



Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования «БЕЛОРУССКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»



Международная научно-техническая конференция  
молодых ученых

## «Иновационные материалы и технологии – 2019»



**IMT-2019**

г. Минск, Республика Беларусь  
09-11 января 2019 г.



International Scientific and Technical Conference  
of Young Scientists  
“**Innovation Materials and Technologies**”

January 09-11, 2019  
Minsk, Republic of Belarus



Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования «БЕЛОРУССКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»



Международная научно-техническая  
конференция молодых ученых  
**«Инновационные материалы и  
технологии – 2019»**

г. Минск, Республика Беларусь  
09-11 января 2019 г.



International Scientific and Technical Conference of  
Young Scientists

**“Innovation Materials and  
Technologies”**

January 09-11, 2019  
Minsk, Republic of Belarus

УДК 001.895

ББК 72.4

И57

**Инновационные материалы и технологии:** материалы докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых. – Минск: БГТУ, 2019. – 519 с.  
ISBN 978-985-530-741-0

Сборник составлен по материалам докладов международной научно-технической конференции молодых ученых. В представленных материалах отражены современные тенденции синтеза и исследования новых неорганических веществ и материалов, наноматериалов, электрохимических 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 методов химического анализа и контроля, аспирантами и студентами соответствующих специальностей.

Редакционная коллегия:

Главный редактор

ректор, д-р техн. наук И.В. Войтов

Члены редколлегии:

Почетный ректор, проф., канд. хим. наук

И.М. Жарский

зав. кафедрой Х,ТЭХПиМЭТ, доц.,

канд. хим. наук А.А. Черник

ISBN 978-985-530-741-0

© УО "Белорусский государственный технологический университет", 2019

## 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**

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 – PhD. (Lodz University of Technology, Лодзь, Польша);

БОГДАН А.И. – зам. главного инженера ОАО «Стеклозавод «Неман»

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

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

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

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

ИВАНОВА Н.П. – канд. хим. наук, доцент кафедры Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ;

КАНЮКОВ Е.Ю. – заместитель директора ГНУ "Институт химии новых материалов НАН Беларуси", канд. физ.-мат. наук;

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;  
ЧЕРНИК Е.О. – зав. сектором ИНВОНД.

## **ИННОВАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ В БГТУ: НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ**

В 2020 году Белорусскому государственному технологическому университету исполнится 90 лет. История развития университета насчитывает немало открытий и достижений. Созданный в **1930 году, как Лесной институт, БГТУ в основном решал вопросы организации и ведения производств и технологий в области** лесного хозяйства, а также лесной и деревообрабатывающей промышленности. **Уже в 1961 году** в связи с быстрым развитием химической промышленности перед университетом были поставлены задачи по разработке новых технологий и материалов для химического комплекса страны, именно тогда он был переименован в **Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова**. Поставленные задачи были успешно реализованы и в 1988 году Совет Министров СССР включил институт в число ведущих вузов страны. Сильный скачок в развитии университета произошел в конце 1980-х годов: развивалась наука, открывались новые специальности, улучшалась материальная база, укомплектовывались уникальным оборудованием лаборатории. В **1993 году** Правительство Беларуси приняло решение о переименовании института в **Белорусский государственный технологический университет**. Расширилась сфера технологических компетенций: университет начал подготовку специалистов в области полиграфических производств и оборудования, обработки информации и издательского дела, нефтехимического синтеза, лаков и красок, промышленной экологии, биоэкологии, сертификации, биотехнологии, лекарственных препаратов, менеджмента, маркетинга и др. В **2005 году** Министерством образования Республики Беларусь университету присвоен **статус ведущего высшего учебного заведения в лесной, химической и полиграфической областях**.

В **2007 году** решением Совета руководителей правительств Содружества Независимых Государств Белорусскому государственному технологическому университету присвоен **статус базового вуза СНГ по образованию в области лесного хозяйства и лесной промышленности**. Этот статус с гордостью университет продолжает нести и в настоящее время.

Сегодня усилия ученых БГТУ направлены на развитие новых научных направлений V и VI технологических укладов:

- новые композитные материалы для использования в конструкциях автомобильной и автотракторной техники, авиастроении и в военной области; совместно с Минпромом и Белнефтехимом; предполагается создание научного центра и опытного завода в Белорусско-Китайском технологическом парке;
- глубокая химическая переработка древесного сырья, торфа и иных природных ресурсов; переработки полиминеральных и калийно-магниевого месторождений в сотрудничестве с Концерном «Беллесбумпром», НАН Беларуси и Минэкономики;
- новые экологические технологии и использование отечественных сырьевых ресурсов для получения строительных материалов; «зеленая энергетика», возобновляемые биоресурсы в сотрудничестве с Министерством природных ресурсов и Минстройархитектуры;
- переработка минерального и органического сырья, сепарация нефтяных суспензий и водно-солевых смесей с применением трибоакустического комплекса в сотрудничестве с Министерством природных ресурсов;
- ядерные технологии по разработке новых видов керамических, полимерных материалов, бетонов специального назначения, радиозащитных стекол, защиты от нейтронного излучения, разработки системы раннего предупреждения землетрясений, контейнерной утилизации слаборадиоактивных отходов в сотрудничестве с ИЯИ БГУ, международным центром ядерных исследований в Дубне и Церне;
- биотехнологии и разработка новых лекарственных и биологически активных противораковых препаратов на основе природного сырья и лесных культур совместно с Минздравом, университетами Польши и США;
- создание автоматизированной системы раннего предупреждения землетрясений «GEOSFORCE» для сейсмомониторинга атомных электростанций, крупных городов, нефтеперерабатывающих комплексов, объектов министерства обороны;
- разработка комплекса аппаратуры локальной радионавигационной системы на основе технологии «псевдоспутников», обеспечивающей высокоточную навигацию мобильных объектов в условиях отсутствия приема спутниковых сигналов GPS/ГЛОНАСС, внутри зданий и инженерных сооружений, автоматическое пилотирование беспилотных летательных аппаратов (БПЛА) в сложных погодных условиях;

- аэрокосмические исследования и их использование в народном хозяйстве (совместно с НАН Беларуси, Министерством лесного хозяйства и Роскосмосом).

Назовем несколько цифр, чтобы охарактеризовать масштаб научно-исследовательских работ в университете. Так в 2018 году учеными университета выполнены 522 научно-исследовательские разработки, в т.ч. 117 по государственным программам научных исследований (ГПНИ), 16 – по государственным научно-техническим программам (ГНТП), международным проектам, а также 271 хоздоговорной НИР. Только в 2018 году результаты 75 НИР и НИОКР использованы в производстве, 138 – в учебном процессе. При этом особое внимание уделялось разработкам, ориентированным на решение вопросов импортозамещения. энерго- и ресурсосбережения. Наиболее важными разработками ученых университета, успешно освоенными на предприятиях республики, являются:

- технология обработки карьерного мела перед обжигом с получением строительной извести со свойствами, удовлетворяющими требованиям производства автоклавных материалов на ОАО «Белорусский цементный завод»;

- импортозамещающая упрочняющая добавка для производства высококачественных видов бумаги и картона на филиале «Добрушская бумажная фабрика «Герой Труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои»;

- конструкция двух видов лесных погрузочно-транспортных машин изготовленных ОАО «Минский тракторный завод»;

- расширяющийся сульфоалюминатный модификатор, обеспечивающий получение высококачественных безусадочных и напрягающих бетонов и растворов при меньшей (в 2,5–3,0 раза) стоимости по сравнению с импортными аналогами, используемого при строительстве корпуса Белорусской атомной электростанции, выпуск которого освоен ООО «ПарадСтройХим»;

- новое импортозамещающее синтетическое моющее средства на основе малофосфатного наполнителя с применением солевой смеси (отхода ОАО «БМЗ»), позволяющей сократить энергозатраты и улучшить качество продукции, производство которого освоено ОАО «Борисовский завод пластмассовых изделий».

В целях повышения эффективности научно-исследовательской и инновационной деятельности в университете в рамках реализации постановления Совета Министров Республики Беларусь от 30.03.2013 г. № 240 по формированию отраслевого образовательно-научно-произ-

водственного пространства университета с заинтересованными организациями и ведомствами в университете созданы и функционируют 10 отраслевых лабораторий:

–защиты леса (заказчик – Министерство лесного хозяйства Республики Беларусь);

–проектирования, строительства и эксплуатации лесных автомобильных дорог (заказчик – Министерство лесного хозяйства Республики Беларусь);

–лесного семеноводства и лесовосстановления с основами биотехнологии (заказчик – Министерство лесного хозяйства Республики Беларусь);

–технологических процессов деревообработки и проектирования мебели (заказчик – концерн «Беллесубмпром»);

–наукоемких технологий целлюлозно-бумажной и лесохимической промышленности, производства древесных плит и пластиков (заказчик – концерн «Беллесубмпром»);

–шинной промышленности (заказчик – концерн «Белнефтехим»);

–по переработке фосфатного сырья (заказчик – концерн «Белнефтехим»);

–стекла и стекловидных материалов (заказчик – Министерство архитектуры и строительства Республики Беларусь).

–отраслевой лаборатории стекла и волокнистых материалов (Заказчик – концерн «Белнефтехим»);

–«Инжиниринговый центр по апробации наноматериалов в нефтехимическом и промышленном комплексах» (Заказчик – концерн «Белнефтехим»).

В целях повышения эффективности деятельности нефтехимического комплекса Республики Беларусь, обеспечения научно-технического сопровождения стратегического развития предприятий, входящих в состав концерна, в университете создан Республиканский научно-практический центр нефтехимических технологий и производств. В настоящее время проводится работа по созданию на территории филиала БГТУ «Белорусский государственный колледж строительных материалов» научно-технологического парка БГТУ.

В университете в 2018 году созданы совместно с мировыми компаниями учебно-исследовательские лаборатории:

- совместная учебно-исследовательская лаборатория СООО «Геймстрим» и кафедр информационных систем и технологий, программной инженерии;

- совместная учебно-исследовательская лаборатория ИООО «ЭПАМ-Системз» и кафедр информационных систем и технологий, программной инженерии;

- лаборатория концептуального дизайна и проектирования мебели при кафедре технологии и дизайна изделий из древесины совместно с австрийской компанией Blum.

В университете постоянно ведется работа по обновлению научно-исследовательской базы лабораторий университета. С целью более эффективного и рационального использования дорогостоящего и уникального научного оборудования, а также создания необходимых условий для повышения эффективности научных исследований и качества подготовки инженерных кадров и специалистов высшей квалификации еще в 1989 году в БГТУ создан Центр физико-химических методов исследования. В настоящее время в состав Центра входят 8 лабораторий, в которых сосредоточено более 30 единиц дорогостоящего и уникального научного оборудования более половины, из которого составляют современные приборы исследовательского класса ведущих мировых производителей. Многие приборы единичны в Республике Беларусь.

В университете работает Электронная библиотека БГТУ, которой присвоен ISSN, что дает возможность публиковать ученым свои материалы как в первоисточнике. Электронная библиотека содержит более 13 000 полнотекстовых документов и зарегистрирована в мировых каталогах открытого доступа. По результатам ноябрьского рейтинга 2018 года электронная библиотека БГТУ вошла в тысячу лучших репозиторий мира на 379 месте. В Беларуси это третье место.

В результате кропотливой и плодотворной работы университет в настоящее время является крупнейшим научным и исследовательским центром Республики Беларусь, активно развивающим как фундаментальные, так и прикладные научные направления. Высокая профессиональная квалификация научных кадров, наличие современной материально-технической базы, значимость достигнутых при выполнении НИОК(Т)Р результатов позволяет увеличивать вклад университета в ускорение научно-технического прогресса и обеспечение устойчивого, научно обоснованного роста экономики Республики Беларусь.

