта, персонал и окружающая среда надежно защищены от радиационного влияния. Нормы и требования СанПиП-0193-06 Республики Узбекистан целиком и полностью выполняются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Возжеников Г.С., Белышев Ю.В.// Радиометрия и ядерная геофизика. Учебное пособие. – Екатеринбург, 2006. - С.418.
2. Пивоваров Ю.П., Михалев В.П.// Радиационная экология. –М.: Академия, 2004. – С.240.
3. Бекман И.// Радиоактивность, радионуклиды и радиация. –М.: PALMARIUM, 2014. – С.498.
4. ЮингГ.// Инструментальные методы химического анализа(перв. с англ Е.Н. Дороховой и Г.В. Прохоровой). - М.: «Мир», 1989. – С.630.
5. Музафаров А.М., Саттаров Г.С., Кадиров Ф.М., Латышев В.Е. Методы оценки техногенного влияния хвостохранилищ промышленных предприятий на окружающую среду. //Горный вестник Узбекистана. 2002 г. – Вып№2.- С.85-90.
6. Санитарные нормы и правила радиационной безопасности СанПиН №0193-06, (НРБ и ОСПОРБ -2006). Ташкент. –С.86.
7. Музафаров А.М., Темиров Б.Р., Саттаров Г.С. Оценка влияния техногенных факторов на экологию региона //Горный журнал. Москва. 2013. - Вып. №8.(1). – С.65-68.
8. Музафаров А.М., Темиров Б.Р., Саттаров Г.С. Экологических мониторинг техногенных факторов при добыче и переработке урана и золота. //Экологический вестник, 2013. Вып№12.(152). – С.24-33.
9. Музафаров А.М., Саттаров Г.С., Ослоповский С.А. Радиометрические исследования техногенных объектов //Цветные металлы. Москва. 2016. №2. - С. 15-18.

ПРИМЕНЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ПРИБОРОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВЕЛИЧИН ТЕХНОГЕННОЙ ВЛИЯНИЕ УРАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

В своей деятельности каждая подразделения производящее урановых продуктов решает специфическую задачу горно-металлургического производство - от разведки полезных ископаемых в геологических объектах до получения готовой продукции на уровне изотопов.

Для оценки величин техногенной влияние уранового производства на окружающую среду применяются различные инструментальные приборы с разной чувствительностью, разрешающей способностью, эффективностью регистрации и возможностью одновременного определения химических элементов и их изотопов. Классификация этих инструментальных приборов предоставляет возможность оперативной ориентации в выборе нужного прибора для решения конкретной задачи аналитики и радиоэкологии.

Основными задачами оценки возможности применения аналитических и радиометрических приборов для контроля процессов горно-металлургических производств и их вклада в экосистему являются:

- пригодность для контроля технологических (геотехнологических) схем извлечения золота, урана и других сопутствующих элементов;
- пригодность для контроля анализа готовой урановой продукции подразделений различных комбината;
- применение для разработки методик и стандартов предприятия с целью включений в реестр аттестованных методик в Агентстве различных госстандартов;
- выполнение проведение анализов для решения актуальных аналитических и радиоэкологических задач;
- применения в разработке методик выполнения измерений (МВИ) по определению элементного состава готовой продукции урана, технологических проб и экологических проб экосистемы;
- включения в области аккредитации аналитических и радиоэкологических лаборатории.

Для выполнения поставленных основных задач мы проводили анализ исследуемых объектов и для их контроля оценили возможности применения нижеперечисленных инструментальных приборов.

Анализ урана, мышьяка, железа и других элементов в твердых пробах можно проводить на приборах «EDX-7000», «XRF-1800» фирмы SHUMADZU – рентгенофлуоресцентным методом. Общее количество анализированных проб на этих приборах в году в среднем составляет – 4000 штук с содержанием урана от 0,0073% до 0,11%; мышьяка от 0,087% до 1%; железа от 0,5% до 56%.

Примеси в закиси-окиси урана определялись атомно-эмиссионным методом на анализаторе ICP-8920. Некоторые полученные результаты – Fe, - B, - V₂O₅, Ca, Mg, K и Na приведены в таб 1. В этих же пробах анализированы и получены следующие результаты: SiO₂ (<0,0086), Mo (<0,004), Ti (<0,004) и Zr (<0,004).

Таблица 1. Содержание примесей атомно-эмиссионным методом в закиси-окиси урана, (%).

№№	Fe	B	V ₂ O ₅	Ca	Mg	K	Na
1	0,005	0,0003	0,002	0,005	0,002	0,002	0,003
2	0,005	0,0003	0,002	0,006	0,003	0,004	0,004
3	0,02	0,0003	0,002	0,007	0,002	0,004	0,004
4	0,005	0,0003	0,002	0,008	0,004	0,004	0,009
5	0,01	0,0003	0,002	0,007	0,002	0,004	0,003

В течении прошедшего более полувека проводились целенаправленные технологические и перспективные анализы урана и её изотопного состава - ²³⁴U, ²³⁵U и ²³⁸U. Ниже на рис 1 приведена динамика изменения относительного количества анализов на уран в твердых, уран в жидких фазах, уран в смолах и изотопов урана по сравнению с количеством анализов.

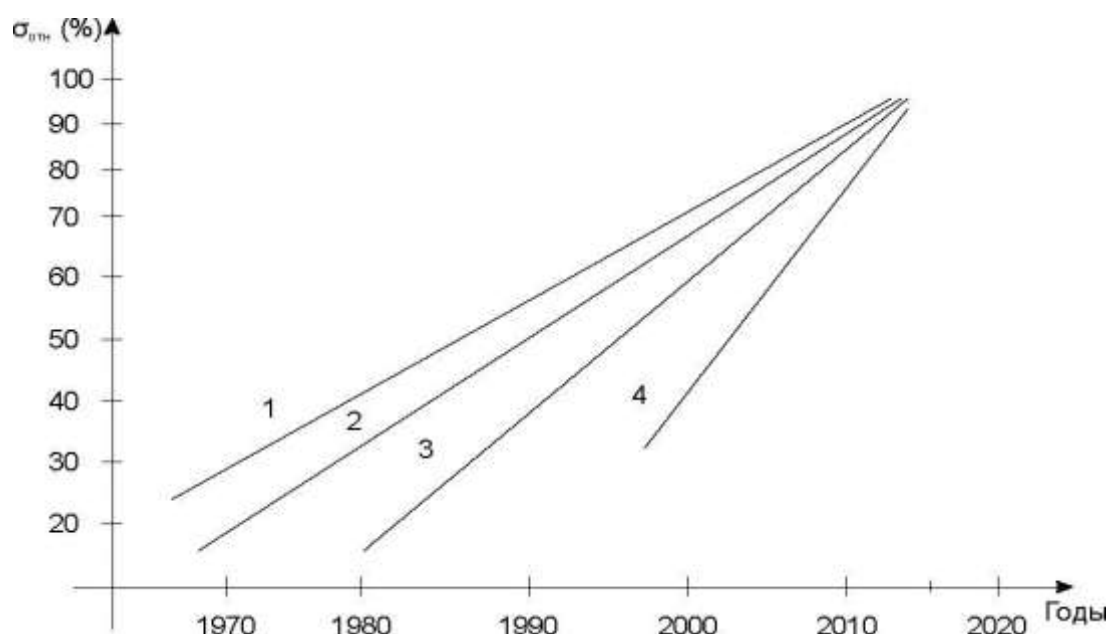


Рис 1. Динамика изменения относительного количества анализов на уран в твердых, уран в жидких фазах, уран в смолах и изотопов урана по сравнению с количеством анализов выполненных в 2015 года (отн. %).

Как видно из 1 – линия рис 1. анализ урана в твердых пробах начался с 1970 годов и составляло приблизительно 30-40 штук, из 2 – линия рис 1. анализ урана в жидких фазах начался с 1970 годов и составляло приблизительно 25-30 штук, из 3 – линия рис 1. анализ урана в смолах начался с 1980 годов и составляло приблизительно до 20 штук и из 4 – линия рис 1. анализ изотопов урана начался с 2000 годов и составляло приблизительно 40-50 штук,

В изотопный анализ в закиси-окиси урана и в химконcentратах урана проводился на α -анализаторах «CANBERRA» и «ДОЗА» отобранных из пробах более 10 подразделений уранового производства.

Определение эффективной удельной гамма-активности и суммарной удельной альфа-активности исследуемых почв. Определение удельной активности ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{40}K проводили методом гамма-спектрометрии на приборе типа «CANBERRA». Для измерения суммарной удельной альфа-активности почвогрунтов применяли метод измерения скорости счета импульсов от альфа-частиц на сцинтилляционной установке БДИА с низкофоновым альфа - счетчиком.

Проведены анализы почв отобранных из более 10 промобъектов и из населенных пунктов. Результаты исследований радиоактивности почвы приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты анализов почв отобранных из более 10 про-
мобъектов и из населенных пунктов

№ п/п	Место отбора	Удельная активность в почве, Бк/кг				Удельная суммарная альфа ак- тивность почв, Бк/кг
		⁴⁰ К	²²⁶ Ra	²³² Th	Аэфф	
Промышленные объекты						
1	ЦФХЛ	1223	1319	33	1472	9666
2	ГТР база	11614	92	22	225	1019
3	ГТР	1096	99	15	217	3736
4	ЛСУ - 3	861	245	22	351	2564
5	ЛСУ - 4	761	339	21	435	3853
6	ЛСУ - 5	864	673	17	773	5890
7	ЛСУ "А"	872	969	31	1088	7634
8	ЛСУ - 102	902	215	13	313	2604
9	ЛСУ-"М"	1003	166	17	279	3342
10	ЗБ «Отвал»	1382	1865	39	2040	14821
Пробы отобранные из населенных пунктах						
11	Гор-ЖЭК	514	41	18	221	811
12	13-мик	621	36	21	187	565

Как известно, удельную альфа - активность почв характеризует ее естественного фона. Систематический анализ удельной альфа-активности почв, позволяет определить техногенное влияние промышленных предприятий по добыче урана на окружающую среду. Распределение суммарной удельной альфа активности почв по глубинам отбора проб (№1) приведен в рис 2.

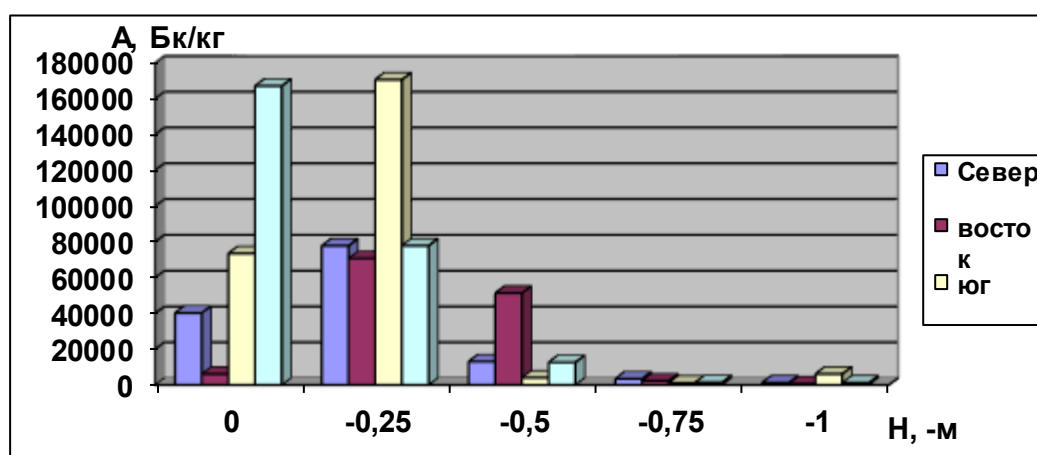


Рис. 2. Распределение суммарной удельной альфа активности почв по глубинам отбора проб (№1).

Таким образом проведенные исследования возможности применения имеющихся в лабораториях инструментальных приборов в оценки величин техногенной влияние уранового производства на окружающую среду предоставляет возможность оперативной ориентации в выборе нужного прибора для решения конкретной радиозкологической задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа (перев. с англ Е.Н. Дороховой и Г.В. Прохоровой). - М.: «Мир», 1989 . - 630 с.
2. Бекман И. Радиоактивность, радионуклиды и радиация. –М.: PALMARIUM, 2014. – 498 с.
3. Музафаров А., Темиров Б.Р., Саттаров Г.С. Оценка влияния техногенных факторов на экологию региона //Горный журнал. Москва. 2013. №8.(1). – С.65-68.
4. Музафаров А.М., Саттаров Г.С., Ослоповский С.А. Радиометрические исследования техногенных объектов //Цветные металлы. Москва. 2016. №2. - С. 15-18.
5. Музафаров А.М., Саттаров Г.С., Черчиева Е.О. Возможности применения инструментальных приборов для решения технологических и радиозкологических задач урановых производств /Сборник тезисов 9-ой международной конференции. «Ядерная и радиационная физика». Алматы. Казахстан. 24-26 сентября 2013. стр 182-183.

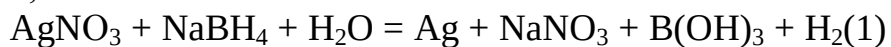
**КОМПЛЕКСЫ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С
АНТИБИОТИКОМ ЭРИТРОМИЦИНОМ И
ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ**

Синтез наночастиц (НЧ) с использованием полимерных стабилизаторов позволяет создавать НЧ с контролируемым размером, формой и структурными характеристиками. Стабилизация НЧ с помощью полимеров в первую очередь достигается за счет связывания молекул полимеров с поверхностью НЧ. Процесс стабилизации зависит от внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий, включая силы Ван-дер-Ваальса, электростатические взаимодействия, водородные связи и гидрофобное взаимодействие между полимерами и НЧ. При этом природа полимера, например его функциональные группы, структура и молекулярная масса, влияют на стабилизацию НЧ [1].

Известно, что НЧ серебра (Ag) обладают ярко выраженной бактерицидной, антимикробной и противовирусной активностью. При этом исследования показали, что НЧ Ag в сочетании с различными антибиотиками проявляют синергетический эффект в отношении ряда микроорганизмов [2]. Однако в представленных в литературе исследованиях недостаточно внимания уделяется влиянию природы и свойств полимеров, используемых для стабилизации НЧ Ag. Вместе с тем, изучение влияния природы и молекулярной массы полимеров, стабилизирующих НЧ Ag, на свойства тройных комплексов является необходимым для разработки новых лекарственных средств, обладающих повышенной антимикробной активностью и эффективных в отношении резистентных микроорганизмов.

Целью работы являлось изучение влияния молекулярной массы (ММ) поли-N-винилпирролидона (ПВП) на спектральные характеристики комплексов НЧ Ag, стабилизированных ПВП, с антибиотиком эритромицином (ЭМ).

НЧ Ag получали в результате реакции (1) восстановления нитрата серебра при 20-ти кратном избытке количества боргидрида натрия. В качестве стабилизатора НЧ Ag использовали ПВП с различными ММ: 10000, 29000 и 55000.



НЧ-Ag, образованные нуль-валентными атомами, в отсутствие внешнего электромагнитного поля являются гидрофобными. Молеку-

лы ПВП, не обладающие заряженными функциональными группами, осуществляют стерическую стабилизацию НЧ Ag. В качестве антибиотика для исследований был выбран ЭМ, молекулы которого в условиях эксперимента не обладают заряженными функциональными группами (рисунок 1). На основании свойств выбранных объектов исследования можно полагать, что формирование тройных комплексов будет осуществляться за счет гидрофобных взаимодействий ЭМ как с молекулами ПВП, так и с НЧ Ag.

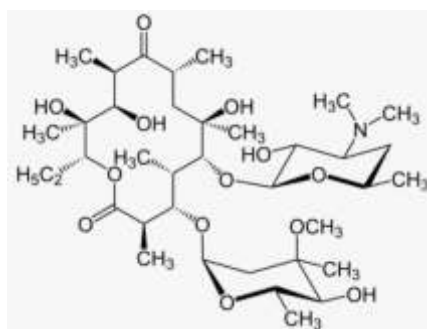


Рисунок 1 – Структурная формула ЭМ

Для изучения возможности комплексообразования между НЧ Ag и ЭМ были получены НЧ Ag в присутствии ЭМ (ЭМ-Ag) без использования дополнительного стабилизатора в результате реакции (1). Концентрация Ag была постоянной и составляла $C_{Ag}=0.005$ масс.%, концентрация ЭМ варьировалась: $v = C_{ЭМ}/C_{Ag}$ от 1 до 10.

Полученные дисперсии были устойчивы не более 3-х суток. При увеличении концентрации ЭМ дисперсии НЧ Ag приобретали более темный цвет, а также наблюдалось снижение интенсивности полосы ППР НЧ Ag (рисунок 2). Таким образом, ЭМ взаимодействовал с НЧ Ag, осуществляя их временную стабилизацию.

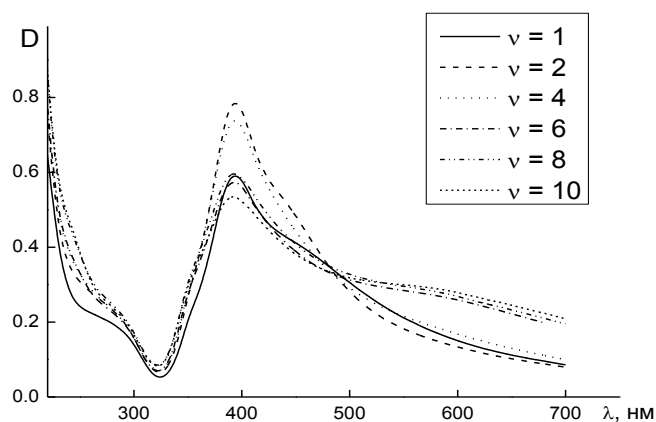


Рисунок 2 – Спектры поглощения дисперсий ЭМ-Ag

Комплексы НЧ Ag, стабилизированных ПВП, с антибиотиком ЭМ получали путем проведения реакции (1) синтеза НЧ Ag в присутствии ЭМ и ПВП с ММ 10000, 29000 и 55000. Концентрации ЭМ, ПВП и Ag составляли 0.005 масс. %.

Для всех исследованных ММ ПВП полученные дисперсии комплексов ЭМ-Ag/ПВП были устойчивы, как и дисперсии НЧ Ag/ПВП вне зависимости от ММ ПВП.

Методом УФ- и видимой спектрофотометрии было исследовано влияние ММ ПВП на спектральные характеристики дисперсий НЧ Ag/ПВП и комплексов ЭМ-Ag/ПВП (рисунок 3 и таблица 1).

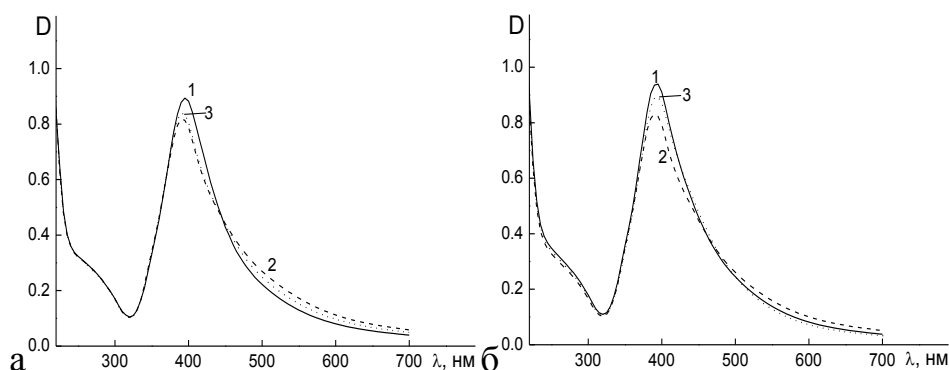


Рисунок 3 – Спектры поглощения дисперсий НЧ Ag/ПВП (а) и комплексов ЭМ-Ag/ПВП (б) с ММ ПВП 10000 (кривые 1), 29000 (кривые 2) и 55000 (кривые 3)

Таблица 1 – Влияние ММ ПВП на спектральные характеристики дисперсий НЧ Ag/ПВП и комплексов ЭМ-Ag/ПВП

Система	ММ ПВП					
	10000		29000		55000	
	λ_{max} , нм ± 1.0	D, отн. ед. ± 0.02	λ_{max} , нм ± 1.0	D, отн. ед. ± 0.02	λ_{max} , нм ± 1.0	D, отн. ед. ± 0.02
Ag/ПВП	395	0.89	390	0.82	390	0.84
ЭМ-Ag/ПВП	395	0.94	390	0.83	395	0.89

Для дисперсий комплексов ЭМ-Ag/ПВП наблюдалось изменение интенсивности полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР) НЧ Ag в зависимости от ММ ПВП. Интенсивность полосы ППР была максимальной для системы, содержащей ПВП с ММ 10000 (таблица 1). В случае дисперсий НЧ Ag/ПВП интенсивность полосы ППР

для систем, содержащих ПВП с ММ 29000 и 55000, с учетом погрешности сохранялась. Максимальная интенсивность для систем Ag/ПВП, как и для систем ЭМ-Ag/ПВП, наблюдалась в случае ММ ПВП 10000.

Наличие ЭМ в дисперсных системах с ММ ПВП 10000 и 55000 приводило к увеличению интенсивности полосы ППР, а для систем, содержащих ПВП с ММ 55000, наблюдался также сдвиг полосы ППР на 5 нм в длинноволновую область для системы ЭМ-Ag/ПВП в сравнении с системой Ag/ПВП. В случае дисперсных систем, полученных при использовании ПВП с ММ 29000, введение ЭМ в реакцию (1) с учетом приборной погрешности не приводило к изменению спектральных характеристик дисперсий НЧ Ag.

Таким образом, на основании полученных данных можно полагать, что комплексообразование НЧ Ag, стабилизированных ПВП, с антибиотиком ЭМ реализовывалось за счет взаимодействия ЭМ как с молекулами ПВП, так и с НЧ Ag. При этом увеличение ММ ПВП приводило к изменению интенсивности полосы ППР дисперсий комплексов ЭМ-Ag/ПВП, что может свидетельствовать о различии в межмолекулярных взаимодействиях, реализуемых при их формировании.

ЛИТЕРАТУРА

1 Madkour, M. To what extent do polymeric stabilizers affect nanoparticles characteristics? / M. Madkour, A. Bumajdad, F. Al-Sagheer // *Adv Colloid Interface Sci.* – 2019. – V. 270. – P. 38-53.

2 Jamaran, S. Synergistic Effect of Silver Nanoparticles with Neomycin or Gentamicin Antibiotics on Mastitis-Causing *Staphylococcus aureus* / S. Jamaran, B. Zarif // *Open Journal of Ecology.* – 2016. – V. 6, № 7. – P. 452-459.

СИНТЕЗ Zr, Hf- СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНОМАГНИЙОКСАЛЮМОКСАНОВ

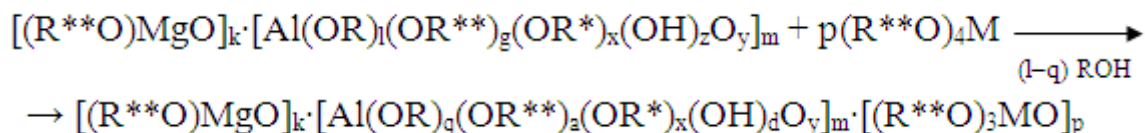
Известно, что керамические композиционные материалы (ККМ) можно использовать в условиях высоких термомеханических нагрузок при агрессивном воздействии различных сред. Такие ККМ получают различными способами, в основном, методом механического обжига смесей оксидов и/или солей [1], или, более прогрессивным золь-гель методом [2]. Однако последние исследования показали, что наиболее перспективны предкерамические элементоорганические поли(олиго)меры, которые позволяют получать высокочистую керамику, применяя иную «полимерную» технологию. Металлоорганический синтез дает возможность получать высокочистые оксиды элементов заданного состава и создавать из них материалы при значительно более низких температурах, чем, например, при использовании технических оксидов, что позволяет получать совершенную наноструктуру керамокомпозита и, следовательно, должно повысить его физико-механические и эксплуатационные свойства [3].

В ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» синтезирован целый ряд керамообразующих органоэлементоксаланюмоксанов [3], в частности, предкерамические органомагнийоксаланюмоксаны с мольным отношением $Al:Mg=2$, которые являются предшественниками алюмомагниевого шпинели [4].

Алюмомагниевого шпинель $MgAl_2O_4$, обладает рядом уникальных свойств, которые позволяют широко применять для создания термостойких, оптически прозрачных, каталитически активных, электро-технических, химически-, коррозионно- и радиационно-стойких изделий, при этом, чем выше чистота используемых сырьевых материалов, тем более уникальными свойствами обладают получаемые на их основе керамокомпозиты [5].

Повысить термомеханические свойства материалов на основе $MgAl_2O_4$ можно малыми добавками оксидов тугоплавких металлов, таких как ZrO_2 и HfO_2 .

На основе органомагнийоксаланюмоксанов с $Al:Mg=2$ [4] нами были синтезированы Zr(Hf)-содержащие органомагнийоксаланюмоксановые олигомеры по схеме:



где $k = 0,01-6$, $p = 0,01-0,1$, $m = 3-12$;

$k/m + l + g + x + 2y + z = 3$; $k/m + p/m + q + a + x + 2y + d = 3$

$M = Zr, Hf$

$R = C_nH_{2n+1}$, $n = 2 - 4$; $R^* = C(CH_3)=CHC(O)OC_2H_5$; $R^{**} = C(CH_3)=CHC(O)CH_3$.

Синтез осуществляли следующим образом: к раствору олигомерного органомагнийоксаналюмоксана с $Al:Mg=2$ [4] в органическом растворителе (этиловый спирт) порционно добавляли заданное количество ацетилацетоната металла при перемешивании и температуре $\sim 70^\circ C$. Продолжая перемешивание, выдерживали еще 1-1.5 ч при температуре $70-80^\circ C$. Затем отгоняли растворитель сначала при атмосферном давлении, а затем при пониженном давлении и температуре до $150^\circ C$. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и отбирали пробы на анализ (ТГА, СЭМ и элементный анализ).

По данным элементного анализа Zr-содержащего органомагнийоксаналюмоксана найдено, масс %: C 45.9; H 6,7; Mg 2,86; Al 10,58; Zr 0,86.

Hf-содержащего органомагнийоксаналюмоксана найдено, масс %: C 42.9; H 6,4; Mg 3,78; Al 11; Hf 1,07

Морфологию поверхности и элементный состав Zr(Hf)-содержащих органомагнийоксаналюмоксанов изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), совмещенного с энергодисперсионным анализатором (ЭДС). Результаты представлены на рисунках 1, 2.

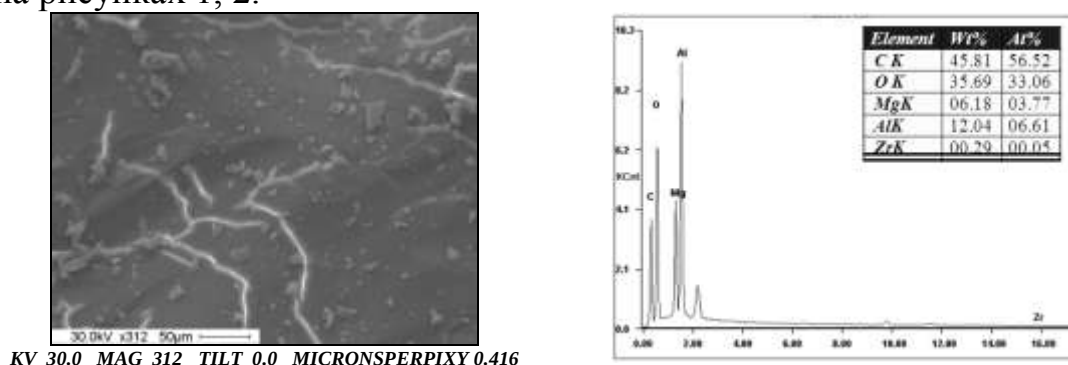
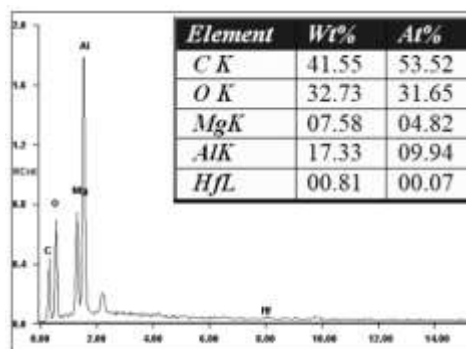
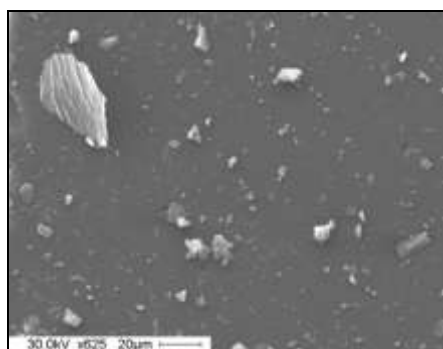


Рисунок 1 – СЭМ и элементный анализ Zr-содержащих органомагнийоксаналюмоксанов



KV 30.0 MAG 625 TILT 0.0 MICRONSPERPIXI 0.208

Рисунок 2 – СЭМ и элементный анализ Hf-содержащих органомагнийоксаланюмоксанов

На рисунке 3 представлена типичная термограмма для Zr(Hf)-содержащих органомагнийоксаланюмоксанов. Кривая TGA показывает, что при нагревании выше 90 °C олигомер начинает терять массу (~0,3 мас.%). На термограмме (кривая TGA) наблюдается двухступенчатое уменьшение массы (общая убыль массы ~ 70 мас. %), причем основная потеря массы происходит в интервале температур с 200 °C до 500 °C, далее керамический остаток изменяется мало, что соответствует удалению остаточных гидроксильных групп в виде паров H₂O и керамический остаток составляет около 29 мас.%, что соответствует суммарному содержанию Al₂O₃, MgO и ZrO₂(HfO₂).

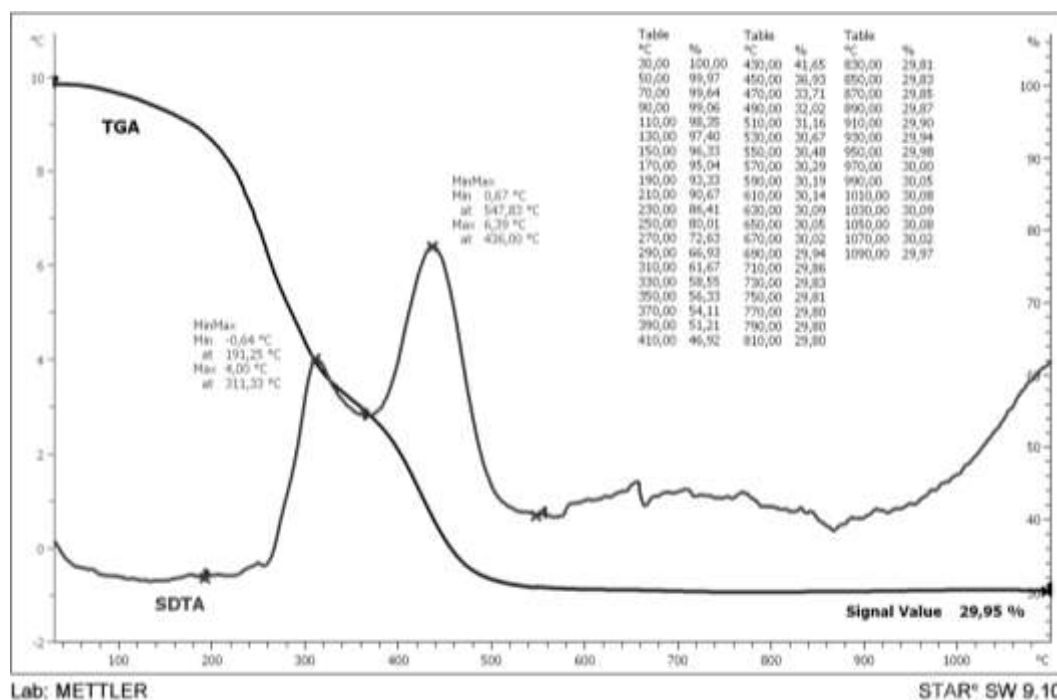
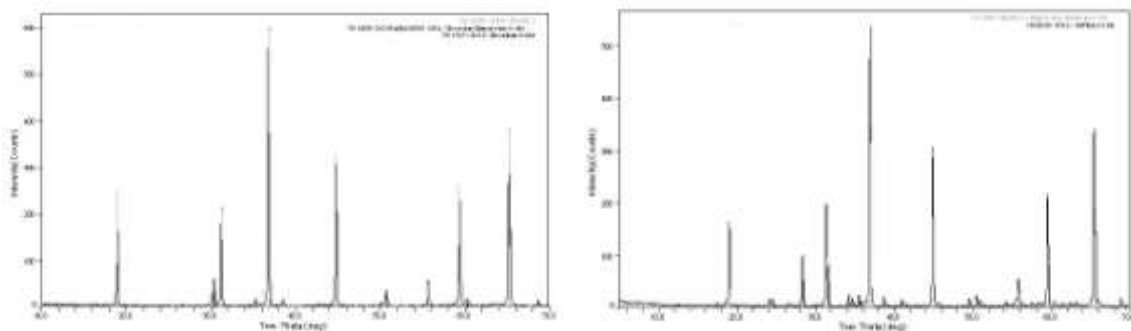


Рисунок 3 – ТГА Zr(Hf)-содержащих органомагнийоксаланюмоксанов

Было установлено, что в процессе пиролиза Zr(Hf)-содержащих органомагнийоксаналюмоксанов образуется алюмомагниева шпинель MgAl_2O_4 , модифицированная соответствующими оксидами ZrO_2 или HfO_2 , что доказано методом РФА (рисунок 4).



а – MgAl_2O_4 -98%, $\text{Zr}_{0.9}\text{Mg}_{0.096}\text{O}_{1.904}$ -1%, ZrO_2 -1%

б – MgAl_2O_4 - 96%, HfO_2 - 4%

Рисунок 4 - Дифрактограммы образцов керамики, полученных на основе Zr, Hf- содержащих органомагнийоксаналюмоксанов при 1500 °С: а – Zr; б – Hf

Следовательно, синтезированные нами Zr(Hf)-содержащие органомагнийоксаналюмоксаны являются предкерамическими олигомерами и могут быть использованы для получения алюмомагниевой шпинели, модифицированной оксидами тугоплавких металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Păcurariu, C. et al. New synthesis methods of MgAl_2O_4 spinel. J. Europ. Ceram. Soc. 2007. 27, (2-3), 707–710. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.050.
2. Naskar, M.K., Chatterjee, M. Magnesium Aluminate (MgAl_2O_4) Spinel Powders from Water-Based Sols. J. Am. Ceram. Soc. 2005. 88, (1), 38–44. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2004.00019.x
3. Shcherbakova G.I. et al. Metalloctosilanes and elementoxanealuminosilanes as precursors of components of nanostructured ceramic composites. Russ. Chem. Bull. 2020. 69, (5), 875–884. DOI: 10.1007/s11172-020-2844-1
4. Shcherbakova, G.I. et al. Preceramic organomagnesiumoxanealuminosilanes: Synthesis, properties and pyrolysis. Polyhedron. 2017. 135, 144–152. DOI: 10.1016/j.poly.2017.07.006
5. Rubat du Merac M. et al. Fifty years of research and development coming to fruition; unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel. J. Am. Ceram. Soc. 2013. 96, (11), 3341–3365. DOI: 10.1111/jace.12637

А.М. Сащенко, М.А. Викулова, Е.В. Третьяченко
(СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов)

ВЛИЯНИЕ ТИПА ДВУХВАЛЕНТНОГО КАТИОНА В СОСТАВЕ СЛОИСТОГО ДВОЙНОГО ГИДРОКСИДА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Гетерогенный фотокатализ относится к классу передовых процессов окисления и часто используется как метод удаления органических загрязняющих веществ из промышленных сточных вод путем их превращения в безвредные конечные продукты, такие как CO_2 , H_2O и минеральные кислоты.

В последние годы благодаря уникальной структуре большое внимание привлекают слоистые двойные гидроксиды (СДГ). Общая формула этих материалов может быть представлена как $[\text{M}_{1-x}^{\text{II}}\text{M}_x^{\text{III}}(\text{OH})_2](\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где M^{II} и M^{III} – двухвалентные и трехвалентные катионы, соответственно, а A^{n-} – компенсирующий заряд анион. Сравнительно простая методика синтеза, стабильность на воздухе и взаимозаменяемые анионы делают СДГ отличным прекурсором для разработки и получения новых фотофункциональных материалов.

Полтитанат калия (ПТК) с общей химической формулой $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ также обладает слоистой структурой и характеризуется развитыми внешней и внутренней поверхностями, что обуславливает его высокую продуктивность при создании композиционных материалов различного состава.

ПТК-СДГ композит может рассматриваться как перспективный фотокатализатор в связи со смещением полосы поглощения в видимую область спектра из-за уменьшения ширины запрещенной зоны и снижения рекомбинации электронно-дырочных пар благодаря их эффективному разделению.

В рамках данной работы интерес представляет исследование влияния типа двухвалентного катиона в структуре СДГ на фотокаталитические свойства композиционных материалов состава ПТК-СДГ(Ni,Cr) и ПТК-СДГ(Co,Cr).

Полтитанат калия получен в гидроксидно-солевом расплаве [1]. Синтез композитов осуществлен следующим образом: в растворы, содержащие сульфаты $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, а также $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ при мольном соотношении металлов $\text{M}^{\text{II}} : \text{M}^{\text{III}} = 2 : 1$ прикапывается раствор KOH с концентрацией 2

моль/л до получения $pH = 10,0 \pm 0,5$. Полученную смесь гидроксидов добавляют к суспензии ПТК с получением массового соотношения ПТК : СДГ = 1 : 1. Система перемешивается на магнитной мешалке ES-6120 в течение 10-20 мин. Далее синтезированный продукт дважды промывается дистиллированной водой методом декантации, сушится в сушильном шкафу SNOOL 75/350 при температуре 60 °С и перетирается в агатовой ступке до порошкообразного состояния.

Полученные композиционные материалы исследованы методами лазерной дифракции и ИК-спектроскопии.

На рисунке 1 представлены распределения частиц по размерам образцов ПТК-СДГ(Ni,Cr) (А) и ПТК-СДГ(Co,Cr) (Б).

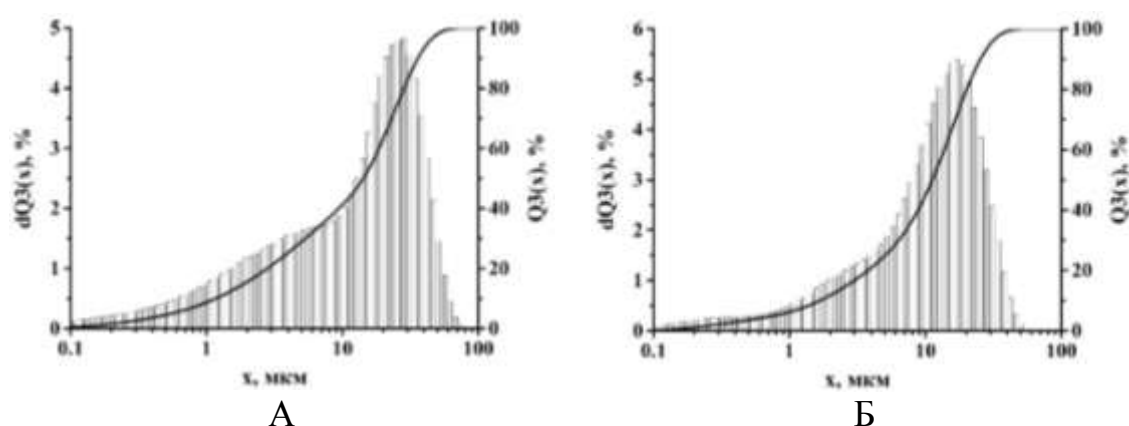


Рисунок 1 – Распределение частиц по размерам композитов ПТК-СДГ(Ni,Cr) (А) и ПТК-СДГ(Co,Cr) (Б)

На диаграмме распределения частиц по размерам композита ПТК-СДГ(Ni,Cr) наблюдается две фракции частиц со средними размерами 2-3 и 11-12 мкм. Распределение частиц по размерам композита ПТК-СДГ(Co,Cr) близко к одномодальному. Средний размер частиц исследуемого образца 12-13 мкм.

На рисунке 2 представлены ИК-спектры поглощения полученных композитов.

Отмечается наличие ярко выраженных полос поглощения, связанных с валентными колебаниями ОН-групп СДГ и Ti-O связей, а также деформационными колебаниями физически адсорбированной воды и тианольных функциональных групп ПТК.

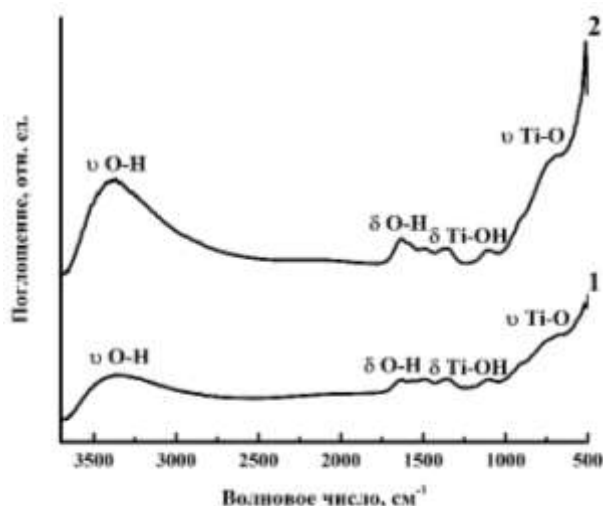


Рисунок 2 – ИК-спектры поглощения размерам композитов ПТК-СДГ(Ni,Cr) (1) и ПТК-СДГ(Co,Cr) (2)

Фотокаталитические свойства исследованы на примере фотодегradации модельного красителя метиленового синего с исходной концентрацией 40 мг/л. Эксперимент проведен в фотореакторе с источником излучения, моделирующим солнечный спектр. Первый час контакта система фотокатализатор-краситель выдерживается в темноте для установления адсорбционно-десорбционного равновесия, а затем подвергается облучению. Пробы для оценки изменения концентрации метиленового синего отбираются каждый час на протяжении 6 часов эксперимента.

Проведено сравнение синтезированных композитов по значениям рассчитанных сорбционной емкости и константы фотодегradации метиленового синего (рис. 3).

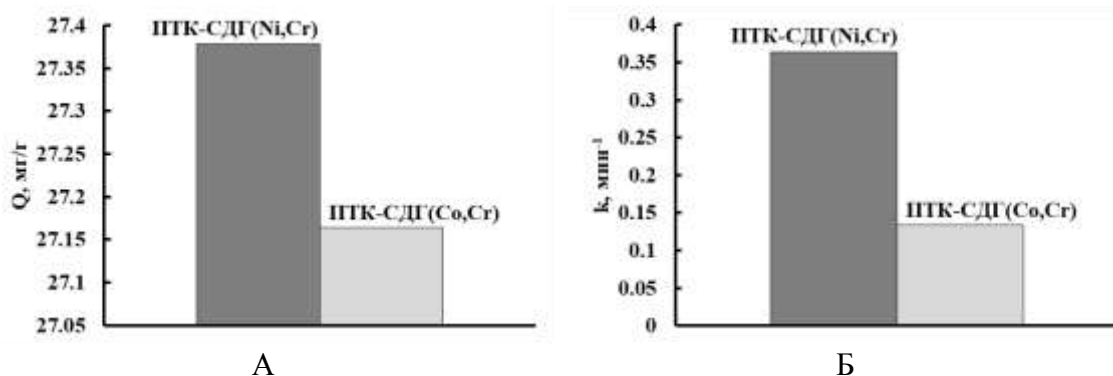


Рисунок 3 – Сорбционная емкость (А) и константа фотодегradации (Б) метиленового синего под действием солнечного излучения в присутствии синтезированных композитов

Видно, что по величине сорбционной емкости, которая составляет около 27 мг/г, полученные композиты сопоставимы между собой. При этом значение константы фотодегradации метиленового синего в присутствии композита состава ПТК-СДГ(Ni,Cr) превосходит аналогичный показатель ПТК-СДГ(Co,Cr) более чем в 2 раза, что вероятно обусловлено взаимным расположением зон проводимости и валентных зон образующихся в композите оксидных полупроводников (прежде всего, двухвалентных металлов), а также их молекулярных орбиталей (НОМО, LUMO) выбранного модельного красителя (рис. 4).

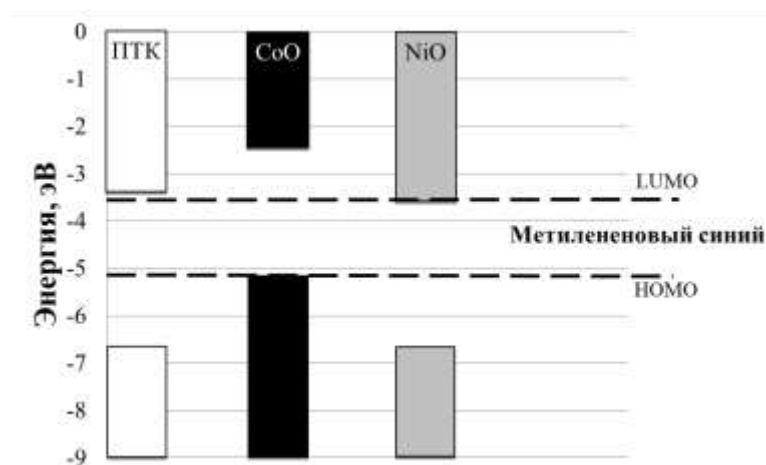


Рисунок 4 – Взаимное расположение зон проводимости и валентных зон оксидных полупроводников, а также самой высокой занятой и самой низкой незанятой молекулярных орбиталей метиленового синего

Благоприятное расположение указанных зон способствует более эффективному разделению электронно-дырочных пар и протеканию окислительно-восстановительных реакций.

Таким образом, наличие никеля в качестве двухвалентного катиона в составе СДГ вдвое повышает фотокаталитическую активность композита с ПТК, оцененную по константе фотодегradации метиленового синего, по сравнению с аналогичным образцом, содержащим кобальт.

ЛИТЕРАТУРА

1. Synthesis of potassium polytitanate precursors by treatment of TiO_2 with molten mixtures of KNO_3 and KOH / A.V. Gorokhovskiy et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – V. 24, № 13. – P. 3541-3546.

Митько Д.В., Бардина О.И., Солопчук М. С.,
Савицкая С.А., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Аснис Н.А.
(РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва)

КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКА В ПРОЦЕССЕ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ОТВЕРСТИЙ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Высокие темпы развития электроники требуют повышения технического уровня печатных плат (ПП). Осаждение химического медного покрытия – одна из важнейших стадий, обеспечивающая прочность сцепления последующих слоёв гальванической меди и, во многом, определяющая надёжность производимых ПП. Качество химически осаждённого подслоя меди существенно зависит от технологии подготовки поверхности диэлектрика [1,2].

Отечественные стандартные растворы для подготовки поверхности отверстий ПП к процессу химического меднения относятся к 70-м гг и не удовлетворяют современным требованиям по технологическим характеристикам (ресурс, стабильность) и свойствам покрытий, таким как скорость осаждения, компактность Пк и прочность сцепления с основой. Более поздние отечественные разработки [3] также не нашли практического применения, поскольку уступают импортным аналогам по перечисленным характеристикам. Отечественные производители печатных плат используют технологии немецких, шведских, итальянских и др. производителей, Недостатками которых являются высокая стоимость, обусловленная длинным логистическим плечом, необходимостью складских запасов, а также санкционные риски.

Настоящая работа посвящена разработке раствора для стадии очистки-кондиционирования в процессе подготовки поверхности печатных плат к химическому меднению.

Известно, что на данной стадии происходит не только обезжиривание поверхности, но и т.н. кондиционирование – перезарядка поверхности оголённого в процессе сверления отверстий отрицательно заряженного стекловолокна, являющегося армирующим материалом диэлектрика. Изменение заряда поверхности с отрицательного на положительный в дальнейшем на стадии палладиевой активации способствует электростатической адсорбции отрицательно заряженных частиц коллоидного активатора.

Критериями оценки качества очистки медной поверхности были выбраны краевой угол смачивания θ° и сплошность водяной плёнки [3]. Кондиционирующая способность определялась путем измерения ζ -потенциала диэлектрика до и после стадии очистки-кондиционирования с помощью технологии M3-PALS на приборе ZetasizerNano.