Н. С. Апанасевич, аспирант, магистр хим. наук  
К. Н. Лапко, доцент, кандидат хим. наук  
(БГУ, г. Минск)

## **ТЕРМОСТОЙКИЕ БОРСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО МАГНИЙФОСФАТНОГО СВЯЗУЮ- ЩЕГО**

В настоящее время весьма актуальной является задача разработки материалов с высокими температурами эксплуатации, устойчивыми к ионизирующему излучению, с повышенными прочностными характеристиками и увеличенным сроком службы. Решение этих задач достигается за счет создания новых композитов, модификации имеющихся составов и совершенствования технологии получения материалов.

Показано [1, 2], что из неорганических композиционных материалов фосфатные являются наиболее технологичными. Один из способов совершенствования технологии получения фосфатных композитов – это замена жидких связующих твердыми. Использование твердых фосфатных связующих позволяет более точно соблюдать требования, касающиеся подготовки исходного сырья, дозирования компонентов и их перемешивания, и обеспечивает получение конечной продукции стабильно высокого качества [3, 4].

Модификация составов для создания фосфатных композитов достигается путем введения функциональных наполнителей. Одним из высокоэффективных функциональных наполнителей для создания радиационностойких материалов с высокими прочностными свойствами является аморфный бор.

Изучена возможность создания термостойких нейтронопоглощающих материалов на основе твердого магнийфосфатного связующего  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  с аморфным бором в качестве функционального наполнителя. В качестве основного наполнителя использована смесь порошков корунда  $\alpha-Al_2O_3$  и нитрида алюминия AlN.

Получены образцы с содержанием аморфного бора до 90 масс. %. Проведен термический анализ полученных составов, изучены их фазовые превращения при термообработке от 200 до 1000 °С, прочностные свойства и способность поглощать тепловые нейтроны. Показано, что процесс окисления бора в фосфатной композиции начинается на 100–150 °С выше по сравнению с индивидуальным аморфным бором.

Исследовано влияние содержания аморфного бора на прочность фосфатных композитов, обработанных при 1000 °С (рис. 1). Введение небольших количеств аморфного бора (до 10 масс. %) приводит к увеличению прочности композитов на 40 %. Изучено влияние температуры обработки на прочность фосфатных композитов с максимальным содержанием аморфного бора 90 масс. % (рис. 2). Установлено, что термообработка композиций на основе твердого магнийфосфатного связующего с 90 масс. % аморфного бора до 1000 °С приводит к последовательному увеличению прочности композитов в 15 раз. Показана возможность создания нейтронопоглощающих материалов с высоким содержанием бора и высокими прочностными характеристиками.

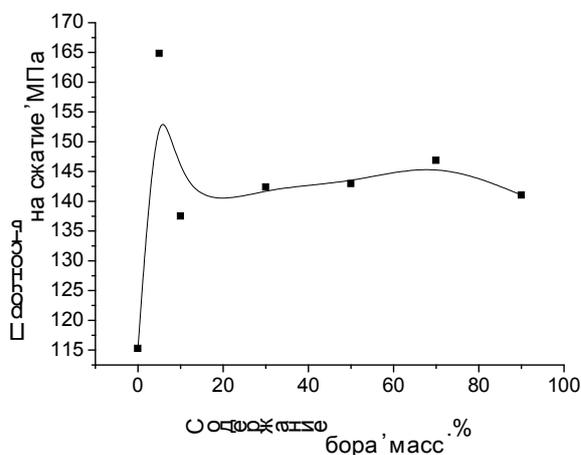


Рисунок 1. – Зависимость прочности фосфатных композитов от содержания аморфного бора ( $T_{об.} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

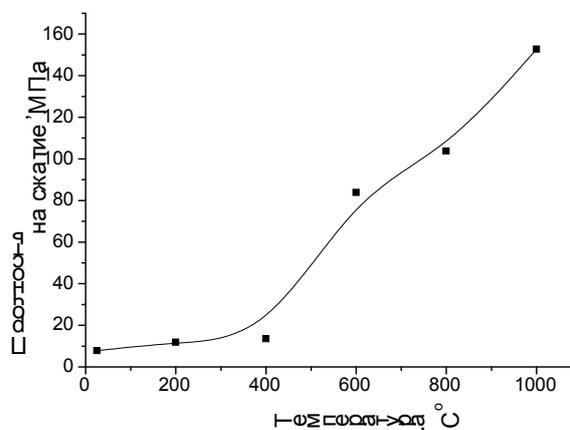


Рисунок 2. – Зависимость прочности фосфатных композитов с аморфным бором (90 масс. %) от температуры обработки.

Изучено влияние микроволновой обработки (мощности излучения, времени спекания образцов) на физико-химические характеристики получаемых материалов. Установлено, что использование СВЧ-излучения позволяет получать термостойкие материалы, обладающие необходимыми прочностными свойствами при значительном сокращении энергозатрат и времени обработки образцов.

Таким образом, предложена усовершенствованная методика изготовления композитов, позволяющая более эффективно и с высоко воспроизводимыми характеристиками получать полифункциональные термостойкие материалы. Показано, что разработанные борсодержащие фосфатные композиты являются высокоэффективными нейтронопоглощающими материалами с рабочими температурами до 1000 °С.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Судакас, Л. Г. Фосфатные вяжущие системы. – СПб.: РИА «Квинтет», 2008. – 260 с.
2. Wagh, A. S. Chemically bonded phosphate ceramics. – USA: Elsevier, 2004. – 284 p.
3. Лапко, К. Н. Применение твердых фосфатных связующих в качестве компонентов сухих строительных смесей для получения термостойких функциональных композиционных материалов / К. Н. Лапко, Н. С. Апанасевич, Т. Н. Шульга, А. Н. Кудлаш, Н. Н. Галеева // Международное аналитическое обозрение «ALITinform». – 2015. – № 2 (39). – С. 78-83.
4. Apanasevich, N. Phosphate ceramics – carbon nanotubes composites: liquid aluminum phosphate vs solid magnesium phosphate binder / N. Apanasevich, A. Sokol, K. Lapko, A. Kudlash, V. Lomonosov, A. Plyushch, P. Kuzhir, J. Macutkevici, J. Banys, A. Okotrub // Ceramics International. – 2015. - № 41. – P. 12147-12152.

УДК 539.21:[548.0+537.6]

Г.С. Римский, С.Н. Магонов  
(ИПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск)

### **СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И УДЕЛЬНАЯ НАМАГНИЧЕННОСТЬ $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$ ( $0,05 \leq x \leq 0,30$ )**

**Введение.** Интерметаллические сплавы и твердые растворы, которые обладают магнитоструктурными фазовыми переходами, представляют интерес для теории и практики благодаря наличию таких эффектов как, магнитосопротивление, магнитокалорический эффект, магнитострикция. Фазовые превращения, в первую очередь, связаны с изменением плотности электронных состояний вблизи поверхности Ферми. Изменение плотности электронных состояний определяет анизотропную деформацию кристаллической решетки. В связи с этим исследование особенностей деформации элементарной кристаллической ячейки, изменение параметров ячейки под воздействием температуры, давления, легирования является важным для понимания механизма фазовых превращений. Сплавы и твердые растворы на основе  $MnNiGe$  являются удобными модельными объектами изучения статических и динамических искажений кристаллической решетки, поскольку в них реализуются магнитоструктурные превращения, как первого, так и второго рода.

Цель работы – синтез поликристаллических твердых растворов

$Mn_{1-x}Fe_xNiGe$  ( $0,05 \leq x \leq 0,30$ ), изучение особенностей их кристаллического упорядочения и удельной намагниченности.

**Методы эксперимента.** Образцы поликристаллических порошков получены методом прямого сплавления исходных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах в однозонной печи сопротивления с последующей закалкой в воде. Фазовый состав и параметры элементарной кристаллической ячейки синтезированных составов определены с использованием рентгенограмм в  $Cu K\alpha$ -излучении, полученных при комнатной температуре. Температурные зависимости удельной намагниченности изучены пондеромоторным методом в магнитном поле с индукцией 0,86 Тл в интервале температур  $80 \leq T \leq 700$  К.

**Результаты эксперимента.** На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов твердых растворов  $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$  составов  $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25, 0,3$  в диапазоне углов  $20^\circ \leq 2\Theta \leq 90^\circ$ .

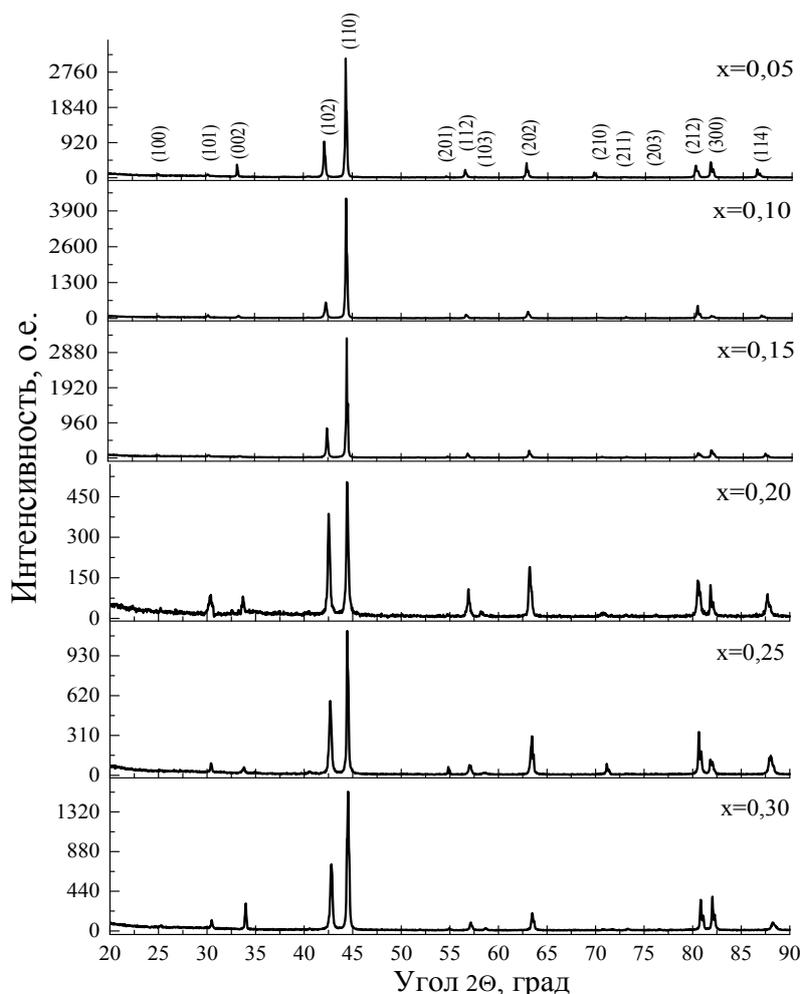


Рисунок 1 – Рентгенограммы порошковых образцов  $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$  составов  $x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,2; 0,25, 0,3$

Анализ рентгенограмм показал, на кристаллическую однофазность синтезированных составов. Установлено, что образцы  $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$  ( $0,05 \leq x \leq 0,30$ ) обладают гексагональной кристаллографической структурой типа  $Ni_2In$  ( $B8_2$ ) пространственной группы  $P6_3/mmc$  ( $D_{6h}^4$ ). Все дифракционные рефлексы рентгенограмм проиндексированы, как (100), (101), (002), (102), (110), (201), (112), (103), (202), (210), (211), (203), (212), (300), (114) в указанной структуре. Имеет место плавное изменение угловых положений дифракционных рефлексов и перераспределение их интенсивностей в интервале концентраций  $0,05 \leq x \leq 0,30$ . Используются дифракционные рефлексы (201), (112), (103), (202), (210), (211), (212), (300), (114) для определения параметров элементарных ячеек (таблица 1). В таблице 1 приведены значения параметров  $a$  и  $c$ , соотношения осей  $c/a$ , величины объемов элементарных ячеек  $V$  и рентгеновская плотность  $\rho_{рен}$  порошков  $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$

**Таблица 1.** Численные значения параметров  $a$  и  $c$ , соотношения осей  $c/a$ , величины объемов элементарных ячеек  $V$  и рентгеновская плотность  $\rho_{рен}$  порошков  $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$

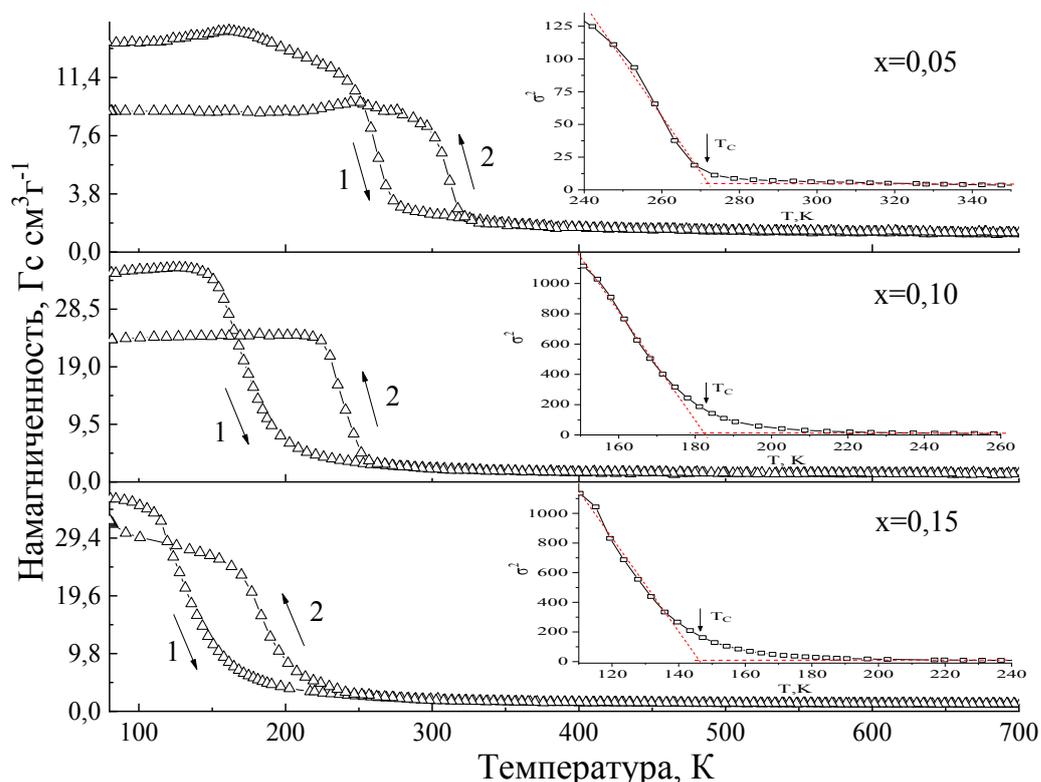
$x$	$a, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	$c/a$	$V, 10^{-2} \text{нм}^3$	$\rho_{рен} (\text{г/см}^3)$
0,05	0,409	0,535	1,31	6,732	9,189
0,1	0,408	0,535	1,31	6,694	9,244
0,15	0,408	0,534	1,31	6,665	9,286
0,2	0,407	0,534	1,31	6,651	9,308
0,25	0,407	0,533	1,31	6,623	9,349
0,3	0,406	0,529	1,30	6,571	9,426

Температурные зависимости удельной намагниченности составов  $0,05 \leq x \leq 0,30$  представлены на рис. 2. и рис. 3.

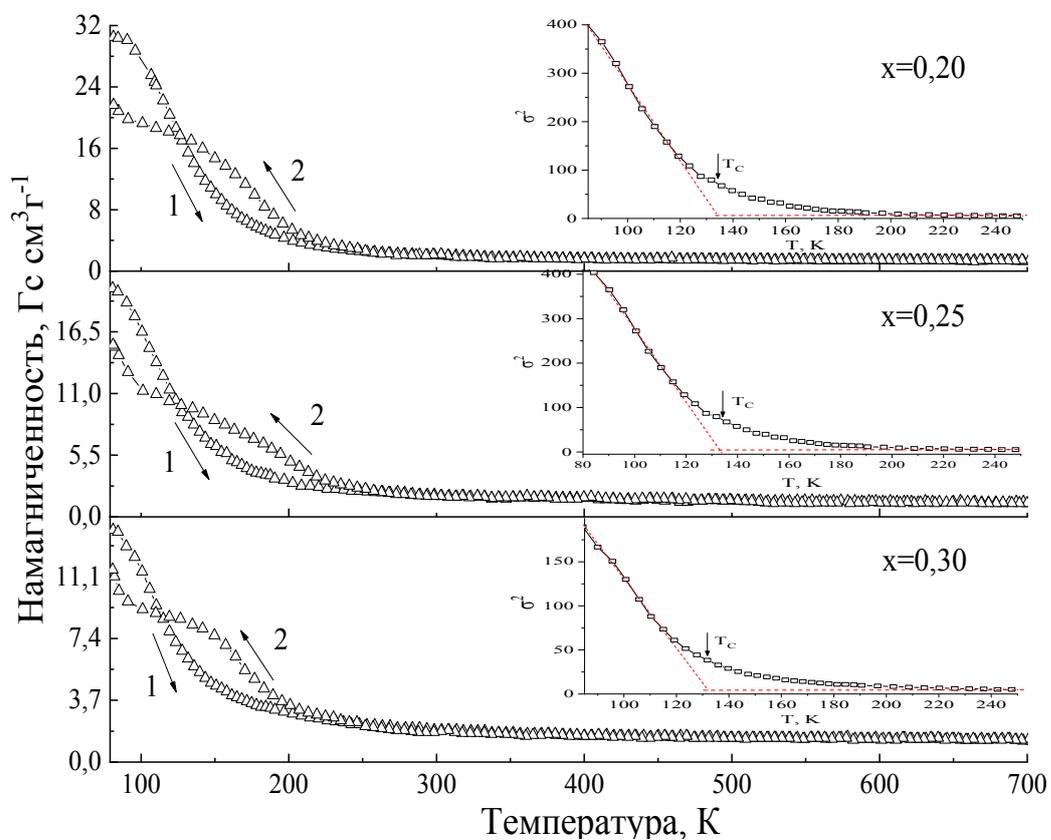
Из приведенных на рис. 2 и рис. 3 зависимостей  $\sigma=f(T)$  следует, что имеет место проявление магнитного гистерезиса вблизи температуры фазового превращения «магнитный порядок – магнитный беспорядок». Значения удельной намагниченности при 80К и температуры разрушения упорядоченного магнитного состояния в системе  $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$  представлены в таблице 2.

**Таблица 2.** Значения удельной намагниченности при 80 К, температуры Кюри и средних магнитных моментов  $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$ .

$x$	Намагниченность, $\text{Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$T_c, \text{K}$	$\mu_{80\text{К}}, \mu_B$
0,05	13,7	272	0,45
0,10	34,5	183	1,15
0,15	36,1	147	1,20
0,20	30,1	134	1,02
0,25	20,4	133	0,68
0,30	13,9	132	0,46



**Рисунок 2** – Температурные зависимости намагниченности образцов  $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{NiGe}$  составов  $x = 0,05; 0,10; 0,15$  при нагреве (1) и охлаждении (2). На вставке приведены зависимости  $\sigma^2=f(T)$ , для определения температур Кюри.



**Рисунок 3** – Температурные зависимости намагниченности образцов  $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{NiGe}$   $x = 0,20; 0,25; 0,30$  при нагреве (1) и охлаждении (2). На вставке приведены зависимости  $\sigma^2=f(T)$ , для определения температур Кюри.

**Выводы.** На основе результатов проведенных экспериментов определены: сингония и пространственная группа, параметры и объём элементарной ячейки, рентгеновская плотность исследуемых составов в порошковом состоянии. Установлено, что с увеличением концентрации  $x$  параметры элементарной ячейки  $a$  и  $c$  уменьшаются. Размеры решетки составов концентраций  $x = 0,20$  и  $x = 0,25$  [1, 2] согласуются с результатами более ранних исследований.

Из приведенной таблицы 2 видно, что с увеличением концентрации железа, температура Кюри уменьшается. Объяснение зависимости удельной намагниченности и температуры Кюри системы  $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$  от концентрации, ставит задачу исследования структуры и магнитных свойств системы с помощью нейтронографического анализа.

Работа выполнена в рамках гранта на выполнение научно-исследовательских работ докторантами, аспирантами и соискателями Национальной академии наук Беларуси (№2018-26-027).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Fjellvag H., Andresen A.F. On the crystal structure and magnetic properties of  $MnNiGe$  // *J. Magn. & Magn. Mat.* 1985. V. 50. PP. 291–297
2. Liu E., Feng L., Wang W., Li G., Feng L., Zhang H., Wu G. Stable magnetostructural coupling with tunable magnetoresponse effects in hexagonal ferromagnets // *Nature Communications*. 2012. V. 3 P. 873
3. Dutta P., Pramanick S., Venkateshwarlu D., Ganesan V., Majumdar S., Das D., Chatterjee S. Spin-glass-like ground state and observation of exchange bias in  $Mn_{0,8}Fe_{0,2}NiGe$  alloy // *EPL*. 2014. V.108. P. 17012.
4. Dutta P., Pramanick S., Majumdar S., Das D., Chatterjee S. Multifunctional behavior of Fe-doped  $MnNiGe$  magnetic equiatomic compound // *J. Magn. & Magn. Mat.* 2015. V. 395. PP. 312–315.

УДК 661

З.А. Готто, науч. сотр., И.И. Гончарик, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., В.В. Шевчук, член-корр., д-р хим. наук, Е.О. Осипова, науч. сотр., А.Л. Навныко, мл. науч. сотр., Д.А. Конёк, науч. сотр.  
(ГНУ «ИОНХ НАН Беларуси», г. Минск)

#### РЕГЕНЕРАЦИЯ ТРИЭТАНОЛАМИНА ПРИ КОНВЕРСИИ ХЛОРИДА КАЛИЯ И ФОСФОГИПСА

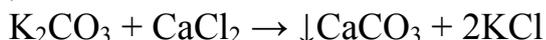
Известно, что сульфат калия является высококонцентрированным удобрением, содержащим от 48 до 53%  $K_2O$  и около 18% серы и имеющим устойчивый спрос на мировом рынке. Он может быть получен при переработке природных сульфатно-калийных руд (кизеритовые харт-зальцы, каинито-лангбейнитовые руды), а также способами

конверсии различного сульфатсодержащего сырья ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  и др.) с  $\text{KCl}$ . Из вышеперечисленных солей наибольший интерес представляет сульфат кальция (гипс), который является многотоннажным отходом при производстве фосфорных удобрений в виде фосфогипса [1].

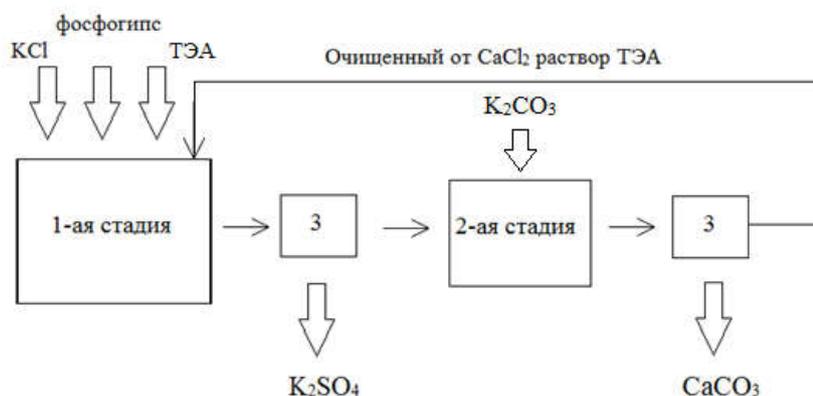
В работе [2] приведены результаты получения сульфата калия при конверсии  $\text{KCl}$  и фосфогипса в присутствии триэтаноламина (ТЭА). Определены оптимальные условия проведения данной реакции. Это: температура  $20^\circ\text{C}$ , время перемешивания 3 часа, 160%-ный избыток от стехиометрической нормы 23%-ного раствора  $\text{KCl}$  и 60%-ный раствор ТЭА по отношению к воде, содержащейся в реакционном сосуде. Выход  $\text{K}_2\text{SO}_4$  составляет 90-91% при содержании его в твердой фазе 92-93%.