Было установлено, что в растворе, содержащем г/л: 3,0-3,6 соединения из класса аминспиртов; 0,60-0,75 смеси синтетических высших жирных спиртов фракции C12 – C14; 0,6-1,2 к-ПАВ из класса окситилированных спиртов, наряду с очисткой происходит кондиционирование поверхности диэлектрика: заряд Пв изменяется от $-57,7$ мВ до $+12,6$ мВ, что сопоставимо с действием зарубежного аналога (от $-57,7$ мВ до $+8,12$ мВ). Установлено также, что ПАВ из классов алкоксилированных жирных спиртов, неорганических кислородсодержащих кислот и сложных эфиров фосфоновых кислот не оказывают кондиционирующего эффекта.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Брусницына Л.А., Степановских Е.И. Технология изготовления печатных плат: учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. 200 с.
- 2.Смертина Т. Подготовка поверхности меди. Механическая или химическая? // Технологии в электронной промышленности. 2005. № 3. С. 26–31.
- 3.ГОСТ 23770-79 Платы печатные. Типовые технологические процессы химической и гальванической металлизации. М., 1995. 35 с. (Издательство стандартов).

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК
НА ОСНОВЕ ZnO**

Серьезной проблемой современного мира является загрязнение водных ресурсов, причем среди основных источников загрязнителей наиболее опасны красильные предприятия и стоки красителей. Решением этой проблемы стало очищение воды с помощью фотокатализа. В этом методе используются полупроводниковые фотокатализаторы, способные глубоко окислять органические загрязнители в присутствии света. Было обнаружено, что среди различных используемых полупроводниковых фотокатализаторов наиболее широко распространенными являются ZnO, TiO₂ и SnO₂ [1, 2]. Оба материала имеют одинаковые значения ширины запрещенной зоны и поглощают свет в основном в УФ-области. Основным преимуществом использования оксида цинка по сравнению с оксидом титана является способность ZnO к поглощению большей части УФ-спектра и большего числа квантов света. В литературе немало информации о допировании оксида цинка различными ионами металлов с целью улучшения фотокаталитических характеристик материала [2-4]. Кроме того, многие исследователи сообщили об успешном использовании и высоких фотокаталитических характеристиках тонких пленок ZnO и SnO₂ [1-2].

Таким образом, целью данной работы было синтезировать тонкие пленки оксида цинка и оксида цинка, допированного ионами олова Sn⁴⁺ в различных концентрациях следующего состава: 99,5%ZnO : 0,5%SnO₂; 99%ZnO : 1%SnO₂; 95%ZnO : 5%SnO₂ по новой технологии низкотемпературного пиролиза, а также исследовать фотокаталитическую активность полученных материалов.

В качестве прекурсоров для получения тонких пленок использовались дигидрат ацетата цинка Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, пентагидрат хлорида олова (IV) SnCl₄·5H₂O квалификации х.ч., ацетон, 1,4-диоксан, вода дистиллированная и органическая кислота. Наноразмерные пленки были синтезированы по описанной ранее методике [4]. В качестве подложек использовались стеклянные подложки, на которые раствор промежуточных продуктов наносили трёхкратно. Термическую обработку образцов проводили на воздухе при нагревании со скоростью 10 град/мин, с выдержкой в течение 2 ч при заданной температуре 550°C. Охлаждение пленок до комнатной температуры проводили вместе с муфельной печью.

Для исследования полученных материалов использовались рентгенофазовый анализ (дифрактометр ARLX'TRA, Thermo ARL на $\text{CuK}\alpha$ – излучении), анализ фазового состава выполнен с использованием баз данных Crystallography Open Database. Расчет областей когерентного рассеивания производили по формуле Шеррера $D = k \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \Theta)$, где $k=0,9$ (фактор формы частиц), $\lambda=0,15406$ нм (длина волны медного рентгеновского излучения), β – ширина пика на полувысоте максимума дифракционных пиков наибольшей интенсивности (101), (100), (002) для вюрцита, Θ – угол дифракции. Фотокаталитические свойства синтезированных материалов оценивали по реакции фотодеградации модельного загрязнителя – красителя метиленового синего $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ (МС) при облучении видимым светом. Оптическую плотность раствора МС до и после фотокатализа измеряли на спектрофотометре КФК-2МП при длине волны 670 нм. Вычисление остаточной концентрации производили по формуле C_t/C_0 , где C_0 и C_t – концентрации МС в начальный момент времени и в момент t , соответственно.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, все материалы наноразмерны и окристаллизованы в достаточной степени. Для всех синтезированных материалов вне зависимости от концентрации вводимых добавок характерна структура вюрцита. Другие фазы в материале не обнаружены. Средний размер частиц, согласно расчетам по формуле Шеррера, составляет 16-20 нм. Наименьший размер частиц и наибольшая степень кристаллизации отмечается для материала состава 99 Zn – 1 Sn, что позволяет ожидать наилучшие фотокаталитические свойства.

Зависимость остаточной концентрации МС от времени деградации представлена на рисунке 1. Все синтезированные материалы обладают фотокаталитической активностью в видимой области спектра. Наилучшей активностью обладает материал состава 99Zn – 1Sn, что согласуется с результатами исследований, опубликованных ранее [5].

Таким образом, получены тонкие пленки оксида цинка, допированные ионами олова в различной концентрации методом низкотемпературного пиролиза. Показано, что наилучшей фотокаталитической активностью обладает материал состава 99Zn – 1 Sn, имеющий наименьший размер частиц и наибольшую степень кристаллизации.

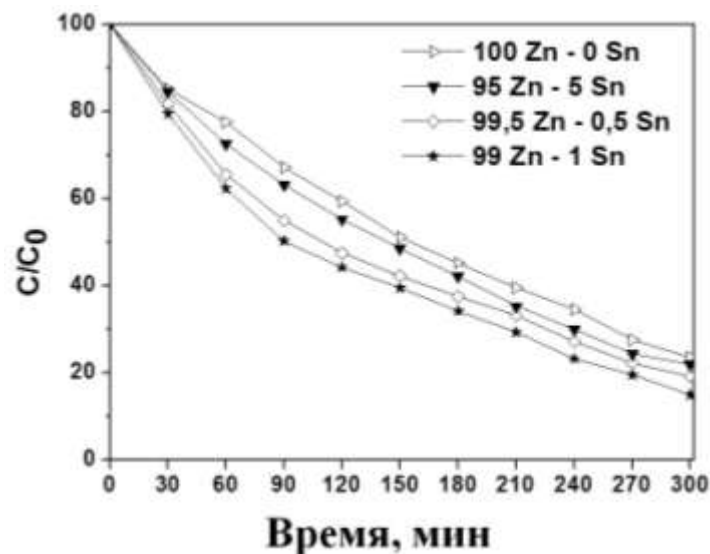


Рисунок 1. Фотокаталитическая активность синтезированных материалов в видимой области спектра

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №20-07-00653 А.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ameer S.B., Barhoumi, A., Duponchel, B., Leroy, G., Amlouk, M., Guermazi, H. Physical investigations and photocatalytic activities on ZnO and SnO₂ thin films deposited on flexible polymer substrate // Vacuum. 2018. Vol. 155. P. 546-552.
- 2 Beura R., Pachaiappan R., Thangadurai P. A detailed study on Sn⁴⁺ doped ZnO for enhanced photocatalytic degradation // Applied Surface Science. 2018. V. 433. P. 887–898.
- 3 Abdel-wahab M.S., Jilani A., Yahia I.S., Al-Ghamdi A.A. Enhanced the photocatalytic activity of Ni-doped ZnO thin films: Morphological, optical and XPS analysis // Superlattice Microst. 2016. V. 94. P. 108-118.
- 4 Volkova M. G., Storozhenko V. Yu., Petrov V. V., Bayan E. M. The optical properties study of the Sn-doped ZnO thin films grown on glass substrate // Book of abstracts 7th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures. 2020. P. 332-333.
- 5 Beura R., Thangadurai P. Effect of Sn doping in ZnO on the photocatalytic activity of ZnO-Graphene nanocomposite with improved activity // Journal of Environmental Chemical Engineering 2018. V. 6. №4. P. 5087–5100.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА МЕДЬ-ОЛОВО ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

Из всех сплавов меди наибольшее распространение в гальвано-технике нашли сплавы медь-олово (оловянные бронзы).

Широкое практическое применение нашли сплавы, содержащие 6-12% олова (желтая бронза). Электрохимические покрытия желтой бронзой применяются в качестве декоративных, а также используются как подслои для различных покрытий [1].

Электролиты, позволяющие получать бронзовые покрытия, принято подразделять на цианидсодержащие и бесцианидные. Среди цианидсодержащих электролитов цианидно-станнатные получили наибольшее распространение в промышленности за счет высокого качества получаемых покрытий [2]. При этом, их эксплуатация связана с рядом организационных трудностей, поскольку данные электролиты содержат в своем составе сильнодействующие ядовитые вещества.

Бесцианидные электролиты, в свою очередь, имеют ряд технологических недостатков, к которым относят низкую стабильность электролита, необходимость частой корректировки состава, узкие диапазоны рабочих параметров.

В последние десятилетия появился ряд работ, предлагающих для электроосаждения бронз электролиты, которые содержат одно или несколько производных фосфоновых кислот. Это связано с тем, что фосфоновые кислоты известны как эффективные хелатирующие агенты [3].

В настоящей работе исследовались щелочные электролиты, где в качестве лиганда применялось производное фосфорорганического соединения, содержащее 3 атома фосфора (ЛФОЗ). Медь в электролите присутствует в двухвалентном состоянии Cu^{2+} , а олово в четырехвалентном Sn^{4+} , диапазон pH 11–13.

Эффективность электролитов для электроосаждения сплавов определяется, в первую очередь, прочностью образующихся в растворе комплексов металлов. Численным показателем, характеризующим прочность комплексного иона, является константа устойчивости.

Литературные данные для медных комплексов, образующихся в сильнощелочной среде, довольно противоречивы [4,5]. В связи с этим, на первом этапе, была проведена оценка условной константы устойчивости комплексов, образующихся в растворах при величинах pH 11, 12, 13 с помощью спектрофотометра СФ-2000.

В ходе исследований была определена оптическая плотность в растворах с различным соотношением концентрации лиганда к металлу. В диапазоне от 700 нм до 950 нм оптическая плотность образующегося комплекса растет по мере увеличения соотношения L/M. На основании полученных данных были построены накопительные кривые для нескольких длин волн (Рис.1).

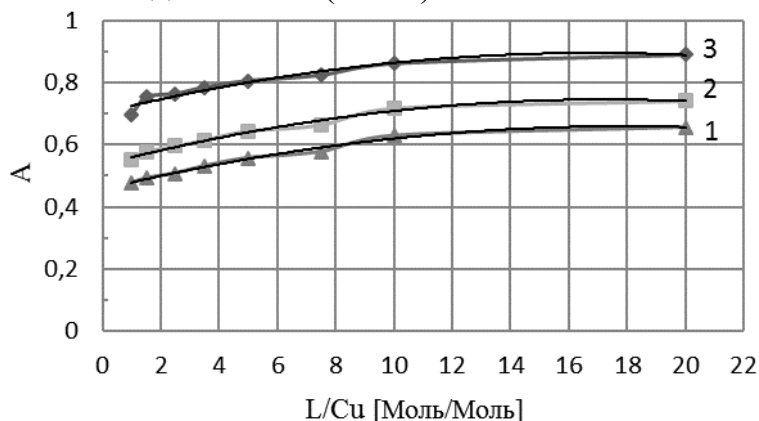


Рис.1. Зависимость светопоглощения раствора медного комплекса от соотношения ЛФОЗ:Cu²⁺ при различных длинах волн
1 – 740 нм; 2 – 760 нм; 3 – 820 нм;
[Cu²⁺] – 0,001М; рН 11

С помощью полученных накопительных кривых была выполнена серия расчетов, позволившая получить оценочные значения условной константы устойчивости lg(β_{усл}) с учетом побочной реакции гидролиза (табл. 1).

Для олова также была проведена оценка константы устойчивости в системе ЛФОЗ/Sn⁴⁺. Было установлено, что для обоих компонентов спектры поглощения находятся в диапазоне 190-300 нм, что не позволяет однозначно судить об образовании комплекса. Однако, пик спектра для раствора с обоими компонентами значительно выше, чем пик спектра математически рассчитанного путем сложения спектров отдельных компонентов. Это дает основания предполагать, что в растворе ЛФОЗ и Sn⁴⁺ находятся не в независимом друг от друга положении, а образуют комплекс. Однако с оценкой константы устойчивости оловянных комплексов возник ряд трудностей, одним из которых является батахромный сдвиг пиков.

Таблица 1. Условные константы устойчивости комплекса ЛФОЗ: Cu^{2+} при различных значениях pH

№ эксп.	pH 11	pH 12	pH 13
1	5,85	7,60	11,60
2	6,71	7,60	10,32
3	6,45	7,87	11,28
4	6,24	7,46	10,82
Σ	$6,31 \pm 0,575$	$7,63 \pm 0,274$	$11,00 \pm 0,885$

В ходе работы было исследовано влияние различных факторов на состав осаждающихся покрытий. Осаждение проводилось при механическом перемешивании.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа был определен состав осаждающихся сплавов (рис.2). Видно, что при концентрации олова в электролите $0,005 \dots 0,03\text{M}$, состав покрытий крайне мало зависит как от концентрации олова, так и от катодной плотности тока в диапазоне $0,5 \dots 2,0 \text{ A/дм}^2$.

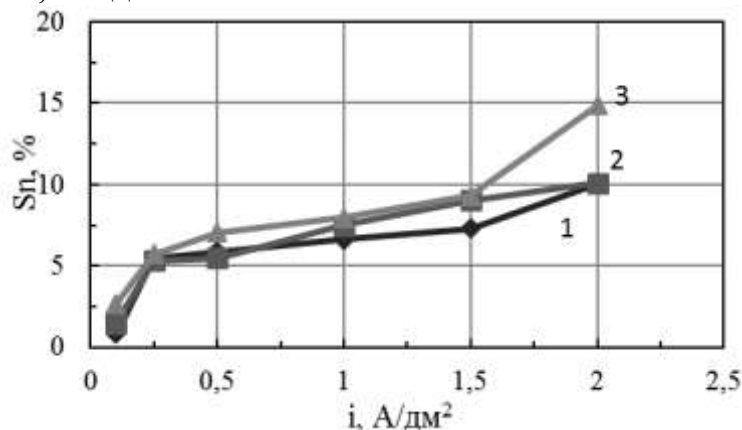


Рис.2. Зависимость содержания олова в покрытиях от катодной плотности тока

ЛФОЗ – 1M ; Cu^{2+} – $0,09\text{M}$; Sn^{4+}

1 – $[\text{Sn}^{4+}] 0,015\text{M}$; 2 – $[\text{Sn}^{4+}] 0,022\text{M}$; 3 – $[\text{Sn}^{4+}] 0,03\text{M}$
pH 13; $T - 55^\circ\text{C}$

Необходимо отметить, что покрытия бронзой требуемого состава в указанном диапазоне плотностей тока удалось получить только из электролита с pH 13. Из исследованных электролитов при pH 11 и 12 покрытия удовлетворительного состава осаждались в более узком диапазоне от $0,5$ до 1 A/дм^2 .

Таким образом, в результате проведенной работы использование лиганда ЛФОЗ в качестве комплексообразователя для осаждения сплава медь-олово в области pH 11...13 представляется весьма перспективным.

ЛИТЕРАТУРА

1. L.N. Bengoa, W.R. Tuckart, N. Zabala, G. Prieto, and W.A. Egli, Bronze Electrodeposition from an Acidic Non-cyanide High Efficiency Electrolyte: Tribological Behavior, Surf. Coat. Technol., 2014, 253, p 241–248.
2. Brenner A. Electrodeposition of copper – tin alloys, Academic pressing. – New York, V.1, 1963.
3. Комплексоны и комплексонаты металлов/Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. М.:Химия, 1988, 544с.
4. Veronique Deluchat, Jean-Claude Bollinger, Bernard Serpaud, Claude Caullet. Divalent cations speciation with three phosphonate ligands in the pH-range of natural waters, Talanta. – France, 1996.
5. Мухаметшина Р.М., Морозов В.И. Металлопокрытия на основе комплексных соединений с нитрилтриметиленфосфоновой кислотой. Строительные материалы и изделия, 2019 №4 стр. 359-367.

В.В. Ткач^{1,2}, М.В. Кушнир¹, Я.Г. Иванушко³,
С.С. де Оливейра², О.В. Луганская⁴,
П.И. Ягодинец¹, Ж.А. Кормош⁵,
А.О. да Силва⁶, В.В. Листван⁷,
И.Н. Дитинченко⁷

(¹Черновицкий национальный университет, Украина

²Федеральный университет штата Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилия

³Буковинский государственный медицинский университет, Украина

⁴Запорожский национальный университет, Украина

⁵Восточноевропейский национальный университет, Украина

⁶Федеральный университет запада штата Пара, Бразилия

⁷Житомирский государственный университет, Украина)

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ САХАРОЗАМЕНИТЕЛЯ ЛУГДУНАМ НА ПОЛИМЕРНОМ ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ НАНОЧАСТИЦАМИ СУЛЬФИДА МЕДИ (II)

Одним из наиболее эффективных заменителей сахара считается лугдунам (от лат. Lugdunum – Лион) (Рис.1). Считается, что лугдунам в 100 раз слаще перилартина, в 200 раз слаще сукралозы и, соответственно в 200 – 300 тыс. раз слаще сахара [1]. Соединение было впервые получено в 1996 году учеными из лионского университета:

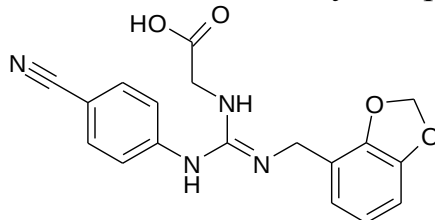
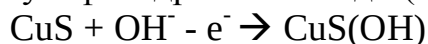


Рис.1. Лугдунам

Несмотря на чрезвычайно сладкий вкус, лугдунам имеет лишь ограниченное использование в фармацевтической и пищевой промышленности, ввиду потенциальной токсичности. Поэтому разработка методов определения концентрации лугдунама в различных средах – действительно актуальная задача.

Имея в своем составе и донорные, и акцепторные группы, лугдунам может вступать в электрохимические реакции как на аноде, так и на катоде. В первом случае полимер нафтохинонного соединения может допироваться наночастицами сульфида меди (II). Если реакция происходит в щелочной среде, то на электрохимической стадии происходит образование сульфогидроокиси меди (III) [2]



Поскольку трехвалентное состояние для меди высокоэнергетическое, сульфогидроокись является сильным окислителем, при этом

окисление может происходить по трем сценариям, включая электрохимическую гетероциклизацию с последующей электросополимеризацией лугдуна и продукта одного из окислений, а также образования N-окси. Схематически, данный процесс можно изобразить на Рис. 2:

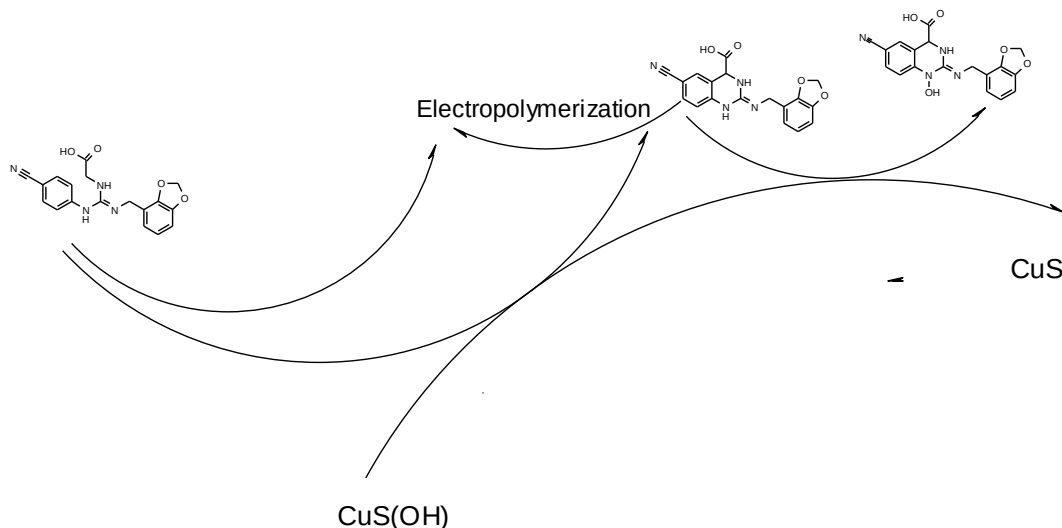


Рис.2. Схема электрохимического определения лугдуна на наночастицах сульфида меди (II)

Анализ соответствующей математической модели показывает, что электрохимическое определение лугдуна реализуется с большей вероятностью проявления автоколебаний, ввиду влияния на ДЭС взаимного превращения ионных форм лугдуна в щелочной среде. Несмотря на это, композит сульфида меди (II) с полинафтохиноном может эффективно использоваться в качестве модификатора электрода для определения сахарозаменителя лугдунам

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Ashwell, M.; Gibson, S.; Bellisle, F. et al., Expert Consensus on Low-Calorie Sweeteners: Facts, Research Gaps and Suggested Actions. Nutr. Res. Rev.,2020, 33, 145 - 154.
- 2.Rajaram, R.; Kiruba, M.; Suresh, Ch. et al., Amperometric Determination of Myo-Inositol Using a Glassy Carbon Electrode Modified with Nanostructured Copper Sulfide, Microchim. Acta, 2020, 187, 334

В.В. Ткач^{*1,2}, М.В. Кушнир¹,
С.С. Де Оливейра², Л.В. Дуж Рейш³,
Я.Г. Иванушко⁴, С.М. Луканева¹,
П.И. Ягодинец¹, О.В. Луганская⁵,
Ж.А. Кормош⁶, Д.В. Фёдорова⁷

¹Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, Украина

²Федеральный университет штата Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилия

³Университет Траз-уж-Монтиш и Алту-Доуру, Португалия

⁴Буковинский государственный медицинский университет, Украина

⁵Запорожский национальный университет, Украина

⁶Восточноевропейский национальный университет им. Леси Украинки, Луцк, Украина

⁷Киевский Национальный Торгово-Экономический Университет, Украина)

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКОТОКСИНА ОРЕЛЬЯНИН НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ КОМПОЗИТОМ СКВАРАИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ С ОКСИГИДРООКИСЬЮ КОБАЛЬТА (III)

Орельянин – это основной микотоксин ядовитого гриба паутинника обыкновенного из рода *Orellani* [1]. Основными симптомами отравления являются рвота, понос, ложные позывы к мочеиспусканию, повышенная температура. Смерть наступает в случае несвоевременного вмешательства либо употребления в пищу большого количества грибов.

Поскольку орельянин (Рис. 1) по структуре походит на гидрохинонные соединения, метаболизм токсина в организме происходит по тому же принципу, что и гидрохинонных соединений. В результате, образуются высокотоксичные метаболиты. Своей токсичностью орельянин сходен с другими гетероциклическими соединениями пиридинового ряда с положительным зарядом у гетероатома азота - паракватом и дикватом (Рис. 1)

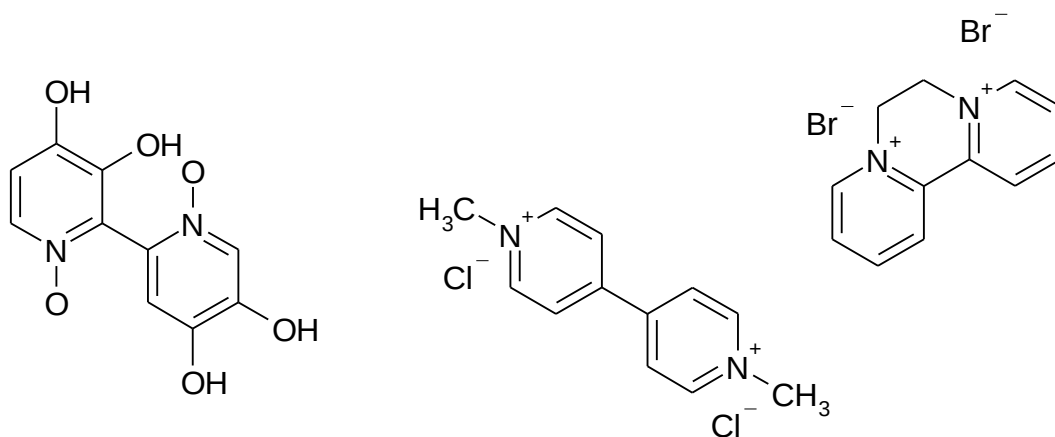


Рис.1. Токсичные соединения с положительным пиридиновым атомом азота – слева направо – орельянин, паракват и дикват

С другой стороны, будучи похожим на гидрохинон, орельянин может использоваться в качестве мономера проводящих полимеров, как и производные гидрохинона [2]. Это позволяет получить проводящий полимер на основе возобновляемого природного сырья, что позволяет снизить себестоимость электрохимических приборов на его основе. Таким образом, исследование электрохимического поведения орельянина является актуальным как с электроаналитической, так и с электросинтетической точки зрения.

Поскольку орельянин похож на гидрохиноновые соединения, его окисление будет происходить по сходному механизму. Однако, ввиду присутствия пиридинового атома азота, потенциал окисления орельянина как более электрообедненной молекулы будет несколько выше, что требует применения особых модификаторов электрода. Одним из таковых может быть оксигидроокись кобальта в паре с двуокисью.

В таком случае, электроаналитический процесс реализуется по схеме на Рис. 2:

В данном случае помимо хинон-гидрохинонного окисления происходит также и окисление с образованием проводящей полимерной формы. Стоит сказать, что образованный аналог хинона также участвует в росте цепи.

Что ж до композита на электроде, то в нем оксигидроокись кобальта играет роль активного вещества, а сквараиновый краситель – стабилизатора неорганической фазы и медиатора электронного перехода.

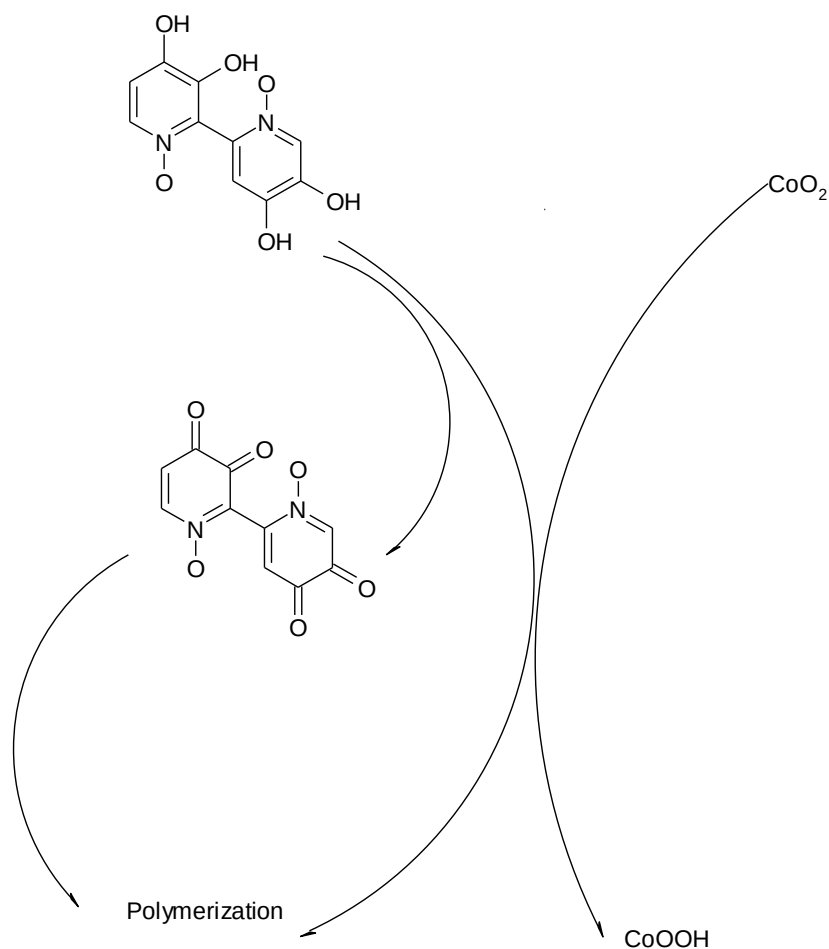


Рис.2. Схема электрохимического определения орелянина на электроде, модифицированном сквараиновым красителем и оксигидроокисью кобальта

В таком случае, поведение электроаналитического процесса опишется тривариантной системой дифференциальных уравнений, анализ которой подтверждает, что автоколебательное поведение здесь более вероятно, чем в более простом случае, ввиду взаимопревращения ионизированных форм и их циклического влияния на ионную силу ДЭС. Несмотря на это, оксигидроокись кобальта является эффективным модификатором электрода для определения орелянина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Marchelek-Mysliwiec, M.; Wilk, A; Turon-Skrzypinska, A.; et al., Acute Kidney Injury Related to Wild Mushrooms Intoxication, J. Educ. Health. Sport., 2020, 10, 42 – 46
2. Dinis-Oliveira, R.J.; Soares, M.; Rocha-Pereira, C.; Carvalho, F. Human and Experimental Toxicology of Orellanine, Hum. Exp. Toxicol., 2016, 35, 1016 – 1029

В.В. Ткач^{*1,2}, М.В. Кушнир¹,
С.С. Де Оливейра², Э.Ф. Чикуала³,
Я.Г. Иванушко⁴, С.М. Луканева¹,
П.И. Ягодинец¹, О.В. Луганская⁵,
Ж.А. Кормош⁶, Д.В. Фёдорова⁷

(¹Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, Украина

²Федеральный университет штата Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилия

³Университет Эворы, Португалия

⁴Буковинский государственный медицинский университет, Украина

⁵Запорожский национальный университет, Украина

⁶Восточноевропейский национальный университет им. Леси Украинки, Луцк, Украина

⁷Киевский Национальный Торгово-Экономический Университет, Украина)

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ САХАРОЗАМЕНИТЕЛЯ СУКРАЛОЗА В БИООСВАИВАЕМЫЕ ПРОДУКТЫ С ПОМОЩЬЮ КАТОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ДВУОКИСЬЮ ВАНАДИЯ

Сукралоза (Рис. 1) – один из наиболее используемых сахарозаменителей во всем мире. Считается, что она вдвое слаще сахара, втрое слаще аспартама и в тысячу раз слаще сахарозы. Сукралоза считается трихлорзамещенным производным галактосахарозы [1].

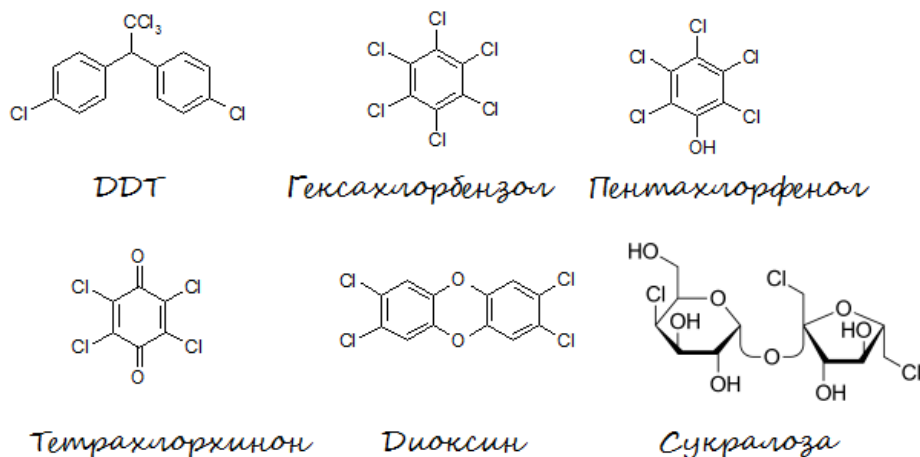
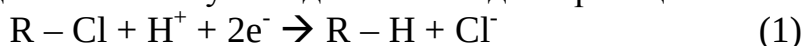


Рис. 1. Сукралоза среди хлорорганических соединений

Несмотря на то, что сукралоза считается безопасным продуктом, результаты ее токсикологических исследований противоречивы. При нагревании продуктов, содержащих сукралозу, до температур, превышающих 350⁰ С либо с использованием микроволновых печей, происходит ее дегидратация с образованием диоксинов – сильнейших хлорорганических ядов. Кроме этого, поскольку сукралоза практически не метаболизируется большинством организмов, ее накопление в окружающей среде может привести к непоправимым последствиям,

поскольку сукралоза родственна опасным хлорорганическим веществам – таким, как ДДТ, гексахлорбензол и др. (Рис. 1). Таким образом, разработка методов превращения сукралозы в более осваиваемые продукты – действительно актуальная задача [2].

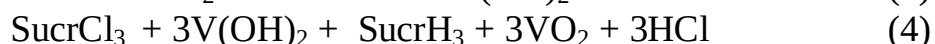
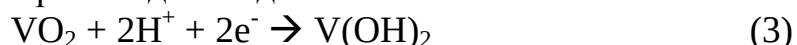
Как известно, обычный электрохимический метод очистки, основанный на реакции Фентона и ее разновидностях для хлорорганических веществ неприменим, ввиду окисления органического хлора до токсичных соединений хлора с положительными степенями окисления. Посему для этого используется мембранный электролиз, в котором атомы хлора подлежат обмену вследствие катодной реакции:



В большинстве случаев, такая реакция происходит в сильноокислых средах, конкурируя при этом с «эволюцией водорода»,



Используя в качестве катализатора катодного процесса гидроксид двухвалентного ванадия, можно провести дехлорирование сукралозы и в менее кислых средах – вплоть до нейтральных. В таком случае, процесс будет происходить в два этапа:



Анализ поведения системы в гальваностатическом режиме показывает, что в сравнении с потенциостатическим режимом, оно будет более динамичным. Несмотря на это эффективность превращения сукралозы в дезоксигалактосахарозу сохраняется высокой. Электрохимический процесс контролируется диффузией сукралозы и протонов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.L.Y. Chen, Y.P. Liu, X.Q. Ran, C.J. Sun, Sichuan Da Xue Xue Bao Yi Xue Ban, 45(2014), 836
- 2.W. Yan, N. Wang, P. Zhang *et al.*, Food Chem., 204(2016), 358

В.В. Ткач^{*1,2}, М.В. Кушнир¹, С.С. Де Оливейра²,
В.В. Искарица³, Я.Г. Иванушко⁴, А.Ф. Молодяну⁴,
П.И. Ягодинец¹, О.В. Луганская⁵, Ж.А. Кормош⁶

¹Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, Украина

²Федеральный университет штата Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилия

³Специальная Гимназия-Интернат «Кадетский корпус», Харьков, Украина

⁴Буковинский государственный медицинский университет, Украина

⁵Запорожский национальный университет, Украина

⁶Восточноевропейский национальный университет им. Леси Украинки, Луцк, Украина)

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ОДНОВРЕМЕННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ЛАКРИМАТОРОВ 1-ПРОПЕНСУЛЬФЕНОВОЙ КИСЛОТЫ И S-ОКСИ ПРОПИОНОВОГО ТИОАЛЬДЕГИДА НА ОКСИГИДРООКСИ КОБАЛЬТА

Как известно, разрезание сырого лука, а также употребление блюд, приправленных сырым луком может приводить к раздражению слизистой оболочки глаза [1]. Это связано с присутствием в составе клеток луковицы двух серусодержащих органических соединений – 1-пропенсульфеновой кислоты (Рис. 1, слева) и S-окиси пропионового тиаальдегида (Рис. 1, справа):



Рис. 1. Природные лакриматоры их лукового плодового тела

Эти же вещества ответственны и за неприятный запах изо рта, наблюдаемый после употребления в пищу сырого лука. В избытке эти вещества могут быть токсичными [2]. Таким образом, разработка эффективного метода их определения является актуальной, и электрохимические методы могут быть легко применимы к обоим веществам.

Поскольку оба вещества содержат серу в промежуточной степени окисления, как анодные, так и катодные методы определения могут быть применены и к кислоте, и к окиси тиаальдегида. Поскольку кислота легко изомеризуется в тиаальдегид, разработка такого метода становится еще более интересной.

В случае анодного окисления, становится возможным использование оксигидроокиси кобальта в качестве модификатора электрода. Таким образом, оба вещества окисляются до производных шестивалентной серы, согласно Рис. 2:

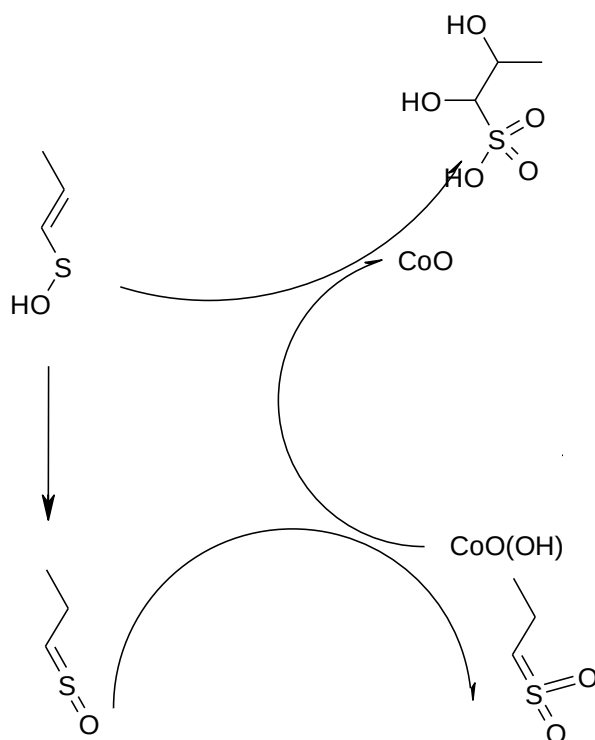


Рис. 2. Схема электроаналитического процесса

Как видно из Рис. 2, оба аналита окисляются до производных шестивалентной серы. При этом, в случае кислоты, образуется более сильная кислота, в результате чего окисление протоногенного изомера будет влиять на ионную силу, проводимость и структуру двойного электрического слоя (ДЭС), что может явиться причиной электрохимических неустойчивостей в данной системе. Поэтому прежде чем использовать данную систему практически, следует исследовать ее теоретически с помощью математической модели, что и является целью данной работы.

Можно показать, что поведение данного электроаналитического процесса опишется системой трех балансовых уравнений:

$$\begin{cases} \frac{ds_1}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (s_0 - s_1) - r_i - r_{11} \right) \\ \frac{ds_1}{dt} = \frac{2}{\delta} (r_i - r_{12}) \\ \frac{dc}{dt} = \frac{1}{c} (r_2 - r_{11} - r_{12}) \end{cases} \quad (1)$$

Анализ модели показывает, что в сравнении с простейшей системой с изомеризацией либо гидролизом аналита, как это было в случае пирипроксифена, данный процесс более динамичен. Помимо этого, электроокисление 1-пропенсульфеновой кислоты приводит к появлению гидроксисульфокислоты, которая является сильным электроли-

том, увеличивая ионную силу ДЭС и уменьшая активность уже присутствующих там ионов, что приводит к циклическому изменению его проводимости и, соответственно – к автоколебаниям. Несмотря на это, оксигидроокись кобальта является эффективным модификатором электрода для электрохимического определения обоих природных лакриматоров.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.V. Gupta, K.S. Carroll, Biochim. Biophys. Acta, 1840(2014), 847
- 2.A. Galano, M.F. Márquez, J. Phys. Chem. B., 113(2009), 16077

УДК: 620.193

¹Н.А. Казаковцева, ¹Э.А. Карфидов, ¹Е.В. Никитина,
²Л.М. Бабушкина, ²Н.Г. Молчанова.

(¹ИВТЭ УРО РАН, г. Екатеринбург)

(²УрФУ им. Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ 12Х18Н10Т В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl С ДОБАВКАМИ NdCl₃ И CeCl₃.

Задачей исследования является изучение коррозии нержавеющей аустенитной стали марки 12Х18Н10Т в качестве оптимального материала для конструкционного оформления высокотемпературных устройств в эвтектическом расплаве LiCl–KCl, который содержит добавки CeCl₃ и NdCl₃ – имитаторы продуктов деления отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Ионы церия в этом случае являются имитаторами ионов плутония, ионы неодима – урана. Состав расплавов близок к составу реальных электролитов, которые используются при обработке нитридного ОЯТ. Коррозионные испытания проводились от 4 до 50 ч при температуре 500 °С в атмосфере аргона.

Поверхность стального электрода после выдержки в расплаве хлоридов щелочных металлов с добавлением имитаторов продуктов деления ОЯТ дифференцирована, ксеноморфные кристаллические образования со значительным рельефом соседствуют с темными участками (рисунок 1).

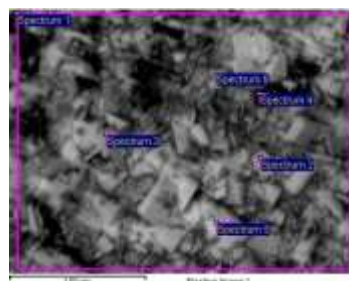
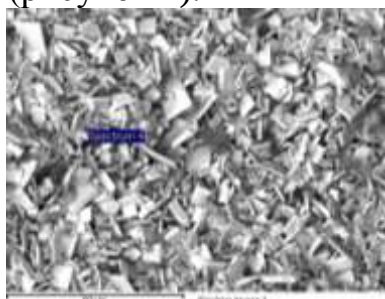
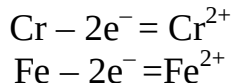


Рисунок 1 - Микрофотография поверхности стального электрода, выдержанного 4 ч при 500 °С в расплаве LiCl–KCl, с добавлением 1 мол.% а) трихлорида неодима, б) трихлорида церия.

С увеличением концентрации трихлоридов неодима и церия скорость коррозии стали уменьшается за счет образования плотного слоя оксихлоридов церия и неодима, препятствующего подводу к поверхности образцов окислителей из расплава. С увеличением времени выдержки скорость коррозии закономерно снижается. Механизм коррозии – электрохимический, характер – межкристаллитный.

Из вольтамперных зависимостей можно сделать вывод, что введение в расплав ионов церия и неодима не оказывают принципиально-

го влияния на протекание, собственно, потенциалоопределяющей реакции – окисления металла. Основными реакциями, происходящими в системе, являются окисление хрома и железа с поверхности и из объема материала:



Два последовательных максимума на ветви катодного восстановления в расплаве без добавления редкоземельных элементов замещаются одним размытым максимумом при потенциале -0.6 В для неодим-содержащего расплава и -1.0 – для церий-содержащего расплава (относительно платинового электрода). По-видимому, происходит восстановление ионов железа и, возможно, хрома, из соединений сложного состава, сформированных при анодной поляризации. При этом трихлориды церия и неодима проявляют ингибирующее действие, участвуя в последующей за электрохимической стадией химической реакции образования сложных двойных оксидов на стали, обладающих защитным действием и снижающих скорость коррозии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 20-33-90082.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ НИКЕЛЯ, МЕДИ, ТИТАНА В РАСПЛАВЕ LiF-NaF-KF

В данной работе исследованы механизма процесса коррозии ряда металлических материалов: никеля, меди и титана в солевом эвтектическом расплаве LiF–NaF–KF. Коррозионная выдержка проводилась при температуре 550°C в атмосфере Ar (0.05% O₂), на протяжении 20 ч. Для большей достоверности получаемых данных испытания велись в параллели по 3 образца. Для определения коррозионных характеристик процесса был выполнен гравиметрический и микрорентгеноспектральный анализы, а также произведен атомно-абсорбционный анализ замороженных проб расплава после экспериментов.

Таблица 1 – Скорость коррозии исследуемых материалов

Исследуемый металл	Скорость коррозии, г/м ² ч	Скорость коррозии, мм/год
Ti	25.34 ± 1.27	49.33 ± 2.47
Cu	0.31 ± 0.02	0.29 ± 0.02
Ni	1.07 ± 0.05	1.05 ± 0.05

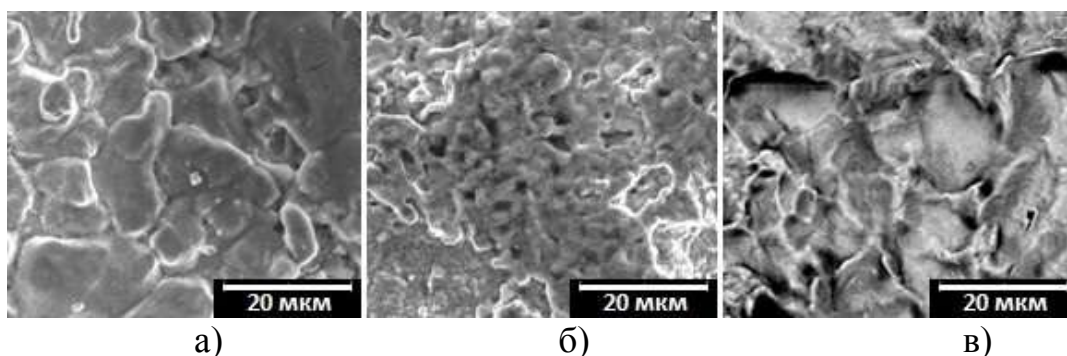


Рисунок 1 - Морфология поверхности металлических образцов после коррозионных испытаний. а) медь, б) никель, в) титан

Из исследуемых материалов титан проявил наименьшую коррозионную стойкость, со значительной потерей массы в результате коррозии сплошного типа. Коррозия никеля имеет межкристаллитный

характер с размерами зерен менее 2 мкм. Образцы меди продемонстрировали наименьшую скорость коррозии, характер разрушения, как и в случае с никелем – межкристаллитный, однако размер зерен значительно больше и составляет 5–10 мкм (рисунок 1).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации «Росатом» в рамках научного проекта № 20- 21-00022»

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

С быстрым развитием индустриализации происходит все большее загрязнение окружающей среды, вызванное непрекращающимся выбросом токсичных веществ в воду, особенно в развивающихся и слаборазвитых странах. Различные загрязнители сточных и грунтовых вод, рек, такие как промышленные красители, фармацевтические препараты и агрохимикаты способны непосредственно, либо косвенно воздействовать на живые организмы [1].

Разработаны различные методы для очистки загрязненной воды. Среди них большой потенциал для преобразования органических загрязнителей в более мелкие фрагменты продемонстрировал процесс Фентона. Данный процесс является одним из наиболее экономически выгодных методов [2]. В процессе Фентона при очистке вод образуются высокоактивные гидроксильные радикалы при каталитическом взаимодействии ионов некоторых переходных металлов с пероксидом водорода.

Одним из переходных металлов, который обладает активностью в процессе Фентона, является кобальт [3]. Кобальт служит катализатором для получения углеродных нанотрубок и нановолокон, который остается в составе продукта. Целью настоящей работы было исследование возможности использования кобальтсодержащих углеродных наноматериалов в качестве катализаторов для деструкции органических загрязнителей в сточных водах. Содержание кобальта в углеродных нанотрубках и нановолокнах составляет порядка 2 мас. %.

Текстурные характеристики образцов нановолокон и нанотрубок рассчитывали на основании изотерм адсорбции-десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемнометрической установке Nova 1200e (Quantachrome, США). Удельную поверхность $S_{уд}$ образцов рассчитывали методом БЭТ, объем микропор $V_{ми}$ – t -методом. Суммарный сорбционный объем мезо- и микропор V_{Σ} определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,995. Средний диаметр мезопор $D_{ме}$ – методом ВЈН по десорбционной ветви изотермы. Перед измерением изотерм проводили

активацию образцов при 300 °С и остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. в течение 4 часов.

Каталитическую активность образцов исследовали в реакции окисления органического моноазокрасителя кармуазина пероксидом водорода в водном растворе. Об активности катализаторов судили по обесцвечиванию раствора красителя (конверсия кармуазина) за счет разрушения хромофорной азогруппы и уменьшению оптической плотности раствора при длине волны 517 нм с помощью спектрофотометра Spekol 1500 UV-VIS (Analytik Jena AJ, Германия). Начальная концентрация кармуазина в растворе составляла 23,4 мг/л, содержание катализатора – 1 г/л, количество пероксида водорода с концентрацией 3 мас.% было трехкратным по сравнению со стехиометрическим для полного окисления кармуазина. Температура опыта – 50 °С, значение pH раствора, равное 6. Стабильность катализаторов оценивали по степени вымывания активного компонента в раствор. Анализ содержания ионов кобальта в растворе после проведения каталитического окисления проводили атомно-абсорбционным методом с использованием спектрометра Квант-АФА (Кортэк, Россия) в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Представленные на рисунке 1, 2 и таблице 1 данные свидетельствуют, что углеродные трубки и волокна обладают нанопористой структурой, причем преобладают преимущественно мезопоры, количество микропор в материалах не превышает 5 % от суммарного сорбционного объема. Диаметр мезопор нанотрубок находится в широком интервале и средний диаметр составляет 50,6 нм. Средний диаметр пор нановолокон находится в узком интервале 3,3-4,1 нм.