Однако после отделения методом фильтрации твердой фазы, содержащей  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , полученный фильтрат состоит из 40-50% ТЭА, 5-6%  $\text{CaCl}_2$ , 3-4%  $\text{KCl}$  и воды. С точки зрения охраны окружающей среды, а также для получения экономического эффекта при использовании этого метода необходимо полученный фильтрат направить повторно в голову процесса на конверсию новых порций  $\text{KCl}$  и  $\text{CaSO}_4$ . Но присутствие в растворе ТЭА посторонних примесей, в частности хлорида кальция, значительно ухудшает показатели конверсии, что выражается в снижении содержания  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в конечном продукте вплоть до 50-70%. Поэтому необходимо применять по возможности ТЭА реактивной квалификации или систематически подвергать очистке ТЭА от  $\text{CaCl}_2$ .

В настоящее время нет надежных способов удаления  $\text{CaCl}_2$  из полученного раствора. Нами предложено использовать для этой цели раствор карбоната калия, тогда данный способ будет состоять из двух стадий: первая – это основная конверсия  $\text{KCl}$  и фосфогипса с получением  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , вторая – это очистка фильтрата, полученного на первой стадии от иона  $\text{Ca}^{2+}$  по реакции:



Технологическая схема этого процесса представлена на рисунке.



1-ая стадия – основная конверсия  $\text{KCl}$  и фосфогипса в присутствии ТЭА; 2-ая стадия – очистка фильтрата полученного на 1-ой стадии от  $\text{CaCl}_2$ ; 3 – фильтры.

Предварительно провели конверсию KCl и фосфогипса с использованием ТЭА реакционной квалификации. Условия опыта были такие же, как описано в работе [2]. В данном случае в твердой фазе получили осадок с содержанием  $K_2SO_4$  91,22%. В случае возврата на основную конверсию полученного фильтрата без предварительной его очистки от иона  $Ca^{2+}$  резко понизилось содержание  $K_2SO_4$  в готовом продукте и составило 50,23%, т.е. содержание  $K_2SO_4$  снизилось практически в 2 раза. Данные результаты показывают отрицательное действие иона  $Ca^{2+}$  на процесс конверсии.

С целью подтверждения возможности осаждения карбонатом калия ионов  $Ca^{2+}$  из фильтратов, полученных при конверсии KCl и фосфогипса, и дальнейшего их использования на 1-ой стадии данного процесса, нами проведено 5 циклов с использованием оборотных растворов. Обратный раствор был получен после осаждения иона  $Ca^{2+}$  карбонатом калия на 2-ой стадии процесса. Его направляли на 1-ую стадию процесса. Как видно из приведенных данных (табл. 1), в каждом цикле содержание иона  $Ca^{2+}$  в оборотном растворе было около 0,02%, а содержание  $K_2SO_4$  в твердой фазе ниже 90% не наблюдалось. Поэтому применение  $K_2CO_3$  при очистке раствора ТЭА от  $CaCl_2$  не вызывает сомнений.

В целях снижения расхода  $K_2CO_3$ , используемого при очистке оборотных растворов, нами были проведены опыты при различных нормах расхода  $K_2CO_3$  от стехиометрии по представленной выше реакции. Установлено, что при введении его в количестве соответствующем стехиометрической норме в растворе практически полностью отсутствует ион  $Ca^{2+}$  и его концентрация составляет 0,02%. Уменьшение этой нормы до 70 и 50% от стехиометрии приводит к увеличению содержания иона  $Ca^{2+}$  в растворе до 0,49 и 0,92% соответственно, а содержание  $CaCO_3$  в твердой фазе составляло 90,63-91,68%.

В дальнейшем были проведены исследования по возврату оборотного раствора, содержащего различное количество иона  $Ca^{2+}$ , на конверсию KCl и фосфогипса. Показано, что уменьшение концентрации иона  $Ca^{2+}$  в оборотном растворе повышает содержание  $K_2SO_4$  в готовом продукте. Так, при содержании  $Ca^{2+}$  в оборотном растворе равном 1,89%, концентрация  $K_2SO_4$  в готовом продукте составляет 50,23%, тогда как при содержании его 0,92 и 0,49% этот показатель повышается до 91,68 и 90,03%. В результате исследований установлено, что качественно-количественные показатели конверсии, полученные при низких количествах (0,92 и 0,49%) иона  $Ca^{2+}$  в оборотном растворе, практически такие же, как и при 0,02%, что соответствует стехиометрической норме расхода компонентов по уравнению.

**Таблица 1.** Влияние оборотных растворов на качественно-количественные показатели конверсии KCl и фосфогипса.

№ цикла	№ стадии	Фаза	Ионный состав, мас.%					ТЭА мас.%	Солевой состав, мас.%				
			K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		KCl	CaCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaCO <sub>3</sub>
1	1	исх. р-р	4,01	0,12	4,01	0,04		40,80	8,07	0,28	0,05		
		ф-т	1,98	1,66	4,62	0,14		50,62	3,77	4,43	0,19		
		тв. ф.	41,86	1,07	0,55	53,73			1,15		3,63	91,92	
	2	исх. р-р	1,98	1,66	4,62	0,14		50,62	3,77	4,43	0,19		
		ф-т	3,59	0,02	3,25	0,07		41,64	6,84		0,05		
		тв. ф.	2,96	34,37	0,75	1,65	52,07		1,58		2,34		84,12
2	1	исх. р-р	3,59	0,02	3,25	0,07		41,64	6,84		0,05		
		ф-т	1,66	1,81	4,63	0,09		33,31	3,16	6,63	0,10		
		тв. ф.	40,97	1,75	0,73	53,54			1,53		5,96	92,66	
	2	исх. р-р	1,66	1,81	4,63	0,09		33,31	3,16	6,63	0,10		
		ф-т	4,26	0,02	3,79	0,04		37,41	8,13		0,05		
		тв. ф.	1,06	36,35	0,98	0,20	52,79		2,01		2,86		90,90
5	1	исх. р-р	3,55	0,06	3,22	0,14		39,12	6,77		0,20		
		ф-т	2,04	1,76	5,15	0,18		53,46	3,89	4,66	0,26		
		тв. ф.	40,97	1,12	0,45	52,23			0,91		3,78	90,19	
	2	исх. р-р	2,04	1,76	5,15	0,18		53,46	3,89	4,66	0,26		
		ф-т	4,02	0,02	3,75	0,10		40,24	7,66		0,08		
		тв. ф.	2,04	36,20	0,71	1,63	54,14		1,49		2,31		88,70

**Таблица 2.** Влияние концентрации иона  $\text{Ca}^{2+}$ , поступающего с раствором ТЭА, на качественно-количественные показатели конверсии  $\text{KCl}$  и фосфогипса.

№ п/п	Фаза	Ионный состав, мас.%				Солевой состав, мас.%				ТЭА, мас.%
		$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{KCl}$	$\text{CaCl}_2$	$\text{CaSO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	
1	исх. р-р	1,91	1,89	0,08	5,95	3,64	4,95	0,1		54,45
	тв. фаза	32,48	7,31	44,6	9,44	19,89		24,83	50,23	
2	исх. р-р	1,98	1,45	0	4,35	3,77	4,01			48,7
	тв. фаза	40,33	2,32	54,09	0,75	1,57		7,88	88,03	
3	исх. р-р	3,89	0,92	0,1	5,09	7,41	2,44	0,14		37,13
	тв. фаза	41,67	1,23	53,46	0,49	1,03		4,19	91,68	
4	исх. р-р	3,28	0,88	0,11	4,43	6,25	2,3	0,26		36,73
	тв. фаза	41,79	1,4	53,52	0,85	1,8		4,75	91,01	
5	исх. р-р	3,28	0,49	0,18	3,72	6,25	1,13	0,26		34,26
	тв. фаза	41,02	1,38	53,27	0,32	0,67		4,68	90,63	

Таким образом, раствор ТЭА может быть возвращен на основную конверсию после предварительной очистки от иона  $\text{Ca}^{2+}$  введением карбоната калия, причем нет необходимости в полной его очистке. Используя  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , мы вводим дополнительный источник иона  $\text{K}^+$ , который переходит в оборотный раствор и будет возвращен на основную конверсию, что позволит снизить его первоначальный расход.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ющенко, И. С. Характеристика насыпного грунта (фосфогипс) / И. С. Ющенко // Геол., геоэкол. и ресурс. потенц. Урала и сопредел. терр. – 2017. – № 5. – С. 99-102.
2. Гончарик, И. И. Получение сульфата калия взаимодействием хлорида калия и сульфата кальция / И. И. Гончарик, В.В. Шевчук, О. А. Кудина, Ф. Ф. Можейко // Вес. Акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. - 2017. - № 3. - С. 98-103.
3. Способ определения триэаноламина в воде: пат. 1649395 СССР: МПК А1 (19) (11) (5) 4 G 01 N 21/78 / Л. Н. Демущкая, Н. В. Онола, Н.Ф. Фалендыш; заявитель и патентообладатель Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского. - № 4692473/04; заявл.15.08.89; опубл. 23,06.91, Бюл. № 18.

В.С. Попкова, Е.В. Матус, к.х.н., н.с.  
(НГТУ, г. Новосибирск, ИК СО РАН, г. Новосибирск)  
Н.М. Кочурова, аспирант, С.Д. Васильев, аспирант,  
И.П. Просвирин, к.х.н., с.н.с., И.З. Исмагилов, к.х.н., н.с.,  
М.А. Керженцев, к.х.н., с.н.с.  
(ИК СО РАН, г. Новосибирск)  
З.Р. Исмагилов, чл.-корр. РАН, г.н.с.  
(ИК СО РАН, г. Новосибирск, ИУХМ СО РАН, г. Кемерово)

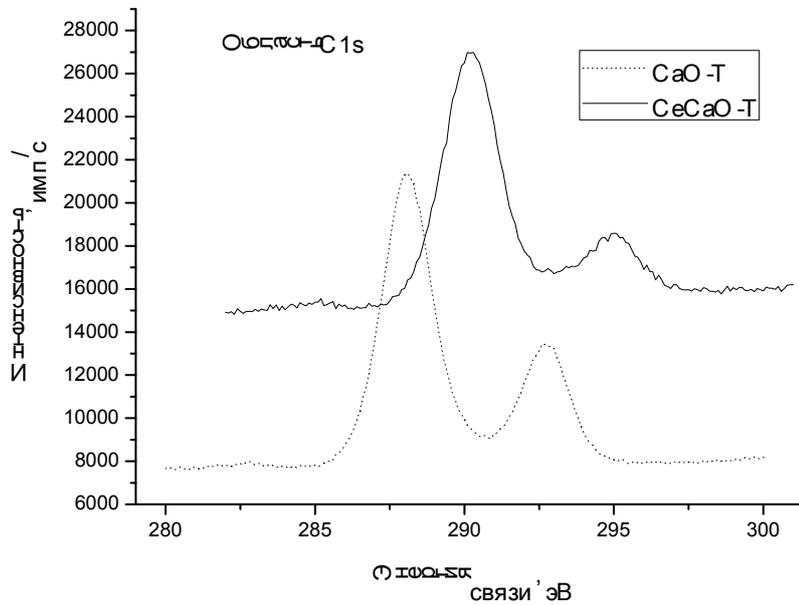
## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЦЕРИЙ-КАЛЬЦИЙ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ ОКСИЛИ- ТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА: ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА**

Реакция окислительной конденсации метана (ОКМ) известна с начала 1980-х годов как один из перспективных способов получения этана и этилена, оба из которых являются ценным химическим сырьем. Многолетние исследования во всем мире, с использованием большого количества различных катализаторов и условий, дали понимание механизма этой комплексной гомогенно-гетерогенной реакции и значений ее кинетических параметров, что в последнее десятилетие позволило разработать промышленные способы реализации ОКМ, обеспечивающие стабильность работы катализатора и достижение термодинамически разрешенного выхода 25 % по  $C_2$ -углеводородам. Важную роль в изучении реакции ОКМ играют модельные катализаторы, с помощью которых можно более детально оценить вклад каждого из их компонентов в наблюдаемую активность [1]. В данной работе исследованы носители  $CaO$  и катализаторы  $20Ce-CaO$ , приготовленные твердофазным (Т) и золь-гель (З) методами [2]. Аналогичные материалы хорошо показали себя при исследованиях как механизма ОКМ [3], так и корреляции скорости реакции со структурой катализатора [4]. Свежие образцы охарактеризованы рентгеноспектральным флуоресцентным методом для химического анализа, измерениями текстурных характеристик, рентгенофазовым анализом, а также дифференциальным термическим анализом с термогравиметрией (методики даны в [2,5]).

На Рисунках 1 и 2 приведены спектры РФЭС в областях  $C1s$  и  $O1s$  для  $CaO-T,3$  и  $20Ce-CaO-T,3$ . Калибровки по шкале энергий связи, отдельно для каждого образца, сделаны по положению основного пика  $C1s$ , принятого за 285.0 эВ (средняя величина для  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизованного углерода). Калибровочные значения составляют: – 3.0 эВ ( $CaO-T$ ) и – 5.2 эВ ( $20Ce-CaO-T$ ) (Рисунок 1(а)); – 3.8 эВ ( $CaO-3$ ) и – 4.6 эВ ( $20Ce-CaO-3$ ) (Рисунок 2(а)). Для Т- и З-серий образцов, при введении  $Ce$  в  $CaO$ , видно снижение интенсивности второго пика от более прочно связанных кислород-содержащих форм углерода на ~

290 эВ, что может означать их десорбцию или расходование О на окисление Се. Это подтверждается спектрами O1s (Рисунки 1(б),2(б), снижение основного пика и появление пика  $\text{CeO}_2$ ) и Ce3d ( $\text{Ce}^{4+}$  превосходит  $\text{Ce}^{3+}$ ).

(а)



(б)

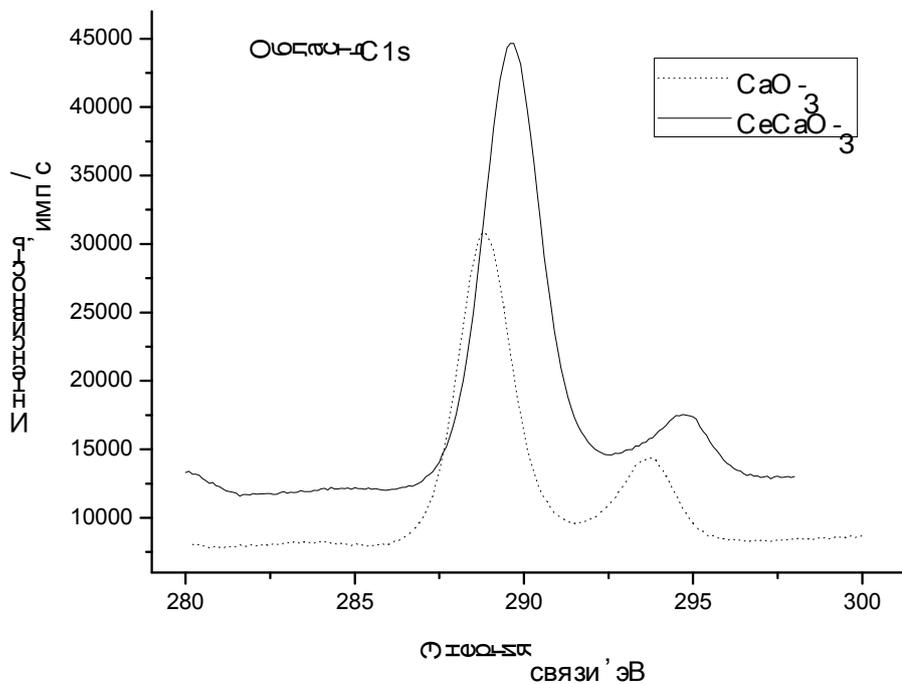


Рисунок 1 - Спектры РФЭС в области C1s, свежие образцы CaO и 20Ce-CaO, приготовленные: (а) твердофазным и (б) золь-гель методами. Калибровки по шкале энергий связи (описаны в тексте) сделаны по положению основного пика C1s, принятого за 285.0 эВ.

Поскольку реакция ОКМ идет во внешне-диффузионной области, важным является состав поверхности катализатора, и в данной работе применена рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) [2].

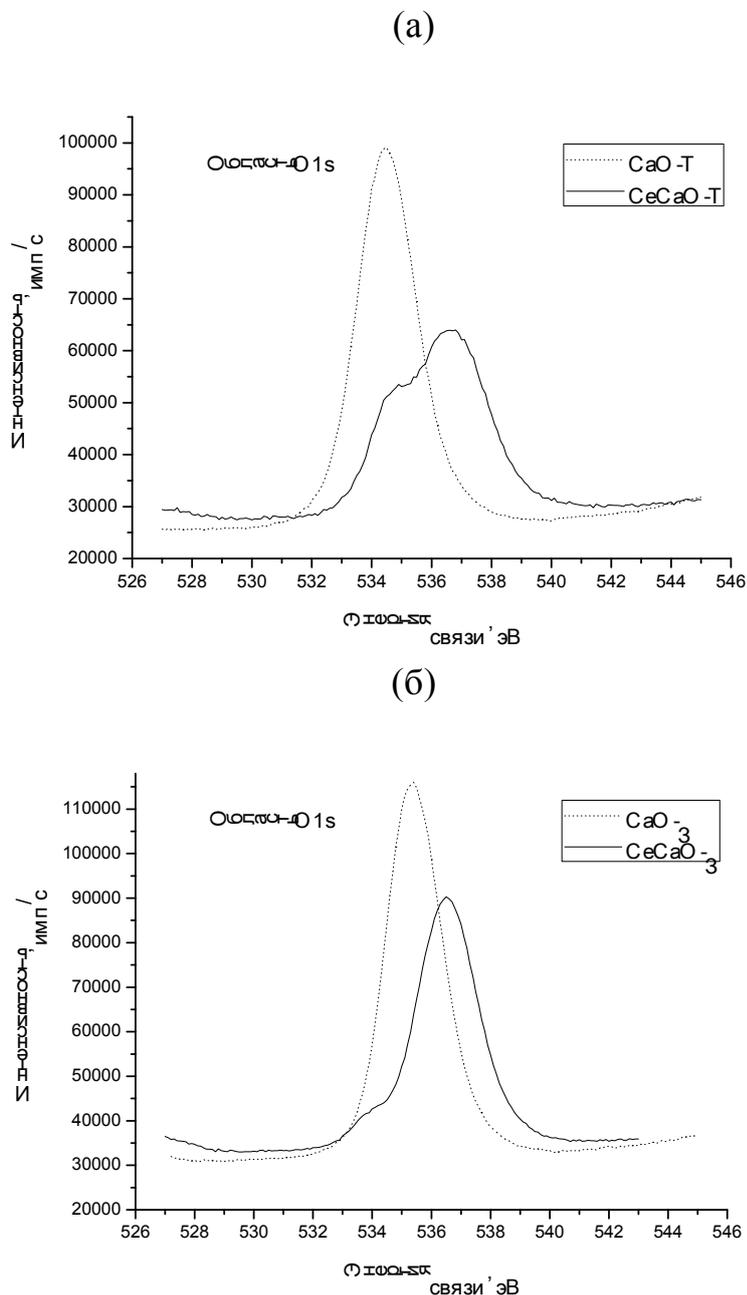


Рисунок 2 - Спектры РФЭС в области O1s, свежие образцы CaO и 20Ce-CaO, приготовленные: (а) твердофазным и (б) золь-гель методами. Калибровки по шкале энергий связи (описаны в тексте) сделаны по положению основного пика C1s, принятого за 285.0 эВ.

Авторы выражают благодарность коллегам в ИК СО РАН, Новосибирск - И.Л. Краевской, Т.Я. Ефименко, В.А. Ушакову, Г.С. Литвак за помощь в исследованиях физико-химическими методами. Работа выполнена в рамках проекта РФФИ мол\_а (№ 18-33-00882).

## ЛИТЕРАТУРА

1. В.И. Ломоносов, Ю.А. Гордиенко, М.Ю. Синев, Кинетические закономерности процесса окислительной конденсации метана в присутствии модельных катализаторов, *Кинетика и катализ* 54(4) (2013) 474-486.
2. I.Z. Ismagilov, E.V. Matus, M.A. Kerzhentsev, I.P. Prosvirin, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, G. Gerritsen, E. Abbenhuis, Z.R. Ismagilov, Design of highly efficient catalyst for rational way of direct conversion of methane, *Eurasian Chemico-Technological Journal* 17 (2015) 105-118.
3. A.G. Anshits, N.P. Kirik, V.G. Roguleva, A.N. Shigapov, G.E. Selutin, Oxidative dimerization of methane over CaO doped with chlorides of alkaline metals, *Catalysis Today* 4 (1989) 399-407.
4. A.G. Anshits, E.N. Voskresenskaya, A.N. Shigapov, Prediction of the oxide systems catalytic properties in methane oxidative coupling, in: *Natural Gas Conversion* 61 (1991) 49-55, A. Holmen, K.-J. Jens, S. Kolboe (Editors), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 569 pages.
5. И.З. Исмагилов, Е.В. Матус, С.Д. Васильев, В.В. Кузнецов, М.А. Керженцев, З.Р. Исмагилов, Окислительная конденсация метана в присутствии модифицированных MnNaW/SiO<sub>2</sub>-катализаторов, *Кинетика и катализ* 56(4) (2015) 459-469.

УДК 666.295.3

Д.С. Подгорнов, И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## НЕФРИТТОВАННЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ ДЕКОРИРОВАНИЯ САНИТАРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Для декорирования санитарных керамических изделий применяются полуфриттованные и сырые глазури [1–3].

Целью работы является синтез нефриттованной цирконийсодержащей глазури улучшенных характеристик, предназначенной для декорирования санитарных керамических изделий, получаемых однократным обжигом из полуфарфоровых масс, изготавливаемых ОАО «Керамин» (г.Минск). Синтез нефриттованной глазури осуществлялся на основе поликомпонентной сырьевой композиции включающей, мас. %: кварцевый песок (ВС–050–1) 15–25, мел (ММС–2) 5–17,5, пегматит (FS–700) 32,5–45. В качестве постоянных компонентов использовались: глина огнеупорная «Веско-Гранитик», тальк онотский (Россия), циркобит МО, волластонитовый концентрат (Россия) и каолин КН–83 в примерно одинаковых количествах при общем содержании, составляющем 30 %.

Сырьевые компоненты подвергались мокрому помолу в микрошаровой мельнице (Speedy, Италия) до остатка на сите № 0045 в количестве не более 0,5 % при влажности 35–40 %. Высушенные образцы фарфоровых изделий покрывались методом полива и обжигались в промышленной туннельной печи открытого пламени с автоматическим регулированием на печных вагонетках с канализированным подом при температуре  $1200 \pm 10$  °С в течении 24 ч. Все покрытия характеризовались качественным равномерным блестящим покрытием с высокой растекаемостью, блеском, белизной, разливом и заглушенностью глазурного слоя.

Полученные глазурные покрытия характеризуются отсутствием поверхностных дефектов, в особенности наколов, вызванных процессами дегидратации и декарбонизации компонентов сырьевой композиции глазурного слоя и керамического черепка.