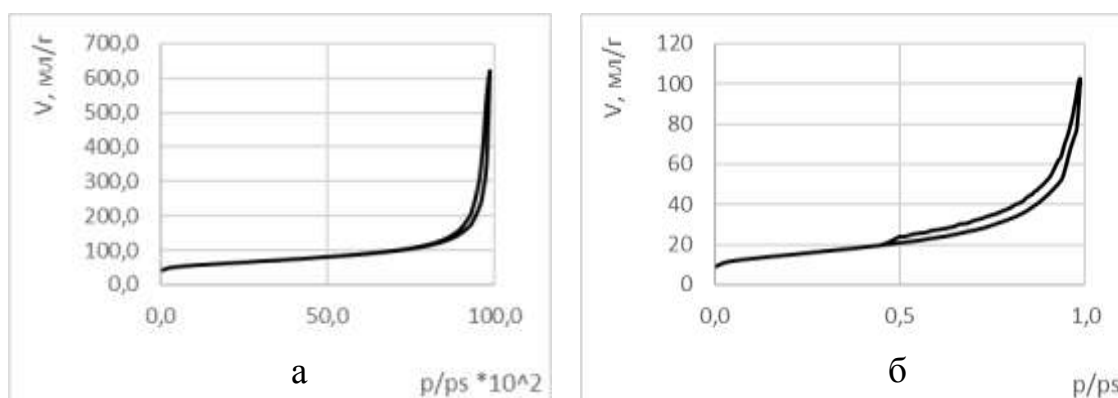


Рисунок 1 - Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К на: а – нанотрубках, б – нановолокнах

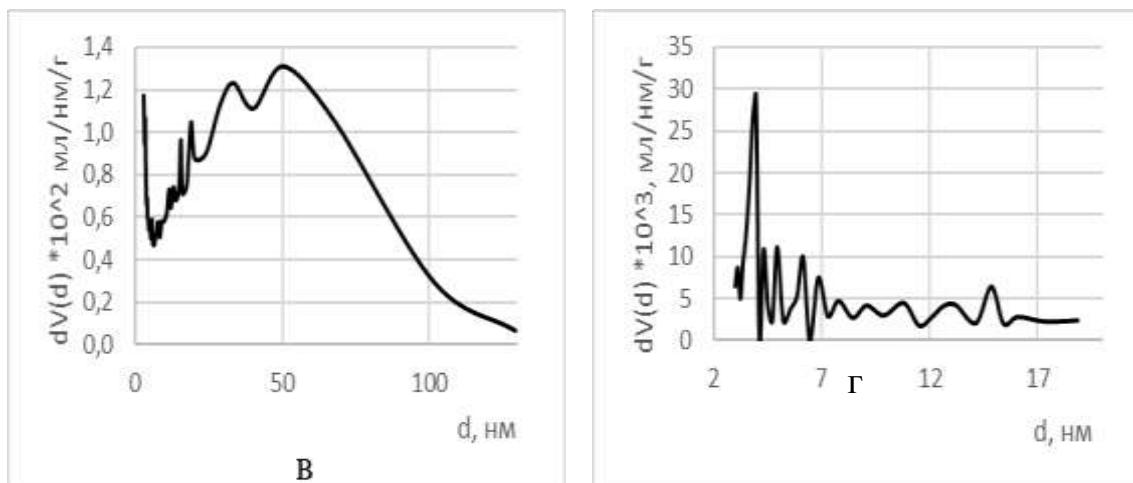


Рисунок 2 - Дифференциальные кривые распределения пор по диаметрам: в – нанотрубок, г – нановолокон

Таблица 1 - Текстуальные характеристики углеродных наноматериалов

Образец	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{ми}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\Sigma 3}, \text{см}^3/\text{г}$	$D_{ме}, \text{нм}$
Нанотрубки	208,2	0,035	0,963	50,6
Нановолокна	51,1	0,004	0,159	3,94

Результаты свидетельствуют, что очистка раствора от красителя происходит преимущественно за счет адсорбции красителя на поверхности материалов, причем независимо от текстурных характеристик степень очистки не превышала 51% (таблица 2). При добавлении пероксида водорода в систему существенного изменения в концентрации красителя не наблюдалось, что свидетельствует о низкой активности катализаторов.

Стабильность систем в отношении вымывания активного компонента в раствор была на высоком уровне. Концентрация ионов кобальта в водной фазе после реакции окисления красителя в обоих случаях не превысила нормы ПДК. Степень вымывания ионов кобальта была существенно ниже 1 % для всех катализаторов.

Таблица 2 - Адсорбционные и каталитические свойства
углеродных наноматериалов

Образец	Степень очистки раствора в результате адсорбции, %	Степень очистки раствора в результате адсорбции и катализа, %	Степень вымывания ионов кобальта, %
Нанотрубки	51	55	0,10
Нановолокна	43	49	0,15

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что кобальт в составе углеродных наноматериалов присутствует в неактивной форме, либо в местах не доступных для пероксида водорода. Таким образом, данные материалы могут использоваться только в качестве адсорбентов для очистки сточных вод от органических красителей.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Cheng M., Lai C., Liu Y., Zeng G., Huang D., Zhang C., Xiong W. Metal-organic frameworks for highly efficient heterogeneous Fenton-like catalysis / Coordination Chemistry Reviews. – 2018. – V. 368. – P. 80-92.
- 2.Wang N., Zheng T., Zhang G., Wang P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment / Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2016. – V. 4. – №. 1. – P. 762-787.
- 3.Kon'kova T.V., Prosvirin I.P., Alekhina M.B., Skornikova S.A. Cobalt-containing catalysts based on Al_2O_3 for the oxidative destruction of organic dyes in the aqueous phase / Kinetics and Catalysis. – 2015. – V. 56. – №. 2. – P. 206-211.

В. К. Касьянов, П. А. Гольнева, А. Ю. Чечерина, Т. В. Конькова,
(РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва)

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА ДЛЯ ДЕКТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

В настоящее время использование методов биологической и/или физико-химической очистки сточных вод, содержащих органические вещества, не всегда является эффективным. Передовые процессы окисления, основанные на высокой окислительной способности свободных радикалов, таких как гидроксильные, эффективны в деструкции органических загрязнителей [1, 2]. Образование гидроксильных радикалов происходит в результате взаимодействия пероксида водорода и ионов переходных металлов. В результате запускается процесс радикальных цепных реакций, который приводит к окислительному разрушению органических соединений [3, 4].

В качестве катализаторов использовали природный монтмориллонит с различным содержанием железа как активного компонента. Кроме того, в состав катализаторов, дополнительно вводили кобальт методом пилларирования в виде смешанных полигидроксокомплексов с алюминием. Пилларирующий раствор получили в результате щелочного гидролиза нитратов алюминия и кобальта с последующим ионным обменом межслоевых катионов на полигидроксокомплексы. Для фиксации активных компонентов образцы катализаторов прокаливали при 500°C [5].

Удельную поверхность катализаторов рассчитали методом БЭТ на основании изотерм низкотемпературной адсорбции азота. Содержание Co и Fe в пилларированном монтмориллоните определяли рентгенофлуоресцентным методом. Эффективность катализаторов оценивали в реакции окисления азокрасителя кармуазина. Содержание кармуазина в растворе определяли спектрофотометрическим методом при длине волны 517 нм. Концентрацию ионов кобальта и железа в растворе определяли атомно абсорбционным методом. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Активность и устойчивость катализаторов на основе пилларируемых алюмосиликатов к выщелачиванию активного компонента в растворе

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	X, %	Co_{kt} , масс. %	C_{Co} , мг/л	Co_{leach} , %	Fe_{kt} , масс. %	C_{Fe} , мг/л	Fe_{leach} , масс. %
Исх	75.5	68.2	-	-	-	1.25	0.02	0.03
1	96.5	64.4	0.96	4.66	9.71	0.82	0.02	0.05
2	111.1	82.7	1.40	3.56	5.09	1.19	0.02	0.03
3	117.0	98.6	0.07	0.27	7.71	7.84	0.02	0.01
4	88.9	76.2	0.36	0.59	3.25	3.30	0.03	0.02
5	102.9	95.9	0.31	0.82	5.27	4.76	0.04	0.02
6	93.2	81.6	0.10	1.13	22.6	4.28	0.04	0.02

$S_{\text{ВЕТ}}$ - удельная площадь поверхности образца, X – конверсия кармуазина, Co_{kt} – содержание кобальта в катализаторе, Fe_{kt} - содержание железа в катализаторе, C_{Co} – концентрация кобальта в растворе, C_{Fe} – концентрация железа в растворе, Co_{leach} – степень выщелачивания кобальта в раствор, Fe_{leach} - степень выщелачивания железа в раствор. Продолжительность процесса катализа составила 2 часа.

Результаты свидетельствуют, что вследствие пилларирования наряду с изменением состава происходит увеличение удельной поверхности материала. Исследование активности и устойчивости к выщелачиванию активных компонентов катализаторов в раствор в зависимости от удельной поверхности и состава показало, что содержание кобальта слабо влияет на активность катализаторов в реакции окисления азокрасителя. Кроме того, в результате катализа наблюдается значительное выщелачивание ионов кобальта в раствор. Концентрация ионов кобальта в растворе достигает 3-5 мг/л, что в пересчете на исходное содержание кобальта в катализаторе составляет порядка 10%. Стоит отметить, что предельно допустимая концентрация (ПДК) кобальта в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,1 мг/л. Корреляция между активностью катализаторов и содержанием кобальта в катализаторах отсутствует.

Активность катализаторов обусловлена главным образом присутствием железа в природном монтмориллоните и находится в прямой зависимости от его содержания (рисунок 1). Активность катализаторов в результате пилларирования возрастает за счет улучшения доступности ионов железа для реагентов и увеличения удельной поверхности материала.

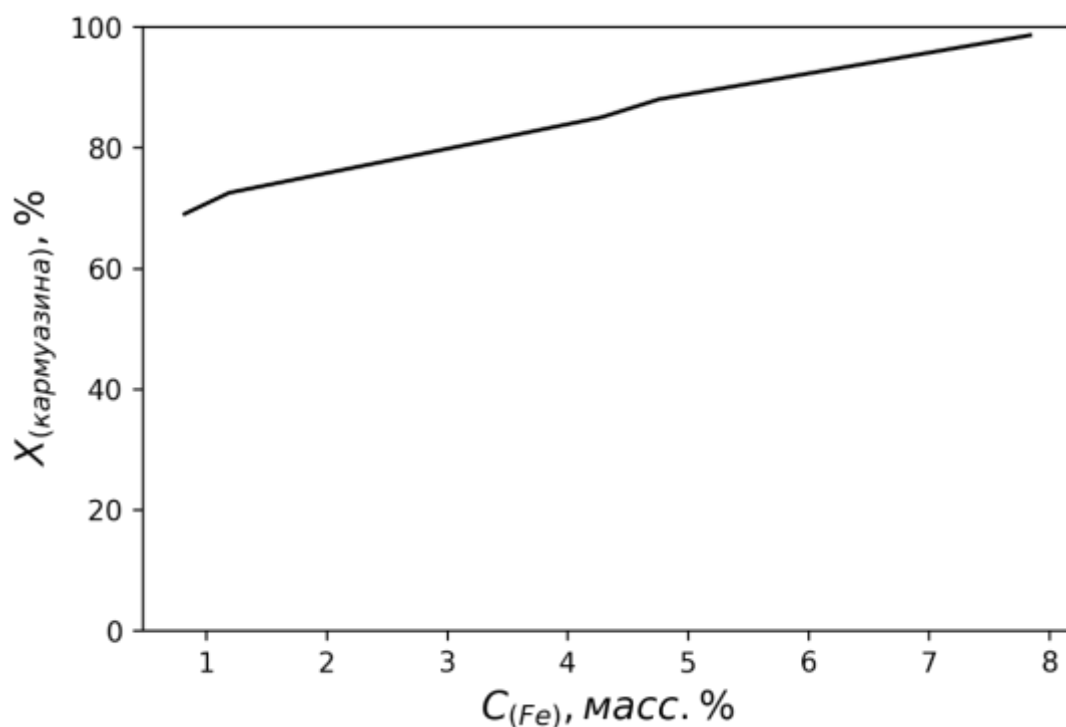


Рисунок 1 - Зависимость конверсии кармуазина от концентрации железа в катализаторе

Стабильность пилларированных глин относительно выщелачивания железа высока, концентрация ионов железа в растворе после катализа не превышала 0.04 мг/л, что составляло не более 0.02 мас.% от его исходного содержания в катализаторе, но ниже значения ПДК.

На основе экспериментальных данных рассчитан линейный коэффициент корреляции Пирсона между конверсией кармуазина и удельной площадью катализатора, а также содержанием Co и Fe в катализаторе, результаты расчетов представлены в таблице 2.

Связь между X и S_{BET} - средняя, X и Co_{kt} - умеренная, X и Fe_{kt} - сильная (тесная). Однако согласно рассчитанному значению t -критерия статистически значимая корреляционная связь имеется только между X и Fe_{kt} .

Таблица 2 - Расчет значения корреляции конверсии кармуазина и ее статистической значимости

Образец	$Corr(X)$	t_r	$t_{кр}$ ($f=4$, $p=0.05$)	Связь статистически значима $ t_r > t_{кр}$
S_{BET}	0.65	1.72	2.77	Отсутствует
Co_{kt}	-0.49	-1.12		Отсутствует
Fe_{kt}	0.82	2.88		Значима

В результате проведенного исследования можно сделать вывод, что модифицирование природного монтмориллонита методом пилларирования позволяет получить активные и устойчивые катализаторы для окисления органических веществ в сточных водах, однако, введение кобальта в состав катализатора нецелесообразно.

ЛИТЕРАТУРА

1.Ghatak HR. Advanced oxidation processes for the treatment of biorecalcitrant organics in wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2014 Jun 3;44(11):1167-219.

2.Wang JL, Xu LJ. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Critical reviews in environmental science and technology*. 2012 Feb 1;42(3):251-325.

3.Конькова ТВ, Алехина МБ, Садыков ТФ, Михайличенко АИ, Либерман ЕЮ. Модифицирование бентонитовой глины для каталитической очистки сточных вод от примесей органических веществ. *Вода: химия и экология*. 2012(4):77-81.

4.Covinich LG, Bengoechea DI, Fenoglio RJ, Area MC. Advanced oxidation processes for wastewater treatment in the pulp and paper industry: a review. *American Journal of Environmental Engineering*. 2014;4(3):56-70.

5.Конькова ТВ, Алехина МБ, Рысев АП. Получение Со-содержащих алюмосиликатов со слоисто-столбчатой микропористой структурой из монтмориллонитовых глин. *Журнал физической химии*. 2013; 87 (10): 1785-1788.

¹Мухиддинов Б. Ф., ¹Вапоев Х. М., ¹Жураев Ш. Т.,
²Тураев Ф. Э., ¹Шарипов С. Ш.
(¹Навоийский горно-металлургический комбинат,
²Навоийский государственный горный институт)

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ ПЯТИ ОКИСИ ВАНАДИЯ

Серная кислота - один из основных многотоннажных продуктов химической промышленности. Среди минеральных кислот серная кислота по объему производства и потребления занимает первое место. Мировое производство серной кислоты за последние десять лет выросло более чем на 27%, составляя в настоящее время более 200 млн. тонн в год.

Значительная часть серной кислоты используется в производстве минеральных удобрений (в основном фосфорных), широкого ряда химикатов, различных агрохимических препаратов (инсектицидов, фунгицидов, гербицидов, кормов), в горнорудной промышленности (подземное выщелачивание урана), в нефтеперерабатывающей, целлюлозно-бумажной промышленности, в отрасли резинотехнических изделий и пластмасс, и др.

Сырьевые источники производства серной кислоты достаточно многообразны, около 80% серной кислоты традиционно получают из природной серы и серного колчедана [1]. В настоящее время в промышленности серную кислоту, в основном, получают двумя - контактными и нитрозными способами. Около 80% от общего объема производства серной кислоты получают контактным способом [2-4].

Для окисления SO_2 в SO_3 , в настоящее время, в основном используются ванадиевые катализаторы, которые в Республику Узбекистан привозятся из компании «Техметалл-2002» Российской Федерации, за 12-13 тысяч долларов за тонну. В республике Узбекистан на данное время функционируют пять серно кислотных заводов, потребность их в ванадиевых катализаторах составляет 150-160 тонн/г.

На сегодняшний день совместно инженерно-техническими сотрудниками Северного рудоуправления Навоийского горно-металлургического комбината (НГМК) разработана технология получения пяти окиси ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов.

Поэтому разработка ванадиевых катализаторов для окисления SO_2 в SO_3 из местных сырьевых ресурсов актуальна с точки зрения экономики и экологии.

Нами разработаны ванадиевые катализаторы из местного сырья в качестве активного компонента использовали пяти окись ванадия, полученного из отработанных ванадиевых катализаторов, в качестве промоторов, усиливающих каталитическую активность катализатора сульфата калия, а в качестве носителя - диатамит, каолин, бентонит, окись алюминия, и их смеси. В качестве порообразователя использовали карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ).

Катализатор приготовили следующим образом: V_2O_5 - 0,400 кг; K_2SO_4 - 0,750 кг; Бентонит – 1,925 кг; Al_2O_3 -1,925 кг; H_2SO_4 - 500 мл, (Q=40%); Общий объем составил 5,5 кг.

Полученную массу пропустили через форму для получения ребристой трубки, далее произвели сушку при температуре 110°C в течении 8 часов, затем прокаливали в течение 3 часов при температуре -600°C. После прокаливания было получено 5 кг ванадиевого катализатора (ребристая трубка), с концентрацией V_2O_5 - 6,8 -12,0%. Полученный образец массой 3 кг был загружен в опытную установку контактного аппарата в сернокислотном цехе Северного управления НГМК. Катализатор разогрели в контактном аппарате до 400°C и начали подачу сернистого газа с концентрацией 9,6-10,3 % Через каждые четыре часа проводили лабораторный анализ на каталитическую активность, результаты которых приведены в таблице.

Таблица 1 - Результаты каталитической активности образца бентонит-алюмино-ванадиевого катализатора (БАВ-10)

№	Время, ч	T-1, °C	T-2, °C	T-3, °C	T-5, °C	P на входе, КПА	Конц. H_2SO_4	Активность, %
1	00	131,4	405,7	315	73,3	6	95,2	40
2	4 ⁰⁰	121,0	427,4	335	70,5	6	95,3	38
3	8 ⁰⁰	115,4	408,4	303	76,5	6	95,4	35
4	16 ⁰⁰	123,9	409,0	296	68,5	7	96,1	39
5	20 ⁰⁰	112,6	456,6	282	77,5	7	96,5	25
6	24 ⁰⁰	131,7	431,8	316	70,5	7	96,7	39
7	32 ⁰⁰	115,2	413,3	287	76,5	7	97,3	40
8	40 ⁰⁰	128,2	425,0	386	68,0	7	97,8	33
9	48 ⁰⁰	123,6	411,6	379	77,8	7	98,27	40

Продолжительность процесса составила 36-48 часов. Активность образца составила 40% при нормативе не менее 40%. После остановки и охлаждения опытной установки было обнаружено, что образец катализатора не изменил свою твёрдость. Масса катализатора изменилась на 3,45 кг. Концентрация кислоты изменилась с 95, %, на 98 %. Концентрацию активного компонента – пяти окиси ванадия (V_2O_5) регулировали от 8 масс.% до 12 масс.%, а концентрацию промотора в интервале от 10 до 12 масс.%. Носитель катализатора применяли в отдельности и их смеси в разных соотношениях.

Анализ результатов исследования показывают, что среди испытанных катализаторов наиболее эффективным оказался катализатор с составом V_2O_5 - 0,400 кг (10,0%); K_2SO_4 - 0,750 кг; Бентонит – 1,925 кг; Al_2O_3 -1,925 кг; H_2SO_4 - 500 мл, (Q=40%).

Таким образом, изменяя состав концентрации активного компонента – пяти окиси ванадия, и подбирая состав носителя можно разработать эффективные катализаторы для окисления SO_2 в SO_3 на основе местных сырьевых ресурсов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Бесков В.С. Общая химическая технология: Учебник для ВУЗов. - М.; ИКЦ «Академкнига», 2005. - 452 с.
- 2.Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология: учеб, для техн. ВУЗов. - М.: Высшая школа, 1990. - 520 с.
3. Амелин А. Г.Технология серной кислоты. -М.:Химия,1983.- 360 с.
- 4.II Московская Международная Конференция «Сера и серная кислота 2007», 17 декабря 2007. Обзорная информация. <http://www.creon-online.ru/ID=464216&EШ=98>.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСИНА В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Известно, что на сегодняшний день метод межфазного катализа (МФК) является самым удобным для промышленного воплощения. Так как в этих условиях реакция протекает очень гладко, основные продукты получают с высокими выходами, в том числе с высокой степенью чистоты. Кроме того, метод МФК легко поддается автоматизации и позволяет снизить промышленные расходы [1]. А главное, метод МФК дает возможность устранить вредные и ядовитые продукты в химических процессах, которые приводят к загрязнению окружающей среды. Наконец, метод МФК позволяет сократить энергетические затраты в химических отраслях.

С применением метода МФК нами разработан новый, простой и очень эффективный способ получения метилциклогексина. В качестве межфазного катализатора мы использовали краун-эфир [2].

В традиционных условиях метилциклогексин получается путем дегидрогалогенирования 1,2-дигалогенметилциклогексана в присутствии амида натрия в жидком аммиаке ($\text{NaNH}_2/\text{жидкий NH}_3$), гидрида натрия в диметилсульфоксиде ($\text{NaN}/\text{ДМСО}$) или амида натрия в диметилформамиде ($\text{NaNH}_2/\text{ДМФО}$).

Кроме того, общепринятым способом получения метилциклогексина является способ проведения дегидрогалогенирования в триэтиленгликоле или без растворителя [3]. Все эти способы имеют недостатки, существенными из которых являются следующие:

- дороговизна используемых реагентов (амиды натрия и калия, гидриды щелочных металлов, триэтиленгликоль, ДМСО, ДМФО);
- проведение реакции при высокой температуре (до 250°C) приводит к изомеризации и осмолению основного продукта.

Последние годы все эти недостатки устраняются при помощи метода МФК. Однако и в условиях МФК способ получения метилциклогексина обладает определенными недостатками. В этих условиях применяются четвертичные аммониевые основания:

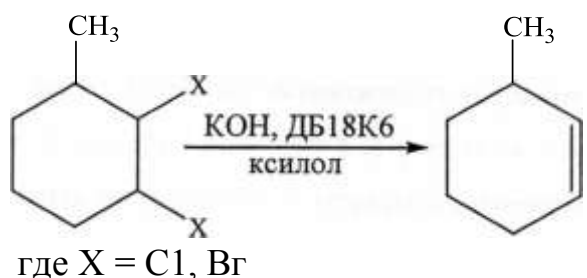
- используемая в качестве межфазного катализатора четвертичная аммониевая соль - триэтил-бензиламмония хлорид (ТЭБАХ), в условиях МФК малоэффективна вследствие его нестабильности;

- в случае использования краун-эфиров в качестве основания применяется трет-бутилат калия. А это, в свою очередь, ограничивает промышленную перспективу из-за дороговизны трет-бутилата калия.

С целью максимального устранения вышеуказанных недостатков нами разработан простой способ получения метилциклогексина с высокими выходами.

Изучена возможность получения метилциклогексина щелочным дегидрогалогенированием 1,2-дигалогенметилциклогексана в двухфазной гетерогенной системе, состоящей из исходного галогенида и твердой порошкообразной щелочи в присутствии краун-эфира в органических растворителях.

Реакция дегидрогалогенирования 1,2 – дигалогенметилциклогексана проводилась в двухфазной гетерогенной системе, состоящей из твердой порошковой щелочи, МК в органическом растворителе.



В качестве межфазных катализаторов (МК) использовались: краун-эфиры-дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6), 18-краун-6 (18К6), пентаметил-15-краун-5 (ПМ15К5), тетраметил-12-краун-4 (ТМ12К4) и их ациклические аналоги – диметилвые эфиры диэтиленгликоля (диглим), триэтиленгликоля (триглим), тетраэтиленгликоля (тетраглим), а также широко применяемая четвертичная аммониевая соль – триэтилбензиламмонийхлорид (ТЭБА).

Нами исследованы закономерности дегидрогалогенирования 1,2 дигалогенметилциклогексана в зависимости от природы и концентрации щелочи и МК, а также растворителей. Максимальный выход метилциклогексина в указанных условиях наблюдается в отсутствие растворителей благодаря лучшей растворимости ДБ18К6 и его комплекса с КОН в галогенуглеводородах и благодаря достижению в этом случае высокой концентрации реагентов и катализатора.

В системах с растворителем наибольший выход целевого продукта достигается в диглиме (98%).

Выход метилциклогексина в зависимости от применяемого растворителя снижается в следующем порядке:

без растворителя > диглим > диоксан > >этиленгликоль > ксилол

Изучено также влияние природы краун эфиров на выход метилциклогексина. Установлено, что использованные краун-эфиры по активности располагаются в ряд:

ДБ18К6≈18К6>ПМ15К5>ТМ12К4

Максимальный выход метилциклогексина наблюдается при применении ДБ18К6 и 18К6 (18-краун-6) благодаря лучшей комплексообразующей способности этих краун-эфиров с КОН.

Постепенное уменьшение размеров полости краун-эфира при переходе от 18К6 к ПМ15К5 (пентаметил-15-краун-5) и далее к ТМ12К4 (тетраметил-12-краун-4) приводит к уменьшению выхода метилциклогексина. Без краун-эфиров образование метилциклогексина не наблюдается. На выход метилциклогексина также влияет изменение концентрации ДБ 18К6 и КОН.

Увеличение количества ДБ18К6 от 0,001 до 0,004 моль и проведение реакции при температуре 100⁰С в течении 70 минут в системе: 1,2 дигалогенметилциклогексана, КОН (0,4 моль), диоксан ведет к постепенному возрастанию выхода метилциклогексина. Максимальный выход достигается при применении 0,004 моль ДБ18К6.

Аналогично повышение концентрации КОН от 0,1 до 0,4 моль увеличивает выход целевого продукта. Однако, повышение концентрации КОН более чем 0,4 моль также вызывает побочные процессы.

Таким образом, с применением краун-эфиров мы избежали многие серьезные недостатки, которые имеются в традиционных способах. Во-первых, вместо пожароопасных и дорогих оснований (амиды натрия и калия, гидриды щелочных металлов, трет-бутилат калия) использовали обычные продажные щелочи. Вместо дорогих растворителей (триэтиленгликоль, ДМСО, ДМФО) применяли более экономичные.

Во-вторых, проведение реакции при 130° (против 250°С) исключило образование побочных продуктов, а также продуктов реакции изомеризации и смоления.

Изучая влияние различных факторов, установлено, что при использовании гидроксида калия (0,4 моль) в ксилоле при температуре 130°С в присутствии дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) (0,0004 моль) выход метилциклогексина достигает 90-98%.

ЛИТЕРАТУРА

- 1)М.Хираока. Краун-соединения. М., Мир. с.212. 1986.
- 2) В.Вебер, Г.Гокель, Межфазный катализ в органическом синтезе. М., Мир., 1980.
- 3)C.J.Pedersen. J.Am. chem Sos. 89(26)7017 (1967)

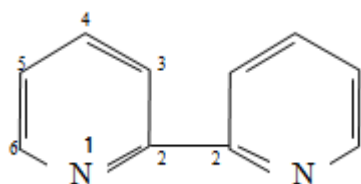
СИНТЕЗ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

Производство возобновляемого топлива, незагрязняющего окружающую среду, посредством прямого преобразования солнечной энергии в химическую энергию остается самой сложной задачей для ученых. Разнолигандные комплексы Ru(II) действуют как фотосенсибилизаторы и катализаторы для расщепления воды [1]. Помимо этого, они являются типичными сенсбилизаторами, используемыми в качестве преобразователей солнечной энергии из-за их уникального долгоживущего возбужденного состояния (³ ПЗМЛ), передачи заряда от металла лиганду [2]. Считается, что катион метилвиологена (MV²⁺) быстро вступает в реакцию с Ru(II) посредством передачи электрона для создания Ru(III). В случае если присутствует необратимый окисляемый донор, будет скапливаться приведенный радикал метилвиологена (MV^{•+}) и посредством добавления таких катализаторов как PtO₂ водород сможет достаточно колебаться от воды. Поэтому каталитическое расщепление воды и преобразование солнечной энергии комплексами Ru(II) обеспечивает сильный толчок для синтезирования более разнолигандных комплексов рутения.

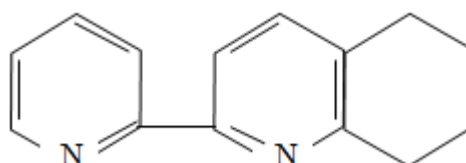
В асимметрическом гидросилилировании кетона использовались новые комплексы рутения, несущие разные хиральные бисфосфины и хиральные N.N'- донорные лиганды. Результаты свидетельствуют, что азотсодержащий лиганд участвует в каталитически активных видах, а для повышения энантиоселективности реакции участвует только один эквивалент амина [3]. Помимо этого, было изучено люминесцентное поведение (спектры излучения и время существования излучения) разнолигандных комплексов Ru(Bpy)(LL)²⁺ (Bpy–2,2'-бипиридил). Достигнутые результаты показали, что безызлучательные процессы дезактивации явно зависят от вязкости. Это предполагает, что виды колебаний со сверхбольшой амплитудой (низкочастотный), которые вероятнее всего являются скелетным движением Ru-N, входят в безызлучательные процессы дезактивации как активизирующие и связывающие виды колебаний. В последнее время раствор многих внутрикомплексных соединений поглощает видимый свет сверхшироких интервалов концентрации и, таким образом, предоставляет простой способ количественного определения микроколичества данных веществ [4].

В данной работе, мы описываем использование *транс*[RuCl₂(Dpte)₂] (Dpte – (дифенил(тио)этан)) для синтеза ряда

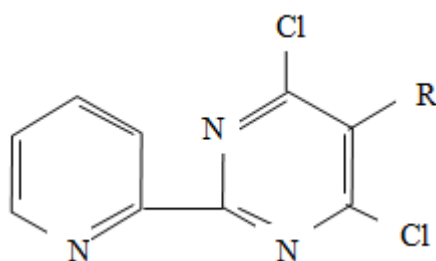
разнолигандных комплексов Ru(II). Реакции осуществляются относительно просто и легко [11]. Диимин лиганды (Вру, пиридил квинолин (**Pyq**), 4,6-дихлор-2-(2-пиридил) пиримидин (**Dcrrpm**), 4,6-дихлор-5-метил-2-(2-пиридил) пиримидин (**Dcmrrpm**), 4,6-дихлор-5-фенил-2-(2-пиридил) пиримидин (**Dcrrppm**) могут заменить 2 координированных атома хлора.



Dcrrppm (R=H)

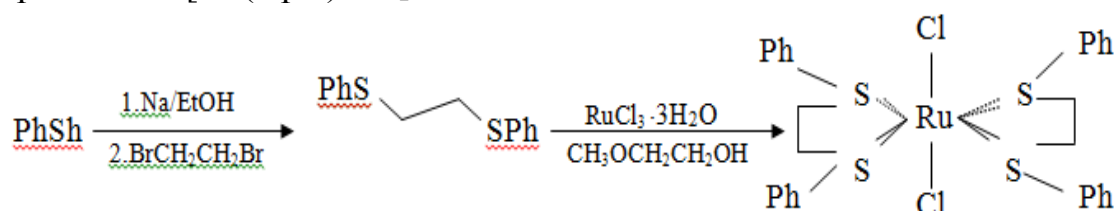


Dcmrrpm (R=CH₃)



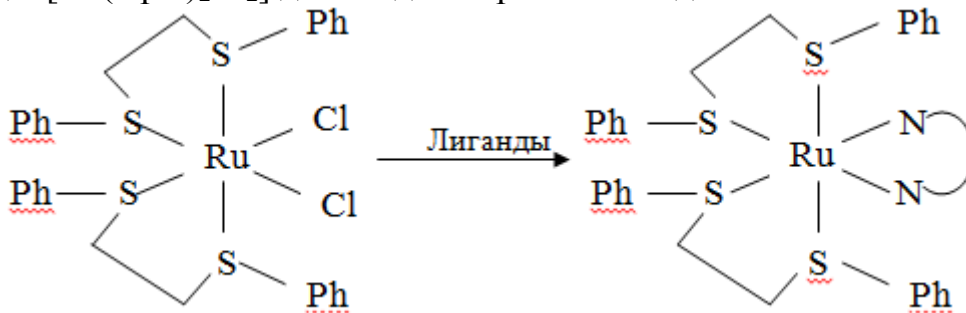
Dcrrppm (R=Ph)

$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ вступил в реакцию с Dpte в 2-метоксиэтаноле, чтобы произвести $[\text{Ru}(\text{Dpte})_2\text{Cl}_2]$.



Предположительно дифенил дисульфид является сильным восстановителем. Свободный дисульфид может быть, как в форме *транс*, так и в *нескладной*. Формы *транс* имеют IR полосу на 1200 см^{-1} приписанную колеблющемуся режиму CH_2 , который отсутствует в спектрах IR *нескладных* форм, следовательно, переходные сульфиды вероятно являются *трансами* [5]. В УФ спектре $\text{trans}[\text{Ru}(\text{Dpte})_2\text{Cl}_2]$ доминирует сильная полоса поглощения с центром в 256 нм, который также присутствует в свободном спектре лиганда и может быть приписан локализованному $\pi\text{-}\pi^*$ переходу основанному на фенил группе. Полоса на 313 нм является вероятно из-за $\text{S} \rightarrow d(\text{Ru}^{\text{II}})$ переноса заряда от металла лиганду (ПЗМЛ), соответствующему акцептору орбитали на сере, являющимся или $3d$ или σ^* .

Спектры IR для комплексов I-V имеют полосы приблизительно в пределе 1600-1615 и 1470-1570 см^{-1} , которые приписаны к частотам растягивания C=N и C=C дисульфида и амина соответственно. В общем, частота C=N в этих комплексах увеличивается при комплексовании [12]. Данные высшие точки говорят о комплексовании лиганд в $[\text{Ru}(\text{Dpte})_2\text{Cl}_2]$ для создания разнолигандных комплексов Ru(II):



В частности, присутствие пика PF_6^- в пределах 830-840 см^{-1} из-за комплексования диимин лиганда относится к $[\text{Ru}(\text{Dpte})_2\text{Cl}_2]$ для образования комплексов, которые оседают как соль PF_6^- . Функциональное группирование N=C C=N (ферроин группа) двухатомного лиганда (2,2'-бипиридин) было показано для определения характерной стабильности и насыщенности цвета внутрикомплексных соединений, образованных из этого лиганда и нескольких переходных металлов.

Спектральные данные ^1H ЯМР для комплексов I-V показывают синглетный пик на 3.1 мд, характерный для единицы метилена, близкому атому серы ($\text{PhS}\underline{\text{C}}\text{H}_2$). Помимо этого, все спектры показывали пик в пределе 7.1-7.4 мд, характерный для фенила группы ($\underline{\text{Ph}}\text{SCH}_2$). Протоны на долях пиридина показывали пики в ожидаемом пределе химического сдвига. Характерный пик на 7.45 мд для соединения III указывает на присутствие одного протона в доле пиридина, который исчезает в соединении IV и V из-за замены группой метила и фенила соответственно. Этот результат также был доказан присутствием синглетного пика на 2.55 мд в соединении IV, характерном для протонов метила и мультиплетного в пределе 6.8-7.1 мд, характерном протону фенила в соединении V.

Спектральные данные ^{13}C ЯМР для вышеуказанных соединений также хорошо согласовались с ожидаемыми областями химического сдвига. Пик 33.2 во всех спектрах указывает на присутствие углерода, близкого атому серы ($\text{PhS}\underline{\text{C}}\text{H}_2$). Помимо этого, пик C (2) в долях пиридина в соединениях III, IV и V находится на 162,5-163 мд, а два пика на 149 и 151 мд указывают на присутствие C-Cl в доле пиридина для соединений II, IV и V.

Спектры электронного поглощения (Таблица 3) показывают пики в двух основных областях, ниже 330 нм и сильный, очень широкие

полосы в видимых областях выше 400 нм. Спектр электронного поглощения для исходного материала $[\text{Ru}(\text{Dpte})_2\text{Cl}_2]$ показывает сильную полосу поглощения с центром в 298 нм ($\epsilon_{\text{макс}} = 3.2 \times 10^4 \text{ л мол}^{-1} \text{ см}^{-1}$), которая также присутствует в спектре свободного лиганда (Dpte) и может быть приписан лигандно-локализованному π - π^* переходу, основанному на группе фенила [9-15]. Полоса на 313 нм является вероятно из-за S $d(\text{Ru}^{\text{II}})$ переноса заряда от металла лиганду (ПЗМЛ) соответствующему акцептору орбиталей на сере, являющемуся или $3d$ или σ^* . Коех и Таубе [15] показали существование таких (ПЗМЛ) переходов в комплексах подобных $[(\text{NH}_3)_5\text{RuS}(\text{CH}_3)_2]$. Другие две слабые полосы на 415 и 498 нм приписаны как d - d переход $\{^1\text{E} \quad ^1\text{A}_2 \quad ^1\text{A}_1\}$.

В комплексах $[\text{Ru}(\text{Dpte})_2\text{L}]^{+2}$, где $\text{L} = \text{Вру}, \text{Руq}, \text{Дсррpm}, \text{Дсmprrm}$ и Дсрrrpm , УФ область (ниже 330 нм) являются сложными π - π^* хелата серы и π - π^* полос гетероциклического соединения азота некомплексированного диимина, а также Dpte лиганд в растворе. Самой широкой и сильной полосой в видимой области для всех комплексов является наложение многих ПЗМЛ полос от металла d -орбиталей в Dpte и Диимин лиганд орбиталь ($^1\pi^*(\text{L}) \quad d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$) ПЗМЛ переходов.

Реакция комплексования *транс*- $[\text{Ru}(\text{Dpte})_2\text{Cl}_2]$ со смешанным Диимин лигандом (Вру, Руq, Дсррpm, Дсmprrm и Дсрrrpm) образует новые комплексы разнолигандного $\text{Ru}(\text{II})$. Эти комплексы достигают максимальной фото и химической стойкости, и высокой поглощающей способности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Амойал Е. Солнечная Энергия и Солнечные Элементы. 1995, том 38, стр. 249.
2. Томас Дж. М. Теоретическая и Прикладная Химия, 1990, том 62, номер 6, стр. 1003.
3. Томас Дж. М. Теоретическая и Прикладная Химия, 1986, том 58, номер 9, стр. 1193.
4. Кинг В., Люпинг Ю. Дж. Ам. Общ. Хим. 2000, том 122, номер 48, стр. 11806.
5. Фернандо С. Р. Л., Махаруф У. С. М. Дж. Ам. Общ. Хим. 1996, том 118, номер 24, стр. 5783.

УДК.: 661.634.222

¹Н.И.Хуррамов, ²А.Ф.Минаковский, ³Т.И.Нурмуродов, ⁴А.У.Эркаев
(¹Навоийское отделение АН РУз, г.Навои, Узбекистан, ²БГТУ, г.Минск, Беларусь,
³НГГИ, г.Навои, Узбекистан, ⁴ТХТИ, г.Ташкент, Узбекистан)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ НЕОБОЖЖЁННЫХ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ

Низкосортные фосфориты Центральных Кызылкумов являются основным сырьем для фосфорной промышленности Узбекистана. Обогащение фосфоритов и получение из него фосфорсодержащих удобрений остается актуальным вопросом на сегодняшний день. В настоящее время при получении фосфорной кислоты и на ее основе фосфорных удобрений используют термически обработанные фосфориты. Учеными нашей республики проводятся большие научно-практические работы по превращению фосфора в фосфорсодержащие удобрения [1].

Разработаны различные способы получения экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) из фосфорных руд и получения на ее основе разнообразных фосфорсодержащих удобрений.

Основной целью исследования является получение ЭФК разложением фосфорита с серной кислотой и циркулирующей ЭФК.

В качестве объекта исследования используются концентрат (кек) содержащий 23,0% P_2O_5 и 44,5% CaO . Расход кислоты рассчитывается по отношению к количеству оксида кальция в составе исходной руды. Для проведения лабораторных опытов были использованы 96%-ная серная кислота и 15,1%-ная циркулирующая ЭФК. Экстракционное извлечение фосфорной кислоты из концентрата производилось в течение 2 часов при температуре 80 °С [2].

Таблица 1 - Исходные данные для проведения опытов

№	Ф/с	Нормы H_2SO_4	m H_2SO_4	С % об. р-р	m об. р-р	Т:Ж	t °С	τ, время
1	50	90	42,04	15	236,11	1:3	80	2
2	50	95	44,37	15	236,11	1:3	80	2
3	50	100	46,71	15	236,11	1:3	80	2
4	50	105	49,04	15	236,11	1:3	80	2
5	50	110	51,38	15	236,11	1:3	80	2

Для разделения пульпы на жидкую и твердую фазы полученную после обработки образца серной кислотой и циркулирующей ЭФК применялись вакуумная фильтрация.

Согласно экспериментальным данным (таблица 1) увеличение количества кислоты при одной и той же температуре в течение одного и того же периода времени повышает плотность и скорость фильтрации на образующейся ЭФК и суспензии соответственно (таблица 2 и 3).

Таблица 2 - Плотности жидких образцов при получении ЭФК (20°C)

№	ЭФК	1-промывка	2- промывка	3- промывка
1	1131	1104	1051	1012
2	1133	1116	1051	1026
3	1135	1109	1052	1019
4	1146	1116	1051	1017
5	1155	1120	1053	1017

Таблица 3 - Скорость фильтрация ЭФК и суспензии

№	ЭФК	1-промывка	2-промывка	3-промывка
1	5870,64	806,04	705,53	407,55
2	5373,72	810,96	726,91	380,36
3	6121,32	424,81	319,88	307,46
4	5964,37	380,74	384,68	392,79
5	7010,67	340,51	259,35	212,41

Таблица 4 - Результаты химического анализа ЭФК и фосфогипса

№	Конц. H ₂ SO ₄ %	Наименование	P ₂ O ₅	CaO	SO ₄
1	76	ЭФК-3	17,69	0,21	2,76
2	66	ЭФК-4	17,55	0,19	3,25
3	56	ЭФК-5	17,93	0,20	3,85
4	76	Фосфогипс-3	8,31	11,93	41,76
5	66	Фосфогипс-4	2,16	34,47	47,0
6	56	Фосфогипс-5	1,34	33,91	44,27

Проведенный химический анализ (таблице 4) ЭФК показал что с изменением концентрации серной кислоты с 56 до 76% практически не повлиялись на концентрацию получаемой ЭФК, но при применений 56%-ной серной кислоты резко уменьшилось содержание P₂O₅ в фосфогипсе до 1,34 (рисунок 1) что обеспечивает снижение потерь P₂O₅ фосфогипсом.

Установлено, что при снижении концентрации серной кислоты до 56% добавлением циркулирующего ЭФК, повысился выход готового продукта. Необходимо также отметить что при обработке фосфорита 56%-ной серной кислотой пенообразования уменьшаются почти 2 раза.

Рентгенограммы фосфогипса проводили маркой Emupear Panalytical на термокамерных powder XRD (рисунок 1)

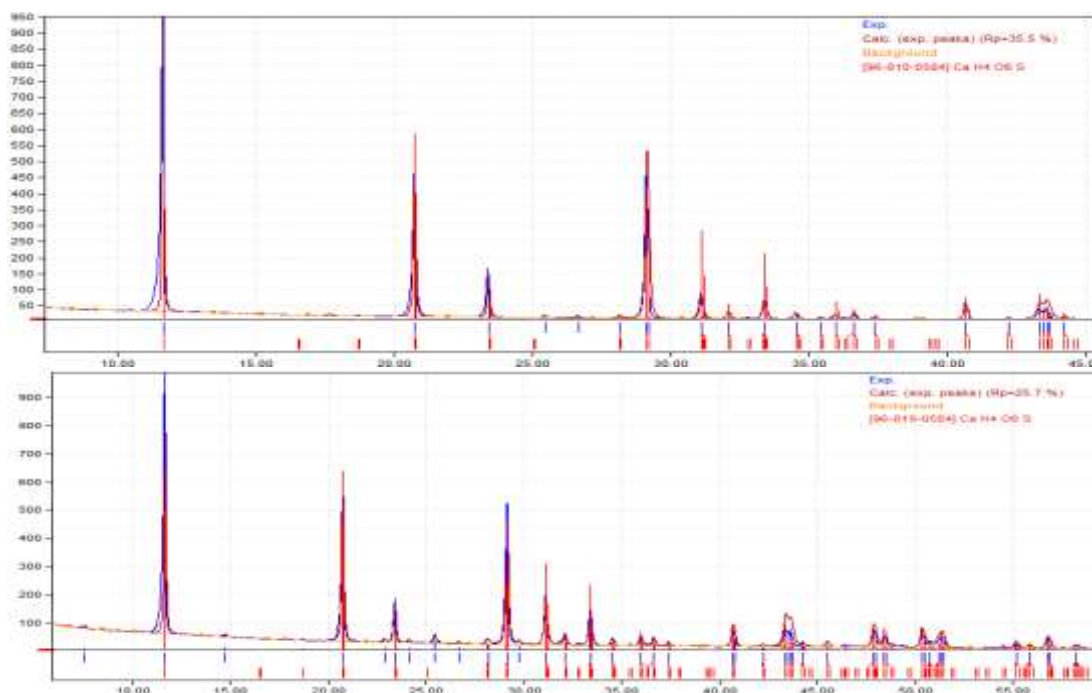


Рисунок 1 - Рентгенограммы образующейся фосфогипса при получении ЭФК из необожженного фосфорита

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Трухан В.Г. Интенсификация производства экстракционной фосфорной кислоты на основе исследования и совершенствования стадий концентрирования и фильтрования. Автореферат канд. техн. наук. Москва 2011 г.
- 2.Нурмуродов Т.И., Хуррамов Н.И., Турсунова С.У. Утамуродов Э.А. // Universum: Технические науки: электрон научн. журн. 2018 № 7(52)

¹Алламуратова А.Ж., ¹Реймов А.М., ¹Таиров З.К., ¹Эркаев
А.У., ¹Тулагонов Н.Т., ²Минановский А.Ф.

(¹Ташкентский химико-технологический институт, г.Ташкент

²Белорусский государственный технологический университет, г.Минск)

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ НА ГИГРОСКОПИЧНОСТЬ АЗОТНОКАЛЬЦИЕВЫХ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ

Применение метода физико-химического анализа и построение диаграмм состав-гигроскопичность и состав-слеживаемость двух- и трехкомпонентных систем имеет большое практическое значение для выбора оптимальных соотношений компонентов в продукте с точки зрения улучшения их физических свойств и позволяет разработать соответствующие рекомендации по приготовлению сложных удобрений. Результаты исследования гигроскопичности и слеживаемости фосфатов аммония и солевых систем типа нитроаммофоски показывают, что в зависимости от вида образца (порошковидный, таблетированный, гранулированный, механическая смесь, твердый раствор, двойная соль) при одинаковом соотношении компонентов в удобрении коэффициент гигроскопичности (α) увеличивается в 1,5-2 раза [1,4,5].

При изучении гигроскопичности в системе $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ установлено, что зависимость гигроскопичности фосфатов от их состава не связана с диаграммой растворимости этой системы, поскольку в точке, соответствующей моноаммонийфосфату, наблюдается минимум растворимости, а на диаграмме гигроскопичности экстремум в этой точке не достигается. Это свидетельствует о том, что нельзя сопоставлять значения гигроскопичности и растворимости веществ.

Метод физико-химического анализа многокомпонентных солевых систем требует большой объем экспериментальных исследований.

Целью данной работы является разработка методики расчетов прогнозирования качественного и количественного состава сложных удобрений с улучшенными физико-химическими свойствами. В качестве переменных параметров принято содержание отдельных компонентов в исходном составе многокомпонентной системы. Выходным параметром являлась расчетная гигроскопичность приготовленного удобрения несмотря на то, что CaCO_3 образует двойные соединения с некоторыми неорганическими солями. При расчете гигро-

скопичности продукционных образцов, содержащиеся в них малорастворимые соли $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и CaCO_3 приняты как инертные вещества относительно гигроскопичности продукционных образцов.

При расчете состава продукта степень протекания реакции определялась с учетом соотношения произведения растворимости исходных и конечных компонентов (таблице 1). Расчет производился относительно одного из смесей гигроскопичных продуктов $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, который определяет состав и свойства азотсодержащих удобрений и их способы получения.

Таблица 1 - Гигроскопические точки насыщенных растворов и растворимость чистых солей

Соль	h, % [6,7]	Растворимость соли	
		г/100г H_2O	моль/1000моль H_2O
1	2	3	4
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	55,4 46,7* 42,7**	129,3	141,82
NH_4NO_3	63,0 59,4* 55,0**	178,0	400,18
KNO_3	95,0	31,6	56,28
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	81,6	75,4	116,91
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	0,20	0,307
K_2SO_4	98,5	11,11	11,49
NH_4Cl	79,0	37,5	127,3
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	32,0	74,5	120,72
KCl	86,0 84,0* 74,0**	34,0	82,1
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	91,3 91,6* 91,5**	37,4	58,5
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	76,2 82,8* 82,1**	69,0	94,03
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	94,1	35,7	27,6
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$		26,4	12,9
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	84,0	0,103	0,22
CaHPO_4		0,015	0,05
KH_2PO_4	96,2	173,27	230,05
K_2HPO_4	79,3	150,0	155,36

[6,7]- литературные данные гигроскопических точек насыщенных растворов, *, ** соответственно данные [8] и [9].