Блеск и белизна покрытий определялись на фотоэлектрическом блескомере ФБ–2 с использованием в качестве эталона при определении блеска черного увиолевого стекла, белизны – баритовой пластинки. Значения белизны покрытий составляли 87–94 %, блеска – 64–73 %.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных глазурей измерялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы «Netzsch» (ФРГ) в интервале температур 20–400 °С при постоянной скорости нагрева образцов в печи, составляющей 5 °С/мин. ТКЛР синтезированных покрытий находился в интервале значений  $(58,43 - 63,76) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

Микротвердость глазурей определялась на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия) при нагрузке на индентор 200 г с обработкой данных с помощью фотоэлектронного микрометра, осуществляющего автоматический расчет значений микротвердости по размерам диагонали отпечатка, полученного при вдавливании в образец квадратной алмазной пирамидки с углом между гранями 136 градусов. Среднее значение выводилось из десяти параллельных измерений. Микротвердость покрытий составляла 4177–5945 МПа.

Термостойкость образцов определялась двукратным кипячением в течение 3 ч при температуре  $110 \pm 3$  °С в 50 % растворе хлорида кальция с последующим охлаждением изделий до  $(3 \pm 1)$  °С. После остывания образцы вынимались и погружались на 1 ч в сосуд с раствором фуксина, затем вынимались, протирались мягкой тканью и осматривались. Если в результате осмотра на глазурованных поверхностях всех трех образцов не обнаруживалось трещин, посечек и прочих повреждений, то проверка повторялась путем погружения образцов после их кипячения и охлаждения на 2 ч в раствор фуксина. Все покрытия оказались термически стойкими.

Химическая устойчивость глазурных покрытий определялась путем выдержки образцов в течение 1 ч параллельно в трех растворах: в

20 % растворе серной кислоты ( $H_2SO_4$ ), 20 % растворе соляной кислоты (HCl) и 5 % растворе щелочи (KOH). Затем образцы вынимались из растворов, промывались водопроводной водой и осматривались без применения увеличительных приборов. Все глазурные покрытия оказались химически стойкими.

Рентгенограммы синтезированных материалов снимались на рентгеновском дифрактометре D 8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия). Излучения –  $CuK_{\alpha}$ , детектор – сцинтиляционный счетчик. Запись производилась в диапазоне углов  $2\theta$  –  $5-80^\circ$  с шагом  $0,1^\circ$  и накоплением импульсов в шаге в течении 2 с. Для идентификации кристаллических фаз использовались международная картотека Joint Comitee on Powder Diffraction Standarts, 2003 и программное обеспечение DIFFRAC PLUS фирмы «Bruker».

Рентгенофазовым анализом установлено, что достаточная степень глушения обусловлена преобладающим присутствием циркона ( $ZrSiO_4$ ). Также кристаллизуются в незначительном количестве анортит  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ .

Разработанные глазурные покрытия по сравнению с производственными обладают более высокими показателями: белизна повышена на 3–5 %, блеск на 2–6 %.

Сравнение декоративно-эстетических характеристик и физико-химических свойств синтезированных покрытий и производственного аналога показало, что по значениям показателя белизны, термостойкости и химической устойчивости разработанная глазурь не отличается, а по блеску и микротвердости превосходит производственную, выгодно отличаясь от них отсутствием в шихтовых композициях чрезвычайно и высоко опасных компонентов (углекислый барий, цинковые белила).

На рисунке 1 приведена кривая ДСК, снятая в интервале температур 20–1200 °С.

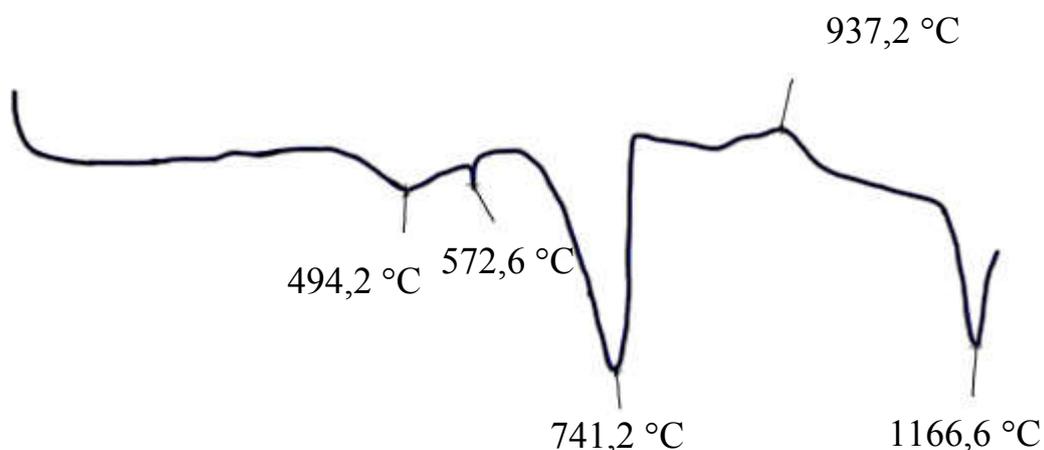


Рисунок 1 - Кривая ДСК исследуемого глазурного покрытия

Эндотермический эффект с минимумом при 494,2 °С связан с удалением структурной воды в глинистых минералах. С повышением температуры, на кривой ДСК можно отметить эндотермический эффект при 572,6 °С связанный с выделением конституционной воды и частичной перестройкой структуры [28], а также наложением эндоэффекта, обусловленного модификационным переходом из  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц.

При минимуме с температурой 741,2 °С отмечаются эндотермические эффекты, обусловленные разложением карбонатов, в частности мела, присутствующего в составах глазурных шихт.

Экзотермический эффект при температуре 937,2 °С показывает, что при данной температуре может происходить частичная кристаллизация покрытия.

Эндотермический эффект при температуре 1166,6 °С связан с процессом плавления глазурной шихты.

Применение разработанных составов нефритованных глазурных покрытий позволит исключить из состава сырьевые материалы I и II класса опасности, что обеспечит повышение экологической безопасности производства при сохранении требуемых физико-химических свойств изделий.

Косвенная оценка вязкости глазури осуществлялась путем определения длины растекания глазурного расплава при нагревании до 1200 °С. Эталоном служила глазурь промышленного состава, используемая на ОАО «Керамин», для которой эта длина составляет 35–45 мм. Результаты измерений свидетельствуют о соответствии синтезированных составов требованиям, предъявляемым по этому показателю к покрытиям для санитарных керамических изделий.

Установлено, что полученные глазури представляют собой гетерофазные стеклокристаллические системы, интенсивная заглуженность которых в процессе однократного обжига обеспечивается реликтовыми изометричными зернами циркона с размером 1,0–1,5 мкм и игольчатыми кристаллами волластонита длиной до 20 мкм, наличием в стекловидной фазе участков ликвационного характера, а также присутствием газовой фазы. Микрогетерогенность структуры обуславливает высокую термическую стойкость покрытий за счет релаксации возникающих напряжений, а значения микротвердости возрастают вследствие наличия кристаллической фазы [4].

Следует сделать вывод, что повышению блеска глазурных покрытий способствует увеличение содержания оксидов щелочных металлов, которые вводятся пегматитом. Это обусловлено тем, что пегматит способствует лучшему растеканию и плавлению глазури, а, следовательно, и образованию блестящей поверхности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова [и др.]; под общ. ред. В.П. Иванова. – «Недра», 1974. – 399 с.
2. Носова, З.А. Циркониевые глазури / З.А. Носова. – М.: Стройиздат, 1972. – 172 с.
3. Блюмен, Л.М. Глазури / Л.М. Блюмен. – М: Гос.из-во литер. по строит. матер., 1954. – 171 с.
4. Кривоносова, Н.Т. Совершенствование производства санитарных керамических изделий / Н.Т. Кривоносова, А.И. Чеберко. – Запорожье: Дикое поле, 2008. – 325 с.

УДК 549.5:537.31/.32:666.654

А.В. Крищук, студ.;  
И.Д. Сидорик, студ.;  
Е.А. Чижова, доц., канд. хим. наук;  
С.В. Шевченко, асс., канд. хим. наук  
(БГТУ, г. Минск)

### **ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ**

Слоистый кобальтит кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  характеризуется высокими значениями электропроводности и коэффициента термо-ЭДС и низкой теплопроводностью, а также устойчив к воздействию атмосферного кислорода при повышенных температурах, что позволяет рассматривать его как перспективную основу для разработки новых высокотемпературных термоэлектриков [1, 2]. Функциональные характеристики (фактор мощности, показатель термоэлектрической добротности) керамики на основе этого сложного оксида могут быть улучшены путем легирования его оксидами других металлов или путем получения более плотной керамики, в том числе композиционной. Получить более плотную керамику возможно путем изменения метода синтеза (растворные методы), а также подвергая керамику, полученную традиционным керамическим методом, горячему прессованию или плазменно-искровому спеканию [3]. Эти методы либо сложны в исполнении, либо требуют специального оборудования.

В настоящей работе проведена попытка улучшения фактора мощности керамики на основе кобальтита кальция путем модификации режимов спекания при получении образцов.

Образцы кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и твердого раствора  $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  получали керамическим методом из карбоната кальция, оксида кобальта (II, III) и оксида диспрозия, взятых в соответствующих

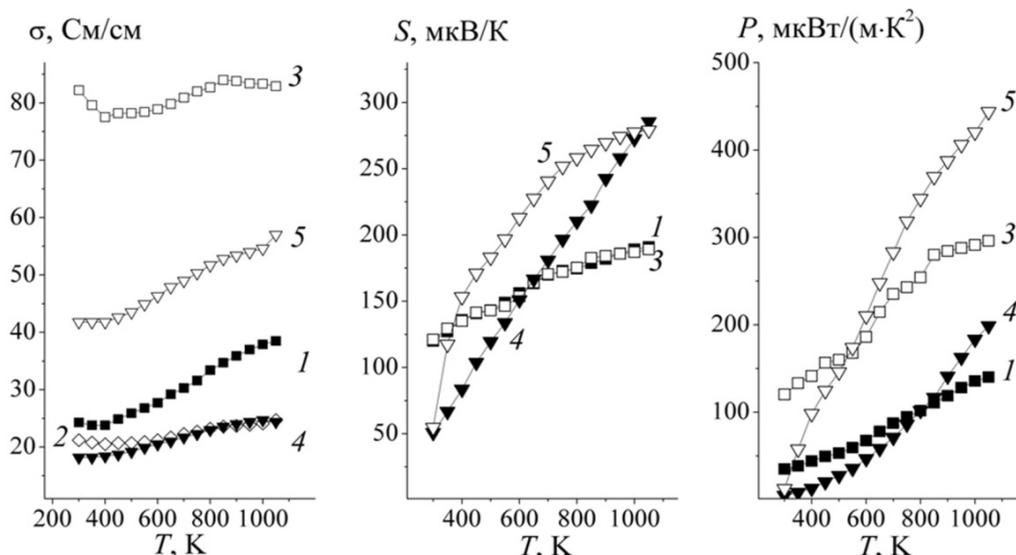
стехиометрических соотношениях. Тщательно перемешанную и перемолотую с добавлением этанола в планетарной мельнице «Pulverizette 6» (350 об/мин, 30 мин) шихту прессовали с добавлением этанола в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм, которые отжигали при температуре 1173 К на воздухе в течение 12 ч, затем снова повторяли операции помола и прессования, при котором образцы формировали в виде прямоугольных параллелепипедов размером 5×5×30 мм. Часть полученных образцов спекали в течение 12 ч при температуре 1193 К (режим I). Другую часть образцов подвергали многоступенчатому отжигу: 1473 К (24 ч), 973 К (8 ч), 1173 К (12 ч) (режим II). Часть этих образцов подвергали дополнительному отжигу при температуре 1173 К в течение еще 24 ч (режим III).