При протекании химической реакции $A_X + B_Y \rightarrow B_X + A_Y$ (1) отсутствие в системе $A^+, B^+ // X^-, Y^- \cdot H_2O$ двойных солей позволяет воспользоваться известными способами определения направления реакции (1) безводной системы или использовать произведение растворимости Ван-Гофта и Ретхарда.

При проверке направления реакции обменного разложения (1) необходимо рассчитать коэффициент «К» согласно выражению:

$$K = \frac{C_{BX} \cdot C_{AY}}{C_{AX} \cdot C_{BY}}, \quad (3)$$

где- $C_{AX}, C_{AY}, C_{BX}, C_{BY}$ индивидуальные растворимости A_X и других солей в воде (моль/100 молей H_2O). Условием протекания реакции вправо является следующее неравенство: $K < 1$.

При расчете значений К для реакции (1) использовались данные, приведенные в табл. 1.

Если $A_X = Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$; $B_Y = NH_4Cl$; $A_Y = CaCl_2 \cdot 6H_2O$; $B_X = NH_4NO_3$, то при температуре 20-25°C стабильной солевой парой являются $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и NH_4Cl , что свидетельствует о невозможности протекания исследуемой реакции.

В химической реакции стабильной парой солей являются компоненты левой части реакции, а для остальных - правая часть реакции. Для определения расчетной гигроскопической точки взаимной системы необходимо знать равновесный солевой состав. Степень конверсии (α) взаимной пары солей при этом определяется согласно выражению: $\alpha = 1 - K$ (4)

Согласно диаграмме системы эффективность добавок к нитрату кальция при обеспечении перехода от сильногигроскопического к менее гигроскопичным можно расположить в следующий ряд: $K_2SO_4 > K_2HPO_4 > KH_2PO_4 > (NH_4)_2HPO_4 > NH_4H_2PO_4 > KCl > (NH_4)_2SO_4 > NH_4Cl$.

Таким образом, разработана методика расчетного определения эффективности модифицирующего действия минеральных солей на гигроскопичность нитрата кальция, которая позволяет прогнозировать состав и свойства сложных удобрений на основе неорганических солей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кувшинников И. М. Минеральные удобрения и соли: свойства и способы их улучшения. / М: Химия 1987. – 256 с.
2. Kegnev I. // Congress techn. la Haye.// Parts 1976.- p. 125-137 / Перевод НИУИФ. - № 2403.

3. Iäger I. Medeed. J., Iambov I. Kozlev J. Mehemp.rüm. 1976.// Т.26. - № 11. р. 575-577.
4. Соцевич Н. И. Изучение влияния химического и фазового состава нитроаммофосок на их гигроскопичность и слеживаемость // Дис. канд-техн. наук. М.: - МХТИ им Менделеева. 1980. 163 с.
5. Кувшинников И. М., Соцевич Н.И., Тихонович З. А., Сокланов А. И. // Журнал прикладной химии. - 1975. Т. 48. № 4. С. 899-900.
6. Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н, Лаврентьева В.Г.// Растворимость неорганических веществ в воде. –Л.: Химия. -1972.- 248 с.
7. Хамский Е. В. Кристаллизация в химической промышленности. //М.: Химия. 1979. 344 с.
8. Hofmeister G. Physical properties of fertilizers and methods for measuring them.// TVA. -Bulletin V. – 147.- 1979. - 31 p.
9. Пестов Н. Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов // М.: АН СССР.- 1947. -239 с.

¹Бегдуллаев А.К., ¹Эркаева Н.А., ¹Каипбергенов А.Т.,
²Сумич А.Н., ¹Тоиров З.К., ¹Эркаев А.У.

(¹Ташкентский химико-технологический институт, г.Ташкент

²Белорусский государственный технологический университет, г.Минск)

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОЧИЩЕННОГО БИКАРБОНАТА НАТРИЯ ИЗ МАТОЧНОГО РАСТВОРА ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СЕСКВИКАРБОНАТА НАТРИЯ

Ранее нами было исследовано получение сесквикарбоната натрия жидкосными и газожидкостным способом [1-10]. Целью данной работы является исследование влияния технологических параметров на процесс получения бикарбоната натрия из маточного раствора. Для теоретического обоснования процесса была изучена диаграмма растворимости системы.

При применении содового раствора с концентрацией более 20% фигуративная точка системы находится в области кристаллизации сесквикарбоната натрия. Из этой системы бикарбонат натрия можно получить шестью методами:

1.Прямая карбонизация исходной суспензии при 100⁰С до образования бикарбонатной суспензии.

2.Отделение твердой фазы (троны) из исходной суспензии при 100⁰С и карбонизация маточного раствора до образования бикарбонатной суспензии.

3.Охлаждение исходной суспензии без отделения твердой фазы до 25⁰С и карбонизация.

4.Охлаждение до 25⁰С маточного раствора, полученного при фильтрации исходной суспензии при 100⁰С, и карбонизация.

5.Охлаждение исходной суспензии до 25⁰С отделение твердой фазы, карбонизация фильтрата.

6.Охлаждение маточного раствора до 25⁰С, отделение твердой фазы и карбонизация фильтрата.

Применение методов 1, 3, 5 получения бикарбоната натрия нежелательно, поскольку все нерастворимые примеси, имеющиеся в исходном сырье, полностью переходят в бикарбонат натрия.

Выбираем оптимальный вариант из методов 2, 4 и 6.

Повышение концентрации раствора свыше 22% не влияет на выход бикарбоната натрия (БКН), который остается постоянным. По четвертому методу после карбонизации количество твердой фазы изменяется как во втором методе, т.е. в 1,3-1,5 раза больше. Однако со-

держание карбоната натрия больше, чем количество БКН в продукте по второму методу.

По шестому методу с повышением концентрации содового раствора от 18 до 22% количество выделенной твердой фазы после охлаждения первого фильтрата увеличивается от 0,092 (9,2%) до 0,159 (15,9%), а увеличение концентрации до 24% приводит к уменьшению твердой фазы до 0,118 (11,8%), и дальнейшее повышение концентрации свыше 24% не влияет на показатель последнего. Необходимо отметить, что при охлаждении в интервале концентрации 18-22% в твердую фазу выпадает смесь сесквикарбоната и бикарбоната натрия, а при концентрации более 22% выпадает только сесквикарбоната и бикарбоната натрия. На выход бикарбоната натрия при 40%-ной карбонизации маточного раствора изменение концентрации в интервалах 18-22 и более 24% практически не влияет и составляет 0,098 (9,8%), а при 24% она достигает 0,122 (12,2%).

Таким образом, для получения чистого бикарбоната натрия выбираем второй метод с параметрами: температура - 100⁰С, концентрация содового раствора - 19-20%, добавка сырого бикарбоната натрия - 10%. Для получения одновременно сесквикарбоната и бикарбоната натрия выбираем также второй метод с другими технологическими показателями: температура - 100⁰С; концентрация содового раствора - 22-24%; добавка сырого бикарбоната натрия - 10%.

Необходимо отметить, что с повышением концентрации содового раствора более 24% процесс можно проводить только для получения сесквикарбоната натрия. При карбонизации оставшегося фильтрата бикарбонат натрия образуется не сразу, то есть сначала образуются трона, смесь троны с бикарбонатом натрия и бикарбонат натрия. Ввиду этого в продуктах бикарбонат натрия имеет сокристаллизованные кристаллы троны и карбоната натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев И.Д., Стоев Н.Д. Производство соды. – М.: Химия, 1986. – 312 с.
2. Здановский А.Б. и др. Справочник по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Том 2 . Четырехкомпонентные и более сложные системы. Ленинград. - 1954. - 1273 с.
3. Коган В.Б., Огородников С.К., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. Том 3. Книга вторая. Ленинград. - 1969. - 1170 с.
4. Эркаев А.У., Каипбергенов А.Т., Кучаров Б.Х., Тоиров З.К. Теоретический анализ получения сесквикарбоната натрия исследованием четы-

рехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$. Узбекский химический журнал. Ташкент, 2015 г. №5, с.13-16.

5. Kaipbergenov A.T., Erkaev A.U., Kucharov B.H. Basis of the obtained sodium sesquicarbonate carbonate and sodium bicarbonate. European science review № 5–6 2015 Austria, p.154-160.

6. Эркаев А.У., Каипбергенов А.Т., Кучаров Б.Х., Тоиров З.К. Исследование процесса получения сесквикарбоната натрия жидкофазным способом. Журнал «Химия и химическая технология» №3., Ташкент 2015 г. с.6-9. 7. Эркаев А.У., Каипбергенов А.Т., Кучаров Б.Х., Тоиров З.К. Разработка технологии получения сесквикарбоната натрия жидкофазным спосо-

бом на основе системы $\text{Na}^+ // \frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}, \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$. Журнал «Химия и химическая технология» №4., Ташкент 2015 г. с.4-9.

8. Эркаев А.У., Каипбергенов А.Т., Кучаров Б.Х., Тоиров З.К. Исследование процесса получения сесквикарбоната натрия путем карбонизации содового раствора углекислым газом. Universum: Химия и биология : электрон. научн. Журн. 2015. № 9-10 (17) <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/2617>.

9. Эркаев А.У., Каипбергенов А.Т., Кучаров Б.Х., Тоиров З.К. Исследование скорости фильтрации и реологических свойств сесквикарбонатных суспензий. Universum: Химия и биология : электрон. научн. Журн. 2015. № 9-10 (17) <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/2618>.

10. Эркаев А.У., Каипбергенов А.Т., Кучаров Б.Х., Тоиров З.К. Разработка технологии получения сесквикарбоната натрия газожидкостным способом. Universum: Технические науки: электрон. научн. журн, № 8-9 (20), <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/2589>.

¹Эркаева Н.А., ¹Каипбергенов А.Т., ¹Бегдуллаев А.К.,
²Сумич А.Н., ¹Тоиров З.К., ¹Эркаев А.У.

(¹Ташкентский химико-технологический институт, г.Ташкент
²Белорусский государственный технологический университет, г.Минск)

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ БЫТОВОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ СЕСКВИКАРБОНАТА НАТРИЯ

Во всем мире в состав производимых синтетических моющих средств (СМС), кроме ПАВ, входят такие основные вещества, как кальцинированная сода, триполифосфат натрия, сульфат натрия, химические отбеливатели, органические и неорганические добавки. Однако кальцинированная сода имеет высокое аллергическое воздействие, триполифосфат натрия считается остродефицитным веществом, к тому же имеется высокая санитарно-экологическая его опасность для окружающей среды, в связи с чем, организация производства бесфосфатных и экологически безопасных СМС на основе сесквикарбоната (трона) и пероксикарбоната натрия является актуальной [1-8].

Технология получения СМС бытового назначения состоит из следующих стадий:

1. Приготовление смеси сесквикарбоната натрия и ПАВ.
2. Приготовление смеси активных компонентов.
3. Смешение приготовленных композиций.
4. Грануляция, сушка и рассеивание.
5. Охлаждение и смешение термонеустойчивых добавок.

С целью снижения вредного воздействия на экологию в моющие средства вводится трона. Сочетание троны с экстрактами растений Устюрта усиливает отбеливающий эффект и снижает его вредное воздействие на кожу рук.

С целью определения дозировок компонентов заявляемого состава была проведена серия опытов с составлением различных смесей ингредиентов. Результатом обработки полученных данных явилось обоснование выбранного сочетания компонентов и их граничных значений.

Отбеливающее действие пероксида водорода обуславливается ионом пергидроксила. С ростом pH среды скорость беления возрастает, но вместе с тем, возникает опасность окислительной деструкции волокон целлюлозы. При стирке СМС, содержащими такие отбеливатели, происходит некоторое повреждение волокон ткани. Для повышения устойчивости перекисных растворов применяют стабилизатор-

трилон Б. Этот стабилизатор перекисных солей защищает волокна тканей от повреждения, замедляя выделение активного кислорода.

Сопоставительный анализ с известными позволяет сделать вывод, что состав разработанного моющего средства отличается от известного введением новых компонентов – троны, мирабилита и индивидуальных экстрактов с натуральным запахом растений Устюрта.

Специальными опытами установлено, что повышение содержания ПАВ выше 20-28 масс.% нецелесообразно, так как это практически не приводит к увеличению моющей способности средства.

Изменение содержания ПАВ проводилось варьированием количества вводимой троны. Предлагаемое средство вследствие включения в состав системы троны в оптимально подобранных соотношениях удаляет все вышеперечисленные загрязнения. Суть этого эффекта состоит в том, что крахмал, белки и жиры предварительно расщепляются соответствующими ферментами, которые удаляются с поверхности ткани вместе с продуктами расщепления при помощи высокоэффективной моющей ванны. Предлагаемый состав имеет гораздо более низкую, чем у известного средства "Persil", высоту столба пены, что позволяет успешно использовать его в современных высокоскоростных автоматических стиральных машинах.

Токсикологическое изучение, проведенное центром Государственного санитарно-эпидемиологического надзора по г. Нукус, свидетельствует, что порошок может применяться для стирки детского белья, при этом указано, что ЛД₅₀ составляет более 5000 мг/кг по МУ 1109-73 и МУ 2163-80 (IV класс опасности). Раздражающего действия на кожу не выявлено (0 баллов по Суворову; МУ 2102-70 и МУ 2196-80). Не выявлено также sensibilizing действие на кожу по МУ 1.1.578.

Результаты исследований показывают, что применение троны, вводимой определенным образом на стадии смешения компонентов, улучшает технические параметры процесса и позволяет получать СМС с хорошими потребительскими свойствами.

Проверка нового средства по потребительским свойствам показала, что оно может применяться для стирки и кипячения изделий из хлопка и льна. Предлагаемое МС обладает прекрасным моющим и отбеливающим действием, снижает сухость кожи, поддерживает здоровый тонус ее мягких тканей, не вызывает аллергических реакций.

Внедрение его в производство позволяет расширить ассортимент моющих средств. По предлагаемой рецептуре продукт может изготавливаться и выпускаться ООО "Кунградский содовый завод".

Кроме того, предлагаемое порошкообразное СМС имеет гораздо меньшую себестоимость за счет снижения содержания дорогого и экологически вредного триполифосфата натрия - с 42% до $10,0 \pm 0,0\%$, а также исключения пербората.

На основе результатов лабораторных исследований и опытов на модельной установке определены основные показатели технологии получения СМС бытового назначения. Разработан и утвержден стандарт предприятия Ts 15510698-03:2015 «Средство моющее синтетическое порошкообразное».

Исходные компоненты (кроме отдушки) пастообразного моющего средства в определенной последовательности и в весовом соотношении, предусмотренном рецептурой, дозируются в реактор-смеситель, где при нагревании до $50-60^{\circ}\text{C}$ перемешиваются рамной мешалкой.

При отсутствии NaКМЦ или крахмала необходимо вводить в виде 5-7%-ного водного раствора или предварительно растворить их в смесителе в растворе поверхностно-активного вещества. Из реактор-смесителя пасту направляют на гомогенизацию или циркуляцию с помощью шестеренчатого насоса до получения однородной массы.

В сборнике готовой продукции пасту охлаждают путем циркуляции холодной воды в рубашке сборника до $40-42^{\circ}\text{C}$ и вводят при перемешивании парфюмерную отдушку. После этого пасту направляют на расфасовку.

Для получения порошкообразных СМС на основе сесквикарбоната натрия к вышеуказанной технологической схеме добавляется узел сушки и классификации.

Таким образом с помощью лабораторных опытов и опытно-промышленных испытаний на основе местных сырьевых материалов разработана технологическая схема процесса получения моющих средств бытового назначения. Составлен материальный баланс по производству одной тонны бытовых моющих средств на основе сесквикарбоната натрия. На производство порошкообразного моющего средства разработан стандарт предприятия агентством "Узстандарт". Данный стандарт позволяет контролировать состав и качество продукта.

Технико-экономические расчеты показывают, что с учетом затрат на производство и сырьевые материалы по предложенной технологии себестоимость 1 тонны пероксикарбоната и сесквикарбоната натрия и порошкообразного моющего средства бытового назначения в 1,5-2 раза дешевле чем импортные продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев, П. В. Основы химии и технологии производства моющих средств: учеб. пособие / П. В. Николаев, Н. А. Козлов, С. Н. Петрова. - Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2007. – 116 с.
2. Ермолаева В.А. Химическая структура основных компонентов синтетических моющих средств//Журнал «Современные наукоемкие технологии». – 2007. – № 10 – С. 34-38
3. Ковалев В.М., Петренко Д.С. Технология производства синтетических моющих средств - М.: Химия, 1992.-272 с.
4. Неволин Ф.В. Зависимость свойств синтетических моющих средств от их состава, класса и структуры поверхностно-активных веществ: Автореф..... д-ра техн. наук.-Харьков, 1965.-45с.
5. Патент РФ 2167193 Синтетическое моющее средство для стирки детского белья / Дубов А.А., Ефремова Е.В., Носова Н.А., Парчина В.А., Поврозник С.В., Фарберова А.Л. Опубликовано 20.05.2001. С.8
6. Erkeyeva N.A., Shokirova D.I., Erkeyev A.U., Sharipova Kh.T. Influence of technological parameters on properties of liquid synthetic detergents. // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences.–Vienna, 2019. - No5-6. – pp. 49-55. (02.00.00, №2)
7. Эркаева Н.А., Эркаев А.У., Каипбергенов А., Якубов Р.Я., Тоиров З.К./ Разработка состава и технологии синтетических моющих средств технического назначения на основе сырья Узбекистана. // Химия и химическая технология. - Ташкент, 2012. - №2. - С. 5-11. (02.00.00, №3)
8. Эркаева Н.А., Шарипова Х.Т., Каипбергенов А.Т., Эркаев А.У., Кучаров Б.Х. Влияние состава моющих композиций на их функциональные показатели. // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2019. - №3. – С. 76-83. (02.00.00, №6)

¹Г.М.Факеров, ²Х.Т.Шарипова,
³Б.Мирзоев, ⁴О.Б.Дормешкин, ⁵А.У.Эркаев
(¹ИЭТ, г. Душанбе, ^{2,5}ТХТИ,
г.Ташкент, ³Филиал МГУ, г.Душанбе ТХТИ, ⁴БГТУ, г.Минск)

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ФОСФОРИТА ГИССАРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Рациональное комплексное использование природных и почвенных ресурсов, разработка современных эффективных технологий и создание на их основе удобрений с повышенным коэффициентом полезного действия питательных веществ является актуальной задачей.

Фосфаты и другие питательные элементы, подаваемые в составе удобрений, претерпевают в почве целый ряд сложных превращений. Поэтому для правильного использования почвенного фосфора в сельском хозяйстве и рационального применения фосфорных удобрений необходимо знать не только общие запасы фосфора, но и в каких формах он находится в удобрениях и почвах. Учёных интересует степень доступности фосфатов для растений и как изменяются эти формы в разных почвах во времени, под различными сельскохозяйственными культурами, под действием влаги, химических, агрохимических и микробиологических процессов[1].

Применение малоэффективных фосфорных удобрений приводит к накоплению закреплённого фосфора в почвах, тогда как в настоящее время мобилизация фосфора, находящегося в почвенных горизонтах, является одной из важнейших проблем современной агрохимии.

Основным первоисточником фосфорных соединений являются фосфориты.

Все природные соединения фосфора малорастворимы, поэтому концентрация их в почвенном растворе незначительна. С повышением рН и увеличением ионов кальция в растворе растворимость фосфатов кальция уменьшается. Растворимость фосфатов железа и алюминия с повышением рН увеличивается. Поэтому в зависимости от того, какие фосфаты имеются в почве, растворимость их будет меняться в сторону увеличения или уменьшения, если путём добавления кислоты или щелочи изменить рН почвенного раствора. Это положение важно при решении проблем обеспеченности почв подвижными формами фосфора. Достижение положительного результата при этом будет зависеть от многих факторов, в числе которых состав, состав и свойство применяемых удобрений, разность почв и другие [2].

В литературе нет данных по использованию фосфорита Гиссарского месторождения с целью применения их для производства фосфорных и органо-минеральных удобрений.

Целью исследования является изучение химического состава фосфоритов Гиссарского месторождения и определение пригодности их для получения фосфорных и органо-минеральных удобрений.

Идентификацию образцов проводили на основе дифрактограмм, которые снимали на аппарате XRD-6100 (Shimadzu, Japan), управляемом компьютером. Применяли CuK_α -излучение (β -фильтр, Ni, 1.54178 режим тока и напряжения трубки 30 mA, 30 kV) и постоянную скорость вращения детектора 4 град/мин с шагом 0,02 град. ($\omega/2\theta$ -сцепление), а угол сканирования изменялся от 4 до 80°С. Морфологию и размер частиц - с помощью сканирующего электронного микроскопа JeolJSM-6510LV (Япония). Спектральный анализ золы всех изучаемых проб углей на высокопроизводительном энергодисперсионном рентгеновском флуоресцентном спектрометре ЭДРФ компании Rigaku. Спектрометр используется для ежедневного определения следовых элементов в сложных типах образцов. До пяти вторичных мишеней охватывают полный диапазон элементов (Na–U) с оптимальной чувствительностью. Возбуждение обеспечивается 50 Вт рентгеновской трубкой с Pd-анодом. На дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей при нагреве до 900°С со скоростью 10 град/мин выполнен термический анализ исходного фосфатного сырья, а также фракций №1, №2, №3. Чувствительность гальванометра составляла ДТА, ДТГ – 1/10, ТГ – 200. Навески помещались в корундовый тигель с диаметром 10 мм без крышки. Эталон служила Al_2O_3 . Нагрев осуществлялся в атмосферных условиях.

Как видно из таблицы 1, фосфориты Гиссарского месторождения содержат необходимый для производства фосфорного удобрения компонент фосфор в количестве 8,01%. Содержание щелочных и щелочноземельных металлов в данном сырье колеблется в пределах 1,96-6,15%. Так, содержание Na и Mg составляет 2,08%, а количество K, Al и Fe составляет 1,96%; 6,15% и 2,21% соответственно. Фосфориты Гиссарского месторождения отличаются высоким содержанием кремния и кальция, количество которых достигает 54,01% и 21,6% соответственно. Сера содержится в данном сырье в количестве 0,803%. Гиссарский фосфорит содержит микроэлементы: медь, марганец и барий в количестве 0,0045%, 0,0757% и 0,0291% соответственно. Вредные для растений свинец, уран и мышьяк содержатся в количестве 0,001%, 0,0075% и 0,0045%.

Был изучен химический состав фосфатного сырья. С этой целью промывкой фосфорита обычной водой при Т:Ж= 1:3 разделили фосфатное сырье на три фракции;

Образец №1– исходный фосфорит Гиссарского месторождения.

Образец №2– тяжелая первая фракция мытого фосфорита Гиссарского месторождения, выделенная послерепульпации через 30 сек.

Образец №3 – вторая фракция мытого фосфорита Гиссарского месторождения, выделенная послерепульпации через 120 сек.

Образец №4 – третья легкая фракция мытого фосфорита Гиссарского месторождения, выделенная послерепульпации через 300 сек.

Первая фракция составила - 55,93%, вторая фракция -35,81%, третья фракция - 8,2%. По общеизвестной методике в исходном сырье и фракциях были определены CaO, P₂O₅ и CO₂ по общеизвестным методикам [3].

Таблица 2 - Химический состав фосфатного сырья и его фракций

№	Наимено- вание проб	Содержание компонентов, мас. %					$\frac{P_2O_{5\text{усв}}}{P_2O_{5\text{оби}}}$	Доля фрак- ции,%
		Солянокислотно растворимая часть			Лимонно раствори- мая часть		по лим. к- те,%	
		CaO	P ₂ O ₅	CO ₂	CaO	P ₂ O ₅		
1	Фосфорит исходный	14,19	7,93	2,46	8,00	4,51	56,87	
2	1 -фракция	12,45	4,94	1,96	7,92	3,86	78,13	55,93
3	2 -фракция	12,23	3,92	4,99	7,88	3,16	80,62	35,81
4	3 -фракция	12,95	6,60	2,89	7,64	5,46	82,73	8,20

Для определения минералогического состава образцов использовали термический и рентгенографический методы анализов (рисунки 3-4).

Результаты исследований показывают, что исходный фосфорит и все фракции близки по содержанию CaO, количество которого составляет 12,45-14,19%. При растворении фосфатного сырья соляной кислотой в вытяжку переходит 7,93% P₂O₅ в исходном фосфорите, 4,94% и 3,92% в 1 и 2 фракциях соответственно. Третья фракция, в отличие от первой и второй фракции, содержит P₂O₅ в количестве 6,60%. При растворении фосфорита в лимонной кислоте меньшая часть фос-

форного ангидрида переходит в растворимое состояние. Так, в исходном фосфорите в лимоннокислотную вытяжку переходят 4,51%, первая и вторая фракции содержат 3,16-3,86%. Третья фракция содержит 5,46% P_2O_5 , растворенной в лимонной кислоте.

Установлено, что в исходном фосфатном сырье 56,87% P_2O_5 переходит в лимоннокислотную вытяжку. Наибольшее количество P_2O_5 переходит в лимоннокислотную вытяжку во второй и третьей фракциях: 80,62% и 82,73% соответственно.

Для определения ориентировочного минералогического состава образцов был использован рентгенографический метод анализа.

Практически на всех дифрактограммах удобрений имеются четкие межплоскостные расстояния, характерные для кварца, фторкарбонат апатита, кальцита, доломита и алюмосиликатных соединений.

Таким образом, установлено, что во фракциях фосфорита 78,13 – 82,73% $P_2O_{5\text{общ.}}$ переходит в усвояемую форму, которые могут использоваться в сельском хозяйстве как фосфорсодержащие удобрения без химической обработки и даже без активации. Показана возможность их использования для получения фосфорсодержащих и/или органо-минеральных удобрений с организацией технологической линии простой механической обработкой данного фосфорита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.Ф.Мельников. Органоминеральные удобрения. Санкт-Петербург, Издательство Политехнического университета, 2007, 304 с.
2. Б.М.Беглов, Ш.С.Намазов, Б.С.Закиров. Органоминеральные удобрения на основе бурых углей. Ташкент, Институт общей и неорганической химии АН РУз, 2018 -192 с.
2. М.М.Винник, Л.Н.Ербанова, П.М. Зайцев и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов – М.: Химия, 1975, 218 с.

¹Турсунова Д.А., ¹Эркаев А.У., ¹Мамажонов М.М., ²Ещенко Л.С.

(¹Ташкентский химико-технологический институт, г.Ташкент

²Белорусский государственный технологический университет, г.Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО РАСТВОРА КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ И БУРКЕИТА ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ КАУСТИФИКАЦИИ

Ранее нами было показано [1-3], что при каустификации кальцинированной соды в присутствии природного мирабилита в при различных соотношениях $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{SO}_4$ образуются разбавленные растворы, содержащие NaOH , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 .

Для определения способа переработки данного раствора проведен теоретический графоаналитический анализ однокатионной четырехкомпонентной системы $\text{Na}^+//\text{OH}^-, 1/2\text{CO}_3^{2-}, 1/2\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ и его составных частей $\text{Na}^+//\text{OH}^-, 1/2\text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}^+//\text{OH}^-, 1/2\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$; $2\text{Na}^+//\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$. При этом установлены два варианта переработки данного раствора:

- при соотношении $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{SO}_4=1:0=0,5:0,5$ получением разбавленного раствора состава масс.‰: Na^+ , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} . После упарки такого раствора можно получить буркеит и каустическую соду концентрацией не ниже 40% NaOH ;

- при соотношениях $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{SO}_4 0,2:0,8=0:1$ в стадии каустификации образуется разбавленный с содержанием: Na^+ , CO_3^{2-} и SO_4^{2-} . После упарки этого раствора можно получить очищенный сульфат натрия и значительное количество концентрированного NaOH . Однако данный процесс энергоёмкий и нетехнологичный и поэтому упарку целесообразно проводить с добавками расчетного количества бикарбоната натрия. При степени упарки не более 60% выпадает буркеит, после отделения которого маточный раствор снова возвращается в голову процесса.

Далее нами изучался процесс упарки разбавленных растворов, образующихся при каустификации сульфат-карбонатно-натриевых растворов при соотношениях $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1:0; 0,8:0,2; 0,5:0,5$. Для проведения процесса упарки были приготовлены три разбавленных раствора с указанными соотношениями компонентов при температуре 95°C , норме 18%-ного известкового молоко 100%, продолжительности процесса 2 часа и атмосферном давлении. После достижения заданной степени упарки суспензии отфильтровывали с отделением выпавших кристаллов.

Экспериментальные данные показали, что с уменьшением соотношения $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{SO}_4$ от 1:0 до 0,5:0,5 и степени упарки от 60 до 80% образуется твердая фаза. Количество твердой фазы при соотношениях $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{SO}_4=1:0$; 0,8:0,2; 0,5:0,5 возрастает от 1,97-4,68 кг до 3,66-5,78 и 8,05-12,67 кг соответственно. При соотношении $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{SO}_4:0,5:0,5$ твердая фаза образуется и при более низкой степени упарки 40%. Максимальное количество твердой фазы 8,05-12,67 кг образуется при соотношении исходных компонентов 0,5:0,5 и степени упарки 60-80%.

Соотношение жидкой и твердой фазы в упаренных системах колеблется в пределах 0,6:1-38:1, скорость фильтрации-65-415 кг/м²ч, влажность отфильтрованных осадков-4,80-27,40%. Необходимо отметить, что при более низких степенях упарки (40%) содержание сульфата натрия, соотношение Ж:Т и влажность осадков были больше чем при более высоких степенях упарки (80%).

Скорость осветления суспензий была высокой и через 15-30 минут составляла 70%. В результате осветления образовывался плотный осадок с Ж:Т=2:4, который обеспечивал лучшую фильтрацию и промывку осадка.

Как показали результаты современных рентгенофазовых и микроскопических анализов, промытый осадок состоит в основном из буркиета $2\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{Na}_2\text{CO}_3$, тенардита, Na_2SO_4 , термонатрит $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Для расчета и подбора оборудования, а также определения последовательности стадии предлагаемого производства необходимо знать реологические свойства жидкости и суспензии, образующихся в технологических стадиях.

Экспериментальные данные показали, что с повышением температуры вязкость изменяется (снижается) криволинейно, а плотность-прямолинейно. В изученных пределах варьирования технологических параметров вязкость и плотность изменяются в интервалах 4,1-156,3 спз и 1,170-1,415 г/см³ соответственно. Необходимо отметить, что при 30⁰С с повышением степени упарки более 60% наблюдается резкое повышение вязкости при всех трех соотношениях $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{SO}_4$, однако с повышением температуры более 60⁰ С влияние степени упарки (концентрация раствора) нивелируется. Разница вязкости при степени упарки 20 и 80% снижается от 8,9 (при 30⁰С) до 2,1 спз (при 90⁰С) и в более 4 раза при 80%-ной упарке соответственно.

Изучением реологических свойств установлено, что перекачку прозрачных фильтратов от одного оборудования к другому желательнее проводить при температуре не ниже 60⁰С.

Таким образом проведенные исследования показывают, что из разбавленных растворов, полученных при каустификацией смеси сульфата и карбоната натрия, при соотношениях $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1:0-0,5:0,5 путем упарки до степени не ниже 60% можно получить каустическую соду с содержанием 40% NaOH и буркеита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tursunova D.A., Erkaev A.U., Kaipbergenov A.T., Begimqulova K.G. Studying of mineralogical composition of deposits formed by vaporization caustic soda solution. // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences 2019.-7-8
2. Турсунова Д.А., Бегдуллаев А.К., Эркаев А.У., Тоиров З.К. Изучение процесса упарки раствора каустической соды.// Сборник материалов 1 международной научно-практической конференции “Актуальные проблемы внедрения инновационной техники и технологий на предприятиях по производству строительных материалов, химической промышленности в смежных отраслях” 24-25 мая 2019 года 2-том С 225-229. Фергана-2019.
3. Турсунова Д.А., Эркаев А.У., Тоиров З.К., Кучаров Б.Х. Исследование процесса упарки получения каустической соды химическим методом в присутствии сульфата натрия.//2018 йил «Фан ва таълим-тарбиянинг долзарб масалалари» Республика илмий-назарий ва амалий анжуман материаллари. Нукус-2018.- С 58-59.

УДК. 541. 123. 3.

¹Исмоилов Д.У., ¹Жовлиева М.А., ¹Кучаров Б.Х., ¹Эркаев А.У.,
¹Закиров Б.С., ¹Тоиров З.К., ²Новик Д.М.

(¹Ташкентский химико-технологический институт, г.Ташкент.

²Белорусский Государственный технологический университет)

ИЗУЧЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ РАСТВОРИМОСТИ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ $K^+, NH_4^+ // 1/2 SO_4^{2-} (Cl^-)$

Как было показано ранее при сернокислотном разложении хлорида калия и дальнейшей переработки гидросульфата калия образуется маточный раствор, содержащий: KCl ; $KHSO_4$ и H_2SO_4 . Первая часть этих растворов циркулируется в стадию разложения, вторая часть направляется для получения жидких удобрений с добавками различных минеральных добавок и стимуляторов роста растений [1-3].

Перед добавкой вышеуказанных добавок маточный раствор аммонизируют и в результате в системе образуются аммонийные соли ионов хлора и сульфата, поэтому для обоснования процесса аммонизации маточных растворов нами изучена и теоретически проанализированы изотермическим методом при 25, 50, 75 и 100. следующие составляющие трехкомпонентных систем взаимной системы $K^+, NH_4^+ // Cl^-, 1/2 SO_4^{2-}$; $K^+, NH_4^+ // 1/2 SO_4^{2-} - H_2O$ и $K^+, NH_4^+ // Cl^- - H_2O$.

Равновесие фаз в системах устанавливалось при непрерывном перемешивании и термостатировании через 6-8 часов. На основании химического анализа жидких и твердых фаз и на основе интерполяции литературных данных [4,5] построены изотермические диаграммы растворимости исследуемых систем при 25, 50, 75 и 100 °С (рис. 1 и 2).

Кривая ликвидуса диаграммы растворимости системы сульфат калия-сульфат аммония – вода при изученных температурах характеризуется наличием трех ветвей кристаллизации исходных компонентов и нового соединения состава - $K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$.

Изучением системы хлорид калия – хлорид аммония – вода установлено, что в системе в качестве новой фазы образуется новое соединение состава $KCl \cdot NH_4Cl$.

Соединения, образующиеся в изученных системах идентифицированы химическим и рентгенографическим методом. Для соединения состава $K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$: определено, масс. %: K-25,56; SO_4 -62,81. Расчетные показатели практически не отличались: K-30,46; SO_4 -62,74.

Для соединения $KCl \cdot NH_4Cl$: показатели (масс. %) соответственно составили: K-30,56 и 30,46; Cl-55,38 и 55,47.

Идентификацию образцов проводили на основе дифрактограмм, которые снимали на аппарате XRD-6100 (Shimadzu, Japan), управляемом компьютером. Применяли $\text{CuK}\alpha$ -излучение (β -фильтр, Ni, 1.54178, режим тока и напряжение трубки 30 mA, 30 kV) и постоянную скорость вращения детектора 4 град/мин с шагом 0,02 град. ($\omega/2\theta$ -сцепление), а угол сканирования изменялся от 4 до 800 [6].

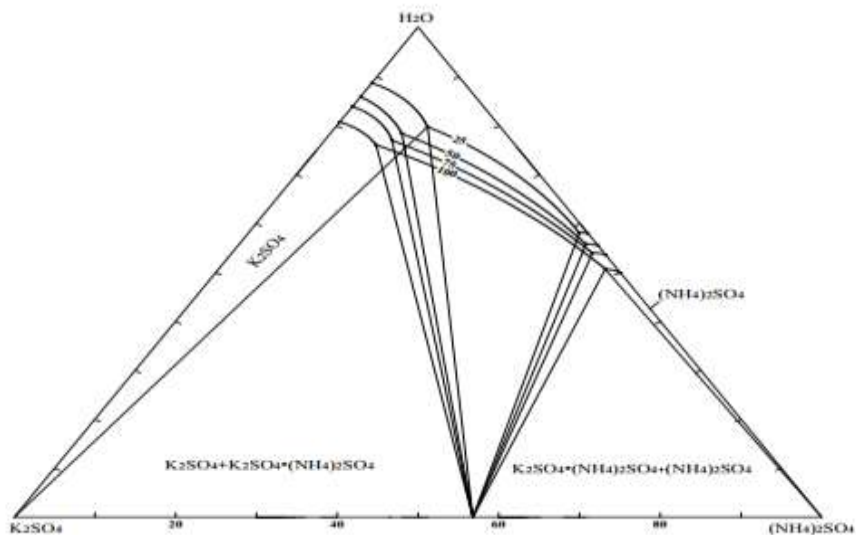


Рисунок 1 - Диаграмма растворимости системы K^+ , $\text{NH}_4^+ // 1/2 \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$

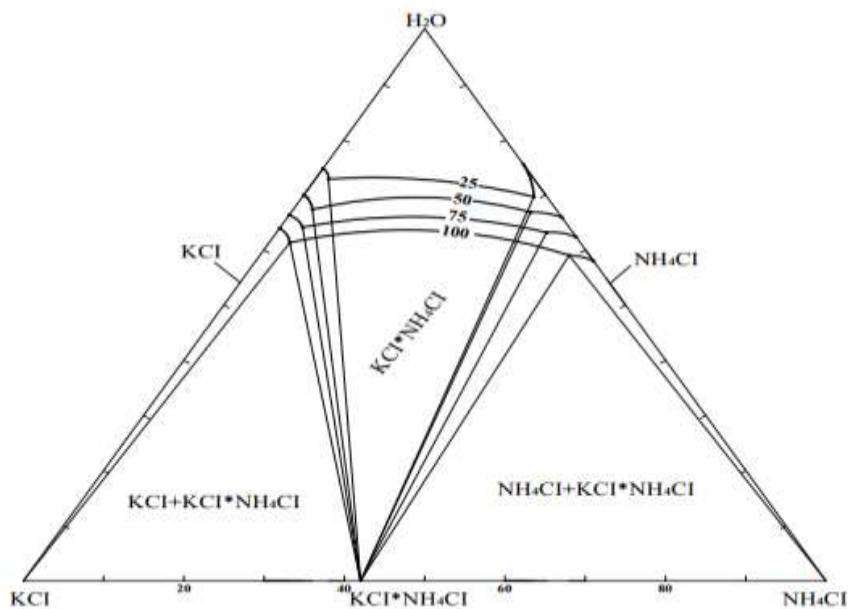
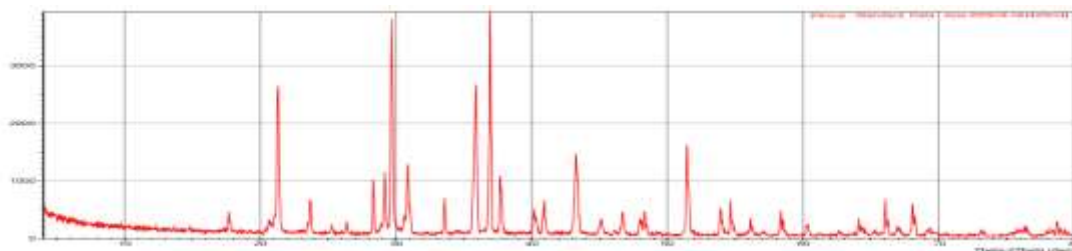
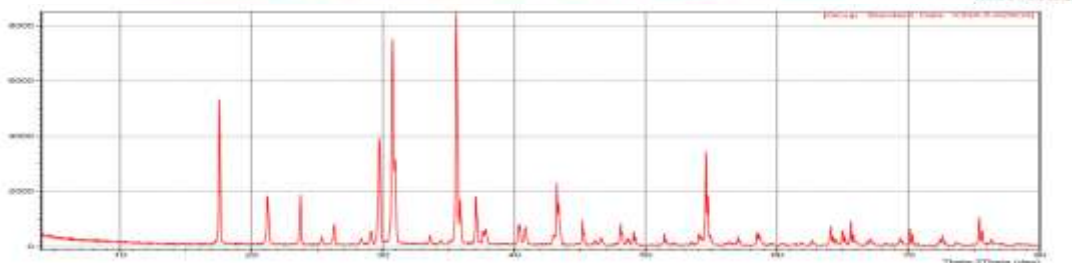


Рисунок 2 - Диаграмма растворимости системы K^+ , $\text{NH}_4^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$

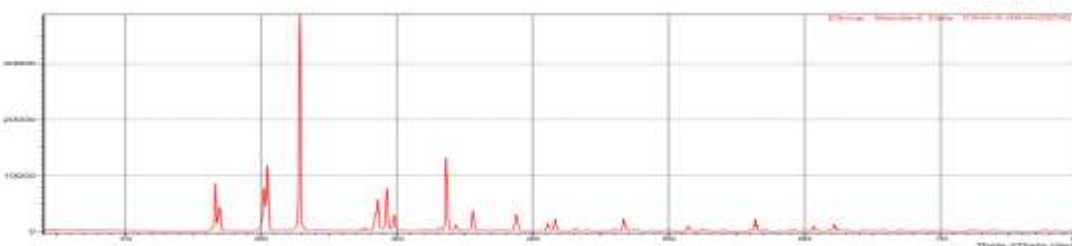
1



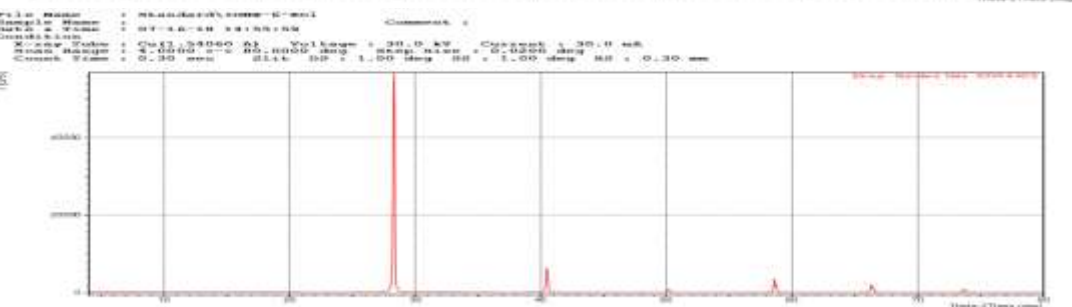
2



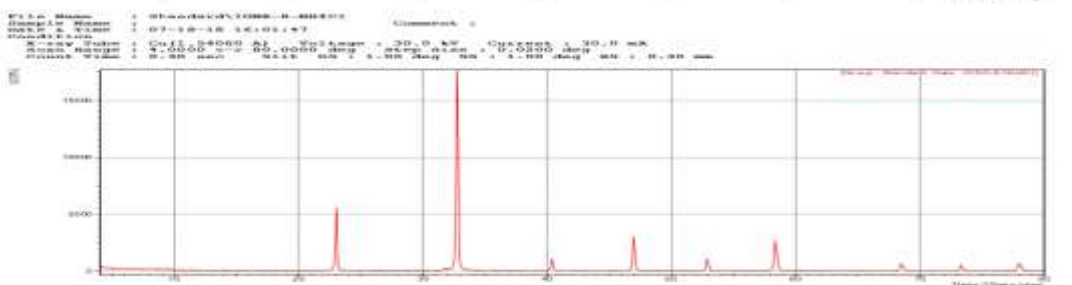
3



4



5



6

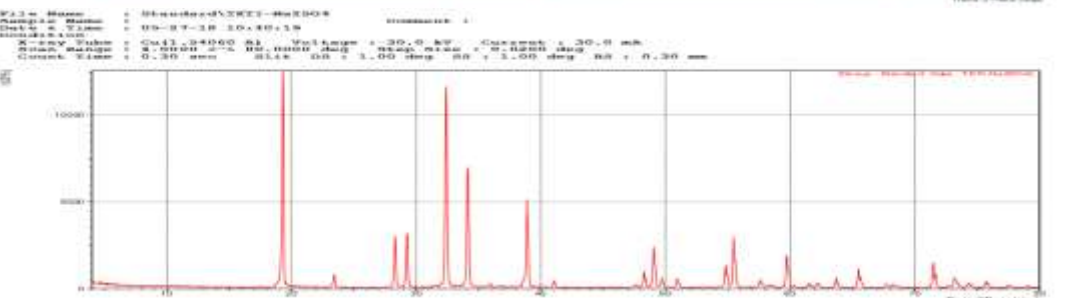


Рисунок 3 - Рентгенограммы 1- $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2- K_2SO_4 , 3- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 4- KCl , 5- NH_4Cl и 6- $\text{KCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$

Сравнивая данные рентгенофазового анализа исходных и конечных продуктов, можно отметить, что все рефлексы на дифрактограммах, как правило, характеризуются собственными углами отражения, набором межплоскостных расстояний и интенсивностей линии. Это свидетельствует об индивидуальности кристаллических решеток полученных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исмоилов Д.У., Кучаров Б.Х., Абдуллаева М.Т., Оразбаева А.А. Эркаев А.У., Закиров Б.С. Изучение процесса получения жидких азотных удобрений // Материалы I-Межд. научн.-прак. конфер. «Актуальные проблемы внедрения инновационной техники и технологий на предприятиях по производству строительных материалов, химической промышленности и в смежных отраслях». – Фергана, 24-25 мая 2019 года. – Том 2. – С. 283-288.
2. Ismailov D.U., Abdullayeva M.T., Orazbaeva A.A., Erkaev A.U., Zakirov B.S. Study of the process of production of liquid nitrogen fertilizers. Журн. Наука и образование в Каракалпакстане. -2019. -№.2.- С.3-7.
3. Azimov S. X., Zakirov B. S. Kucharov B. Kh. The solubility of the components in the system carbamide - dibasic monoethanolammonium citrate – water. International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. ISSN: 2350-0328. -Vol. 6. -Issue 8. -August 2019. -P. 10317-10321.
4. Справочник по растворимости / В.Б. Коган, С.К. Огородников, В.В. Кафаров; под ред. В.В. Кафарова. Т.3 в 3 –х кн. – Л.: Наука, 1969. кн.2. – 1171 с.
5. Справочник по растворимости / В.Б. Коган, С.К. Огородников, В.В. Кафаров ; под ред. В.В. Кафарова. Т.3 в 3 –х кн. – Л.: Наука, 1969. кн.3. – 1222 с.
6. Makoto Otsuka and Hajime Kinoshita. Quantitative Determination of Hydrate Content of Theophylline Powder by Chemometric X-ray Powder Diffraction Analysis. // AAPS Pharm Sci. Tech. 2010 March; 11(1): 204–211.

УДК 661.832.43

¹Нормаматов Ф. Х., ¹Кучаров Б. Х., ¹Тоиров З. К., ¹Эркаев А. У.,
²Новик Д. М., ²Дормешкин О. Б.

(¹Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент.

²Белорусский государственный технологический университет, г. Минск)

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИТРАТА КАЛИЯ

Хлор, наряду со фтором, относится к группе галогенов. Однако фтор проявляет больше неметаллические (окислительные) свойства и поэтому является более агрессивной и вредной примесью. По данным агрохимических исследований [1] при содержании фтора в удобрениях до 3% не отмечается какого-либо отрицательного воздействия на растения. Аналогичное значение принято в большинстве действующих стандартов для регламентирования содержания хлора в бесхлорных удобрениях.

В то же время повышение качества является одним из приоритетных направлений развития производства минеральных удобрений, и, по данным белорусских агрохимиков, содержание хлора в удобрениях, применяемых в тепличных хозяйствах, не должно превышать 1% [2-3].

В данной работе для изучения возможности получения нитрата калия конверсионным способом на основании анализа диаграммы растворимости K^+ , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- в H_2O выбран оптимальный интервал варьирования технологических параметров.

Изучены влияние соотношения $KCl:NH_4NO_3$, температуры и продолжительности конверсии, а также кинетика кристаллизации при температуре 5, 10 и 20 °С.

После конверсии система охлаждалась до определенной температуры кристаллизации при перемешивании со скоростью мешалки 50-100 об/мин и охлаждения - 2-14 °С/мин.

Как показали экспериментальные исследования, с охлаждением растворов конверсии в системе выпадают кристаллы нитрата калия с образованием суспензии, соотношения Ж:Т в которой колебались в интервале 3,42-7,44 в зависимости от технологических условий кристаллизации.

Исследование влияния количества зародыщей кристаллов на их качество и фильтрацию процесса получения KNO_3 показало, что с повышением количества зародышной добавки от 5 до 20% от массы твёрдой фазы повышается скорость фильтрации и относительный выход K_2O на 15-20 кг/м²*ч, 2-3% соответственно. При этом также сни-

жалось соотношение Ж:Т от 4,38 и 4,14 до 3,30 и 3,01 соответственно при продолжительности конверсии 1 и 10 мин.