Электропроводность и термо-ЭДС материалов определяли на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Перед измерениями электрических свойств на поверхности образцов формировали Ag-электроды путем вжигания серебряной пасты при 1100 К в течение 15 мин. Значения фактора мощности термоэлектрических материалов вычисляли по формуле  $P = S^2 \cdot \sigma$ , где  $S$  – коэффициент термо-ЭДС, а  $\sigma$  – удельная электропроводность.

После спекания в режиме III кажущая плотность образцов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (по сравнению с режимом I) возросла в 1,25 раза (с 3,23 г/см<sup>3</sup> до 4,04 г/см<sup>3</sup>) и 1,46 раза (с 3,09 г/см<sup>3</sup> до 4,51 г/см<sup>3</sup>) соответственно. Ожидаемое повышение плотности образцов происходит за счет высокой температуры спекания. Однако при нагревании выше 1199 К кобальтит кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  подвергается перитектоидному распаду [4], а затем при температуре выше 1299 К происходит перитектоидный распад продукта первичного распада [4]. Таким образом, керамика, спеченная при температуре 1473 К получается более плотной, но содержит значительное количество низкопроводящих фаз [5]. Поэтому для восстановления фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  образцы подвергаются длительному низкотемпературному отжигу [5].

Как видно из рисунка, удельная электропроводность незамещенного кобальтита кальция после отжига в режиме II уменьшилась по сравнению с образцами, отожженными в режиме I. Это объясняется тем, что в образцах, отожженных в режиме II не до конца прошло восстановление фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и в них в заметном количестве присутствуют низкопроводящие фазы. А после отжига в режиме III удельная электропроводность образцов как незамещенного кобальтита кальция, так и твердого раствора на его основе по сравнению с образцами, спеченными в режиме I, резко выросла (в 2,1 раза для  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и в 2,3 раза для  $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ) за счет более высокой плотности материалов, которая, в свою очередь, приводит к уменьшению электросопротивления межзеренных контактов. Изменение режима спекания, как и ожидалось [3], практически не отразилось на значениях коэффициента

термо-ЭДС, поэтому увеличение фактора мощности образцов при



Температурные зависимости удельной электропроводности ( $\sigma$ ), коэффициента термо-ЭДС ( $S$ ), фактора мощности ( $P$ ) керамики состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (1–3) и  $\text{Ca}_{2.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (4, 5), спеченных в режиме I (1, 4), II (2) и III (3, 5)

1050 К от 142  $\mu\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К}^2)$  до 297  $\mu\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К}^2)$  для  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и от 196  $\mu\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К}^2)$  до 444  $\mu\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К}^2)$  для  $\text{Ca}_{2.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  связан только с соответствующим ростом удельной электропроводности. Близкие значения фактора мощности получены в работе [5] для  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , спеченного по сходной методике.

Таким образом, в настоящей работе было достигнуто значительное улучшение термоэлектрических характеристик образцов кобальтита кальция и твердого раствора на его основе (фактор мощности образцов возрос более чем в 2 раза) за счет увеличения плотности керамики путем модификации режима спекания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Oxide Thermoelectrics // ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. – Research Signpost. Trivandrum, India, 2002. – 255 p.
2. Ohta, H. Recent Progress in Oxide Thermoelectric Materials: *p*-Type  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  and *n*-Type  $\text{SrTiO}_3$  / H. Ohta, K. Sugiura, K. Koumoto // Inorg. Chem.– 2008.– V. 47.– P. 8429–8436.
3. Preparation of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  and Improvement of its Thermoelectric Properties by Spark Plasma Sintering / Yu. Liu [et al.] // J. Amer. Cer. Soc.– 2005.– V. 88, N 5.– P.1337–1340.
4. Woermann, E. Phase equilibria in the system  $\text{CaO}$ –cobalt oxide in air / E. Woermann, A. Muan // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – V. 32.– P. 1455–1459.
5. Post-calcination, a novel method to synthesize cobalt oxide-based thermoelectric materials / M.-G. Kang [et al.] // Acta Materialia.- 2014.– V. 73.– P. 251–258.

## **РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ МЕТАЛИЗИРОВАННЫХ БЛЕСТЯЩИХ ГЛАЗУРЕЙ**

Металлизированные глазурные покрытия, несмотря на свои высокие декоративно-эстетические характеристики начали использоваться при производстве керамогранита сравнительно недавно, поэтому они недостаточно изучены [1].

Преимущества металлизированного керамогранита состоят в следующем. Покрытие нейтрализует облучение от электрических приборов и линий электропередач. Защитные свойства заключаются в том, что под действием электромагнитного поля в глазурном покрытии возникают вихревые токи (токи Фуко), которые наводят в нем вторичное поле. Амплитуда наведенного поля приблизительно равна амплитуде экранируемого поля, а фазы полей противоположны. Результирующее поле, возникающее в результате сложения двух рассмотренных полей, быстро затухает в материале покрытия.

Кроме того, металлизированное покрытие обеспечивает энергосбережение. Отражая тепловое излучение, оно способно поддерживать в помещении комфортную температуру [2].

Как известно, существует два основных метода получения металлизированных глазурей. Первый метод заключается в нанесении растворов благородных металлов (золото, серебро, платина и др.) на готовую плитку с последующей термообработкой. Метод не находит широкого применения для получения керамических плиток ввиду высокой стоимости применяемых материалов, кроме того, необходимость повторной термообработки существенно увеличивает топливно-энергетические затраты на производство данного вида продукции. Вторым методом получения металлизированного глазурного покрытия является обжиг в восстановительной среде, что также заметно осложняет промышленное производство керамогранита, а происходящие процессы частичного или полного восстановления металлов с выделением кислорода могут привести к образованию дефектов глазурного покрытия, нестабильности внешнего вида и окраски глазурей [3].

Целью исследования является получение металлизированных глазурных покрытий для керамогранита, обладающих требуемыми физико-механическими свойствами и декоративно-эстетическими характеристиками; выявление взаимосвязи структурных особенностей получаемых глазурей и их физико-химических свойств от химического состава сырьевой композиции.

Сырьевая композиция для получения металлизированных глазурей включала, %<sup>1</sup>: фритту 2/154 (производственный состав, применяющийся на ОАО «Керамин», г. Минск, Республика Беларусь) в количестве 20–30, оксид меди (II) – 10–20, полевой шпат – 20–30, при постоянном содержании глинозема, доломита, огнеупорной глины, кварцевого песка и оксида железа (III), суммарное количество которых составило 40 %.

Глазурный шликер готовился совместным помолом компонентов глазурной шихты в шаровой мельнице (Speedy, Италия) до остатка на сите № 0056 в количестве 1,2–1,5 % при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющим 1:1,5:0,5. Полученная суспензия влажностью 45–48 % наносилась на высушенный до влажности не более 0,5 % и покрытый ангобом полуфабрикат керамогранита. Заглазурованные опытными составами образцы подвергались обжигу в газопламенной печи типа FMS-2950 (Италия) при температуре 1206±2 °С в течении 48±2 мин в производственных условиях ОАО «Керамин», поскольку в лабораторных условиях воспроизвести требуемый температурно-временной режим термообработки является проблематичным.

Исследование включало определение цвета покрытий по 100-цветовому атласу ВНИИ им. Д.И. Менделеева, блеска на фотоэлектронном блескомере ФБ–2 (Россия) с использованием в качестве эталона увиолевого стекла. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных глазурей измерялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–400 °С, микротвердость – на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия). Рентгенофазовый анализ проводили на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) – на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия).

Значения физико-химических свойств глазурных покрытий измерялись в соответствии с ГОСТ 27180-2001 (таблица).

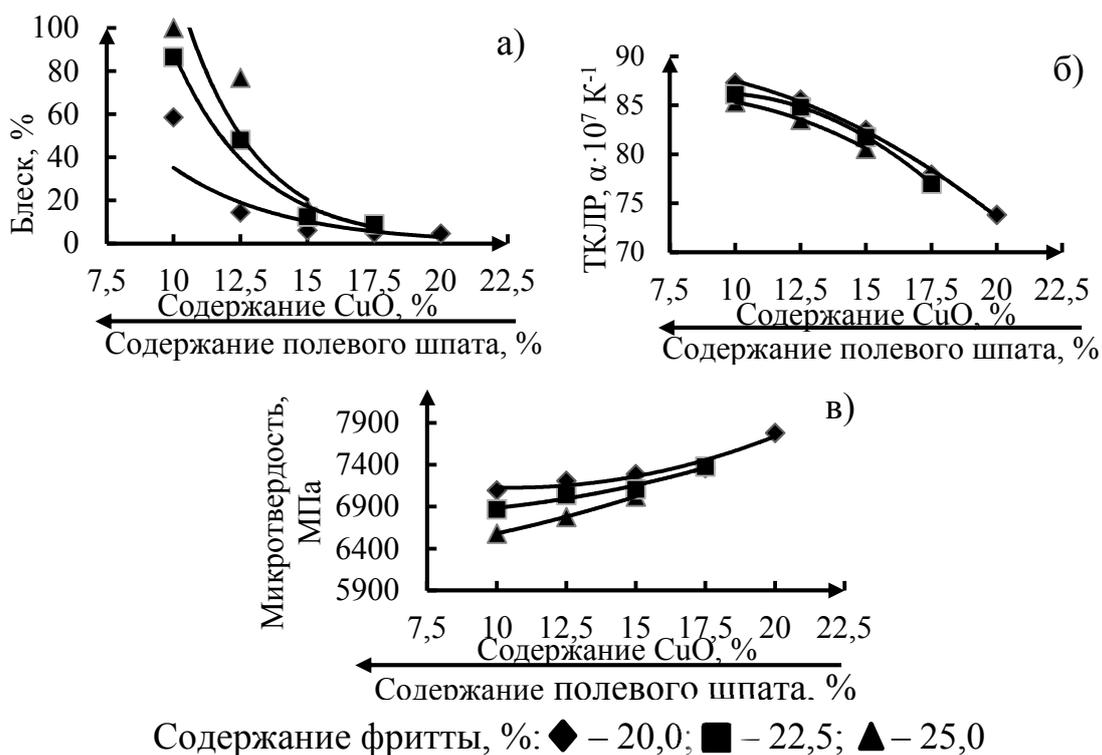
**Таблица – Физико-химические свойства металлизированных глазурей**

Свойство	Показатели свойств
Цвет покрытия	Темно-серый, серый, красно-коричневый темный
Фактура поверхности	Матовая, блестящая
Блеск, %	4,7–100
Микротвердость, МПа	6253–7781
ТКЛР, К <sup>-1</sup>	(72,51–87,31)·10 <sup>-7</sup>
Термическая стойкость	Более 200 °С
Химическая стойкость	Химически стойкие к раствору № 3

С помощью рентгенофазового анализа выявлено, что глазурные покрытия представлены следующими кристаллическими фазами: анор-

титом, теноритом ( $\text{CuO}$ ) и маггемит ( $\gamma\text{-FeO}_3$ ). Установленная тенденция к закономерному повышению степени закристаллизованности глазури при повышении содержания  $\text{CuO}$  объясняет снижение блеска и ТКЛР покрытий (рисунки 1а, 1б) и увеличение их микротвердости (рисунок 1в).

Как видно из рисунков 1б, 1в, при одновременном увеличении количества фритты 2/154 наблюдается уменьшение ТКЛР и микротвердости глазури.