Влажность продуктов после фильтрации составила 8,87-12,87% при этом содержание хлора в сухом непромытом продукте колеблется в пределах 1,7-30%. Эти показатели, первую очередь зависят от гранулометрического состава и формы кристаллов.

Для определения грансостава продуктов использовали аналитические просеивающие машины серии AS 200, управляемой электромагнитным приводом (ЕР 0642844).

На рисунках 1,2 представлены изменения гранулометрического состава порошков нитрата калия в зависимости от скорости охлаждения и температуры кристаллизации.

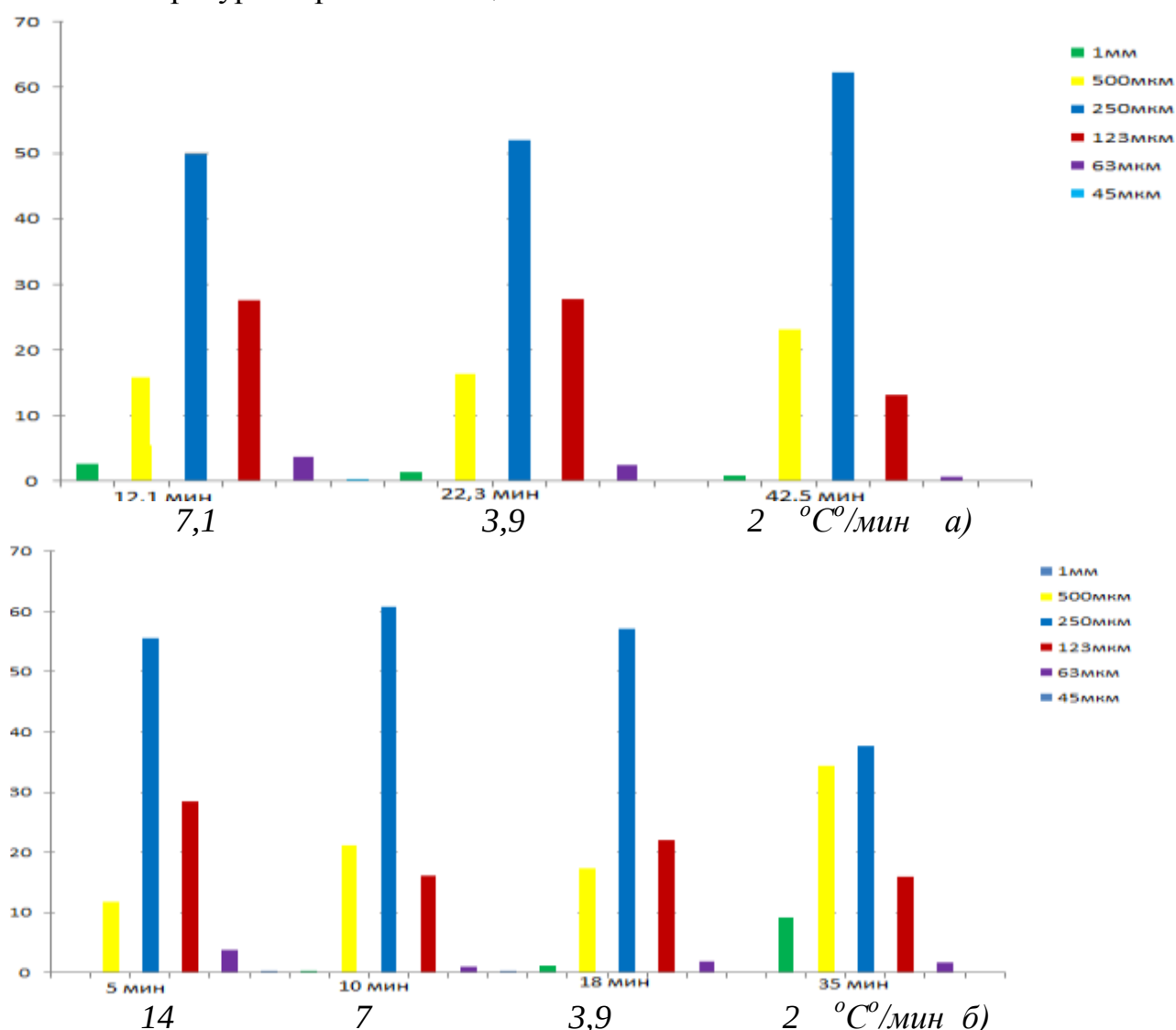


Рисунок 1 - Влияние технологических параметров процесса кристаллизации на гранулометрический состав нитрата калия при $KCl:NH_4NO_3 = 1:1$ при температуре, °C: а-5;б-20.

Во всех образцах (рисунок 1) содержатся частицы со средними диаметрами от 45 до 1000 мкм. Преобладающим является наличие в продукте частиц диаметром 250 мкм (рисунок 1). Доля этих частиц при соотношениях $KCl:NH_4NO_3$ 1,09:1 и 1:1 составляет 40 и 50%, соответственно.

При температуре охлаждения 5 °С и снижении скорости охлаждения продукта от 7,1 до 2 с/мин (Рисунок 1а) увеличивается содержание частиц диаметром 500мкм одновременно со снижением доли частиц размером 125 мкм от 32 до 22%.

При 10 °С (рисунок 1б) наблюдается такая же закономерность, т.с. доля

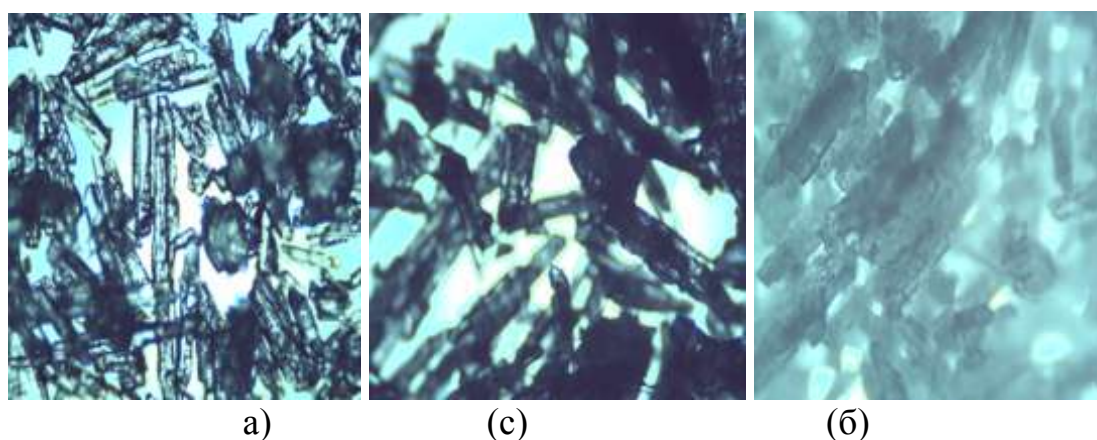


Рисунок 2 - Микрофотография кристаллов нитрата калия после сушки при температуре 20 °С (а), 132,8 °С (б) и 338 °С, (с) продолжительность конверсии 1 мин (оптимальная)

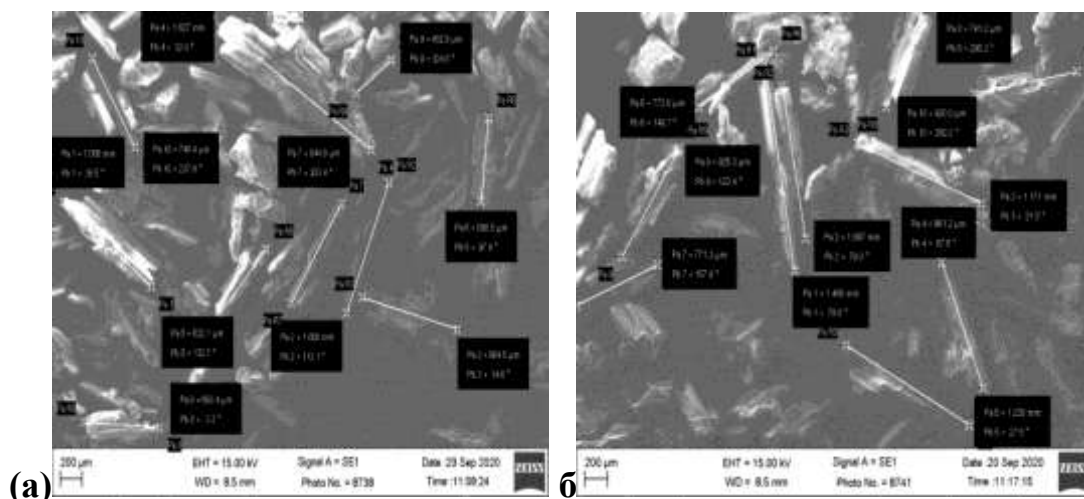


Рисунок 3 - Морфологические исследования и размеры частиц порошка нитрата калия

Из рисунка 2а видно, что со снижением скорости охлаждения от 7,1 до 2 °с/мин доля частиц размером 500мкм составляет более 20%, а 250мкм- более 60% за счет снижения доли других фракций.

Для определения морфологии кристаллов и их размеров применяли оптический и сканирующий электродный микроскоп SEM-EVOMA10(Zeiss, Germany).

Из рисунков 3 и 4 видно, что длина частиц достигает до P_{a4} -1,627мм. Эти снимки показывают, что в изученных интервалах варьирования технологических параметров образуются крупные призматически кристаллы размером $L \times h \times b$ - 0,125:1,627 x 0,1-0,5 x 0,1-0,3 мм.

Также экспериментальные данные показали, что всех опытах образуются крупные кристаллы и поэтому скорость фильтрации составляет не менее 814,97 кг/м² *ч. Это обеспечивает высокую степень промывки кристаллов от хлора до его содержания менее 0,3%.

С учетом вышеизложенного процесс термической обработки нитратов калия, полученных путем конверсии, проводили при 133 и 339 °С в течении 30 мин. Исходный нитрат калия и продукты термообработки подвергались анализу для определения химического состава (таблица 2).

Таблица 2 - Химический состав продуктов термообработки

№	Термообработка при t, °С	Содержание компонентов, масс%				
		K ⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺
1	Исходный	39,09	59	-	0,39	0,7
2	132,8	31,82	62	0,002	0,64	0,7
3	338,2	34,54	62	0,01	0,14	0,1

Как показывают результаты химического анализа, с повышением температуры содержание нитритного азота увеличивается до 6% (таблица 2), за счет терморазложения нитрита калия, находящегося на поверхности кристаллов.

Таким образом, установлено, что при охлаждении продуктов конверсии хлорида калия со скоростью 2,0-7,1 °с/мин до температуры 5-10°С, в течений не более 30 мин образуются крупные призматические кристаллы обеспечивающие высокую скорость фильтрации 1064,3-1561,2 кг/м²ч с выходами нитрата калия более 54,53%, содержащим не более 0,3% хлора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дохолова А.Н., Кармышев В.Ф., Сидорина Л.В. Производство и применение фосфатов аммония.-М.: Химия, 1986.-С.23 1
2. Проекты строительство : производства калия и NPK //Мир удобрений и пестицидов.-1997.№2.-С.42.
3. Грабовенко В.А. Производство бесхлорных калийных удобрений. – Л.: Химия, 1980. – 256 с.
- 4.А.с.1248650, МПКС01D9/10, В01J47/02.Способ получения нитрата калия.Опубл.07.08.86//Бюл.№29
5. А.с. 1572997, МПК С01D9/08.Способ получения нитрата калия. - Опубл. 23.06.90 // Бюл. № 23, 1990.
6. А.с. СССР 1393791, МПК С 01D 9/00, С 01D 1/16, 1988.

¹Эшметова Д. З., ¹Джандуллаева М. С.,
¹Бобокулов А. Н., ¹Тоиров З. К., ¹Эркаев А. У., ²Шатило В. И.
(¹Ташкентский химико-технологический институт, г.Ташкент
²Белорусский государственный технологический университет, г.Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА КАЛИЯ СЕРНОКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИЕЙ ХЛОРИДА КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДИЭТИЛАМИНА

При получения неорганических солей широкое применение нашли амины [1-5], одним из которых является диэтиламин. Он не образует азеотропные смеси с водой и имеет четвертый класс опасности по воздействию на организм человека [6], имеет значительные технологические преимущества, что обуславливает актуальность исследования путей его применения в технологиях получения неорганических солей [7].

Использование диэтиламина для создания условий высаливания получаемых неорганических солей позволяет создавать энергосберегающие технологии получения некоторых удобрений. Потери диэтиламина из-за растворения в маточных растворах хлоридов кальция, натрия и калия малы. Все эти факты позволяют разработать рентабельные, малоотходные и энергосберегающие технологии. Однотипность реакций позволяет использовать одно и то же оборудование для получения различных солей [8].

Однако в литературе отсутствуют данные о влиянии технологических параметров на отдельные стадии процесса получения сульфата калия сернокислотной конверсией хлорида калия в присутствии диэтиламина.

В экспериментах в качестве исходных компонентов использовали белый кристаллический хлорид калия, полученный из флотационного хлорида калия АО «Дехканабадский калийный завод» серную кислоту с концентрацией 93.5% и диэтиламин Российского производства.

Опыты по изучению влияния последовательности подачи исходных компонентов в процесс получения сульфата калия конверсией хлорида калия серной кислотой проводили при температуре 60 °С и продолжительности 40 минут (таблица 1-3).

Таблица 1 Влияние порядок подачи исходных реагентов на параметры процесса получения гидросульфата калия

Вариан- ты	Порядок подачи исходных компонентов				Соотношения Ж:Т	Влажность осадка	Скорость фильтрации, кг/м ² *ч		Выход, %
	(C ₂ H ₅) ₂ NH	H ₂ SO ₄	KCl	H ₂ O			По твердой фаза	По жидкой фаза	
1	4	3	2	1	4.83:1	14,13	1355.3	6546.6	46,09
2	3	2	4	1	7.41:1	19,40	931.3	6898.7	29,79
3	2	3	4	1	3.39:1	27,88	2039.7	6911.3	54,65
4	3	4	2	1	3.69:1	17,24	1929.8	7486.9	59,52

*-температура процесса-60⁰С, продолжительность процесса – 30 мин.

*-количество исходных компонентов по стехиометрии на образования K₂SO₄ (по реакции).

*-количество H₂O – 39,93% от суммы исходных компонентов.

Таблица 2 - Химический состав продукта и фильтрата

№	Содержание компонентов в про- дукте, масс. %			Содержание компонентов в фильтрате, масс. %		
	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²
1	53.09	2.12	73.28	3.07	11.76	7.92
2	43.86	2.29	72.45	3.37	11.43	8.52
3	49.78	9.53	48.93	1.63	11.73	5.03
4	43.26	0.7	104.6	2.28	12.21	5.1

*- номера образцов соответствуют номерами таблицы 1

Таблица 3 - Реологические свойства фильтрата

№	Плотность (г/см ³) при температуре, °C				Вязкость (сПз) при температуре, °C				Светопреломление
	20	40	60	80	20	40	60	80	n ²⁰
1	1095	1090	1085	1080	13.05	8.01	4.10	2.80	1.397
2	1105	1100	1095	1085	12.84	8.03	4.27	3.171	1.398
3	1055	1050	1045	1040	13.92	8.47	4.41	3.30	1.401
4	1071	1061	1053	1040	13.59	8.61	4.46	3.70	1.403

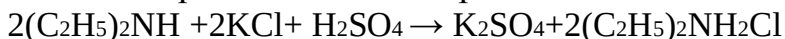
*- номера образцов соответствуют номерами таблицы 1

Таблица 4 - Элементный состав образцов сульфата калия по EDS.

№	Содержание элементов, %			
	K	S	O	Cl
1	46.12	18.32	35.57	-
2	44.11	18.41	36.40	1.08
3	44.91	18.75	32.46	3.87
4	47.27	17.33	35.39	-

*- номера образцов соответствуют номерами таблицы 1

При изучении ниже приведенной реакции норма исходных компонентов была принята стехиометрической:



Полученные данные показали, что наилучшие показатели по выходу продукта и скорости фильтрации были достигнуты в третьем и четвертом вариантах (таблица 1). Во втором, третьем и четвертом вариантах подачи исходных компонентов скорость фильтрации по твердой фазе и выход продукта составил 931,3; 2039,7; 1929,8 кг/м²*час и 29,79; 54,65 и 59,52% соответственно.

Влажность осадков и соотношения Ж:Т в зависимости от варианта подачи исходных компонентов колеблются в интервалах 14,13-27,88% и 3,39-7,41:1 соответственно. Из таблицы 2 видно, что содержание остаточного хлора в продуктах колеблется в интервале 0,7-9,53%, а самое низкое содержание хлора наблюдается в четвертом варианте.

С изменением порядка подачи исходных компонентов в процесс при температуре от 20 до 80 °С плотность и вязкость фильтратов колеблются в интервалах 1,040-1,095 г/см³ и 2,80-13,59 сПз соответственно.

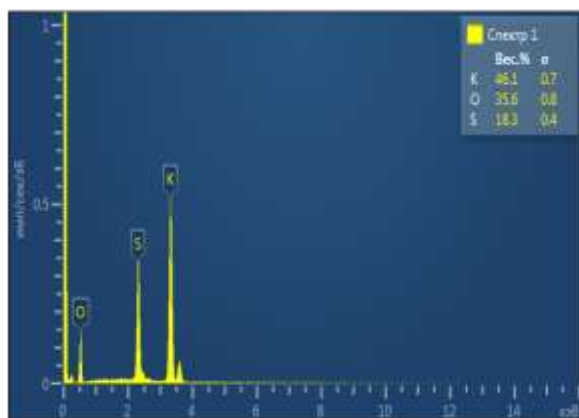


Рисунок 1.

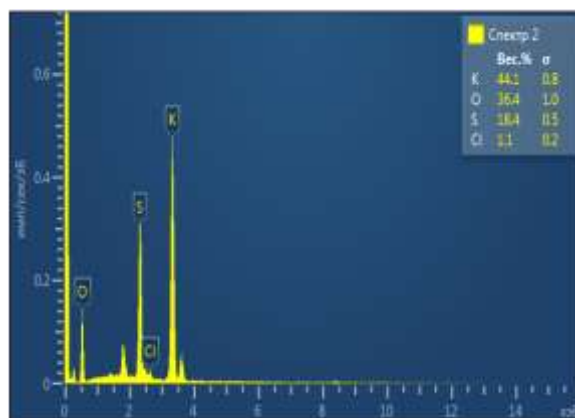


Рисунок 2.

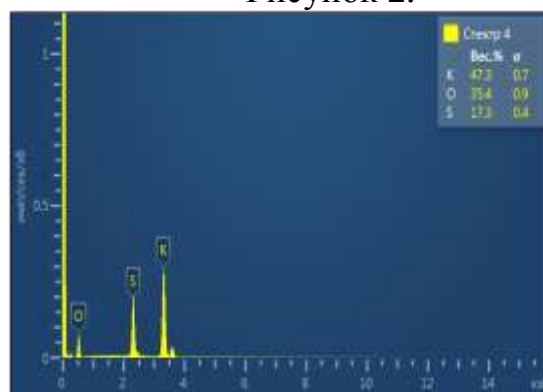
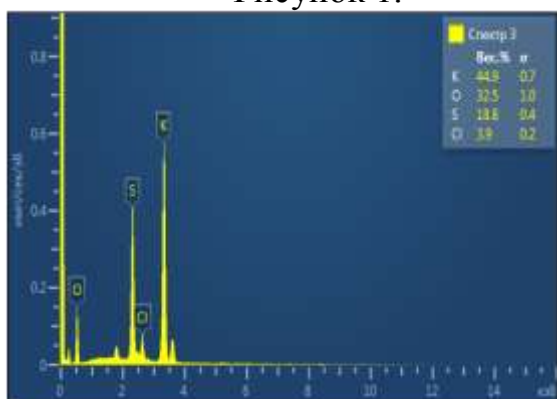


Рисунок 3.

Рисунок 1-4. Энергодисперсионный спектр образцов

Рисунок 4.

Энергодисперсионный анализ (рисунки 1-4, таблицы 4) продуктов показал, что в первом и четвертом варианте полачи исходных компонентов получается продукт с наименьшим содержанием хлора, а образование кристаллов сульфата калия наблюдается во всех вариантах.

Таким образом, при изученных нормах исходных компонентов, наилучшие техноаналитические показатели достигаются при следующей последовательности подачи исходных компонентов: диэтиламин, серная кислота, хлорид калия и вода.

ЛИТЕРАТУРА

1.Бобокулов А.Н., Эркаев А.У., Тоиров З.К. Исследование процесса получения гидрокарбоната калия с применением диэтиламина.// UNIVERSUM: Химия и биология, № 10, Москва-2017г.

2.Bobokulov A.N., Erkaev A.U., Toirov Z.K., Kucharov B.X. Research on the Carbonization Process of Potassium Chloride Solutions in the Presence of Diethylamine // International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE), V-8 Issue-9S2, July 2019.

3.Панасенко В.В., Гринь Г.И., Мазунин С.А. Фазовые равновесия в тройной системе $KCl-(C_2H_5)_2NH_2Cl - H_2O$ при 30 °С. Вестник НТУ «ХПИ», Харьков, 2010. № 11. С. 103–107.

4.Панасенко В.В., Гринь Г.И., Панасенко В.А. и др. Изучение растворимости солей в системе $(C_2H_5)_2NH_2Cl - (C_2H_5)_2NH_2HCO_3 - H_2O$ при 30 °С // XVIII Украинская конференция из неорганической химии с участием зарубежных ученых: тезисы докладов, (27 июня – 1 июля 2011 г.). Харьков: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2011. С. 278.

5.Панасенко В.В., Гринь Г.И., Панасенко В.А. и др. Зависимость между составом и свойствами системы $K^+, (C_2H_5)_2NH_2^+ // HCO_3^- - H_2O$ при 30 °С // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. Харьков. 2011. № 4/6 (52). С. 38–41.

6. Вредные вещества в промышленности. Справочник. в 3 т. 7-е изд., перераб. и доп. Л., 1976. Т.2.— 624 с.

7. Wasag T., Kurzawa M. Study on regeneration of diethylamine in aminie method of soda production. Equilibrium luquid-vapaur of the system $(C_2H_5)_2NH - CaCl_2 - NaCl - H_2O$ // Zastosowanie amin do produkcji weglanow alkalicznych. 1977. №86. p. 19–29.

8. Мазунин С. А., Чечулин В. Л. Высаливание как физико-химическая основа малоотходных способов получения фосфатов калия и аммония: монография / С. А. Мазунин, В. Л. Чечулин; Перм. гос. нац. исслед. ун-т. — Пермь, 2012.— 114 с.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ БИКАРБОНАТА КАЛИЯ ПО СИСТЕМЕ $\text{Et}_2\text{NH}_2^+, \text{K}^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$

Изотерма растворимости взаимной системы $\text{Et}_2\text{NH}_2^+, \text{K}^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ при 10 – 30°C была построена на основе литературных данных [1-3]. Для удобства сравнения данных влияния температуры и одновременно определения количества воды в системе изотермы совмещали на месте с определением молей воды на сумму молей солей.

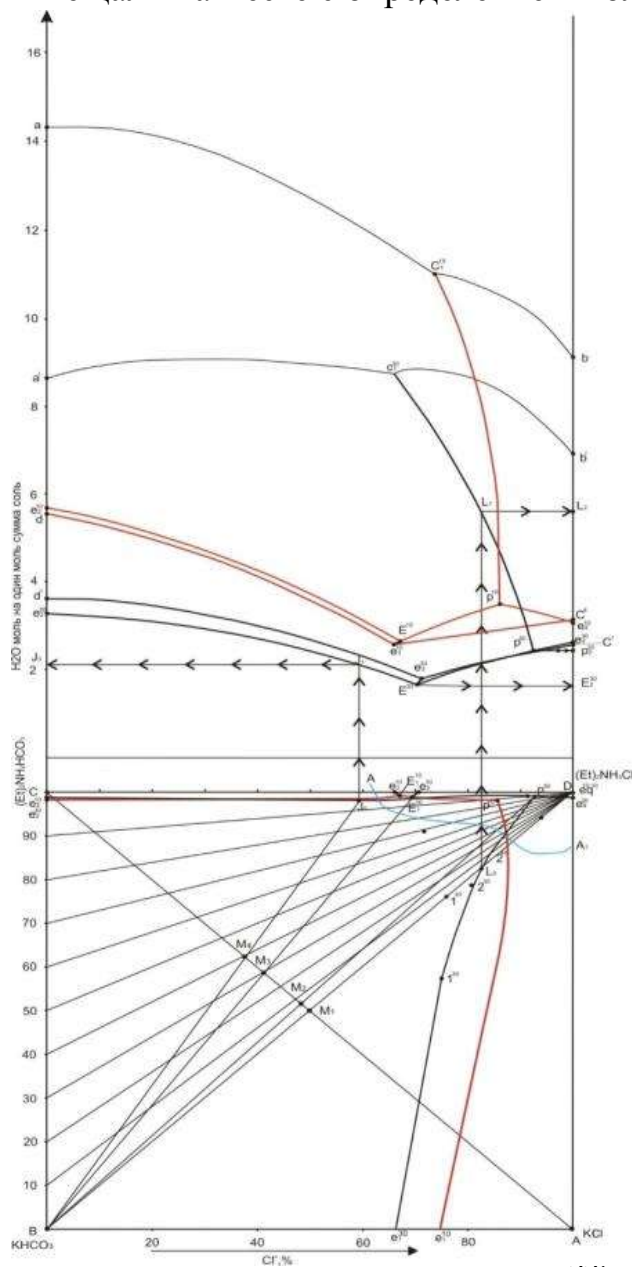


Рисунок 1 - Теоретический анализ получения бикарбоната калия по взаимной системе $\text{Et}_2\text{NH}_2^+, \text{K}^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$.

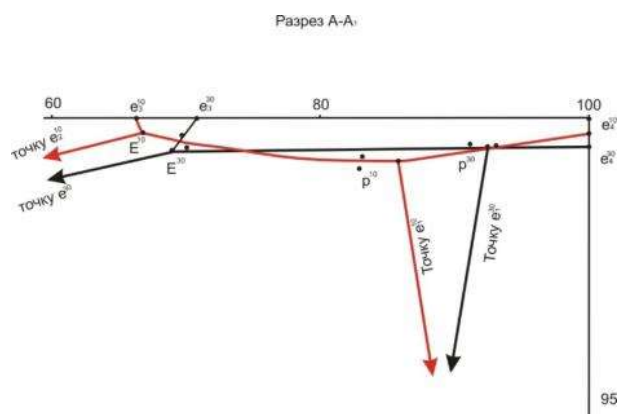


Рисунок 2 - Разрез А-А¹ взаимной системы $\text{Et}_2\text{NH}_2^+, \text{K}^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$

Таблица 1 - Теоретический анализ процесса получения бикарбоната калия по системе
 $K^+, Et_2NH_2^+//Cl^-, HCO_3^-—H_2O$

№	Исходное * соотношение компонентов С:А	Соотношение Т:Ж		Н ₂ О моль/Σ моль солей		Состав фигуративной точки жидкой фазы				
		Обозначение на графике	Значения	Обозначение на графике	Значение	Обозначение на графике	индексы инеке			
							K ⁺	Et ₂ NH ₂ ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻
1	M ₁ =1:1	$\frac{LM_1}{M_1B} = \frac{115}{177}$	0,65	L ₂	5,59	L ₀	17,6	82,4	82,4	17,6
2	M ₂ =1,071	$\frac{P^{30}M_2}{M_2B} = \frac{162}{178}$	0,91	P ₂ ³⁰	2,28	P ₃₀	0,33	99,67	92,76	7,23
3	M ₃ =1,414	$\frac{E_1^{30}M_3}{M_3 * B} = \frac{122}{180}$	0.678	E ₂ ³⁰	1,75	E ₃₀	0,55	99,45	68,96	31,03
4	M ₄ =1,65	$\frac{J_0^{30} * M_4}{M_4 * B} = \frac{108}{182}$	0,593	J ₂	2,10	J ₀	0,80	99,20	59,20	40,80

*С - Et₂NH₂HCO₃, А- KCl-по рис.1

Таблица 2 - Расчетные данные степени выхода KHCO_3 графоаналитическим методом.

Номера проб соответствующих номерам табл.3.2	Содержание воды, H_2O моль/ Σ молей соли		$\Delta \text{H}_2\text{O}$ моль	Выход KHCO_3 по К, %
	Исходная система (расчетная)	После отделения KHCO_3 (графически)		
1	3,39	5,59	2,20	78,64
2	1,19	2,28	1,09	99,67
3	1,05	1,75	0,7	99,21
4	1,40	2,10	0,7	98,64

* разница молей H_2O на один моль солей в исходной системе и маточника после отделения KHCO_3 .

Состав узловых точек системы и диаграмма взаимной системы даны в таблице 1, рисунках 1 и 2.

Из диаграммы (рисунок 1) наглядно видно, что область перекристаллизации KHCO_3 при 10°C в среднем на 10-15% больше, чем при 30°C , а при соотношении $\text{KCl}/\text{Et}_2\text{NH}_2\text{HCO}_3=1$, выход KHCO_3 при 10°C значительно больше, чем при 30°C . Однако со снижением соотношения $\text{KCl}/\text{Et}_2\text{NH}_2\text{HCO}_3<1$ выход KHCO_3 при 30°C увеличивается, а при 10°C , наоборот, снижается.

Области перекристаллизации $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{HCO}_3$ и $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ (рисунок 1) оказались очень узкими для определения положения эвтектических узловых точек. Для более точного определения влияния соотношения $\text{KCl}/\text{Et}_2\text{NH}_2\text{HCO}_3$ на выход KHCO_3 провели графоаналитический расчет. По графику определяли соотношения Т:Ж, состав жидкой фазы и количество воды в системе (рисунок 1, таблица 1).

Из таблицы 2 видно, что при соотношении $\text{KCl}/\text{Et}_2\text{NH}_2\text{HCO}_3$, равным M_2 и M_3 выход KHCO_3 по калию достигает более 99 % при всех значениях M_1 и M_4 он не повышается более 78,64 и 98,64 %.

Необходимо отметить, что при M_1 содержание H_2O в маточном растворе увеличивается на 2,2 моля на сумму моли солей, то есть система (фильтрат) разбавляется, для чего потребуется больше расхода воды. При M_1 и M_2 разница количества воды в исходной системе и в маточном растворе составляет 1,09 и 0,7. В случае M_4 разница составляет 0,7, однако снижается выход KHCO_3 по сравнению с M_3 и потребуются больший расход $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{HCO}_3$ и парофазная отгонка из маточного фильтрата через дистилляцию Et_2NH из $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ в присутствии известкового молока.

Таким образом, оптимальными параметрами процесса конверсии является соотношение $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{HCO}_3 / \text{KCl} = 1,071-1,414$, температура процесса не менее 30°C , расход воды 1,05-1,2 моль на сумму молей солей.

ЛИТЕРАТУРА

1.Панасенко В.В., Гринь Г.И., Панасенко В.А. и др. Изучение растворимости солей в системе $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 30°C // XVIII Украинская конференция из неорганической химии с участием зарубежных ученых: тезисы докладов, (27 июня – 1 июля 2011 г., г. Харьков). Харьков: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2011. С. 278.

2.Панасенко В.В., Гринь Г.И., Панасенко В.А. и др. Зависимость между составом и свойствами системы K^+ , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$ // $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при 30°C // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. Харьков. 2011. № 4/6 (52). С. 38–41.

3.Мазунин С. А., Чечулин В. Л. Высаливание как физико-химическая основа малоотходных способов получения фосфатов калия и аммония: монография / С. А. Мазунин, В. Л. Чечулин; Перм. гос. нац. исслед. ун-т. — Пермь, 2012.— 114 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА КОЛЛОИДНЫЙ РАСТВОР

Синтез нанокластеров представляет интерес в сфере нанотехнологий получения материалов с уникальными наперед заданными свойствами. Уникальные свойства таких наноматериалов в основном связаны с размерными эффектами когда при достижении наноразмерного диапазона их свойства начинают значительным образом отличаться от массивных образцов [1].

Исходные коллоидные системы, содержащие металлические нанокластеры (Ni, Cu, Ti) были получены лазерным воздействием на твердую мишень, погруженную в жидкость. Экспериментальная установка и метод получения таких систем подробно описан в работе [2]

Из приведенных данных по размерам синтезированных частиц, можно сделать вывод о том, что на размеры синтезируемых частиц влияет, как интенсивность лазерного воздействия, с учетом длительности импульса, так и свойства самой жидкой среды. Причем использование непрерывного лазерного излучения умеренной интенсивности позволяет получать наночастицы наименьших размеров и представляется наиболее перспективным, для дальнейшего применения [3].

Моделирование процесса образования кластеров проводилось в рамках модели кластер-кластерной агрегации на двумерной расчетной области. В нижней части расчетной области располагалась мишень, от поверхности которой вследствие воздействия лазерного излучения отделялись модельные наночастицы. Их размеры N подразделялись на 6 типов – одномерные, двумерные, трехмерные, четырехмерные, пятимерные и многомерные. Частицы совершали броуновское движение по узлам решетки, реализованное методом случайных блужданий. Метод случайных блужданий на плоскости [4] описывается через случайное изменение координат (x, y) движущихся частиц на плоскости:

$$x_n = x_0 + \sum_{i=1}^n stx_i, y_n = y_0 + \sum_{i=1}^n sty_i, \quad (1)$$

где x_0, y_0 – координаты начала блуждания, stx, sty – шаги по горизонтали и вертикали соответственно, n – количество шагов.

При попадании блуждающих частиц в соседние к агрегатам ячейки в соответствии с окрестностью Мура порядка 1 [5] с заданной вероятностью p они становились элементами агрегата или двигались

дальше. Скорость движения i -ой частицы была обратно пропорциональна ее размеру $v_i = v/N$, где v – максимальная скорость частицы в системе. Кроме того, по мере удаления от мишени скорость частицы уменьшалась. Также учитывалось воздействие лазерного излучения на систему, когда в области его воздействия задавалась вероятность отсоединения мономера от агрегата (q), а значение p становилось значительно меньше. Кроме этого частота отсоединения частиц от мишени была пропорциональна мощности излучения.

На рисунке 1 изображены результаты моделирования образования кластеров на расчетной области размером 100×100 отн.ед. при воздействии лазера на мишень в при варьировании времени t на $[500; 2500]$ отн.ед. Максимальная скорость движения v выбиралась равной 10 отн.ед, скорость отсоединения частиц от мишени составила 1 шт в ед. времени. Вероятность присоединения частицы вне зоны лазерного воздействия составляла 80%, в зоне действия лазера (квадрат в центре расчетной области со стороной 30 отн.ед) вероятность отсоединения частицы от кластера составляла 80%.

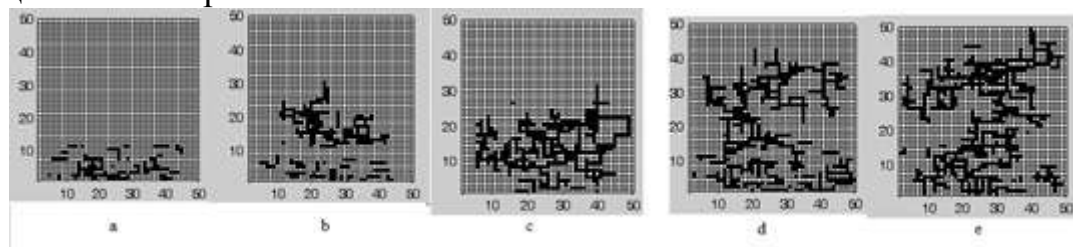


Рисунок 1 - Нанокластерные агрегаты при $t=500$ (a), $t=1000$ (b), $t=1500$ (c) $t=2000$ (d), $t=2500$ (e)

Из рисунка 2 можно оценить влияние максимальной скорости движения v на характер кластерных агрегатов 10 отн.ед(а), 20 отн.ед(б), 30 отн.ед(в). На рисунке 3 изображены результаты моделирования образования кластеров при вероятности отсоединения частицы от кластера составляла 70%(а), 90(б).

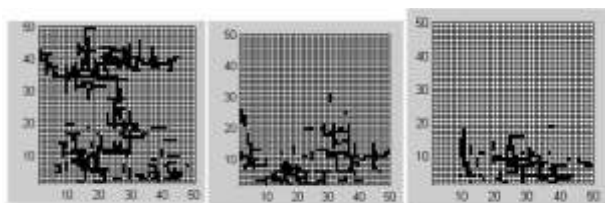


Рисунок 2 - Нанокластерные агрегаты при $t=2000$ для $v=10$ отн.ед(а), $v=20$ отн.ед(б), $v=30$ отн.ед(в)

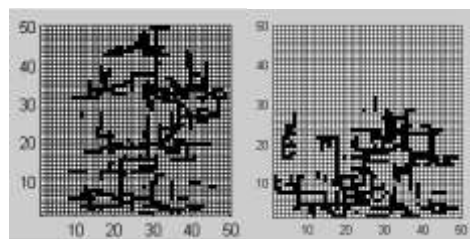


Рисунок 3 - Нанокластерные агрегаты при $t=2000$ для $p=70\%$ (а), $p=90\%$ (б).

Проводя сравнение результатов моделирования с экспериментальными можно сделать вывод об их совпадении на качественном

уровне. Таким образом, предложенные модели могут быть полезны при изучении процессов образования нанокластеров в жидкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии/ А.И. Гусев. М.: Физматлит, 2007.

2. Антипов, А.А. Аракелян, С.М. Лазерный синтез микро- наночастиц в жидких средах/ А.А. Антипов, С.М. Аракелян, Д.Н. Бухаров, С.В. Кутровская, А.О. Кучерик, А.В. Осипов, В.Г. Прокошев, Л.А. Ширкин// Химическая физика и мезоскопия, 2012, 14(3), 401-407.

3. Антипов, А.А., Аракелян, С.М. Образование ансамбля наночастиц с бимодальным распределением по размерам при воздействии непрерывного лазерного излучения на пленки PbTe/ А.А. Антипов, С.М. Аракелян, В.И. Емельянов, С.П. Зимин, С.В. Кутровская, А.О. Кучерик, В.Г. Прокошев // Квантовая электроника, 2011, 41 (8), 735–737.

4. Грибова, Е.З., Саичев, А.И. Физический подход к анализу диффузии частиц: Монография/ Е.З. Грибова, А.И. Саичев. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2012.

5. Лобанов, А.И. Модели клеточных автоматов/ А.И. Лобанов// Компьютерные исследования и моделирование, 2010, 2(3), 273–293.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТА МНОГОФАЗНОГО ПОТОКА ЖИДКОСТИ НА ПРИМЕРЕ ЧАСТИЦЫ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Ключевые слова: моделирование, соударение частиц, потоки, добавка, политетрафторэтилен, распределение Гаусса.

PTFE или политетрафторэтилен - пластик, получаемый химическим путем. В техническом контексте его называют фторопластом. PTFE имеет очень высокую стойкость к химическим реагентам: щелочам, кислотам, растворителям и окислителям, это обусловлено политетрафторэтилена является «скольжение», механическая прочность, а также широкий диапазон рабочих температур - 269 до +260 С°. Комбинация этих свойств сделали материал востребованным во всех отраслях промышленности.

Учет соударения дисперсной фазы со стенками канала сложен и в общем случае зависит от многих параметров. При использовании континуального(двухжидкостного) подхода к моделированию берется в рассмотрение взаимодействие двух фаз и в целом, как континуумов. В этом случае довольно сложно учесть физику явления, так как аналитически будет сложно учесть такие параметры как: материал стенки, размер частицы политетрафторэтилена. Коэффициенты восстановления компонент скорости дисперсной фазы, к примеру, основываются на эмпирической информации. Их значения не вычисляются, а подбираются исходя из наилучшего согласования с опытными данными по другим параметрам потока. Например, таким, как распределение концентрации частиц политетрафторэтилена, или распределение компонент скорости. Как раз-таки в этих случаях Лагранжева метод моделирования позволяет более детально рассмотреть и учесть физику явления, ввиду того, что мы рассматриваем процесс движения и соударения каждой частицы индивидуально.

Для учета процесса соударения частицы политетрафторэтилена в смазочном масле со стенкой в рамках Лагранжева подхода был предложен Зоммерфельдом (Sommerfeld, 1992). Для учета стохастического (случайного) характера процесса было предложено вести в рассмотрение шероховатость материала стенки. Очевидно, что очень мелкие частицы гораздо более чувствительны к неровностям материала стенки, чем крупные частицы.

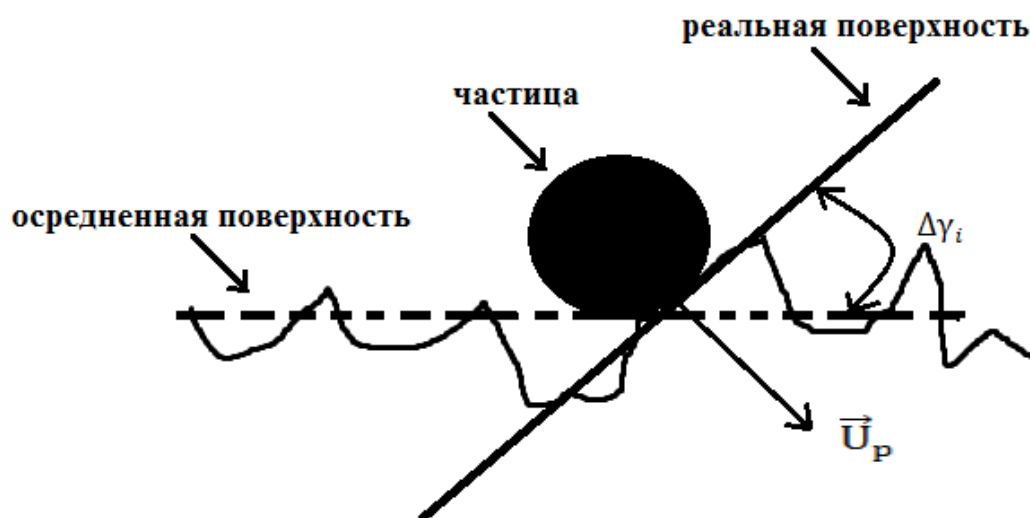


Рисунок 1 - Схематическое изображение процесса соударения маленькой частицы со стенкой.

На рисунке 1 показано влияние масштаба неровности материала стенки и размера частицы на характер их взаимодействия между собой. Можно сделать вывод, что характер соударения сильно зависит от материала стенки, масштаба шероховатости, размера частицы, ее формы. Необходимо принять это во внимание для правильного моделирования явления.

На практике, неровности стенки носят очевидно случайный характер. Для моделирования процесса соударения в рамках Лагранжева подхода принимается, что характер распределения бугорков шероховатости носит так же случайный характер и определяется вероятностной величиной угла наклона виртуальной поверхности стенки. Численно этого угла может быть сгенерирована на основе датчика случайных чисел. Поэтому, полный угол, под которым частица соударяется со стенкой, состоит из угла, образованного направлением подлета частицы, определяемым продольной составляющей скорости частицы $\vec{u}_p$ и поперечной $\vec{v}_p$ к поверхности стенки α , и дополнительного угла, определенного заданной средней степенью неровности поверхности стенки трубы, помноженной на случайное число, выбранное по распределению Гаусса.

$$\alpha' = \alpha + \Delta\gamma + \xi \quad (1)$$

В виду того, что движение частицы рассматривается в контрольном объеме V , имеющем вид цилиндра или двойного цилиндра, а учет наличия шероховатости поверхности стенки ($\Delta\gamma$) моделирует процесс соударения частицы со стенкой только в продольной плоскости трубы, то возникает необходимость в дополнительном механизме рассеяния дисперсных элементов в

окружном направлении по сечению трубы.

Для учета механизма дополнительного рассеивания частиц в окружном направлении по сечению трубы необходимо определить поперечный угол соударения, составленный углом, образованным направлением подлета частицы, определяемым поперечными составляющими скорости частицы $\vec{v}_p$ и $\vec{w}_p$ к стенке трубы β , а так же дополнительным углом, определяемым заданной степенью неровности поверхности стенки трубы в окружном направлении $\Delta\gamma_w$ помноженной на случайное число.

$$\beta' = \beta + \Delta\gamma_w \cdot \xi_w \quad (2)$$

Где $\Delta\gamma_w$ - это средний угол шероховатости поверхности стенки трубы в окружном направлении, $\Delta\gamma_w$ - не зависит от $\Delta\gamma$ и не коррелирует с ним, а ξ_w - случайное число, подчиняющееся распределению Гаусса и так же не коррелирует с ξ .

Частицы могут соударяться со стенками трубы и отскакивать от нее либо с проскальзыванием, либо без такового. Режим взаимодействия частицы со стенкой со скольжением определяется следующим критериальным соотношением, предложенным Мацумото (Matsumoto Saito, 1970);

$$|U_{R1}| \geq \frac{7}{2} \mu_0 (1 + k_{coll}) v_{P1} \quad (3)$$

$$U_{R1} = \sqrt{(\bar{u}_{P1} + \frac{D_p}{2} \omega_{P1}^\varphi)^2 + (w_{P1} - \frac{D_p}{2} \omega_{P1}^x)^2} \quad (4)$$

Здесь k_{coll} – коэффициент аккомодации нормальной компоненты скорости частиц; μ_0, μ_d – статический и динамический коэффициент трения, индекс «1» отвечает значениям компонент скорости и температуры частиц до соударения с поверхностью стенки, «2» - после соударения.

Значения компонент скоростей частиц, движущихся после удара о стенку со скольжением, запишутся следующим образом (Sommerfield, 1992, Huber, Sommerfield, 1998)

$$u_{P2} = u_{P1} - \mu_d \varepsilon_x (1 + k_{coll}) v_{P1} \quad (5)$$

$$v_{P2} = -k_{coll} v_{P1} \quad (6)$$

$$w_{P2} = w_{P1} - \mu_d \varepsilon_\varphi (1 + k_{coll}) v_{P1} \quad (7)$$

$$\omega_{P2}^\varphi = \omega_{P1}^\varphi + 5\mu_d (1 + k_{coll}) v_{P1} \frac{\varepsilon_x}{D_p} \quad (8)$$

$$\omega_{P2}^x = \omega_{P1}^x + 5\mu_d (1 + k_{coll}) v_{P1} \frac{\varepsilon_\varphi}{D_p} \quad (9)$$

Здесь $\varepsilon_x, \varepsilon_\varphi$ - определяют расположение плоскости движения частиц по отношению к стенке трубы

$$\varepsilon_x = \frac{u_{P_1} + \frac{Dp}{2} \omega_{P_1}^\varphi}{u_{R_1}}, \varepsilon_\varphi = \frac{w_{P_1} + \frac{Dp}{2} \omega_{P_1}^x}{u_{R_1}} \quad (10)$$

Таким образом, можем сделать вывод, что при добавлении в систему смазочной жидкости частицу политетрафторэтилена и дальнейшем соударении сое стенкой материала наиболее математически верное моделирование с учетом физики явления происходит в рамках Лагранжева метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Трощев, Н. С. Бочкарев. Численные методы лагранжевых частиц-точек для одномерных волновых уравнений газовой динамики. ГНЦ РФ ТРИНИТИ 2012.
2. С.В. Зефилов, А.В. Кочетков, И.А. Масумов, А.О. Савихин. Численное моделирование деформирования трубопровода с жидкостью при ударном нагружении. Проблемы прочности и пластичности: Межвуз.сб / Нижегород. ун-т 2011.
3. В.М. Бузник Фторполимерные материалы: Применение в нефтегазовой отрасли. Издательство «НЕФТЬ и ГАЗ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина Москва 2009

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА НА СВОЙСТВА СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО КЛИНКЕРА

В настоящее время композиционные вяжущие материалы и изделия представляют собой большую группу строительных материалов, которые активно применяются в самых разнообразных областях строительных материалов. В качестве вяжущих материалов наиболее часто применяют цементы специального назначения [1].

Одна из главных причин большого интереса к специальным цементам на основе сульфоалюмината кальция (C_3A_3CS) - это возможность снижения выбросов CO_2 . Регулирование выбросов CO_2 в мировом масштабе и увеличивающаяся доступность алюминий содержащего сырья будут сильно влиять на будущий рынок цемента и более широкое использование композиционных цементов, содержащие СА-цемент, известняк, пуццолану или шлак. Клинкеры СА-цемента, как правило, можно производить при более низких температурах печи и с более низким содержанием известняка, чем требуется для клинкера портландцемента.

Наряду с этим, важно оценивать влияние различных параметров на свойства клинкера и цемента. Исследования влияния различных температур обжига, химического состава сырьевых смесей, минералогического состава клинкеров на свойства сульфоалюминатного цемента позволяет расширить его применение в составе композиций в традиционных технологиях строительства и сложных климатических условиях при низких отрицательных температурах [2].

Сульфоалюминатные цементы получают с использованием высококачественных природных материалов трех групп, разделенных по содержанию основных оксидов:

1. Известняки, мела – оксид кальция CaO ;
2. Бокситы – оксид алюминия Al_2O_3 ;
3. Гипсы, гипсо-ангидриты - оксид серы SO_3 .

САЦ является одним из видов минеральных вяжущих, содержащих повышенное количество гипса. С увеличением объема вводимого гипса до 9%, свойства САЦ меняются от быстросхватывающегося до безусадочного и самонапрягающего. Скорость гидратации (C_4A_3S), а также количество образовавшегося этtringита ($C_6A_3H_{32}$) значительно возрастают с увеличением объема гипса в смеси. Быстрое твердение САЦ определяется наличием высокоосновных алюминатов кальция C_3A , $C_{12}A_7$, которые гидратируются в течение минут, а также мгновенным образованием этtringита, который развивается в форме достаточно многочисленных игольчатых кристаллов, заполняющих поры

цементной матрицы. Данный кристаллогидрат обеспечивает высокую начальную прочность САЦ и его последующее быстрое твердение [3].

Изучение последовательности образования минералов в системе $\text{CaCO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaSO}_4$ показало, что первыми продуктами обжига при температуре 800°C являются C_2S и C_{12}A_7 , образование которых идет параллельно, не зависимо друг от друга. Затем в результате взаимодействия C_{12}A_7 с CaSO_4 ($900\text{--}1100^\circ\text{C}$) образуется сульфоалюминат кальция, а при взаимодействии C_2S с CaSO_4 ($1000\text{--}1100^\circ\text{C}$) - сульфосиликат кальция. При температуре 1200°C $2(\text{C}_2\text{S})\cdot\text{CS}$ начинает разлагаться с выделением C_2S и CaSO_4 . Последний, взаимодействуя с C_{12}A_7 , образует дополнительное количество $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$ [1].

Синтез сульфоалюминатного клинкера напрямую зависит от содержания лимитирующих химических оксидов:

1. Количественное соотношение CaO , SO_3 и Al_2O_3 (за вычетом их содержания в C_2S и C_4AF) полностью совпадает с их соотношением в $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$. Минералогический состав в этом случае представлен C_4AF , C_2S и $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$;

2. В случае, если лимитирующим окислом является Al_2O_3 , минералогический состав клинкера представлен C_2S , C_4AF , $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$, CS ;

3. При лимитирующем компоненте SO_3 в составе клинкера будут находиться C_4AF , $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$, C_2S и CA или C_{12}A_7 .

При выпуске сульфоалюминатного клинкера необходимо стремиться к достижению сульфатного модуля равным 0,26, а алюминатного к 1,82. Эти величины модулей отражают соотношение соответствующих трех оксидов в $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$, т.к. синтез сульфоалюмината кальция лимитируется процессом диссоциации ангидрида и скоростью связывания Al_2O_3 .

В состав САК входит, в целом, 5 высокотемпературных минералов.

Минералогический состав:

1. $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$ ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$) – сульфоалюминат кальция;
2. C_2S – белит;
3. C_4AF – четырехкальциевый алюмоферрит (браунмиллерит);
4. C_2AS – алюмосиликат кальция (геленит);
5. C_{12}A_7 – майенит.

В ходе исследований было выявлено, что основной фазой в сульфоалюминатном клинкере на 90% является сульфоалюминат кальция, синтезируемый из низкосортных бокситов. Также в незначительных количествах присутствуют фазы майенита, бета-белита, алюмоферрита кальция, свободного оксида кальция.

Процесс образования $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ зависит от режима обжига, он должен проходить в интервале $T = 1300 - 1350^\circ\text{C}$. При температуре обжига $T=1350^\circ\text{C}$ хорошо видно, что при увеличении содержания оксида

алюминия и повышении алюминатного модуля наблюдается ярко выраженное увеличение формирования сульфоалюмината кальция (от 70% до 90%) и состав клинкера является наилучшим, поскольку промежуточная фаза майенит при такой динамике уменьшается от 20 до 5%, а исходные сырьевые компоненты во всех клинкерах отсутствуют.

При расчете сырьевой смеси необходимо исходить из оптимального минералогического состава клинкера, который затем нужно пересчитать на химический состав по формулам профессора Т.В. Кузнецовой [1].

В ходе расчета было подобрано 3 наиболее близких состава, содержание которых наиболее соответствует задаваемым параметрам. Выборка производилась путем подбора сульфатного и алюминатного модулей для каждой смеси, значения которых существенно бы не расходились с рекомендуемыми, а именно, для сульфатного модуля ($S_o = 0,26$) и алюминатного ($A_o = 1,82$).

Исходя из этого, рассчитанные смеси имеют следующий состав:

Смесь № 1: $S_o = 0,26$; $A_o = 1,57$;

Смесь № 2: $S_o = 0,25$; $A_o = 1,95$;

Смесь № 3: $S_o = 0,25$; $A_o = 1,80$.

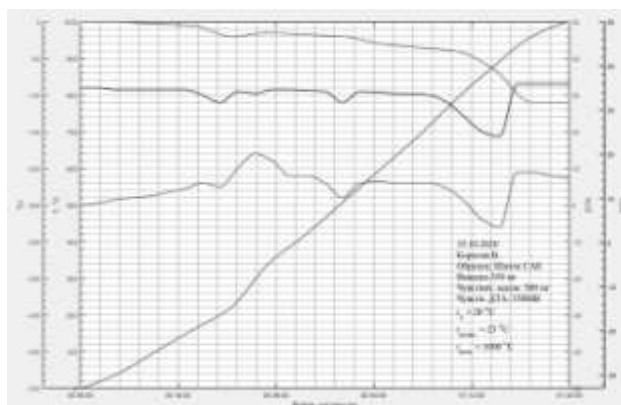


Рисунок 1 – ДТА – анализ сырьевой шихты для сульфоалюминатного цемента

Исследования процесса обжига смеси, рассчитанной на получение $C_3A_3\hat{C}\hat{S}$ методом высокотемпературного дифференциально-термического анализа, показали, что разложение $CaCO_3$ начинается при 620 °C и заканчивается при 900 °C. Образование новых фаз фиксируется на кривой ДТА по экзотермическим эффектам при 970 °C и 1000 °C.

На рисунке 2 представлена динамика увеличения основного минерала сульфоалюмината кальция в зависимости от изменения составов сырьевых смесей. В сравнении составов САК № 1, САК № 2, САК № 3 при температуре обжига $T=1350^{\circ}C$ хорошо видно, что при увеличении содержания оксида алюминия и повышении алюминатного мо-

дуля наблюдается ярко выраженное увеличение формирования сульфоалюмината кальция (от 70% до 90%) и состав САК № 3 является наилучшим. Промежуточная фаза майенит при этой динамике уменьшается от 20 до 5%. Исходные сырьевые компоненты во всех клинкерах отсутствуют.

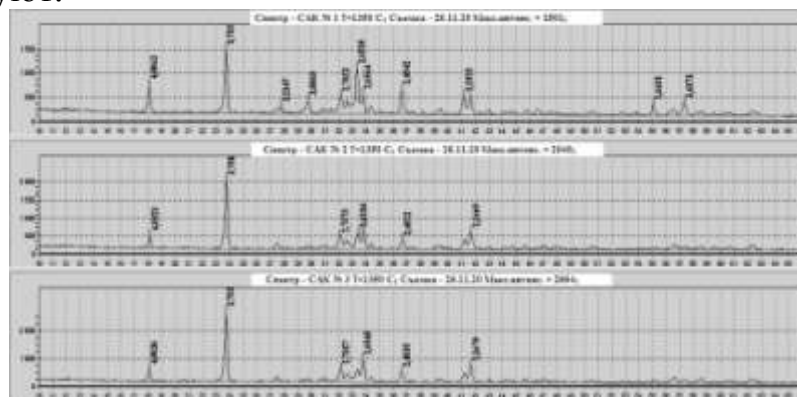


Рисунок 2 – Сравнение минералогических составов сульфоалюминатных клинкеров при $T=1350^{\circ}\text{C}$.

Полученные результаты физико-механических испытаний сульфоалюминатного цемента показывают сходство исследований по минералогическому составу полученных цементов методом РФА. В составе образца САК № 3 получены наибольшие прочности на изгиб и сжатие во все сроки твердения (изгиб – 17МПа, сжатие -73 МПа), содержание минерала сульфоалюмината кальция максимальное, по сравнению с остальными составами. Наличие повышенного содержания майенита в цементе показывает снижение прочностей образцов в более поздние сроки твердения из-за процессов перекристаллизации гидроралюминатов кальция в образования с более высокой кристаллической формой решетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецова Т.В. Аллюминатные и сульфоаллюминатные цементы. - ИБ № 3830 изд. - Москва: Стройиздат, 1986.
2. Влияние выбросов CO_2 на мировой рынок цемента // Цемент и его применение. - 2020. - №ISSN 1607-8837.
3. Кузнецова Т.В. Глиноземистый цемент и его разновидности. - Москва: 1984.
4. ГОСТ 30744-2001 "Цементы методы испытаний с использованием полифракционного песка" Межгосударственный стандарт.

С.В. Вакарин канд. ф-м. наук¹,
О.Л. Семеникова канд. хим. наук¹,
А.В. Косов^{1,2},
А.А. Панкратов¹,
А.А. Трофимов^{1,2},
А.М. Леонова²,
Н.М. Леонова²,
Д.М. Солодянкина¹,
Ю.П. Зайков, проф., д-р хим. наук^{1,2}
(¹ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург)
(²УрФУ, г. Екатеринбург)

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Для повышения эффективности солнечных преобразователей на основе кремния применяются процедуры по созданию на поверхности кремния текстур с размерами шероховатостей, близкими к длинам волн видимого света (0.38–0.78 мкм). В патентной и научной литературе описано большое количество способов создания таких текстур на поверхности монокристаллического кремния. Большинство из них основано на различных скоростях растворения кремния в направлениях [100] и [111]. В качестве травителей используются водные растворы на основе гидроксидов натрия или калия либо плавиковой кислоты при температурах менее 100°C. Кроме того известен способ текстурирования кремниевых пластин с помощью окисления под тонким слоем V₂O₅, в результате которого на поверхности кремния образуется слой, состоящий из макроскопической текстуры, (30–45 мкм), на поверхности которой находятся многочисленные вогнутые сфероиды с размерами от 0.1 до 0.4 мкм [1, 2].

Нами предложен электрохимический способ обработки кремниевых пластин для солнечных батарей в расплаве эквимольной смеси K₂WO₄ – Na₂WO₄ (реагенты марки Ч) с добавками 35 или 50 мол.% WO₃ (марка ХЧ).

Электрохимическую обработку исходной кремниевой пластины (рис.1а) проводили в трехэлектродной ячейке с использованием импульсного потенциостатического режима в атмосфере воздуха. Для этого пластинку помещали в расплав и подавали на нее катодный потенциостатический импульс заданной величины и длительностью 15 с. В ряде экспериментов перед погружением пластинки ее прогревали над расплавом в течение 5 минут. Анодом служила платиновая проволока, электродом сравнения – платиновая фольга площадью 1 см², по-

лупогруженная в расплав, а катодом – обрабатываемая кремниевая пластина. Контейнером являлся платиновый тигель. Температуру процесса поддерживали постоянной – 700°C. Для проведения эксперимента электрохимическую ячейку помещали в шахтную печь, температуру в которой поддерживали с помощью терморегулятора «Варта ТП 703». Вблизи электродов (в электролите) температуру измеряли с помощью платина-платинородиевой термопары. Электроосаждение проводили с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT302N (Metrohm, Netherlands) с программным обеспечением Nova 1.9.

По окончании опыта катодный осадок отмывали в щелочном растворе (10 мас.% KOH) комнатной температуры, затем промывали дистиллированной водой и спиртом. Морфологию осадков изучали с помощью электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия). Полную удельную поверхность измеряли с помощью многоточечного метода BET. Величину фототока, протекающего через пластину, измеряли по трехэлектродной схеме, в 1М KNO₃ при помощи электрохимической станции ZiveLAB SP2 при потенциале –0.6 В. В качестве рабочего электрода использовали обработанную кремниевую пластинку, противоэлектрода – графитовый стержень, электрода сравнения – хлоридсеребряный электрод. Измерения проводили в режиме потенциостатической развертки потенциала в катодную область со скоростью 10 мВ/с. Источником света служила УФ лампа, электрической мощностью 25 Вт, длина волны 365 нм.

Установлено, что в зависимости от условий электролиза, на поверхности кремниевых пластин образуется несколько видов текстур: текстуры в виде четырехгранных пирамид (рисунок 1б), текстуры в виде четырехгранных пирамид и участков с пирамидальными ямками (рисунок 1в), текстуры в виде многогранных пирамид (рисунок 1г). Удельная поверхность и фототок, протекающий через эти пластины, приведены в таблице.

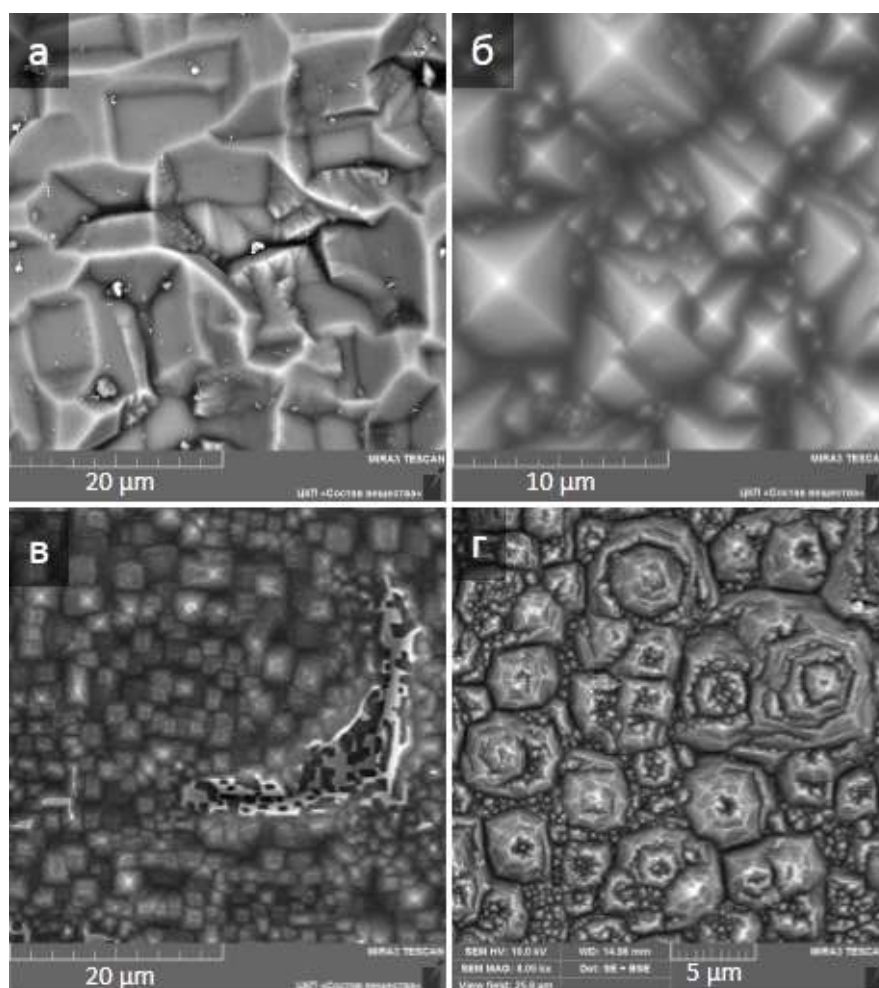


Рисунок 1 – СЭМ изображения монокристаллической кремниевой пластины. а – исходная пластинка монокристаллического кремния, б – 50 мол.% WO_3 , с предварительным прогревом пластинки, в – 50 мол.% WO_3 , без предварительного прогрева пластинки, г – 35 мол.% WO_3 , без предварительного прогрева пластинки.

Таблица 1 - Удельная поверхность и фототок, протекающий через пластины монокристаллического кремния

Содержание WO_3 , мол.%	Параметры электролиза	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	Фототок, $\text{мкА}/\text{см}^2$
—	—	5.2 ± 0.6	3
50	–920 мВ, с предв. прогревом	14.3 ± 0.9	17
50	–920 мВ, без предв. прогрева	6.3 ± 0.6	15
35	–1020 мВ, без предв. прогрева	10.7 ± 0.2	18

Видно, что электрохимическая обработка позволяет повысить фототок более чем в пять раз при сохранении геометрических размеров монокристаллической кремниевой пластины.

Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2020-582/1 от 18.02.2020 (номер темы 0836-2020-0037).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. РФ. № 2600076. Способ получения светопоглощающей кремниевой структуры. С.Е. Никитин, Е.Е. Терукова, А.В. Нащекин, А.В. Бобыль. 20.10.2016.

2. В.В. Шпейзман, В.И. Николаев, А.О. Поздняков, А.В. Бобыль, Р.Б. Тимашов, А.И. Аверкин, С.Е. Никитин, О.И. Коньков, Г.Г. Шелопин, Е.И. Теруков, А.В. Нащекин Влияние текстурирования поверхности пластин кремния для солнечных фотопреобразователей на их прочностные свойства. Журнал технической физики, 2020, том 90, вып. 7, С.1168-1173.

Тхет Наинг Мьинт,
Хан Тао Ко,
Зо Е Мо У,
Кривобородов Ю. Р.
(РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ СУЛЬФОАЛЮМОФЕРРИТНОГО КЛИНКЕРА НА СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

На современном этапе развития строительной индустрии одной из главнейших задач является обеспечение долговечности конструкций. Защита строительных конструкций от коррозионного воздействия окружающей среды это одна из важнейших проблем в решении вопроса обеспечения долговечности строительных конструкций, зданий и сооружений в целом[1].

Некоторые сооружения подвергаются воздействию различного рода вод (морских, речных, грунтовых и др.), содержащих в растворенном состоянии вещества, разрушающие затвердевший цементный камень. При определенных условиях коррозирующее действие может оказывать также и вода, не содержащая солей[2].

Разрушение растворов и бетонов под воздействием природных вод происходит в основном по двум причинам: вследствие растворения соединений, составляющих затвердевший цемент, или продуктов, получающихся в результате взаимодействия этих соединений с природными водами, и вследствие образования под влиянием агрессивных природных вод новых соединений, имеющих больший объем, чем сумма объемов исходных веществ[3].

Накопленный опыт по эксплуатации бетонных и железобетонных сооружений, исследования процессов твердения минеральных вяжущих в различных средах предопределили основные направления повышения коррозионной стойкости цементных растворов и бетонов.

Одно из направлений развития науки о цементе диктуется необходимостью разработки вяжущих со специальными свойствами, которые не обеспечиваются применением цементов общестроительного назначения[4,5]. Наиболее детально изучены и в настоящее время получили довольно широкое распространение портландцемента с добавкой сульфоалюмоферритного клинкера при твердении [2 и 28], которые по скорости нарастания прочности и конечной ее величины могут конкурировать со специальными конструктивными материалами.

Портландцементы с добавкой САФК обладают достаточными показателями прочности на сжатие и изгиб и низкой пористости.

Ключевые слова - портландцемент, добавки САФК, гипс, цементный камень и клинкер

Цель работы – являлось повышение коррозионной стойкости цементного камня на основе сульфоалюмоферритного клинкера за счет использования добавки сульфоферритного клинкера и гипса.

В качестве исходных материалов в работе использовались - портландцементный клинкер 3000 см²/г Подольского завода, природный гипс Новомосковского месторождения, и сульфоалюмоферритный (САФК) клинкеры, выпущенные на Подольском заводе. Помол цемента осуществлялся в лабораторной мельнице МБЛ. Исследования проводились с использованием современных методов физико-химического анализа. Физико-механические испытания проводили по методикам применяемыми в исследовательской практике. Оценку тонкости помола осуществляли по остатку на сите №008 в пределах 7-8%.

Минералогический состав клинкера для получения портландцемента представлен (в %): C₃S =60; C₂S =15; C₃A =7; C₄AF =14; сульфоферритный клинкер (%): C₂S = 14,5; сульфоферрит кальция – 75, прочие – 10; сульфоалюминатный клинкер (САК) содержал в своем составе (%): сульфоалюминат кальция (3CaO·3Al₂O₃·CaSO₄) – 40,6; C₂S – 29,4; C₁₂A₇ –10,0; CaSO₄– 6,8; C₄AF–13,2.

Таблица 1 - Химический состав исходных материалов

Наименование	Содержание оксидов, %					
	п.п.п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
САФК	0,09	12,84	2,56	23,05	49,94	1,80
Гипсовый камень	23,1	2,4	0,5	0,3	32,2	2,6

Физико-механические испытания: растекаемость (по расплыву стандартного конуса), схватывание цементного теста, прочность цементного камня на изгиб и сжатие производили в соответствии с национальными стандартами РФ. На первом этапе изучали роль сульфоалюмоферритного клинкера, на втором – влияние пластификаторов на прочность цементного камня.

Таблица 2 - Нормальная плотность и сроки схватывания портландцементов с добавками САФК и гипс

Шифр цемента	Содержание компонентов, масс %			S _{уд} сафк, см ² /г	Н.Г, %	Срок схватывания, мин	
	пц	сафк	гипс			нач.	кон.
*К1	100	—	—	3000	22.4	45	90
1-1	95	10	—	3000	22.3	30	51
1-2	90	10	10	3000	22.5	28	45

На первом этапе была определена водопотребность контрольного и композиционного цемента. Как видно из представленных данных при введении в состав портландцемента сульфоалюмоферритного клинкера водопотребность вяжущих изменяется незначительно.

Срок схватывания у композиционного цемента несколько сокращается больше, чем у исходного портландцемента. Оба добавки приводят к более выраженному ускорению схватывания, чем одного добавка гипсового камня. В целом, сроки схватывания, сопоставимы со сроками схватывания портландцемента, что согласуется с данным других исследователей. Затем были изучены прочностные свойства цементов нормального твердения и при твердении в агрессивном растворе. Результаты испытаний исходного портландцементного клинкера с добавкой гипса приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Свойства исследуемых цементов

Цемент	Тонкость помола, R_{008} , %	Расплав конуса, мм	Прочность, Мпа, через сут			
			при изгибе		при сжатии	
			2	28	2	28
ПЦ	7.6	112	14.5	24.7	51.6	90.4
ПЦ90%+САФК10%	7.6	112	10.2	17.1	41.8	90
ПЦ80%+САФК10%+Гипс 10%	7.6	112	12.2	19.4	46.4	83

В этой таблице показаны результаты испытаний исходного портландцемента с добавками САФК и гипс. Как видно что, соответственно прочность исходного портландцемента на изгиб и сжатие только немного выше прочности портландцемента с добавкой САФК. Поэтому мы считаем, что в целом добавка обоих видов активизирует процесс гидратации портландцемента.

Таблица 4 - Характеристики пористости цементного камня

Шифр цементов	2 сут	28 сут
ПЦ	21.5	9.31
ПЦ90%+САФК10%	18.96	12.65
ПЦ80%+САФК10%+Гипс 10%	16.17	11.03

На этой таблице видно, что в обоих цементах наблюдается резкое снижение пористости цементного камня. Об этом можно свидетельст-

зовать электронной микроскопии. Это обеспечивает высокие прочностные показатели и малую пористость камня.

Выводы. Таким образом по данному этапу работы можно сделать следующие выводы, что результаты физико-механических испытаний портландцемента с добавками Гипс и САФК показывают возможность ускорения реакции его гидратации и твердения. Добавка гипсового камня к портландцементу вызывает небольшое повышение водопотребности вяжущего. Сроки схватывания составов с добавлением гипсового камня сокращаются по сравнению с чистоклинкерным цементом. Резкое снижение пористости цементного камня происходит у составов содержащих гипсового камня. Значительный прирост прочности цементного камня наблюдается на всех стадиях гидратации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов.- М.: Высшая школа, 1973,- 499с.

2. Горшков В.С., Тимашев В.В. Методы физико-химического анализа вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1965г.- 450 с.

3. Кривобородов Ю.Р., Кузнецова Т.В. Специальные цементы: уч. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. – 62 с.

4. Штарк Й., Больман К. Химия цемента и долговечность бетона. Позднее образование этtringита в бетоне // II международное совещание по химии и технологии цемента. — М., 2000. — Т. I. — С. 64–93.

5. Scrivener, Karen L.; John, Vanderley M.; Gartner, Ellis M. (June 2018). "Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry" (PDF). Cement and Concrete Research. 114: 2–26. doi:10.1016/j.cemconres.2018.03.015. hdl:10044/1/51016.

Тхет Наинг Мьинт,
Хтет Паинг Аунг,
Зо Е Мо У,
Кривобородов Ю.Р.
(РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)

СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С ДОБАВКОЙ ДОМЕННОГО ШЛАКА

Среди многих разновидностей цемента шлакопортландцемент по объему производства занимает второе место после портландцемента. Использование гранулированного клинкера, заменяющего шлак доменной печи, для производства цемента в настоящее время признано во всем мире, и в результате получается высококачественный цемент, сопоставимый с обычным портландцементом, по привлекательной цене [1,2]. Шлакопортландцемент на начальных этапах твердения имеет прочность ниже, чем портландцемент. Однако в дальнейшем скорость твердения повышается и прочность достигает значений портландцемента или даже превышает их. Это происходит в результате постепенной гидратации шлака, а также прочного сцепления образующихся кристаллогидратов с негидратированными зёрнами шлака и клинкера [3,4].

Целью работы являлось повышение скорости твердения шлакопортландцемента за счет использования активатора твердения.

В работе были использованы: портландцемент М500Д0 производства ОАО Подольск-Цемент, доменный гранулированный шлак производства ОАО «Северсталь». Химический состав исходных материалов представлен в таблице 1 и 2.

Таблица 1 – Химический состав портландцементного клинкера для получения ПЦ 500 Д0.

п.п.п	Содержание оксидов, %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
0,32	23,19	4,53	2,21	66,01	2,26	0,17

По данным рентгенофазового анализа (рисунок 1) портландцементный клинкер имеет следующий минералогический состав:

$C_3S \sim 55\%$; $C_2S \sim 23\%$; $C_3A \sim 8\%$; $C_4AF \sim 12\%$.

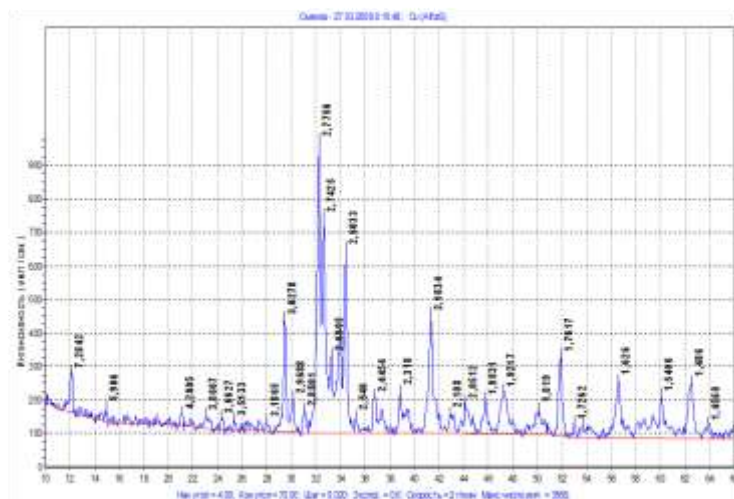


Рисунок 1 – Рентгенограмма портландцементного клинкера.

Таблица 2 – Химический состав доменного гранулированного шлака

Производство	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	ппп	Сумма
Северсталь	36.71	10.58	1.2	37	9.44	0.8	3.7	99.43

Физико-механические испытания: растекаемость (по распливу стандартного конуса), схватывание цементного теста, прочность цементного камня на изгиб и сжатие производили в соответствии с национальными стандартами РФ.

Проведя оптимизацию дисперсности шлаковой составляющей, было решено продолжить изучение шлаков. На втором этапе работы было изучено влияние концентрации шлаковой составляющей на свойства портландцемента. Были подготовлены различные составы цемента с добавлением молотого доменного шлака с удельной поверхностью 8000 см²/г в концентрациях 10%, 20%, 40%. Приготовление цементов осуществляли смешением портландцемента и доменного шлака в пластмассовом барабане на валковой мельнице. У полученных цементов определяли водопотребность, сроки схватывания и прочностные характеристики. Результаты определения водопотребности представлены в таблице 3.

На первом этапе была определена водопотребность контрольного и композиционных цементов. Как видно из представленных данных при введении в состав портландцемента доменного шлака водопотребность вяжущих изменяется незначительно. Срок схватывания у композиционных цементов сокращается больше, чем у исходного портландцемента.

Таблица 3 – Водопотребность и сроки схватывания цементов с добавкой шлака различной концентрации

№	Вид исследуемой добавки	НГ, %	Сроки схватывания, мин	
			начало	конец
1	ПЦ	28	62	125
2	ПЦ +ШЛ 10%	27,5	32	71
3	ПЦ +ШЛ 20%	27,5	34	80
4	ПЦ +ШЛ 40%	28	38	85

Прочностные свойства цементов представлены на рисунке 2 и 3.

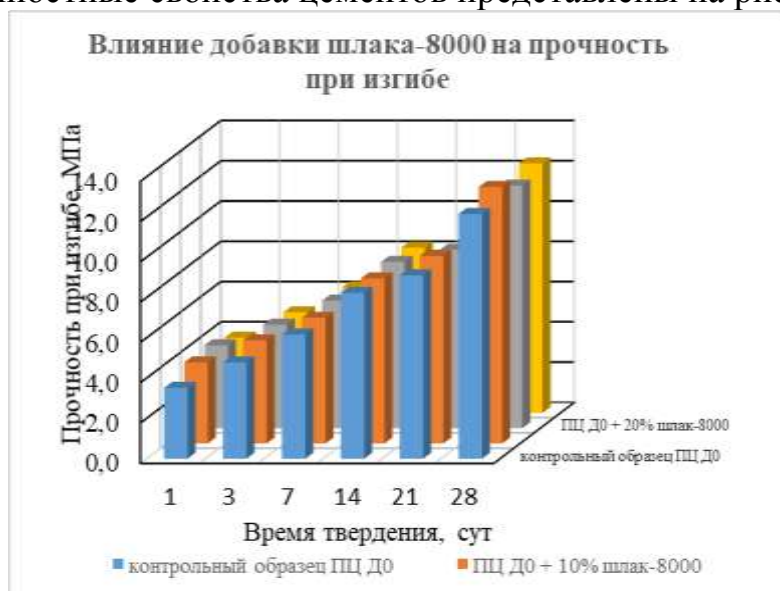


Рисунок 2 – Влияние концентрации шлака на прочность при изгибе

На рисунках 2 и 3 видно, что прочностные характеристики на начальных сроках твердения (2-14 сут) выше, чем у бездобавочного цемента, только на более поздних стадиях (28 сут) показатели у контрольного цемента и цементов с добавкой шлака выравниваются. При определении пористости цементного камня установлено, что при увеличении концентрации шлака происходит увеличение пористости цементного камня.



Рисунок 3 – Влияние концентрации шлака на прочность при сжатии

Благодаря этому можно с уверенностью сказать, что цемент с минимальным количеством добавки шлака оказывает эффективное воздействие на свойства портландцемента.

Выводы. Результаты физико-механических испытаний портландцемента с шлаками различного состава показывают возможность ускорения реакции его гидратации и твердения. Значительный прирост прочности цементного камня наблюдается на всех стадиях гидратации.

Использование доменного шлака для ускорения твердения цемента позволяет рассматривать выпуск и применение шлакопортландцемента одним из перспективных направлений для решения проблем снижения энергозатрат и увеличения объема выпуска цемента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаврюшин А.Д., Дмитренко И.В., Здоров А.И. Основные направления снижения энергоемкости производства цемента // Цемент и его применение. – 2009. №4. С. 14-15.
2. Кривобородов Ю.Р., Бурлов А.Ю, Бурлов И.Ю. Применение вторичных ресурсов для получения цементов // Строительные материалы. – 2009. №2. С. 44-45.
3. Самченко С.В., Земскова О.В., Козлова И.В. Влияние дисперсности шлакового компонента на свойства шлакопортландцемента. // Техника и технология силикатов. – 2016. Т. 23, №2. С. 19-23.
4. Самченко С.В., Зорин Д.А. Влияние дисперсности расширяющегося компонента на свойства цементов. // Техника и технология силикатов. – 2006. Т.13, №2. С. 2-7.

БЕССВИНЦОВЫЕ ПРИПОИ ДЛЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ПАЙКИ ПРИ МОНТАЖЕ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

Паяные электрические соединения широко применяются в электронных модулях благодаря: низкому и стабильному электрическому сопротивлению, широкой номенклатуре соединяемых металлов, легкости автоматизации, контроля и ремонта. Директивы RoHS и WEEE ограничивают производство, распространение и утилизацию любых электроприборов, включающих свинец содержащие припои. Переход к бессвинцовым припоям поставил задачу повышения электрофизических и прочностных характеристик паяных соединений.

Наиболее приемлемым и распространенным бессвинцовым сплавом является эвтектический сплав $\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$ (SAC4), который имеет более низкую температуру плавления, высокую надежность паяных соединений и обладает наилучшей паяемостью среди всех бессвинцовых сплавов. Добавление меди снижает температуру плавления (217°C), повышает смачиваемость, а также прочность паяного соединения.

Главное отличие бессвинцовых технологических процессов пайки электронных модулей – это повышение температуры нагрева зоны соединений на $30\text{--}40^{\circ}\text{C}$, в связи с чем могут измениться такие свойства паст, как срок службы и хранения, текучесть, что потребует изменения конструкции ракеля и режимов оплавления.

Ультразвуковая (УЗ) пайка – это технология бесфлюсовой пайки, не требующая никаких химических веществ и использующая энергию ультразвука для соединения таких материалов, как стекло, керамика, композиционные материалы. Поскольку возобновляемые источники энергии широко используются во всем мире, то потребность в процессах закрепления электродов к алюминированным панелям солнечных батарей методом УЗ пайки возрастает [1]. Производство солнечных батарей включает в себя ряд технологических операций: пайка фотоэлектрических преобразователей в соответствие с заданной схемой электрической коммутации, герметизация в ламинат, монтаж рамы и соединительной коробки, тестирование. Локальные тепловые эффекты при УЗ пайке создают условия для образования химических связей между компонентами на межфазной границе [2].

Бессвинцовые припои, применяемые в настоящее время для формирования контактных соединений в электронике, имеют худшую смачиваемость, чем эвтектические оловянно-свинцовые, и потому не заполняют необходимую площадь в зоне соединения [3]. Поэтому ак-

туальна проблема разработки процесса бесфлюсовой пайки алюминиевых сплавов с использованием припоев на основе олова с содержанием диффузионно-активных металлов.

При воздействии УЗ колебаний в расплавах металлов происходит интенсификация процесса диффузии в жидком состоянии, что связано с изменением коэффициента диффузии, вязкости среды. Воздействуя мощным УЗ полем на расплав, можно уменьшить энергию активации, а, следовательно, увеличить коэффициент диффузии и активировать процесс зародышеобразования [4]:

$$D' = D_0 e^{-\frac{E-\Delta E}{RT}}, \quad (1)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации диффузии; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура, К, ΔE – изменение энергии активации диффузии в УЗ поле.

Если вводимая УЗ энергия в расплав без учета потерь активирует процесс диффузии, то

$$\Delta E = 0,5M(A\omega)^2, \quad (2)$$

где M – молярная масса, A – амплитуда колебаний, ω – частота колебаний.

Глубина диффузии может быть определена как [5]:

$$d = \sqrt{D \cdot t}, \quad (3)$$

где t – время диффузии.

Поскольку в расплавах действуют только продольные УЗ волны, то к потоку диффузии добавится поток частиц, движущихся под действием силы УЗ поля F , и тогда полный поток будет равен:

$$J = -D' \frac{\partial C}{\partial x} + U \cdot C_1 \cos \beta, \quad (4)$$

где C_1 – концентрация частиц, β – угол между векторами УЗ поля и диффузионного потока, U – скорость частиц.

Из уравнения (4) следует, что активация процессов формирования соединений энергией УЗ поля увеличивает скорость и глубину диффузии. Это приводит к увеличению переходной зоны на границе припой – материалы и к образованию химических соединений между компонентами припоя и материалами, что увеличивает механическую прочность, повышает качество паяных соединений.

Моделировалось влияние УЗ на глубину диффузии Zn из припоя Sn-Zn в поверхность алюминиевого сплава АМц при следующих условиях: амплитуда УЗ колебаний 10 – 20 мкм; площадь контактирования 50 мм²; частота УЗ колебаний 44 кГц; температура 250°C; предэкспоненциальный множитель цинка 0,5 см²/с; энергия активации диффузии Zn 23 ккал/моль; изменение энергии активации диффузии в УЗ поле 1.5

ккал/моль; концентрация Zn в расплаве-20%; время диффузии 5 - 20 с; углы α и β близки к нулю.

Зависимости глубины диффузии цинка в мкм от времени пайки показаны на рисунке 1. Результаты моделирования показали, что УЗ активация увеличивает глубину диффундирующего элемента Zn на 20% при $A = 10$ мкм и на 50% при $A = 20$ мкм.

Исследовались припои на основе олова, содержащие металлы средней химической активности: Zn (Sn-10Zn), Zn и Cd (Sn-20Zn-10Cd). На рисунке 2 показана схема исследования процесса УЗ пайки и зависимости прочности соединений от температуры пайки и типа применяемого припоя.

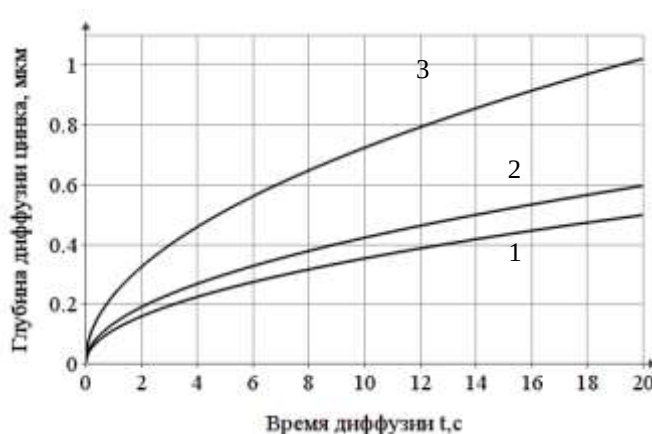


Рисунок 1– Зависимости глубины диффузии цинка от времени пайки: 1 – без УЗ; 2 – с УЗ колебаниями 10 мкм и 3 – 20 мкм

Образцы для испытания на прочность представляли пластины из алюминиевого сплава АМц толщиной 0,5 мм. Процесс пайки вели с применением УЗ колебаний частотой 44 ± 1 кГц и амплитудой 10–15 мкм. Прочность паяных соединений образцов проверяли методом нормального разрыва на разрывной машине НТЦ 13.04.05.

По результатам исследований установлено, с увеличением температуры прочность соединений УЗ пайки достигает определенного максимума в зависимости от состава припоя. Воздействие УЗ активизирует диффузию реакционно-активных компонентов в зоне пайки и повышает тем самым прочность соединений, получаемых без применения флюса.

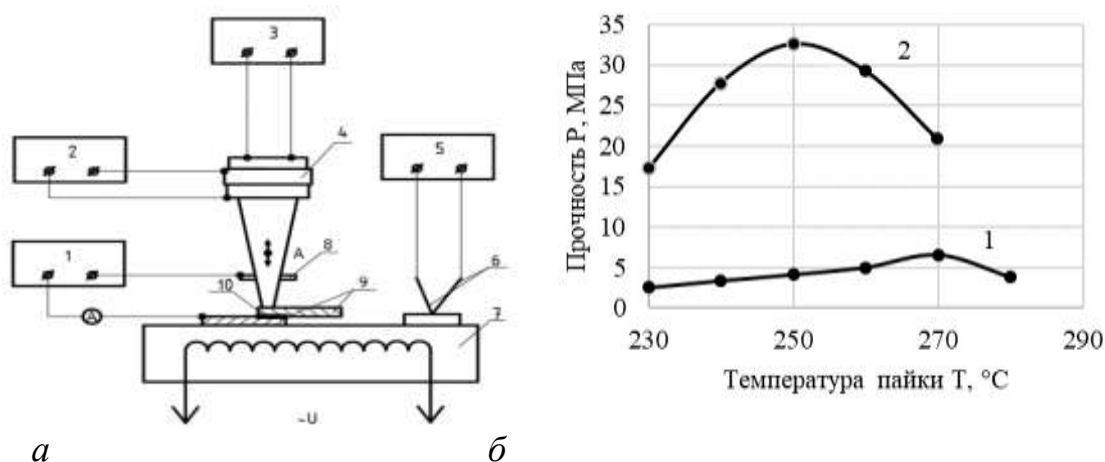


Рисунок 2 – Схема исследования УЗ пайки (а):

1 – источник тока; 2 – УЗ генератор; 3 - измеритель вибраций; 4 – УЗ паяльник; 5 – измеритель температуры; 6 – термопара; 7 – плита; 8 – зажим; 9 – детали; 10 – припой,

зависимости прочности соединений от температуры пайки (б):

1 – Sn-10Zn; 2 – Sn-20Zn-10Cd

Прочность соединения для припоя системы Sn-20Zn-10Cd в 5–6 раз выше, чем для припоя Sn-10Zn, поэтому для УЗ пайки рекомендуются припои, содержащие как минимум два металла средней химической активности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ультразвуковая пайка – [Интернет-ресурс]: <https://www.japanunix.com/en/method/ultrasonic/>.
2. Jacobson, D.M. Fluxless Soldering / D.M. Jacobson, G. Humpston // Int. Materials Reviews, 2006, vol. 51, No 5.– P. 313–328
3. Новоттник, М. Паяемость бессвинцовых припоев / М. Новоттник, А. Новиков // Технологии в электронной промышленности, 2006, № 6. – С. 61–63.
4. Шиляев, А.С. Ультразвуковая обработка расплавов при производстве и восстановлении деталей машин / А.С. Шиляев – Минск.: Наука и техника, 1992. – 176 с.
5. Diffusion Behavior of Zn during Reflow of Sn-9Zn Solder on Ni/Cu Substrate / J. Mittal [et al.] // Journal of Electronic Materials, 2009.vol. 38, No. 12.– P. 2436–2442.

А.В. Поспелов¹, Е.А. Гришкевич¹,
 А.А. Касач¹, С.С. Ветохин¹,
 Е.В. Романовская¹,
 В.И. Романовский²,
 (БГТУ¹, ИОНХ², Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛИ МАРКИ 08 В ОЗОНИРОВАННОЙ ВОДЕ И В ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИХ РАСТВОРАХ

Потери от коррозии можно разделить на две группы: прямые и косвенные. Прямые потери складываются в основном из потерь непосредственно самого металла вследствие коррозии. Косвенные потери огромны и обусловлены расходами, связанными с отказом в работе оборудования, его простоем, со стоимостью ремонта и замены деталей оборудования, с повреждением трубопроводов и т.д.

Для дезинфекции поверхностей различного назначения используются хлорсодержащие водные растворы: гипохлорита натрия и кальция, хлорамина Б, хлорной извести. Одним из основных недостатков, приведенных хлорсодержащих дезинфицирующих средств является высокая коррозионная активность, что может приводить к выходу из строя обрабатываемого изделия. В настоящее время, в качестве альтернативы использования хлорсодержащих растворов используется озон [1–4].

Целью представленной работы является исследование скорости коррозии углеродистой стали марки 08 в хлорсодержащих дезинфицирующих растворах и в водном растворе озона.

Элементный состав стали марки 08 представлен в таблице. Геометрические размеры исследуемых образцов стали составляли 30×30×2 мм.

Таблица 1 – Химический состав углеродистой стали марки 08

Содержание элементов, мас. %								
С	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Fe
0,13	0,53	0,30	0,032	0,044	0,041	0,023	0,086	ост.

Коррозионным средами служили водные растворы гипохлорита кальция, гипохлорита натрия, хлорамина Б, хлорной извести содержащие 2% активного хлора, а также водный раствор озона. Измерение весовых показателей коррозии стали проводили согласно ГОСТ 9.908. Условия обработки воды озоном: концентрация озона в газовой смеси – 2,7 г/м³; расход газовой смеси – 13,2 л/мин; производи-

тельность по озону – 2,14 г/ч. Обработку воды проводили в течение 30 минут. Объем обрабатываемой воды – 1000 мл. Концентрация озона в воде составляла 6,4 мг/дм³.

Согласно полученным данным, максимальная скорость коррозии наблюдается при 2 ч испытаний, дальнейшее уменьшение скорости коррозии во времени, вероятно, обусловлено по двум причинам: образованием на поверхности образца стали плотного коррозионного слоя, который препятствует дальнейшему ее растворению; уменьшением концентрации активного хлора в растворе, что приводит к снижению коррозионной активности среды. После 2 часов испытаний во всех коррозионных средах скорость коррозии стали практически не изменяется. Согласно полученным данным наиболее активно процесс растворения стали протекает в растворе гипохлорита кальция. Водный раствор хлорамина Б характеризуется наименьшей коррозионной активностью в ряду хлорсодержащих дезинфицирующих средств. Минимальная скорость коррозии стали наблюдается в водном растворе озона, которая равна скорости ее растворения в водопроводной воде.

На основании проведенных исследований установлено, что использование озонированной воды для дезинфекции поверхности изделий, выполненных из углеродистой стали марки 08 более целесообразно точки зрения коррозионной активности среды.

ЛИТЕРАТУРА

1 Romanovski, V. Comparison of different surface disinfection treatments of drinking water facilities from a corrosion and environmental perspective / V. Romanovski, P.M. Claesson, Y.S. Hedberg // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2020. – 27(11). – 12704–12716.

2 Романовский, В.И. Технические аспекты использования озона в водоподготовке / В.И. Романовский [и др.]. // *Вода Magazine* – 2016. – Т. 2. – С. 36–41.

3 Romanovski, V.I. Ozone disinfection of water intake wells and pipelines of drinking water supply systems / V.I. Ramanouski, A. D. Gurinovich, Yu. N. Chaika, P. Wawzhenyuk // *Proceedings of BSTU. Chemistry and technology of inorganic substances*. – 2013. № 3. – P. 51–56.

4 Романовский, В.И. Сравнительный анализ эффективности дезинфекции сооружений водоснабжения дезинфицирующими растворами / В.И. Романовский, И.В. Рымовская, С. Янь Фэн // *Вода magazine*. – 2015. – №10(98). – С. 18–21.

V.A. Litvin, Shchepak D.A., Kovalenko D.O.
(Bohdan Khmelnytskyi National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine)

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF Ni/C NANOCOMPOSITES BASED ON SYNTHETIC HUMIC SUBSTANCES

Metal nanoparticles encapsulated in carbon are interest in various fields of science and technology. On the one hand, it is known that nanosized metal particles are highly active in many catalytic reactions, but they are often unstable and easily aggregation and oxidation. The carbon shell of nanocomposites can maintain the size and physicochemical properties of metastable nanocrystalline materials for a long time. On the other hand, the carbon coating has unique structural, adsorption, electronic, mechanical and thermal properties [1].

The study of features of the formation, the structural characteristics and functional properties of metal-carbon nanocomposites depending on the preparation conditions is an important task, the solution of which opens up the possibility of controlling the structure of nanocomposites and their properties.

The aim of this work was to develop a technology for the synthesis of Ni/C nanocomposite using synthetic fulvic acids as a source of amorphous carbon.

The use of carbon-containing precursors on the basis of synthetic analogues of humic substances is due to the absence in their composition of the ordered structural fragments, from which the nanocrystal of carbon atoms about could by obtains in the conditions of pyrolysis. At full stochastic structure the humic substances are characterized the well-defined indicators content functional groups. Presence in the structure of synthetic fulvic acids the carboxy-groups, quinoid fragments and phenolic hydroxy-groups determined their ability to the formation salt and complexes with polyvalent cations of transition and non-transition metals.

For the synthesis of Ni/C nanocomposite, a solution of synthetic fulvic acids was obtained by the method described in ref. [2]. A certain volume of fulvic acid solution was neutralized by alkali to pH = 11 and a solution of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ was added to the resulting sodium fulvate solution. The precipitate was washed by decantation and dried at 120 °C. The obtained nickel(II) fulvate powder was analyzed for nickel content spectrophotometrically by wet ashing with nitric acid or a mixture of nitric acid and potassium nitrate. The obtained mineralizate was adjusted with distilled water to a volume of 25 ml and the optical density of the solution was measured at 395 nm. Pyrolysis of dried nickel(II) fulvate was per-

formed in a hydrogen atmosphere. In each of the experiments, the weight loss of the original nickel(II) fulvate was determined by weighing the crucible with the substance before and after pyrolysis with an accuracy of 0.0001 g.

Decomposition of nickel(II) fulvate in a hydrogen atmosphere begins at 240 °C and accompanied by the release of a number of liquid and gaseous products. The dependence of the decrease in mass on temperature at a fixed exposure time of the sample (10 min) at nominal temperature is shown in Figure. 1.

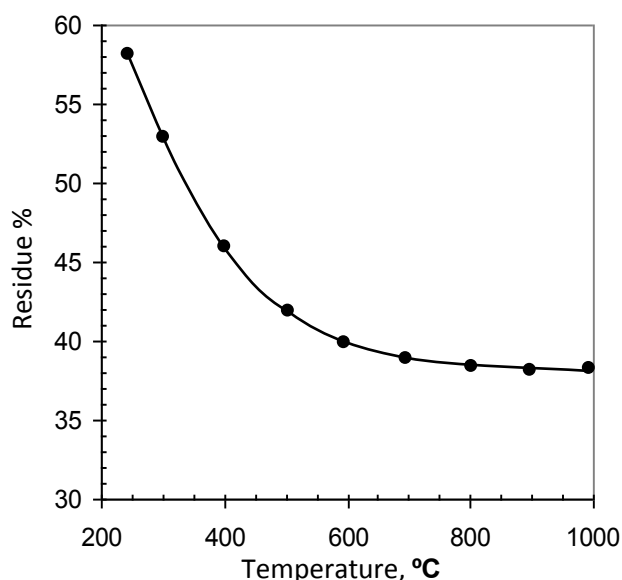


Figure 1 - Dependence of the weight loss of nickel(II) fulvate on the synthesis temperature

Analysis of the obtained curve shows that the removal of volatile decomposition products is almost complete in the temperature range of 900-1000 °C. The nickel content increases from 19% in the original nickel (II) fulvate to 41.4% in the final nickel-carbon composite.

The sizes of nickel nanoparticles were determined by the expansion of lines on X-ray diffraction patterns (Figure. 2). It has been established that the average particle size in the pyrolysis temperature range of 300 – 1000 °C varies from 9 to 52 nm.

The composite obtained at 300 °C has no magnetic properties; because the size of the nanoparticle is smaller than the size of the magnetic domain in metallic nickel. Powders of nanocomposites synthesized at higher temperatures are attracted to a permanent magnet.

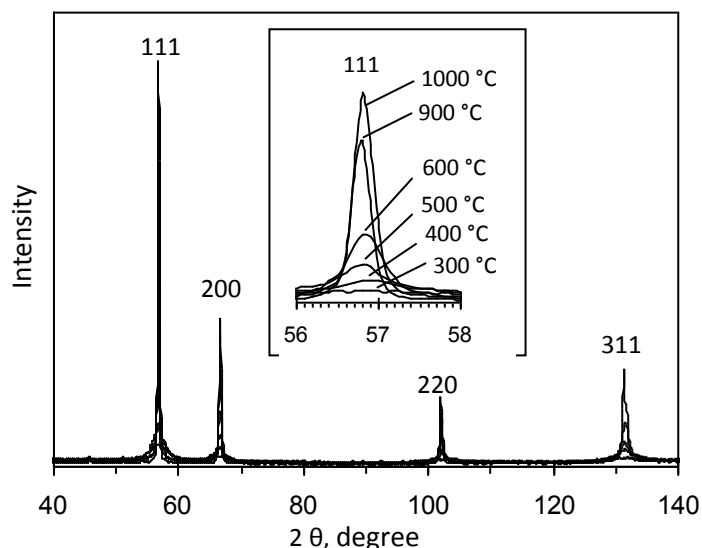


Figure 2 - X-ray diffraction of Ni/C nanocomposite for different temperatures of synthesis

On the diffractograms of all nanocomposites there is a very weak halo in the region of angles 20-30°, which characteristic of carbon materials with a certain degree of amorphization. There are also no reflexes characteristics of crystalline forms of Carbon. However, weak reflexes of the graphite-like phase are already recorded on the diffractograms for temperatures of 900 and 1000 °C. These facts, in our opinion, indicate that the carbon matrix is amorphous.

The dependence of the electrical conductivity of composites on the pyrolysis temperature was also monitored at a qualitative level. As the temperature increased, the electrical conductivity varied from a very small value characteristic of dielectric powders to values that are characteristic of metal powders.

REFERENCES

1. Muratov D.G. Formation of Ni/C based polyacrylonitrile nanocomposites under IR-radiation / D.G. Muratov, E. V. Yakushko, L.V. Kozhitov, A.V. Popkova, M.A. Pushkarev // Modern Electronic Materials. – Vol. 2 (3). – 2016, p. 70-73.
2. Patent of Ukraine № 78162. Method of obtaining synthetic fulvates / Galagan R.L, appl. 02/12/2005, publ.15.02.2007, Bull. 2.

А.С. Лавицкая, О.А. Алисиенок,
(Белорусский государственный технологический университет)
Е.Е. Шумская, А.А. Рогачев
(Институт химии новых материалов НАН Беларуси)

МОДИФИКАЦИЯ ПЭТФ-МЕМБРАН ДИОКСИДОМ ТИТАНА

Композиционные материалы и структуры на основе диоксида титана находят широкое применение в качестве фотокатализаторов [1]. В наночастицах (НЧ) TiO_2 под действием излучения происходит образование электрон-дырочной пары, с последующим выходом носителей заряда на поверхность частицы, где они принимают непосредственное участие в каталитической реакции. С практической точки зрения наиболее эффективным видится использование TiO_2 в качестве покрытия, наносимого на пористую матрицу. При таком подходе системы типа «пористая матрица + НЧ TiO_2 » могут использоваться для процессов водоподготовки или фильтрации воздуха [2]. Например, в работе [3] в качестве основы рассматривается мезопористый SiO_2 , а в работе [4] – трековые мембраны (ТМ) на основе полиимида. Принимая во внимание, что одним из наиболее используемых сегодня полимеров является полиэтилентерефталат (ПЭТФ), в работе проводится исследование покрытий TiO_2 , нанесенных на ПЭТФ ТМ методом вакуумного магнетронного напыления.

Еще одной проблемой на пути практического применения систем «пористая матрица + НЧ TiO_2 » является ширина запрещенной зоны диоксида титана, которая составляет $\sim 3,0\text{--}3,2$ эВ. В связи с этим фотокатализаторы на основе TiO_2 могут поглощать только ультрафиолетовый свет и небольшую область видимого диапазона. Расширить диапазон фотопоглощения диоксида титана можно за счет химического или физического допирования различными катионными и анионными примесями. Ионная имплантация широко используется для эффективного улучшения фотоэлектрохимических характеристик материалов.

В работе демонстрируется возможность получения системы «пористая матрица ПЭТФ + НЧ TiO_2 » простым химическим методом, а также предлагается метод модификации структуры НЧ TiO_2 посредством низкоэнергетического облучения, что в итоге должно сказаться на фотокаталитической активности фильтрационных систем на основе ПЭТФ мембран, покрытых частицами диоксида титана.

Из ПЭТФ пленки толщиной 23 мкм типа Hostaphan® (Mitsubishi Polyester Film (Германия)) были получены ионно-трековые мембраны с порами 500 ± 20 нм и флюенсом 10^6 см⁻².

Гидрозоли диоксида титана получали двухстадийным методом.

На первом этапе гидратированный диоксид титана осаждали из растворов тетрахлорида титана в воде и изопропиловом спирте. Образовавшиеся осадки отфильтровали и промывали до отрицательной реакции на ионы хлора. На втором этапе гидратированный осадок диоксида титана подвергали пептизации. В качестве пептизирующей кислоты использовались сильные одноосновные неорганические кислоты: азотная и хлороводородная. ПЭТ ТМ промывали в ацетоне, сушили, затем погружали в золь с концентрацией 0,5 мас.% и выдерживали 60 с.

Полученные образцы наноструктурированного покрытия TiO_2 исследованы СЭМ (рис.1).

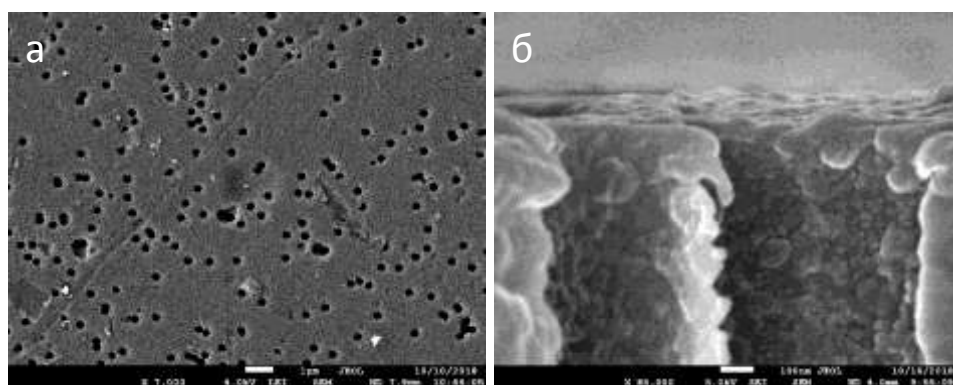


Рис 1. СЭМ-изображение системы «ПЭТФ+ TiO_2 »: поверхность (а), скол (б).

Система «пористая матрица ПЭТФ + НЧ TiO_2 » представляет собой ТМ с плотным наноструктурированным слоем TiO_2 , закрепленным низкотемпературной (120°C) обработкой. На изображении скола различимы НЧ TiO_2 размерами не более 50 нм.

Литературные данные по анализу фотокаталитической активности диоксида титана различных кристаллических фаз (анатаза, рутила и брукита) показывают, что анатаз является наиболее активным по сравнению с двумя другими. Таким образом, контроль состава кристаллической фазы частиц важен для создания материала с необходимыми фотокаталитическими параметрами. Из анализа рентгена видно, что на всех образцах регистрируется анатаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. A.L. Linsebigler, et al., Chem. Rev. 95 (1995) 735–758
2. Saqib N, Environ Sci Pollut Res Int. 2016; 23(16):15941-51
3. T. Froeschl, et al., Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 5313–5360.
4. D. Fink, et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 90 (2006) 1458–1470

СОЗДАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПЛАТФОРМ ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ ПЛАЗМЕННОГО РЕЗОНАНСА

Введение. Для анализа структуры и состава в малых количествах веществ, например, следовых концентраций загрязняющих и опасных веществ, биологических объектов (вирусов, клеточных составляющих, ДНК и т.д.) применяются методы гигантского комбинационного рассеяния (ГКР, SERS (англ.), поверхностного плазмонного резонанса (ППР, SPR (англ.)), позволяющие детектировать по определенным характерным пикам присутствие искоемых компонентов, и основанные на явлении плазмонного резонанса [1]. При применении указанных методов исследования возникает потребность в подборе субстрата (материала функционализированных подложек и коллоидных растворах), содержащего плазмонные структуры с соответствующими оптическими характеристиками необходимыми эксперименту (положения плазмонного резонанса). Преимущество SERS подложек заключается и в том, что они позволяют проводить анализ химических веществ в ультрамалой концентрации (монослой), в отличие от использования коллоидных растворов в качестве SERS-активной среды [2]. Ввиду нестабильности коллоидных растворов и низкой воспроизводимости SERS-сигнала для получения спектра анализа меньшей концентрации, преимущество остается за использованием твердых подложек с упорядоченной геометрией.

В качестве усиливающих SERS-поверхностей используют наночастицы или же твердые подложки с периодическими наноструктурами на их поверхности, созданными, как правило, с помощью электронной и фотолитографии, поверх которых различными методиками наносится слой SERS-активного металла. Однако, одним из недостатков данной методики является плохая адгезия тонких пленок к основе вследствие низкой энергии осаждаемых частиц, а также трудоемкость и дороговизна производства. Этих недостатков лишены подложки, получаемые методом шаблонного синтеза [3]. Благодаря особенности технологии, можно получать подложки большой площади, а также контролировать такие параметры, как длина, диаметр наноструктур и их плотность на металлической основе, варьируя время осаждения, и выбирая шаблон с нужными параметрами, что будет определять коэффициент усиления сигнала. В нашей работе будет рассмотрено создание плазмонно-активных подложек двухстадийным методом: с помо-

щью метода шаблонного синтеза в порах ионно-трековых мембран создаются массивы нанотрубок и с помощью метода мокрой химии их поверхность покрывается слоем золота различной морфологии.

Методика. В качестве шаблонов использовали трековые мембраны на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 12 мкм (диаметр пор 380 нм, плотность $4 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$). Электрохимическое осаждение проводили при напряжении 1,75 В из электролита $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (100 г/л), H_3BO_3 (45 г/л) при комнатной температуре. Золотое покрытие на поверхности на массивы Ni HT формировалось осаждением из 0,01 М водного раствора хлорида золота и 1% HF при 25°C в течение 30 секунд.

Определение структурных параметров проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Hitachi TM3030), энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДА, Bruker XFlash MIN SVE), рентгеноструктурного анализа (РФА, Bruker D8 ADVANCE). Измерения SERS проводились на конфокальном микроспектрометре «Confotec CARS» (SOL Instruments Ltd., Беларусь), оснащенном лазером с длиной волны лазера 633 нм. Мощность лазера составляла 0,5 мВт, а диаметр пятна – около 1 мкм. Стандартный краситель Метиленовый синий в концентрациях 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} М использовали для исследования усиления рамановского сигнала, индуцированного HT Ni @ Au. Массивы HT Ni @ Au выстилали на кремниевые пластины. Растворы метиленового синего наносили каплями на образцы с HT Ni @ Au и сушили на воздухе.

Результаты и обсуждения. С использованием простого двухстадийного метода, включающего электрохимический синтез Ni нанотрубок в порах ПЭТФ-мембран и их покрытие золотом химическим методом синтезированы нанотрубки со структурой типа «магнитное ядро – оболочка из благородного металла» (рисунок а, б). Благодаря СЭМ изображениям, удалось установить, что полученные наноструктуры имеют полый внутренний канал, т.е. представляют собой нанотрубку. Морфология покрытия представляет собой тонкие постоянные пленки с наростами различной формы.

Метод мокрого химического осаждения подразумевает восстановление металла на металле по реакции замещения и дает возможность получить слой золота на поверхности никелевых HT. Анализ СЭМ-изображений массивов HT Ni @ Au показал, что золотое покрытие поверхности HT представляет собой сплошную пленку, состоящую из отдельных кристаллитов с характерными размерами 50-100 нм. ЭДА-картирование одновременно регистрирует никель и золото, что указывает на образование слоя золота на поверхности никеля.

Рентгеноструктурный анализ выявил отдельные фазы никеля (ядро) и благородного металла (покрытие).

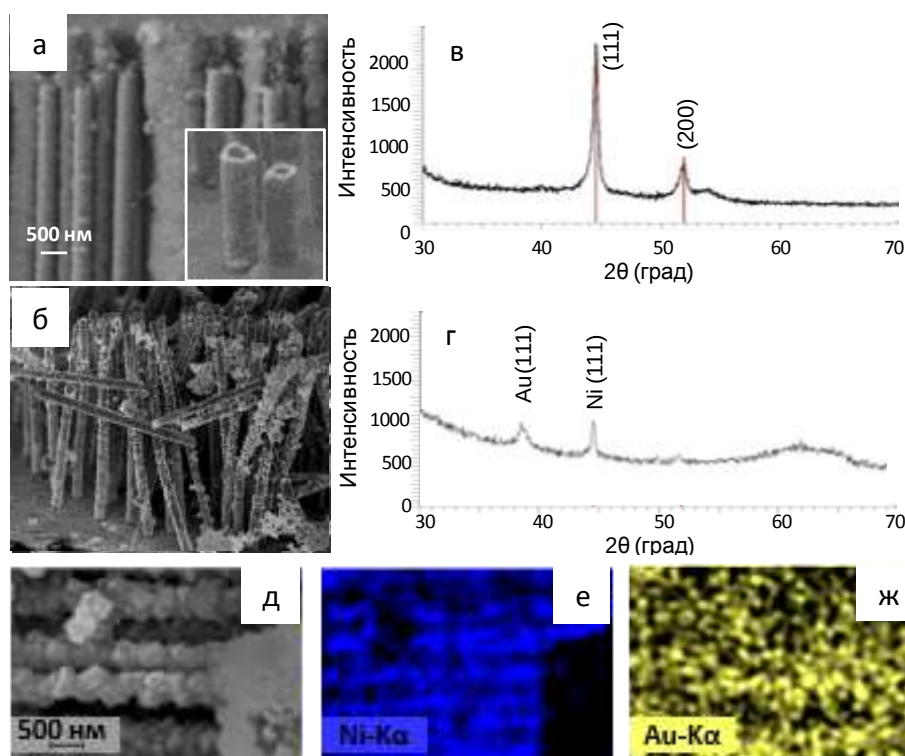


Рисунок – СЭМ-изображение массива никелевых нанотрубок в полимерном шаблоне (а) и РФА-спектр Ni нанотрубок (в), Ni@Au нанотрубки (б) и их РФА-спектр (г), СЭМ-изображение (д) и ЭДА-картирование в режиме обнаружения Ni и Au (е, ж).

Определение элементного состава методом ЭДА показало (рисунок д-ж), что НТ состоят из чистого никеля и не содержат никаких примесей. Золото покрывает поверхность НТ сплошной пленкой, состоящей из кристаллитов с различной морфологией - от отдельных кристаллов до игл с размерами 10-50 нм. Атомное соотношение Au и Ni в структуре составляет 80 и 20%.

Магнитные свойства покрытых нанотрубок существенно не отличаются от свойств исходных нанотрубок. Метод позволяет синтезировать структуры типа одномерные наноструктуры типа «магнитное ядро – оболочка из благородного металла» для применения при детектировании химических и биологических соединений, в качестве магнитных носителей при доставке лекарств и генов, а также могут быть использованы в качестве многоциклических катализаторов на магнитном носителе.

Плазмонную активность НТ Ni @ Au исследовали с помощью SERS. Из-за развитой неоднородности осажденного слоя золота с зернистой структурой на поверхности НТ формируется большое количество «горячих точек», которые могут усиливать рамановский сигнал.

Фактор усиления был оценен для концентраций 10^{-4} - 10^{-6} М метиленового синего (МБ). Усредненные по 5 измерениям спектры МБ имеют значительные пики при волновом числе 1624 см^{-1} . Пики соответствуют колебаниям молекул красителя, а их интенсивность увеличивается с увеличением концентрации.

Закключение. Магнитные нанотрубки типа «ядро-оболочка» длиной $8 \pm 0,2$ мкм и диаметром 380 ± 20 нм были синтезированы простым двухстадийным методом, включающим электрохимическое осаждение нанотрубок Ni в порах ионно-трековых шаблонов и их покрытие слоем наноструктурированного золота посредством восстановления благородного металла на поверхности никеля. Слой золота представляет собой плотно осажденные наночастицы золота в кристаллической форме со сформированными неровностями на поверхности Ni с характеристическими размерами до 50 нм. Магнитное поведение полученных наноструктур типа магнитное ядро-оболочка имеет схожий с исходными нанотрубками характер. Полученные нанотрубки со структурой типа «магнитное ядро – оболочка из благородного металла» имеют потенциал для применения при детектировании химических и биологических соединений, в качестве магнитных носителей при доставке лекарств и генов, а также в качестве подложек для усиления сигнала спектроскопии комбинационного рассеяния.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Fabrication of magnetic gold nanorod particles for immunomagnetic separation and SERS application Fabrication of magnetic gold nanorod particles for immunomagnetic separation and SERS application / U. Tamer et al. // J. Nanoparticle Res. – 2011. – Vol. 13, № August. – P. 3167–3176.

2. Silver nanostructures evolution in porous SiO₂/p-Si matrices for wide wavelength surface-enhanced Raman scattering applications / D. Yakimchuk et al. // MRS Commun. – 2018. – Vol. 8, № 1. – P. 95–99.

3. Variation of polymer-template pore geometry as a means of controlling the magnetic properties of metallic nanostructures / K. K. Kadyrzhanov et al. // Pet. Chem. – 2017. – Vol. 57, № 9. – P. 123–128.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТРАВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПЛАСТИН МО- НОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

В производстве приборов и интегральных схем используют полупроводниковые материалы, легированные различными примесями, что дает возможность существенно изменить свойства этих материалов. Однако основным материалом для изготовления интегральных микросхем (ИМС) и микросистем до настоящего времени остается кремний. Он обладает рядом свойств, позволяющих легко создавать на нем диэлектрические слои для придания нужных функциональных свойств.

В блоке технологических операций в изготовлении пластин монокристаллического кремния выделяют четыре основных стадии: резка, шлифовка, травление и полировка пластины.

Тема исследования инициирована руководством предприятия СП «КамСил». В силу большого ассортимента и разнообразия пластин, выпускаемых на предприятии и большого охвата потребителей на рынке, назрела необходимость в расширении номенклатуры травителей. Высокая скорость травления кремния с помощью кислотного травителя позволяет стравить большой слой кремния на операции травления, что позволит уменьшить затраты при операции полирования.

Целью эксперимента, проведенного на территории предприятия СП «КамСил», является травление кремниевых пластин в смеси кислот, состоящей из HF (45%), HNO_3 (65%), CH_3COOH , имеющей различное соотношение компонентов. Определить зависимость съема и визуальное качество поверхности в зависимости от применяемых травителей.

1.1 Методика эксперимента

Для проведения эксперимента использовались кремниевые пластины №1-6 КДБ 100 с сопротивлением 1–5 Ом см и диаметром 50 мм и кремниевая пластина №7 КДБ 100 с сопротивлением 6–7 Ом см и диаметром 100 мм после стадии шлифования.

Травление слоя кремния проводили с использованием травителя, состоящего из смеси кислот $\text{HF}_{(45\%)}$, $\text{HNO}_{3(65\%)}$, CH_3COOH , с различным объемным соотношением компонентов:

- 1) 1:3:8 (HF : HNO_3 : CH_3COOH) [1]
- 2) 5:3:2 (HF : HNO_3 : CH_3COOH)

3) 2:3:2 (HF: HNO₃ : CH₃COOH) [2]

Второй состав апробировали согласно рекомендации собственника предприятия.

В качестве рабочей ёмкости использовали контейнер, состоящий из полиэтилена, имеющий объём 3,5 л. Объём травителя был равен 1,5 л, однако в процессе проведения эксперимента вносились корректировки, в связи с чем один из составов имел 1,8 л травителя. Данные о количестве загружаемых компонентов приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. – Количество компонентов в кислотном травителе

Наименование данные о компонентах травителя		Наименование компонента		
		HF _(45%)	HNO ₃ (65%)	CH ₃ COOH
Плотность компонента, г/см ³		1,150	1,413	1,0492
№1	Объёмное соотношение, %	1	3	8
	Объём компонента, см ³	125	375	1 000
	Суммарный объём, см ³	1 500		
	Массовое соотношение, %	8,34	30,76	60,90
	Масса компонента, г	143,75	529,88	1049,2
	Суммарная масса, г	1 722,83		
№2	Объёмное соотношение, %	5	3	2
	Объём компонента, см ³	750	450	300
	Суммарный объём, см ³	1 500		
	Массовое соотношение, %	47,57	35,07	17,36
	Масса компонента, г	862,5	635,85	314,76
	Суммарная масса, г	1 813,11		
№2'	Объёмное соотношение, %	5	3	4
	Объём компонента, см ³	750	450	600
	Суммарный объём, см ³	1 800		
	Массовое соотношение, %	40,53	29,88	29,59
	Масса компонента, г	862,5	635,85	629,52
	Суммарная масса, г	2 127,87		
№3	Объёмное соотношение, %	2	3	2
	Объём компонента, см ³	428,57	642,86	428,57
	Суммарный объём, см ³	1 500		
	Массовое соотношение, %	26,63	49,08	24,29
	Масса компонента, г	492,86	908,36	449,66
	Суммарная масса, г	1 850,88		

После травления в приготовленном кислотном травителе проверялась толщина травленного слоя кремния с помощью индикатора

МИГ-1. Визуально оценивается качество поверхности в зависимости от используемого кислотного травителя.

1.2 Результаты и их обсуждение

В результате экспериментов пластины №1-6 КДБ 100 с сопротивлением 1–5 Ом см и диаметром 50 мм были обработаны в травителях №1, 2, 2', 3. Пластина №7 КДБ 100 с сопротивлением 6–7 Ом см и диаметром 100 мм была обработана предварительно в щелочном 49% растворе NaOH при $T = 116^{\circ}\text{C}$, после чего обработана в травителе №3.

Данные по толщине травившегося кремния, времени травления, температурой до и после травления приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2. – Результаты измеряемых величин при кислотном травлении пластин кремния

№ пластины	№ травителя	Толщина пластины, мкм			Время травления, с	Температура, $^{\circ}\text{C}$		Скорость травления, мкм/мин
		до травления	после травления	Δ		до травления	после травления	
1	1	321	320	1	60	18,2	18,4	1
		320	319	1	660	18,2	18,2	
2	2	321	97	224	60	16,4	23,0	224
3	2'	321	238	83	60	20,7	22,4	93,5
4	2'	321	295	26	15	22,0	22,4	
5	3	320	278	42	60	17,0	18,7	50
6	3	320	291	29	30	18,2	19,3	
7	Р-р NaOH	572	–	32	16	116,0		26
	3	–	540		30	18,0	18,8	50

По результатам исследования установлено, что среди использованных травителей лучший результат показал травитель № 3, имеющий объёмное соотношение $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH}$, равное 2:3:2. Данный травитель имеет удовлетворительную скорость по сравнению с другими составами, а также визуально обеспечивает удовлетворительное качество поверхности пластины. Скорость кислотного травления заметно больше щелочного, что позволяет за одинаковый промежуток времени травить больший слой кремния (вместо 13 мкм 30 мкм). Это позволит уменьшить съём при полировке с 30 мкм до 10–15 мкм, что позволит снизить затраты сырья и электроэнергии на стадии полирования.

ЛИТЕРАТУРА

1 Isotropic Silicon Etch Using HNA [Electronic resource] / Kern W., 1998. – Mode of access: <https://www.inrf.uci.edu/wordpress/wp-content/uploads/sop-wet-isotropic-si-etch-using-hna.pdf>. – Data of access: 14.12.2020.

2 Анохин, В. З. Практикум по химии и технологии полупроводников: учеб. пособие для студ. вузов / В. З. Анохин, Е. П. Кострюкова, Е. Г. Гончаров; под ред. Я. А. Угая. – Москва: Высшая школа, 1998. – 191 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке СП «КамСил», г. Пинск.

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ И ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬФРАМО-СУРЬМЯНОЙ КИСЛО- ТЫ И ЕЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМ

Анализ развития новых разработок в области синтеза материалов с высокими значениями ионной и протонной проводимости [1, 2] показал, что за последние годы число вновь открытых соединений с заданными свойствами невелико [2]. В связи с этим в настоящее время особое внимание уделяется работам в области модификации уже существующих на сегодняшний день традиционных твердых электролитов. Одним из самых распространенных способов модификации является получение композиционных материалов, содержащих соль и высокодисперсный оксид поливалентного металла [1].

К числу хорошо изученных перспективных ионообменных материалов относятся соединения на основе полисурьмяной кристаллической кислоты (ПСК), которые могут быть использованы для создания низкотемпературных композиционных ионообменных мембран [3].

В щелочных растворах и растворах солей протонные группировки могут быть полностью замещены на ионы одно- и двухвалентных металлов [3]. При этом следует ожидать изменение структурных параметров кристаллической решетки, термической устойчивости таких систем и их ионообменных свойств.

В связи с этим цель настоящей работы – изучение влияния гидратации на структурные изменения вольфрамо-сурьмяной кристаллической кислоты и соединений на ее основе при замещении протонных группировок на ионы одновалентных металлов, исследование их термостабильности и ионообменных свойств.

Исходная ВСК состава $\text{H}_3\text{OWSbO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ была получена в результате ионного обмена антимоанат-вольфрамата калия KWSbO_6 в растворе H_2SO_4 по способу, описанному в [3].

Гидратированные замещенные формы ВСК (M^+ , H^+ - формы ВСК) состава $\text{M}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}\text{WSbO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M^+ – Li, Na, K, Ag; $0.0 \leq x < 1.0$, $0.0 \leq n < 2.0$) получали путем ионообменной реакции ВСК в водных растворах азотнокислого серебра и гидроксидов металлов аналогично [3].

Ионообменную емкость M^+ , H^+ - форм ВСК определяли по данным кривых титрования [3]. При этом полагали, что полное замещение протонных группировок на ионы металлов происходит при равновесных значениях pH раствора.

Термогравиметрические исследования образцов проводили в широком интервале температур от 300 до 1150 К с применением дериватографа Q-1000 (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey) в режиме непрерывного нагревания. Скорость нагревания составляла 10 К / мин, навески 0.1-0.3 г.

Рентгенографические данные получали при комнатной температуре с помощью дифрактометра Bruker D8 ADVANCE ($\text{CuK}\alpha_1$ – излучение) по стандартной методике для поликристаллических порошков в диапазоне углов дифракции 2θ от 10° до 70° . Качественный рентгенофазовый анализ использовали для определения фазового состава образцов после каждой изотермической выдержки и контроля однофазности полученных соединений.

По данным кривых титрования и гравиметрического анализа [3] установлено, что значение ионообменной емкости (γ) ВСК состава $\text{H}_3\text{OWSbO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ для $\text{M}^+ - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}$ близко к теоретически рассчитанному. Это свидетельствует о высокой избирательной способности ВСК к ионам одновалентных металлов и указывает на практически полное замещение протонных группировок ионами металлов в гидратированных антимонат-вольфраматах $\text{M}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}\text{WSbO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0.0 \leq x < 1.0$, $0.0 \leq n < 2.0$).

Из полученных рентгенографических данных следует, что процесс ионного обмена M^+ , H^+ - форм ВСК сопровождается структурными изменениями. При этом рентгенограммы исследуемых образцов характеризуются строго определенной последовательностью дифракционных максимумов (рис. 1, б-д), как и исходный образец $\text{H}_3\text{OWSbO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, а), удовлетворительно описывающейся квадратичной формой для кристаллов кубической сингонии (пространственная группа $Fd-3m$).

Форма и полуширина одноименных максимумов не изменяются в пределах ошибки экспериментальных измерений. Это позволяет заключить, что при ионном обмене у всех исследуемых образцов сохраняется симметрия кристаллической решетки катионита и не происходит существенного изменения размеров областей когерентного рассеяния.

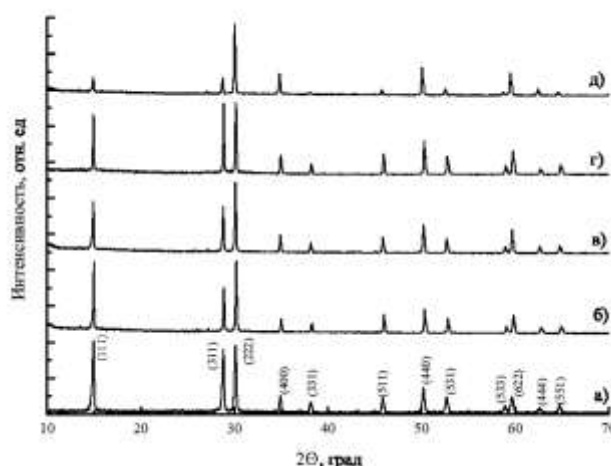


Рис. 1. Рентгенограммы воздушно-сухих образцов ВСК и ее M^+ , H^+ - форм: $H_3OWSbO_6 \cdot nH_2O$ (а), $Li_{0.90}(H_3O)_{0.10}WSbO_6 \cdot nH_2O$ (б), $NaWSbO_6 \cdot nH_2O$ (в), $KWSbO_6 \cdot nH_2O$ (г), $AgWSbO_6 \cdot nH_2O$ (д)

Термогравиметрические исследования в сочетании с данными качественного рентгенофазового анализа показали, что все исследуемые соединения устойчивы в рамках пр. гр. $Fd-3m$ вплоть до 1020 К (рис. 1).

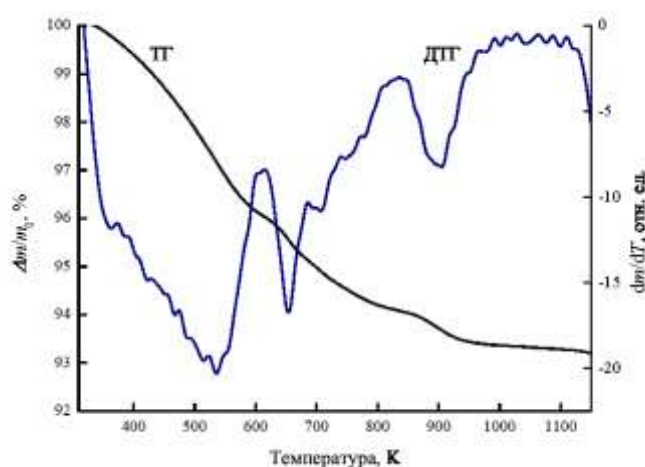


Рис. 2. Термогравиметрическая (ТГ) и дифференциальная термогравиметрическая (ДТГ) кривые термолиза исходной ВСК состава $H_3OWSbO_6 \cdot nH_2O$ ($0.0 \leq n < 2.0$)

При этом процесс термического разложения ВСК, в отличие от ее замещенных M^+ , H^+ - форм, охватывает более широкий температурный интервал - от 300 до 1150 К - и насчитывает шесть стадий (рис. 2). Так, на первой стадии термолиза до 395 К удаляется слабосвязанная (адсорбированная) вода, а увеличение температуры в интервале (395-615 К), соответствующее второй стадии дегидратации,

приводит к уменьшению массы образца (рис. 2, кривая ТГ), обусловленной удалением гидратированной воды. Как видно из рис. 2, наблюдающийся на кривой ДТГ интенсивный максимум может свидетельствовать о наложении процессов, протекающих на первых двух стадиях термолиза. Дальнейшая обработка ВСК в области температур от 615 до 695 К и 695 до 845 К (третья и четвертая стадии термолиза соответственно) приводит к удалению структурной воды, что, по-видимому, связано с деструкцией гидроксильных групп. Повышение температуры в интервале (845-975 К) способствует протеканию восстановительных процессов, связанных с частичным переходом Sb^{5+} до Sb^{3+} и одновременным удалением газообразных продуктов термолиза.

Как было отмечено выше, гидратированные соединения (M^+ , H^+ - формы ВСК) характеризуются меньшим количеством стадий термического разложения в сравнении с исходной ВСК. Следует отметить, что у всех исследуемых образцов в интервале температур (845-975 К) отсутствует стадия, сопровождающаяся удалением газообразных продуктов.

Таким образом, термолиз исходной ВСК и ее M^+ , H^+ - форм характеризуется стадийными фазовыми превращениями в широком температурном интервале. При этом установлено, что гидратированные соединения ВСК, изоморфные структуре типа пирохлора, сохраняют термическую устойчивость вплоть до 1020 К. Дальнейшее увеличение температуры в интервале до 1150 К приводит к изменению симметрии кристаллической решетки исследуемых соединений с образованием конечных продуктов реакции – смеси фаз, содержащей WO_3 и сложные оксиды сурьмы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пинус, И.Ю. Твердые композиционные электролиты на основе кислого фосфата циркония и полианилина / И.Ю. Пинус, А.Б. Ярославцев, Э.Н. Насыбулин, В.Г. Сергеев, В.А. Кабанов // Журнал неорганической химии. – 2006. – Т.51, № 6. – С. 1035-1038.
2. Лупицкая, Ю.А. Образование соединений в системе $\text{Ag}_2\text{O-Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ при нагревании / Ю.А. Лупицкая, Д.А. Калганов, М.В. Ключева // Неорганические материалы. – 2018. – Т.54. – № 3. – С. 252-256.
3. Меженина, О.А., Структура и ионообменные свойства вольфрамосурьмяной кристаллической кислоты / О.А. Меженина, В.А. Бурмистров, А.А. Бирюкова // Неорганические материалы. – 2015. – Т.51. – № 1. – С. 208-212.

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ФЕРРИТ-ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

В настоящее время большое внимание уделяется поиску материалов, сочетающих в необходимой комбинации традиционные свойства (магнитные, пьезоэлектрические, диэлектрические), а также обладающих принципиально новыми (гибридными) свойствами [1, 2]. Магнитоэлектрические материалы (МЭ) отличаются большим разнообразием свойств и могут служить основой для разработки необходимых в современной СВЧ- и микроэлектронной технике функциональных приборов (модуляторов электромагнитных волн, элементов магнитной памяти и т.п.).

Однако большинство известных однофазных МЭ материалов (мультиферроиков) обнаруживают слабый магнитоэлектрический эффект, что делает такие материалы малопригодными для технического применения [3].

Следует ожидать, что композиционный материал, состоящий из ферритовой и пьезоэлектрической фаз, будет характеризоваться высокими магнитоэлектрическими коэффициентами, поскольку магнитоэлектрический коэффициент является результатом пьезомагнитной деформации и пьезоэлектрической генерации заряда.

В отличие от однофазных МЭ материалов магнитоэлектрический эффект в композиционных материалах представляет собой так называемый "вторичный" эффект в цепочке "магнитострикция - упругая деформация - пьезоэлектрический эффект" и благодаря подбору компонентов с высокими магнитострикционными и пьезоэлектрическими константами удастся получить величину магнитоэлектрического эффекта, необходимую для практического использования.

В работе синтезированы композиционные МЭ материалы CF@PZT в виде керамических образцов высокой плотности, определены состав и структура полученных соединений, исследован магнитоэлектрический эффект в феррит-пьезоэлектрических композиционных материалах.

Синтез образцов состава $(1-x)\text{PZT} + x\text{CF}$ с различным мольным соотношением исходных компонентов в интервале $(0,1 < x < 0,5)$ проводили по стандартной керамической технологии на воздухе [4]. Полученную реакционную массу прессовали в виде цилиндрических образцов под давлением ~ 14 МПа и отжигали при 1373 К в течение 1 ч.

Плотность полученной керамики не превышала ~85% от рентгеновской.

Контроль фазового состава и кристаллической структуры исследуемых образцов осуществляли рентгенографическими методами с применением порошкового дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (CuK α -излучение).

Морфологию поверхности синтезированных соединений исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOLJSM-6510.

Исследование магнитоэлектрического эффекта проводили модуляционным методом, используя измерительную установку, содержащую электромагнит, источник постоянного тока, низкочастотный генератор АКТАКОМ AWG-4105, вольтметр универсальный цифровой GDM-78261.

Данные качественного рентгенофазового анализа позволили заключить, что при синтезе соединений композитной системы фазовый состав образцов не претерпевает существенных изменений – фазовый состав исходных компонентов (соединения PZT и CF) сохраняется (рис. 1, а, b), при этом интенсивность рентгеновских максимумов соответствует объемной доле компонентов гетерогенной системы (рис. 1, с).

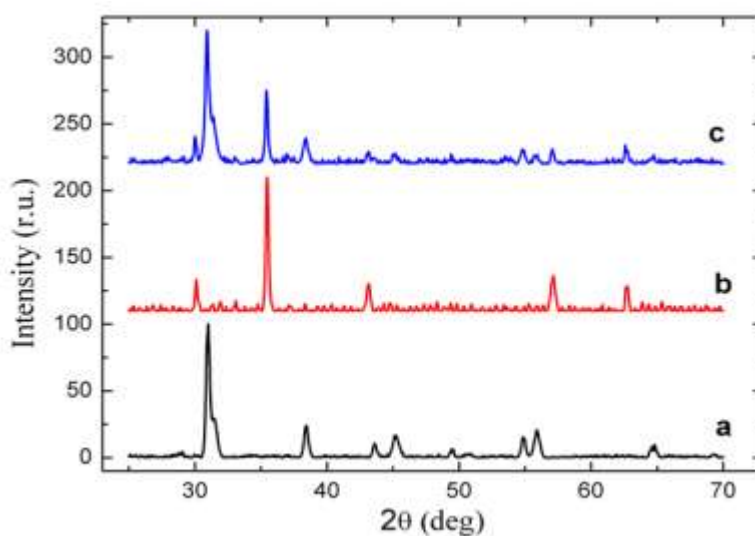


Рис. 1. Рентгенограммы соединений PZT (a), CF (b) и композита состава 0,6PZT + 0,4CF (c)

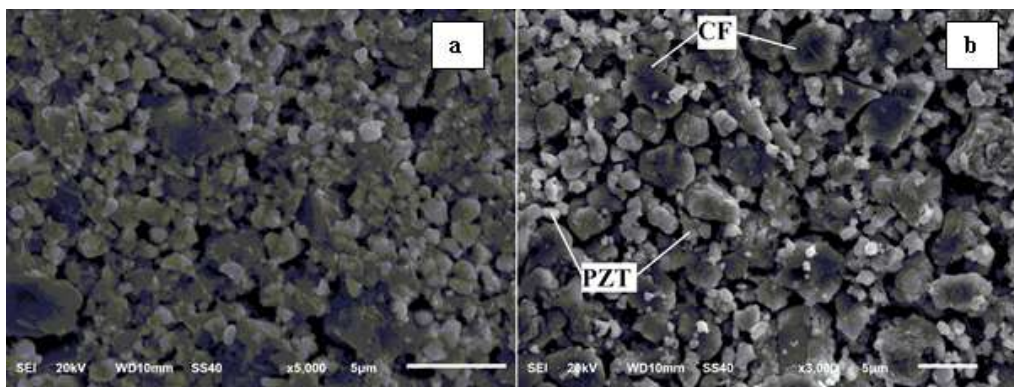


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения керамических композитов состава 0,8PZT + 0,2CF (a) и 0,7PZT + 0,3CF (b)

Анализ микроструктуры полученных композиционных материалов позволил установить тип взаимодействия между магнитной и электрической фазами посредством передачи упругих деформаций на границе кристаллитов (интерфейса). Исследование морфологии поверхности образцов (рис. 2) показало, что пьезокерамическая фаза PZT состоит из кристаллитов, имеющих форму многогранников, средний размер которых не превышает 2 мкм. Как видно из рис. 2, частицы PZT равномерно распределены по объему композита и встраиваются в межзеренную кристаллическую структуру ферромагнитного материала CF, размер кристаллитов варьируется от 5 до 7 мкм (рис. 2, b).

Установлено, что при внесении образца во внешнее магнитное поле поляризация в композите существенно изменяется, что обусловлено большой эффективной площадью соприкосновения между кристаллитами CF@PZT.

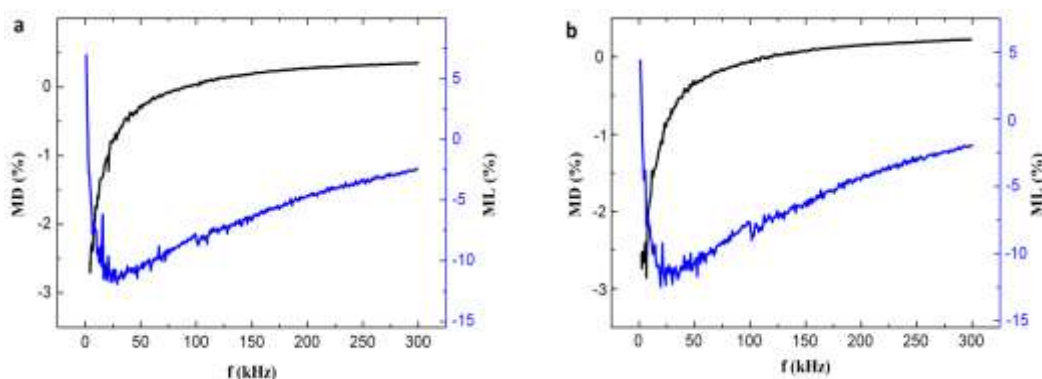


Рис. 3. Частотные зависимости магнитодиэлектрического коэффициента для композита состава 0,6PZT + 0,4CF в поперечном магнитном поле 0,3Тл (a) и 0,6Тл (b)

Так, в интервале частот (0,5 - 300) кГц исследован магнитоэлектрический эффект при поперечной и продольной ориентации внешнего магнитного поля относительно электрического. Показано, что частотные зависимости магнитоэлектрического коэффициента для композитной системы $(1-x)\text{PZT} + x\text{CF}$ ($0,0 < x < 0,5$) не изменяются во всем исследуемом концентрационном интервале (рис. 3). При этом максимальные изменения диэлектрической проницаемости наблюдаются для образца с мольным соотношением ($x = 0,4$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бичурин, М.И. Магнитоэлектрический эффект в магнитострикционно-пьезоэлектрических мультиферроиках / М.И. Бичурин, В.М. Петров // ФНТ. – 2010. – Т.36, № 6. – С. 680.
2. Калганов, Д.А. Структурные и диэлектрические свойства керамики феррониобата свинца / Д.А., Калганов, И.В. Бычков, А.А. Федий, И.А. Глушко // Вестник Челябинского государственного университета. – 2015. – № 7 (362). Физика. – Вып. 20. – С. 42.
3. Чупис, И.Е. Феноменологическая трактовка гигантского магнитоэлектрического эффекта в некоторых сегнетомагнетиках / И.Е. Чупис // ФНТ. – 2005. – Т.31, № 10. – С. 1125.
4. Лупицкая, Ю.А. Структура сегнетокерамических материалов $\text{Ba}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / Ю.А. Лупицкая, А.М. Калимуллина, Д.А. Калганов // Челябинский физико-математический журнал. Серия «Физика». – 2018. – Т.3. – Вып. 2. – С. 219.

Сидиков Абдулазиз Абдуманоп угли,
Тогашаров Ахат Салимович,
Шукуров Жамшид Султанович,
Тухтаев Саидахрал
Институт общей и неорганической химии АН РУз,
г. Ташкент, Узбекистан
elemen11@mail.ru

РАСТВОРИМОСТЬ СИСТЕМЫ $\text{NaClO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Аннотация: изучена растворимость системы $\text{NaClO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ от температуры полного замерзания (-44.2) до 60.0 °С. Построена политермическая диаграмма растворимости, на которой разграничены поля кристаллизации льда, $\text{NaClO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{HNO}_3$. Система относится к простому эвтоническому типу.

Ключевые слова: растворимость, система, диаграмма, концентрация, кристаллизация, температура, вязкость, плотность, pH среды, показатель преломления.

Дефолиация - важная практика управления, связанная с высокими урожаями и высококачественным хлопком [1]. Решение о том, как и когда удалять листья и открывать коробочки, кажется одной из наиболее сложных задач, стоящих перед хлопкоробом [2]. Сюда вовлечено так много переменных, что результаты применения средств сбора урожая часто непредсказуемы, а иногда даже нежелательны [3]. Таким образом, дефолиация стала считаться не только наукой, но и искусством [4].

В синтезе новых эффективных дефолиантов представляет значительный интерес использование нитрата этаноламмония, являющегося стимулятором роста растений. Следовательно, в результате добавления этого вещества в состав дефолианта препарат приобретает физиологическую активность [5].

Система $\text{NaClO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ была исследована с использованием семи внутренних разрезов от -44,2 до 60 °С. На политермической диаграмме растворимости разграничены поля кристаллизации льда, $\text{NaClO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{HNO}_3$ (рис. 1.).

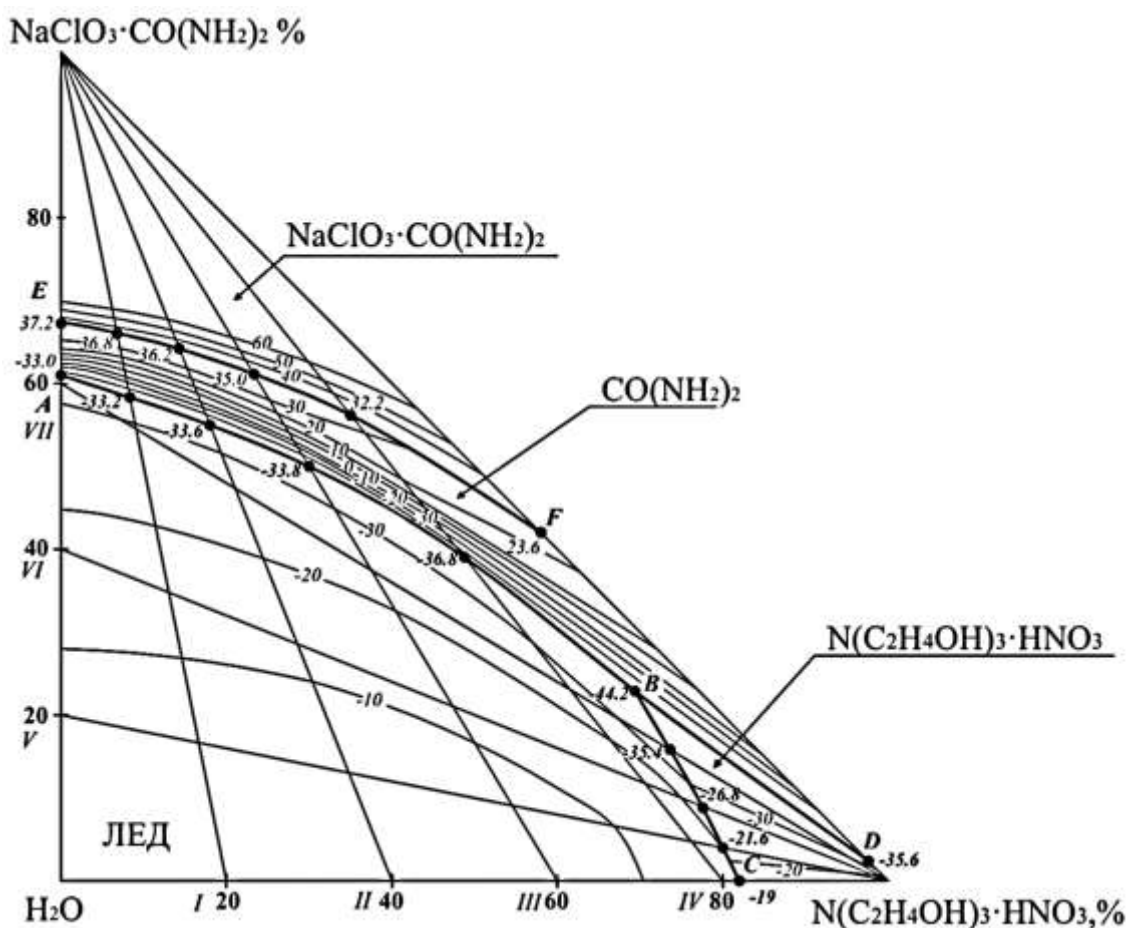


Рис.1. Политермическая диаграмма растворимости системы $\text{NaClO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Поля кристаллизации льда и мочевины на диаграмме разграничены кривой линией, соединяющей точки А и В. В эвтектической точке системы, концентрация компонентов составляет 22,2% $\text{NaClO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 69,6% $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{HNO}_3$ и 8,2% H_2O . Лед, мочевина и нитрат триэтаноламмония триэтаноламмония. Температура кристаллизации точки С (-19,0) °С, концентрация нитрата триэтаноламмония 81,75%, а воды 18,25%. Поля мочевины и нитрата триэтаноламмония разграничена кривой линией между точками В и D. Температура кристаллизации точки D составляет (-35,6) °С, концентрация $\text{NaClO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{HNO}_3$ - 2,4% и 97,6% соответственно.

Поля кристаллизации монокарбамидохлората натрия и мочевины разграничены кривой линией, соединяющей точки диаграммы Е и F.

Таким образом, результаты исследования показали, что на основе монокарбамидохлората натрия и нитрат триэтаноламмония можно получить новых, «мягко» и комплекснодействующих дефолиантов.

А также результаты исследований являются научной основой для разработки технологии производства новых дефолиантов хлопчатника.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ж.С. Шукуров, А.С. Тогашаров, М.К. Аскарлова, С.Тухтаев. Комплекснодействующие дефолианты, обладающие физиологически активными и инсектицидными свойствами. Т.: Издательство «Навруз», 2019. -136с.
2. [Dr. Darrin Dodds](#). Defoliation General Discussion.
<http://extension.msstate.edu/content/defoliation-general-discussion>
3. Teshayev F., Khaitov B. Effect of defoliant and fertilizers on yield and quality of upland cotton (*Gossypium hirsutum* L.) // Journal of Cotton Research and Development (CRDA). –India, 2015. -№1. pp. 57-60.
4. А.С. Тогашаров, Ж.С. Шукуров, С.Тухтаев. Новые дефолианты на основе хлоратов и техногенных отходов хлопкоочистительных заводов. Т.: Издательство «Навруз», 2019. -156с.
5. Shukurov J.S., Askarova M.K., Tukhtaev S. Study of solubility of components in the system $[98,0\% \text{ NaClO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2,0\% \text{ H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2] - \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ // East European Scientific Journal Wschodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe. 2016 Vol. 3. -№8. P. 60-63.

Кинаш В.В.
(НАУ им. Жуковского "ХАИ", г. Харьков),
Паентко В.В.
(ИХП имени А.А. Чуйка НАНУ, г.Киев)

RANA-ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ХРАНЕНИЯ И СИСТЕМАТИЗАЦИИ ДАННЫХ СОСТАВА КОСМЕТИЧЕ- СКИХ СРЕДСТВ И НАПОЛНИТЕЛЕЙ

В современном мире спрос на разнообразные косметические средства для ухода за здоровьем и красотой, а также их поддержания, пользуются всё большим спросом в связи с повальной популярностью ухода за собой и принудительного ввода подобных тенденций в обиход обывателей разных возрастных групп. Всё больше современных производителей входят в нишу производства косметических средств разнообразных направленностей и спектров.

Как и любые другие разработки в этой сфере, разработка косметических средств требует массы сложных вычислений, тратящих огромное количество времени и сил, постоянного поиска информации относительно тех или иных свойств и безопасности отдельных компонентов и целых смесей.

В большинстве случаев косметические средства являются многокомпонентными системами. При создании таких композиций перед разработчиком встает ряд проблем, связанных с предоставлением соответствующих эксплуатационных характеристик (напр. устойчивость к расслоению, уровень безопасности в разрезе компонентного состава финальной смеси и т.д.).

Исходя из вышеизложенной проблематики было разработано специализированное приложение “Rana”- информационная система, предназначенная для хранения и систематизации данных состава и калькуляции разработки косметических и других средств или наполнителей, определения их уровня безопасности в разрезе компонентного состава финальной смеси. В отличие от современных решений в этой сфере данное решение является абсолютно изолированным, что исключает вероятность кражи конфиденциальных данных; имеет строго структурированную систему ввода и вывода данных, уменьшает количество ошибок и времени на освоение системы.

Ниже представлена диаграмма классов программного обеспечения, которая описывает строение системы с технической точки зрения(рис.1).

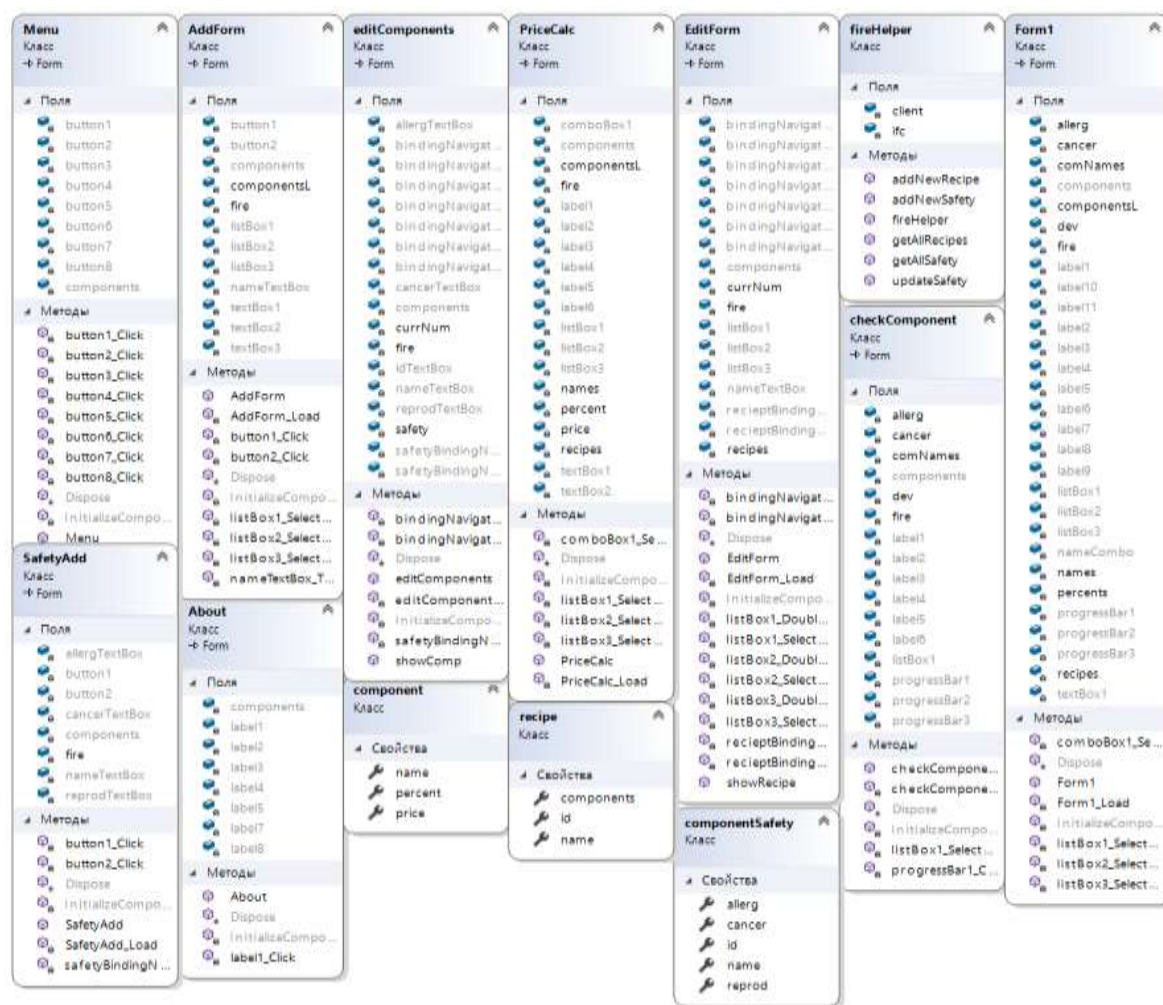


Рис. 1. Диаграмма классов программного обеспечения

Разработанная информационная система включает в себя 13 классов, которыми представлен весь функционал системы. Система включает в себя 3 класса-контейнера для рецепта, компонента и характеристик безопасности компонента, которые используются для сериализации объектов с целью дальнейшей передачи в облачное хранилище в понятной форме.

Для хранения данных использована одна из технологий корпорации Google, а именно облачная база данных Firebase Realtime Database, которая позволяет хранить достаточный объем данных в текстовом формате и изменять их в реальном времени, без необходимости сложной процедуры авторизации и построения многоуровневых запросов к базе данных.

Ниже на рисунке представлены примеры расчёта компонентного состава и безопасности одного из существующих рецептов(рис.2).

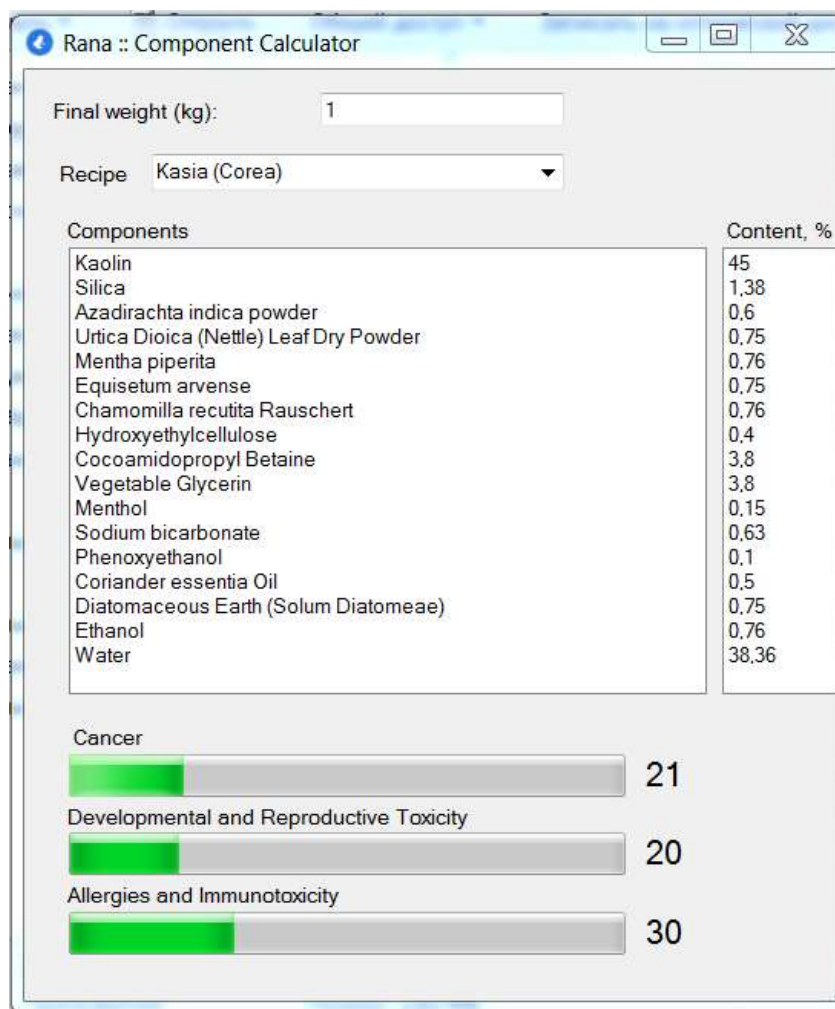


Рис.2. Результаты проверки состава рецептуры зубной пасты

С помощью программы можно предсказать, насколько безопасен будет композиций материал. Например, большинство сортов мяты, корица могут вызвать аллергию (рис.3).

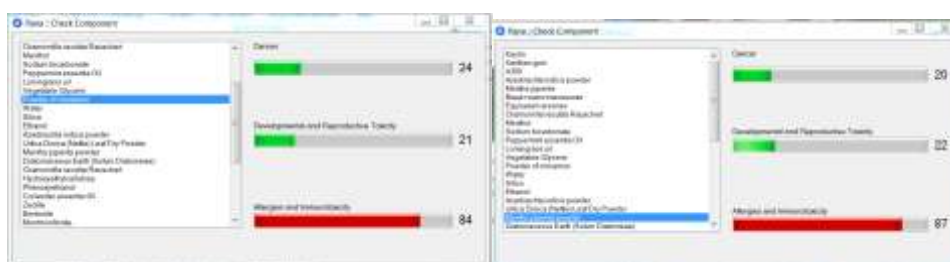


Рис.3. Уровень безопасности Mentha piperita powder и Powder of cinnamon

На рис.4 показаны результаты оценки уровня безопасности композиционных материалов, в состав которых введены компоненты с повышенными показателями. Композиты могут быть вполне безопасны-

ми, следовательно, возможности программы можно использовать для оптимизации состава композиционных материалов.

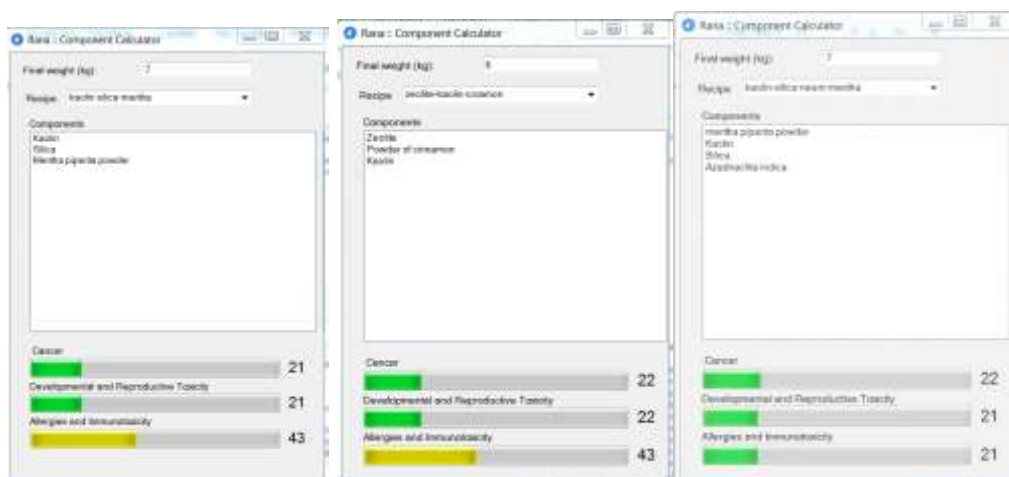


Рис.4. Результаты прогнозирования уровня безопасности композиционных материалов

Разработанный программный комплекс “Rapa” может быть использован при обучении студентов химико-технологических университетов, а также может найти широкое применение в научных, проектных организациях и предприятиях парфюмерно-косметической отрасли.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Гульпа Д.Ю., Кузьмар И.И., Кушнер Л.К., Левко А.В., Дежкунов Н.В.</i> Влияние ультразвуковых колебаний на паяемость и коррозионную стойкость покрытий сплавом Sn-Ag.....	4
<i>Swaikat N., Korneeva V.V., Souikat H., Ozhogina L.V., Samofalova A.C.</i> Methodology for Evaluation of Solder Paste Stencil Nano-Coatings' Efficiency and Economic Benefit.....	8
<i>Нузбаев К.П., Ченцова Е.В.</i> Влияние режима поляризации на морфологию покрытий системы цинк-никель-кобальт	12
<i>Чернышова Е.В., Сергиенко И.А., Новицкий А.П., Колесников Е.А., Воронин А.И., Ховайло В.В.</i> Влияние легирования на термоэлектрические свойства материала на основе оксида цинка.....	16
<i>Чернышова Е.В., Сергиенко И.А., Новицкий А.П., Воронин А.И., Ховайло В.В.</i> Влияние добавки оксида цинка на термоэлектрические свойства скуттерудита	21
<i>Горшков А.И., Грибанов Е.Н.</i> Композитные материалы на основе синтетического алюмосиликата и железа (III) в реакции окислительной деструкции тетрациклина	24
<i>Al-Araji Z.H.M.</i> Factors affect a multilayer printed circuits board's bending rigidity	28
<i>Хазанов Н.А., Солонин М.Д., Писарев Д.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А.</i> Электрохимическое никелирование высокопористых ячеистых материалов	33
<i>Сабирова И.Э., Каймиева О.С., Буянова Е.С., Петрова С.А.</i> Влияние гетеровалентного замещения на физико-химические характеристики вольфраматов висмута.....	35
<i>Шаухин М.К., Щербаков Г.И., Абрамов О.Н., Флотский А.А.</i> Полимерные волокна на основе хромсодержащих иттрийоксаналюмоксидов.....	38
<i>Пропольский Д.Э.</i> Полифункциональные угли для очистки подземных вод.....	42
<i>Моняк Т.М.</i> Перспективы получения материалов для очистки сточных вод из отходов гальванических производств.....	44
<i>Комаров М. А.</i> Перспективное направление переработки кальцийсодержащих отходов водоподготовки	46
<i>Ермолаева К.Э.</i> Коагулянты из осадков водоподготовки ТЭЦ.....	49
<i>Горелая О.Н.</i> Влияние дозы восстановителя на нефтеемкость магнитных сорбентов из осадков станций обезжелезивания	51
<i>Шлепаков П.С., Уваров И.В., Меленев А.Е., Световой В.Б.</i> Перистальтический микронасос на основе быстрого электрохимического актюатора: проектирование и изготовление.....	53

<i>Нурмуродов Т.И., Ахтамova М.З.</i> Использование ИК-спектроскопического метода при изучении термофосфатов полученные из фосфоритов центральных Кызылкумов.....	57
<i>Джуманазаров А.Р., Гуро В.П., Ибрагимова М.А., Дадаходжаев А.Т.</i> Технология извлечения кадмия из отработанного кадмий-кальций-фосфатного катализатора.....	61
<i>Рузиев У.Н., Эрназаров У.Р., Гуро В.П.</i> Легирование твердых сплавов ванадием и рением для повышения износостойкости	65
<i>Адинаев Х.Ф., Сафаров Е.Т., Гуро В.П.</i> Печь псевдоожиженного слоя для обжига модифенинитового концентрата	69
<i>Расулова С.Н., Гуро В.П.</i> Кинетика окисления сульфидного молибденитового концентрата в растворах гипохлорита натрия	73
<i>Шарипов К.К., Хошимов Ш.М., Саида И.М.</i> Анализ коэффициента теплоотдачи при конденсации углеводородных паров	77
<i>Рахматуллаева Н.Т., Абдурахимов А.Х., Жумаева Д.Ж.</i> Исследование и изучение адсорбции бензола на адсорбентах древесины павлония	81
<i>Аймурзаева Л. Г., Жумаева Д. Ж., Эшметов И. Д.</i> Технология очистки сточных вод текстильных предприятия.....	86
<i>Абдурахимов Х.А.</i> Изучение кинетики процесса извлечения окиси алюминия из каолинов Узбекистана	90
<i>Абдурахимов Х.А.</i> Изучение химизма очистки сточных вод производства хлопкового масла	95
<i>Азимова Д.А., Салиханова Д.С.</i> Расширение области применения отходов дефекаата.....	100
<i>Эшметов Р.Ж., Салиханова Д.С., Абдурахимов С.А., Агзамова Ф.Н.</i> Влияние ультразвукового воздействия на вязкость водонефтяных эмульсий	103
<i>Фузайлова Ф.Н., Гуро В.П., Дадаходжаев А.Т., Ибрагимова М.А.</i> Разработка способа химического фосфатирования углеродистой стали повышенной эффективности	106
<i>Кузнецова А.Е., Годымчук А.Ю., Куровский А.В.</i> Влияние сферических и волокнистых наночастиц на прорастание семян.....	110
<i>Максимова Л.А., Третьяченко Е.В., Гороховский А.В., Викулова М.А., Плеханова Е.С., Саунина С.И., Яфаров Ш.Ш.</i> Электрофизические свойства керамических материалов на основе марганецсодержащих полититанатов калия	114
<i>Рейгель М.Д., Годымчук А.Ю.</i> Влияние рН на адсорбцию красителя эозина н с помощью наночастиц Al_2O_3	118
<i>Шептор А.С., Годымчук А.Ю., Куровский А.В.</i> Влияние наночастиц и ионов никеля на корнеобразование пшеницы	122
<i>Костик Е.А., Левицкий И.А.</i> Декорирование художественной керамики глазурными покрытиями кракле	126

<i>Абрамян М.К., Кучменко Т.А.</i> Изучение экстракции БАВ из ромашки аптечной (<i>matricaria chamomilla</i>) водой и водно-этанольными растворами различными способами детектирования.....	130
<i>Харланова А.Г., Кучменко Т.А.</i> Детектирование бутанола-1 в гексановом экстракте с применением электронного носа на пьезовесах.....	134
<i>Морозова Н.О., Чепель А.А., Гороховский А.В.</i> Влияние типа полититаната калия на кинетику его взаимодействие с водными растворами перекиси водорода	136
<i>Зерница Д.А., Шепелевич В.Г.</i> Исследование структуры и свойств бессвинцовых сплавов на основе цинка, полученных сверхбыстрым затвердеванием	140
<i>Мустафаева Р.Э.</i> Полимерные композиты с диспергированными в ней ферромагнитными частицами.....	144
<i>Черемных А.В., Каймиева О.С., Буянова Е.С.</i> Синтез и исследование $Bi_{22.5}W_{4.5-x}Nb_xO_{47.25-\delta}$ ($x=0-0.5$, $\Delta x=0.05$).....	148
<i>Смышляев Н.А., Романюк Н.А., Демина О.А., Коржов А.Н., Лоза С.А.</i> Получение электрической энергии обратным электродиализом.....	150
<i>Ковальчук Н.О., Лоза С.А., Романюк Н.А., Коржов А.Н.</i> Извлечение кислоты из промышленных стоков методом диализа.	152
<i>Романюк Н.А., Лоза С.А., Лоза Н.В., Коржов А.Н., Ковальчук Н.О., Смышляев Н.А.</i> Разделение одно и двухзарядных ионов мембранами, модифицированными полианилином	155
<i>Романюк Н.А., Лоза С.А., Коржов А.Н., Смышляев Н.А., Ковальчук Н.О.</i> Переработка раствора, содержащего сульфат никеля и серную кислоту методом электродиализа.....	158
<i>Тромза И. А., Кубрак П. Б.</i> Исследование влияния реверсивной токовой нагрузки на качество полирования высокоуглеродистой стали в органических растворах	161
<i>Куница Д. А., Кубрак П. Б., Климова Е. А., Паршутто А. А., Кохнюк В.Н.</i> Исследование влияния состава электролита анодирования на физико-механические свойства оксидных пленок алюминиевого сплава Д16.....	165
<i>Бачко О. П., Пянко А.В., Алисиёнок О.А., Кубрак П.Б., Черник А.А.</i> Исследование процесса осаждения композиционных электролитических покрытий на основе сплава олово-никель	169
<i>И.А. Адудин, К.А. Орлова, М.А. Шелухин, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян, А.А. Шишкин</i> Исследование влияния концентрации аминокислотного лиганда в щелочном электролите на состав покрытия сплавом цинк-никель.....	172

<i>Алешина В.Х., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Трофимова Е.Н.</i> Черные защитно-декоративные молибденсодержащие покрытия на оцинкованной поверхности.....	175
<i>Колесникова А.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Симонова М.А., Папаева А.А.</i> Защитные бесхроматные покрытия на поверхности сплава АМгб.....	188
<i>Кондратьева Н.Д., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Минь Тхань Чунг, Невмятулина Х.А., Коняева Т.В.</i> Композиции на основе соединений редкоземельных металлов для пассивации цинковых поверхностей.....	180
<i>Аббасова Л.Ш., Расулзаде Н.Ш.</i> Исследование реакцийисополимеризации аллилового эфира салициловой кислоты с малеиновым ангидридом.....	182
<i>Блохина М.Х., Щербакова Г.И., Варфоломеев М.С., Жиглов Д.В.</i> Карбидокремниевая керамика, модифицированная смешанными тугоплавкими металлами.....	184
<i>Гуляева И.А., Старникова А.П., Стороженко В.Ю., Волкова М.Г., Баян Е.М., Петров В.В.</i> Исследование газочувствительных свойств наноразмерных материалов на основе смеси оксидов SnO ₂ и ZnO.....	188
<i>Балабко В.Д., Викулова М.А., Гороховский А.В.</i> Композиционные материалы на основе поливинилбутирала термо- и биоразлагаемые при низких температурах.....	192
<i>Бардина О.И., Солопчук М. С., Митько Д.В., Савицкая С.А., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Аснис Н.А.</i> Травление поверхности медной фольги с целью получения контролируемой шероховатой.....	195
<i>Достуева В.М., Расулзаде Н.Ш.</i> Синтез и свойства олигопропиленовых макромономеров.....	197
<i>Ефимов А.С., Морозов Н.Д., Хрипушин В.В., Мокшина Н.Я.</i> Цветометрический анализ изменений порошка на основе полиамида-12 в процессе 3D – печати.....	199
<i>Иванкина М.Д., Викулова М.А., Третьяченко Е.В., Гороховский А.В.</i> Выбор растворителя для синтеза нанокompозитов в системе полититанат калия-углеродные нанотрубки методом простого смешения.....	201
<i>Караваев И.А., Савинкина Е.В., Григорьев М.С., Бузанов Г.А.</i> Синтез и кристаллическая структура комплексов нитратов празеодима, самария и лютеция с карбидом – перспективных материалов для синтеза наноразмерных оксидов РЗЭ.....	205
<i>Шабельский В.С., Лисицкая Р.П.</i> Анализатор газов «Электронный насос» для определения легколетучих углеводородов в авиационном топливе.....	209

<i>Маякова А.С., Каймиева О.С., Буянова Е.С.</i> Синтез, структура и свойства $\text{Bi}_{22}\text{W}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{48-\delta}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$)	213
<i>Жаворонков Д.С., Кузнецов А.В., Корчунов И.В.</i> Повышение долговечности цементных материалов путем использования добавок-пластификаторов	216
<i>Горяников Е.В., Бухарцев В.Д., Стрельникова О.Ю.</i> Электрохимическая регенерация ионитов КУ-2-8 и АВ-17-8 в аминокислотных формах	219
<i>Трофимова Т.С., Останина Т.Н., Деменева М.И.</i> Влияние плотности тока на электроосаждение никелевых пен и их каталитические свойства по отношению к реакции выделения водорода.....	222
<i>Кодиров С.М.</i> История получения пиридиновых оснований.....	226
<i>Симакина Е.А., Либерман Е.Ю.</i> Многокомпонентные церийсодержащие катализаторы экологического назначения	228
<i>Осипенко А.А., Гаркушина И.С.</i> Влияние способа синтеза поверхностно импринтированных молекулами холестерина полимерных сорбентов на сродство сорбционных поверхностей к целевому сорбтиву	231
<i>Иванкина М.Д., Викулова М.А., Третьяченко Е.В., Гороховский А.В.</i> Выбор растворителя для синтеза нанокompозитов в системе полититанат калия-углеродные нанотрубки методом простого смешения.....	235
<i>Умиров Ф.Э., Номозова Г.Р., Зокирова С.</i> Получение и применение дефолиантов на основе гипохлорида натрия с хлоратов натрия, магния и кальция	239
<i>Мухиддинов Б.Ф., Шарипов С.Ш.</i> Воздействие микроорганизмов на образование анионов в процессе окисления	242
<i>Шарипов С.Ш.</i> Возможности применения попутной технология извлечения РЗЭ.....	245
<i>Тураев К.А., Тогашаров А.С., Тухтаев С., Хусанов Э.С.</i> Изучение растворимости системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2\text{Na} - \text{H}_2\text{O}$	246
<i>Улашева Н.А., Эркаев А.У., Тоиров З.К., Кучаров Б.Х., Дормешкин О.Б.</i> Комплексная переработка астраханит содержащих сульфатных солевых месторождений на сульфат калия и бишофит.....	248
<i>Тарасенко О.Е., Севостьянова Н.Ю., Ташиязов Р.И., Викулова М.А., Третьяченко Е.В.</i> Влияние условий модифицирования полититаната калия на фазовый состав алюминий-содержащих керамических материалов на его основе.....	253

<i>Атакузиева Д.Р., Шарипова Х.Т.</i> Особенности размалываемости сульфоалмината-силикатного (ОАС) и сульфоалминатно-белитового (САБ) цемента, полученного на основе фосфогипса	257
Чжао Ч., Годымчук А.Ю. Влияние формы и размера наночастиц на их стабильность в водной суспензии	262
Шиюэ Лян, Годымчук А.Ю. Влияние алюминия в разной форме на биометрические параметры проростков	265
<i>Якушев И.А., Смирнова Н.С., Нестерова А.Д., Брагина Г.О., Стахеев А.Ю.</i> Карбоксилатные соединения платины – перспективные материалы для получения нанесенных гетерогенных катализаторов	268
<i>Тарасевич А.В., Матыс В.Г.</i> Бесхромовая пассивация гальванических цинковых покрытий с использованием дополнительной обработки силером.....	270
<i>Журавлева Я.Ю.</i> Структура и электротранспортные свойства твердых растворов $\text{Nd}(\text{Ba}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_5$	275
<i>Кушель А. Ю., Касач А. А., Кубрак П. Б., Жарский И. М., Курило И. И.</i> Исследование процесса осаждения оловянистой бронзы в импульсном режиме электролиза	279
<i>Сидоров И. А., Жилинский В.В.</i> Синтез и электрохимическое исследование $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ как анодного материала натрий-ионных аккумуляторов	282
<i>Поспелов А.В., Гришкевич Е.А., Касач А.А., Ветохин С.С., Романовская Е.В., Романовский В.И.</i> Коррозионная стойкость стали AISI 304 в водных растворах озона и гипохлорита кальция	288
<i>Javadzade Z.V., Mammadli S.B.</i> Synthesis and properties of optically transparent composite on the basis of butyl methacrylate copolymer with styrene.....	291
<i>Ланин В.Л., Виен Н.Ж.</i> Свариваемость гальванических покрытий корпусов интегральных схем.....	293
<i>Зародюк А.В., Чигиринец О.Е., Компанец Н.А., Проценко Л. В., Ляшенко М.И.</i> Исследование экстракта хмеля (<i>húmulus</i>) сжиженным изобутаном.....	297
<i>Саттаров К. К., Чориев К. Р., Алижонов С. Б.</i> Получение целевых пищевых саломасов последовательным гидрированием хлопкового масла на стационарном и порошкообразном катализаторах.....	301
<i>Гевел Т.А., Жук С.И., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.</i> Электроосаждение кремния из расплава $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$	306
<i>Леонов Ю.Д., Нечепоренко Д.А., Мокина Н.Я., Пахомова О.А.</i> Изучение комплексообразования в системах аминокислота – водорастворимый полимер	309

<i>Пахомова О.А., Соколова А.В., Мокина Н.Я., Ульяненко Я.В., Нечепоренко Д.А.</i> Образование ассоциатов при экстракции аскорбиновой и сорбиновой кислот плуроником	313
<i>Туракулов Б.Б., Эркаев А.У., Кучаров Б.Х., Тоиров З.К.</i> Исследование процесса экстракции гидроксида калия этиловым спиртом из пульпы, образующейся при конверсии поташа известковым молоком	316
<i>Королев В.К., Чжо Тху Сое, Бурлов И.Ю.</i> Влияние минералогического состава на свойства сульфатоалюминатного клинкера	320
<i>Аунг Чжо Ньейн, Чжо Тху Сое, Е. Н. Потапова</i> Влияние пластифицирующей добавки на свойства гипсоцементно-пущланового вяжущего	325
<i>Паукова В.С.</i> Методологические аспекты формирования системы методик контроля технологического потока производства многофункциональных напитков	329
<i>Печенова Г.Г., Тедорадзе В.Ю., Яскельчик В.В., Черник А.А.</i> Электрохимическое извлечение цинка из активной массы отработанных марганцево-цинковых химических источников тока.....	331
<i>Наумов И.М., Бутина О.Н., Авакян В.С., Пская Е.К., Калинина Т.М., Кусманова И.А., Наумов А.Р.</i> Повышение твердости Стали 20 катодной электролитно-плазменной нитроцементацией в растворе нитрата аммония и глицерина	341
<i>Аунг Пьяе, Вей Мьо Хтун, Хейн Тху Аунг, Колесников В.А.</i> Сравнение эффективности очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов цинка и никеля методом электрофлотации в присутствии комплексобразователя NH_4OH	344
<i>Тхан Зо Хтай, Наинг Зо Хтун, Колесников В. А.</i> Влияние концентрации и природы электролита на электрофлотационное извлечение гидроксида хрома(III).....	348
<i>Доровская Е.С., Кучменко Т.А.</i> Прямой метод оценки сорбционных свойств фаз наноструктурированного биогидроксиапатита к парам летучих органических биомолекул.....	352
<i>Тамбовский И.В., Мухина А.К., Бесчетникова К.И., Белов Р.Д., Сокова Е.В., Кораблева С.С., Дьяконова А.Д., Никифоров Р.В., Кусманов С.А., Белкин П.Н.</i> Влияние условий катодного азотирования на свойства поверхности титанового сплава ВТ6	356
<i>Кораблева С.С., Мухина А.К., Белов Р.Д., Смирнов А.А., Бесчетникова К.И., Сокова Е.В., Тамбовский И.В., Горохов И.С., Белкин П.Н., Кусманов С.А.</i> Влияние условий катодного электролитно-плазменного азотирования на свойства поверхности Стали 45	361

<i>Арзуманова Н.Б., Кахраманов Н.Т.</i> Полимерные гибридные нанокомпозиты на основе бентонита и скорлупы фундука	366
<i>Озолс В.У., Бондарева Л. П.</i> Сорбционное выделение молочной кислоты из ферментационной среды	370
<i>Жуков А.В., Йе Ко Ко Хтун, Стюф Э.А., Чижевская С.В.</i> Влияние фазового состава синтезированных порошков $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ на удельную емкость литий-ионных аккумуляторов	373
<i>Henarava T., Chernova T., Kartuzava A.</i> Fractional distillation of pyrolysis oil	377
<i>Маслов А.Л., Полушин Н.И., Мартынова Т.В.</i> Композиционные электрохимические покрытия, модифицированные нанодисперсным порошком оксида кремния	380
<i>Мартынова Т.В., Полушин Н.И., Лантев А.И., Маслов А.Л., Спицын Б.В., Алексенко А.Е., Аверин А.А., Архипушкин И.А.</i> Осаждение и исследование тонких пленок CVD-алмаза, легированных бором	383
<i>Serykh T.A., Badretdinova V.T., Ulasevich S.A.</i> Investigation of the effect of optically active amino acids on the formation of synthetic hydroxyapatite.....	386
<i>Badretdinova V.T., Serykh T.A., Ulasevich S.A.</i> Obtaining synthetic hydroxyapatite for the formation of bio-coatings with local drug delivery.....	389
<i>Наумов И.М., Бутина О.Н., Авакян В.С., Пская Е.К., Калинина Т.М., Кусманова И.А., Наумов А.Р.</i> Повышение твердости Стали 20 катодной электролитно-плазменной нитроцементацией в растворе нитрата аммония и глицерина	392
<i>Щемелев И.С., Староверова А.В., Ферапонтов Н.Б., Иванов А.В.</i> Определение сахарозы в растворах методом оптической микрометрии с применением нового композита “поливиниловый спирт – магнетит.....	395
<i>Киселева К.И., Агафонова О.А., Клименко Н.Н., Киенская К.И., Нистратов А.В.</i> Механические свойства композитов на основе щелочеактивированного доменного шлака, армированного вторичным углеродным волокном	399
<i>Галенко Е.Н., Шарко С.А.</i> Электрические свойства наноразмерных слоёв золота, полученных методом ионно-лучевого распыления – осаждения	403
<i>Турубанова У.Э., Вертен М.А., Соболева Е.С.</i> Влияние технологических параметров процесса на структуру композиционного покрытия на основе никеля и нитрида бора.....	407
<i>Лашкина Е.В.</i> Исследование физико-механических и эксплуатационных свойств многофункциональной инсектицидной пленки	411

<i>Филатов А.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.</i> Электрохимическое поведение бора в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	415
<i>Филатов А.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.</i> Модифицирующая способность лигатуры Al-Zr , полученной электролизом оксидно-фторидного расплава.....	418
<i>Харитонов Л.А., Коробов Н.А., Андреев М.Е.</i> Повышение эффективности очистки сточных вод от фенольных соединений	421
<i>Ходосова Н.А., Заяц В.В., Бельчинская Л.И., Жабин А.В.</i> Особенности кислотной активации сорбционной способности минералов диатомита и монтмориллонита	423
<i>Клындюк Е.А., Сахарчук Н.С., Чижова Е.А.</i> Мицеллообразование неионогенного ПАВ TWEEN-80 в водных растворах	428
<i>Косарев А.А., Калинкина А.А., Серов А.Н., Ваграмян Т.А.</i> Влияние добавок и условий получения на морфологию и шероховатость меди при электроосаждении из сернокислых электролитов	432
<i>Ковальчук Н.О., Лоза С.А., Романюк Н.А., Коржов А.Н.</i> Извлечение кислоты из промышленных стоков методом диализа.....	436
<i>Козлова М.М., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н.</i> Исследование окислительной деструкции катионита КУ-2×8 водным раствором пероксида водорода.....	439
<i>Латыпов Р.С.</i> Термоэлектрические свойства композитов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}/\text{Cu}$	443
<i>Лысогогорская И.Ю.</i> Исследование разрядных характеристик электродов суперконденсаторов	447
<i>Мустафаева Ф.А., Кахраманов Н.Т.</i> Исследование термостабильности композитных материалов на основе гидроксида алюминия и смеси полиэтилена высокой и низкой плотности	451
<i>Музафаров А.М., Аллаберганова Г.М., Кулматов Р.А.</i> Эффективная годовая доза в техногенных объектах урановых производств	455
<i>Музафаров А.М., Кулматов Р.А.</i> Применение аналитических приборов для оценки величин техногенной влияние уранового производства на окружающую среду	460
<i>Плющенко А.В., Боровикова Л.Н., Гаркушина И.С.</i> Комплексы наночастиц серебра с антибиотиком эритромицином и поли-N-винилпирролидоном	465
<i>Похоренко А.С., Щербакова Г.И.</i> Синтез Zr, Hf- содержащих органомагнийоксаналюмоксанов	469
<i>Сащенко А.М., Викулова М.А., Третьяченко Е.В.</i> Влияние типа двухвалентного катиона в составе слоистого двойного гидроксида на фотокаталитические свойства композитов на его основе.....	473

<i>Митько Д.В., Бардина О.И., Солопчук М. С., Савицкая С.А., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Аснис Н.А.</i> Кондиционирование поверхности диэлектрика в процессе металлизации отверстий печатных плат.....	477
<i>Стороженко В.Ю., Волкова М.Г., Баян Е.М., Петров В.В.</i> Фото-каталитическая активность тонких пленок на основе ZnO.....	479
<i>Махина В.С., Серов А.Н., Ваграмян Т.А.</i> Электроосаждение сплава медь-олово из электролитов на основе фосфоновых кислот.....	482
<i>Ткач В.В., Кушнир М.В., Иванушко Я.Г., де Оливейра С.С., Луганская О.В., Ягодинец П.И., Кормош Ж.А., да Силва А.О., Листван В.В., Дитинченко И.Н.</i> Теоретическое описание электрохимического определения сахарозаменителя лугдунам на полимерном электроде, модифицированном наночастицами сульфида меди (II)	486
<i>Ткач В.В., Кушнир М.В., де Оливейра С.С., Дуж Рейш Л.В., Иванушко Я.Г., Луканева С.М., Ягодинец П.И., Луганская О.В., Кормош Ж.А., Фёдорова Д.В.</i> Теоретическое описание электрохимического определения микотоксина орельянин на электроде, модифицированном композитом сквараинового красителя с оксигидроокисью кобальта (III)	488
<i>Ткач В.В., Кушнир М.В., де Оливейра С.С., Чикуала Э.Ф., Иванушко Я.Г., Луканева С.М., Ягодинец П.И., Луганская О.В., Кормош Ж.А., Фёдорова Д.В.</i> Теоретическое описание электрохимической конверсии сахарозаменителя сукралоза в биоосваиваемые продукты с помощью катода, модифицированного двуокисью ванадия	491
<i>Ткач В.В., Кушнир М.В., де Оливейра С.С., Искарлица В.В., Иванушко Я.Г., Молодяну А.Ф., Ягодинец П.И., Луганская О.В., Кормош Ж.А.</i> Теоретическое описание одновременного электрохимического определения природных лакриматоров 1-пропенсульфеновой кислоты и S-окиси пропионового тиальдегида на оксигидроокиси кобальта	493
<i>Казаковцева Н.А., Карфидов Э.А., Никитина Е.В., Бабушкина Л.М., Молчанова Н.Г.</i> Исследование высокотемпературной коррозии стали 12X18H10T в расплаве LiCl-KCl с добавками NdCl ₃ и CeCl ₃	496
<i>Карфидов Э.А., Казаковцева Н.А., Никитина Е.В., Зайков Ю.П., Молчанова Н.Г.</i> Исследование высокотемпературной коррозии никеля, меди, титана в расплаве LiF-NaF-KF.....	498
<i>Сейткасымова А.А., Аустова А.А., Касаткина О.А., Конькова Т.В.</i> Исследование возможности применения углеродных наноматериалов для окисления органических красителей в сточных водах.....	500

<i>Касьянов В. К., Гольнева П. А., Чечерина А. Ю., Конькова Т. В.</i> Синтез катализаторов на основе природного монтмориллонита для декструкции органических веществ в сточных водах.....	504
<i>Мухиддинов Б. Ф., Вапоев Х. М., Жураев Ш. Т., Тураев Ф. Э., Шарипов С.Ш.</i> Разработка катализаторов для получения серной кислоты на основе пяти окиси ванадия.....	508
<i>Микаилова М.Р.</i> Способ получения метилциклогексина в условиях межфазного катализа	511
<i>Микаилова М.Р.</i> Синтез разнолигандных комплексов рутения	514
<i>Хуррамов Н.И., Минаковский А.Ф., Нурмуродов Т.И., Эркаев А.У.</i> Исследование процесса получения экстракционной фосфорной кислоты из необожжённых фосфоритов Центральных Кызылкумов.....	518
<i>Алламуратова А.Ж., Реймов А.М., Таиров З.К., Минановский А.Ф., Эркаев А.У., Тулагонов Н.Т.</i> Влияние минеральных солей на гигроскопичность азотнокальциевых комплексных удобрений.....	521
<i>Бегдуллаев А.К., Эркаева Н.А., Каипбергенов А.Т., Сумич А.Н., Тоиров З.К., Эркаев А.У.</i> Разработка технологии получения очищенного бикарбоната натрия из маточного раствора, образующегося при получении сесквикарбоната натрия	525
<i>Эркаева Н.А., Каипбергенов А.Т., Бегдуллаев А.К., Сумич А.Н., Тоиров З.К., Эркаев А.У.</i> Технология получения получения синтетических моющих средств бытового назначения на основе сесквикарбоната натрия.....	528
<i>Факеров Г.М., Шарипова Х.Т., Мирзоев Б., Дормешкин О.Б., Эркаев А.У.</i> Изучение состава и свойств фосфорита Гиссарского месторождения.....	532
<i>Турсунова Д.А., Эркаев А.У., Мамажонов М.М., Ещенко Л.С.</i> Получение концентрированного раствора каустической соды и буркеита из разбавленных растворов каустификации	536
<i>Исмоилов Д.У., Жовлиева М.А., Кучаров Б.Х., Эркаев А.У., Закиров Б.С., Тоиров З.К., Новик Д.М.</i> Изучение изотермы растворимости трехкомпонентной системы $K^+, NH_4^+ // 1/2 SO_4^{-2} (Cl^-)$	539
<i>Нормаматов Ф.Х., Кучаров Б.Х., Тоиров З.К., Эркаев А.У., Новик Д.М., Дормешкин О.Б.</i> Изучение физико-химических свойств нитрата калия.....	543
<i>Эшметова Д.З., Джандуллаева М.С., Шатило В.И., Бобокулов А.Н., Тоиров З.К., Эркаев А.У.</i> Исследование процесса получения сульфата калия сернокислотной конверсией хлорида калия в присутствии диэтиламина	548

<i>Бобокулов А.Н., Дормешкин О.Б., Эркаев А.У.</i> Теоретический анализ процесса получения бикарбоната калия по системе $\text{Et}_2\text{NH}_2^+, \text{K}^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$	553
<i>Бухаров Д.Н., Кучерик А.О., Аракелян С.М.</i> Моделирование образования металлических нанокластеров при лазерном воздействии на коллоидный раствор.....	557
<i>Дёмин А. О., Куличков С. В.</i> Исследование транспорта многофазного потока жидкости на примере частицы политетрафторэтилена	560
<i>Королев В. К., Чжо Тху Сое, Бурлов И.Ю.</i> Влияние минералогического состава на свойства сульфалоюминатного клинкера	564
<i>Вакарин С.В., Семеникова О.Л., Косов А.В., Панкратов А.А., Трофимов А.А., Леонова А.М., Леонова Н.М., Солодянкина Д.М., Зайков Ю.П.</i> Влияние электрохимической обработки на эксплуатационные характеристики монокристаллического кремния.....	568
<i>Тхет Наинг Мьинт., Хан Тао Ко., Зо Е Мо У., Кривобородов Ю.Р.</i> Влияние добавки сульфалоюмоферритного клинкера на свойства портландцемента	572
<i>Тхет Наинг Мьинт., Тхет Паинг Аунг., Зо Е Мо У., Кривобородов Ю.Р.</i> Свойства портландцемента с добавкой доменного шлака.....	576
<i>Ланин В.Л., Буй К.Д.</i> Бессвинцовые припои для ультразвуковой пай-ки при монтаже солнечных батарей.....	580
<i>Поспелов А.В., Гришкевич Е.А., Касач А.А., Ветохин С.С., Романовская Е.В., Романовский В.И.</i> Исследование коррозии стали марки 08 в озонированной воде и в хлорсодержащих дезинфицирующих растворах.....	584
<i>Litvin V.A., Shchepak D.A., Kovalenko D.O.</i> Synthesis and properties of Ni/C nanocomposites based on synthetic humic substances	586
<i>Лавицкая А.С., О.А. Алисиенок, Е.Е. Шумская, А.А. Рогачев</i> Модификация ПЭТФ-мембран диоксидом титана.....	589
<i>Жидко Т.В., Бундюкова В.Д., Якимчук Д.В., Шумская Е.Е.</i> Создание функциональных платформ для спектроскопии плазменного резонанса.....	591
<i>Локус Р.А., Мурашкевич А.Н.</i> Усовершенствование процесса травления кремния в технологии производства пластин монокристаллического кремния.....	595
<i>Луицкая Ю.А., Фирсова О.А., Бозоров Х.Н., Ильбактин Д.Р.</i> Термостабильность и ионообменные свойства кристаллической вольфрамо-сурьмяной кислоты и ее замещенных форм	599
<i>Безбородова П.А., Луицкая Ю.А.</i> Магнитоэлектрический эффект в феррит-пьезоэлектрических композиционных материалах.....	603

Сидиков А. А., Тогашаров А.С, Шукуров Ж.С., Тухтаев Саидахрал	Растворимость системы $\text{NaClO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	607
Кинаш В.В., Паентко В.В.	Рапа-информационная система для хранения и систематизации данных состава косметических средств и наполнителей.....	610
СОДЕРЖАНИЕ.....		614

Научное издание
МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ИННОВАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ
Электронный ресурс

В авторской редакции

Ответственный за выпуск: А.А. Черник
Компьютерная верстка: Пянко А.А., Алисиенок О.А.

Уч. печ. л. 35,70. Уч.-изд. л. 37,68.

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий №1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.