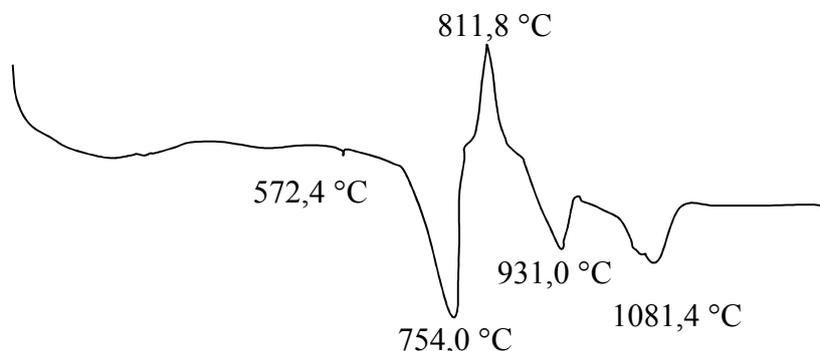


**Рисунок 1.** Зависимость блеска (а), ТКЛР (б) и микротвердости (в) глазурных покрытий от содержания оксида меди (II)

На рисунке 2 приведена кривая ДСК, снятая в интервале температур 20–1200 °С. На ней отмечается эндоэффект при температуре 572,4 °С, обусловленный модификационными превращениями кварца. При температуре 754,0 °С и 931,0 °С фиксируются эндоэффекты, которые являются результатом разложения карбоната магния и кальция, входящих в состав доломитовой муки. Далее наблюдается экзотермический эффект с максимумом при температуре 811,8 °С, скорее всего, это свидетельствует о процессах кристаллизации анортита. Наличие эндотермического эффекта при температуре 1081,4 °С связано с плавлением составляющих шихты.

Таким образом, в результате исследования установлено, что для получения качественных металлизированных блестящих глазурей с высокими декоративно-эстетическими характеристиками и физико-химическими свойствами, максимальное количество оксида меди (II) в составе шихтовой композиции должно составлять 15,0 %.

Проведенные испытания в заводских условиях ОАО «Керамин» показали возможность использования разработанных покрытий в условиях промышленного производства по существующей технологии приготовления и нанесения глазурей.



**Рисунок 2.** Кривая ДСК исследуемой глазурной шихты при содержании оксида меди (II) в количестве 15 %

#### ЛИТЕРАТУРА

1 *Pekkan K.* Production of Metallic Glazes and Their Industrial Application / K. Pekkan, E. Tasci, V. Uz // Journal of the Australian Ceramic Society Volume. 2015. Vol. 51, No 1. P. 110–115.

2 Левицкий, И.А. Особенности формирования металлизированных глазурных покрытий / И.А. Левицкий, А.Н. Шиманская, В.А. Блоцкая // Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Международной научно-технической конференции, 18–20 ноября 2015 г. – Минск, 2015. – С. 43–46.

3 *Siligardi C.* Lead Free Cu-Containing Frit for Modern Metallic Glaze / C. Siligardi, M. Montecchi, M. Montorsi, L. Pasquali / Journal of the American Ceramic Society. 2009. Vol. 92, No 11. P. 2784–2790.

УДК 675.928.006.7:678.046

Е.В. Лашкина, ст. преп.  
(БелГУТ, г. Гомель)

#### **УПАКОВОЧНАЯ ИНСЕКТИЦИДНАЯ ПЛЕНКА, МОДИФИЦИРОВАННАЯ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ**

В настоящее время одним из наиболее перспективных и экономически выгодных способов модификации полимеров является введение в полимерную матрицу различных наноразмерных наполнителей, что существенно оказывает влияние на деформационно-прочностные, физико-химические, барьерные и другие свойства материалов.

Одной из современных тенденций в области разработки способов защиты сельскохозяйственных, лесных угодий и декоративных насаждений в городах от насекомых-фитофагов, а также сырья и промышленных товаров от биоповреждений является их упаковка и/или укутывание с помощью многофункциональных инсектицидных полимерных пленок [1].

Такие материалы являются альтернативой традиционному опрыскиванию и позволяют значительно снизить риск негативного воздействия химически активных компонентов на функционирование биоценозов и экосистем, дополнительное загрязнение окружающей среды и высокие энергоматериальные затраты.

Современные инсектициды принадлежат к достаточно разнообразным классам химических веществ. Это инсектициды на основе синтетических пиретроидов, фосфорорганических соединений, неоникотиноидов – обладающие высокой инсектицидной активностью, продолжительным защитным действием при низких нормах расхода (1 – 5 %), эксплуатационными характеристиками ( $T_{разл.}$  180 – 230°C,  $T_{кип.}$  120 – 286°C), удовлетворяющими температуре переработки полимерной матрицы, экологической безопасности по отношению к окружающей среде [2].

Высокоэффективным классом стабилизаторов, повышающих стойкость полиэтиленового связующего к термоокислительной деградации и действию УФ-облучения являются стерически (пространственно) затрудненные амины (ПЗА).

Перспективным компонентом для равномерного распределения малых количеств инсектицида и стабилизатора в перерабатываемой композиции и устранения слипания готовой к эксплуатации пленки является нанопорошок карбонат кальция ( $CaCO_3$ ) с размером частиц менее 100 нм.

Целью работы является изучение влияния наноразмерных частиц минерального наполнителя  $CaCO_3$  на физико-химические и эксплуатационные свойства инсектицидной полимерной пленки.

Объектом исследования служили полимерные пленочные образцы инсектицидных полимерных составов на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД) марки 16803-070 (ГОСТ 16337-77).

Потенциально активными компонентами в полимерных пленочных композиционных материалах ПЭВД выступали инсектициды различного спектра действия широко распространенные на рынке Беларуси и стран СНГ. Их основные характеристики представлены в таблице.

ПЭВД наполняли нанопорошком  $CaCO_3$  различной дисперсности. В композициях использовали стабилизатор из класса ПЗА – Tinuvin 783. В качестве пластификатора был выбран диоктилфталат (ДОФ), ТУ 6-09-08-1504-83.

Композиции готовили следующим образом: в нанопорошок CaCO<sub>3</sub> (до 5 мас. %) последовательно путем смешивания вводили инсектицид (1,1 мас.%), затем стабилизатор (0,5 – 1 мас. %); смесь пластифицировали жидким ДОФ (2,2 мас. %); полученную массу смешивали с ПЭВД (90,7 – 96,2 мас. %). Пленки формовали из гранулята методом рукавной экструзии. Технологичность процесса переработки композиций в пленку оценивали с помощью экструзионного агрегата НААКЕ RHEOCORD 90 по критерию минимума крутящего момента в шнеке. В соответствии с этим критерием определен диапазон оптимальной дисперсности частиц CaCO<sub>3</sub> – менее 100 нм.

Таблица – Основные характеристики используемых инсектицидов

Класс инсектицида	Действующее вещество	Название (торговая марка), брутто-формула	Химическая формула
Синтетические пиретроиды	Перметрин	«Искра», КЭ	(C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
	Циперметрин	«Шарпей» МЭ	(C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
	β-циперметрин	«Кинмикс» КЭ	(C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Фосфорорганические соединения	Пиримифос-метил	«Актеллик», КЭ	(C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PS)
Неоникотиноиды	Имидаклоприд	«Искра Золотая», ВРК	(C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )

Деформационно-прочностные характеристики пленок (разрушающее напряжение  $\sigma$  и относительное удлинение  $\varepsilon$  при разрыве) определяли по ГОСТ 14236-81 с помощью разрывной машины Instron 5567 (США). Для исследования физико-химических, фазовых и структурных изменений материалов использовали дифференциально-термический и термогравиметрический анализ. Морфологию поверхности исследуемых пленочных образцов ПЭВД/ДОФ/инсектицид/Tinuvin 783/CaCO<sub>3</sub> оценивали методом растровой электронной микроскопии с помощью оптического микроскопа Device.

Микробиологическую активность модифицированных пленок исследовали на тест-культурах бактерий *Pseudomonas aeruginosa*, выращенных из паспортизированных штаммов Института микробиологии НАН Беларуси.

По данным деформационно-прочностных показателей область оптимальных концентраций CaCO<sub>3</sub> составляет 4 – 5 мас. % (рисунок). Дальнейшее увеличение содержания наночастиц CaCO<sub>3</sub> приводит к снижению этих показателей, что обусловлено уменьшением содержания ПЭВД и повышением дефектности материала, влияющей на изменение его структуры и соответственно снижение деформационных характеристик и эксплуатационных свойств.

Введение в инсектицидную полимерную пленку наночастиц CaCO<sub>3</sub> способствует смещению пиков термодеструкции на 10 – 15 °С в сторону более высоких температур и снижению их интенсивности. Это

обусловлено улучшением структуры материала вследствие равномерного распределения дисперсного наполнителя в полимерной матрице, что подтверждает анализ топографии поверхности. Кроме того, введение  $\text{CaCO}_3$  в композиции с различными инсектицидами приводит к увеличению степени кристалличности материалов на 8 – 12 %, что свидетельствует об образовании индивидуальных кристаллических структур за счет того, что нанодисперсные частицы  $\text{CaCO}_3$  являются зародышами кристаллизации. Соответственно повышаются (от 21 % до 30 %) прочностные характеристики пленок.

По результатам микробиологических исследований активность всех исследованных образцов по отношению к микроорганизмам не зарегистрирована. Разработанная многофункциональная инсектицидная пленка, модифицированная наноразмерными частицами  $\text{CaCO}_3$  не оказывает подавляющего морфологического и физиологического действия на тест-культуры.

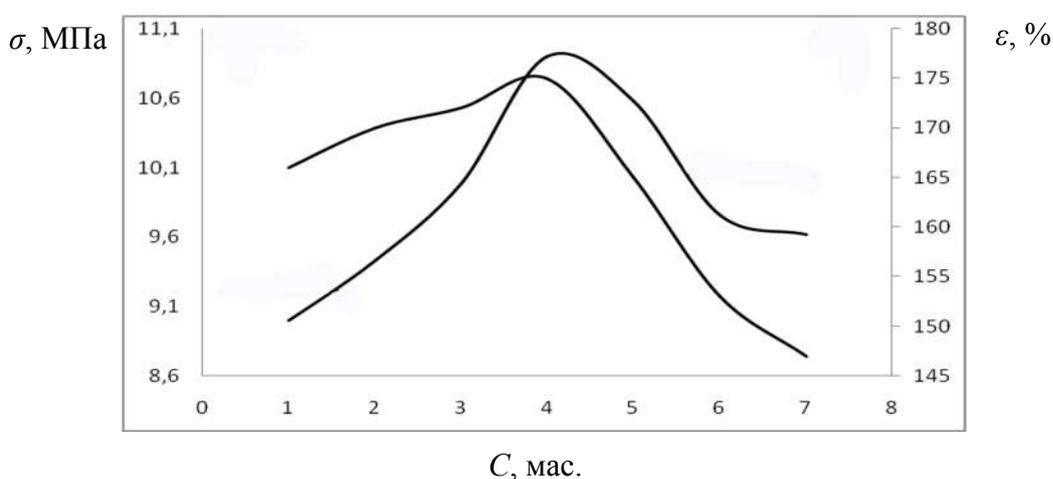


Рисунок - Концентрационные зависимости разрушающего напряжения при растяжении ( $\sigma$ ) и относительного удлинения при разрыве ( $\epsilon$ ) пленочных образцов ПЭВД/ДОФ(2,2)/инсектицид (1,1)/Tinuvin 783(1)/ $\text{CaCO}_3$  от концентрации  $\text{CaCO}_3$  (C, мас. %)

Таким образом, введение наполнителя и носителя целевых добавок – нанопорошка  $\text{CaCO}_3$  в инсектицидную полимерную пленку на основе ПЭВД вызывает протекание физико-химических взаимодействий между функциональными группами компонентов, что позволяет получить новый многофункциональный инсектицидный полимерный материал, сочетающий в себе удовлетворительные деформационно-прочностные свойства (высокий предел прочности при растяжении (~10,9 МПа), превышающий предел прочности базового ПЭВД (9,1 МПа)), стойкость к воздействию УФ-лучей, обладающий пролонгированным действием, высокой инсектицидной активностью по отношению к насекомым-вредителям, длительным сроком эксплуатации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Лашкина, Е.В. Разработка многофункциональных полимерных пленок для защиты сельскохозяйственных и лесных угодий от насекомых-фитофагов / Е.В. Лашкина // VI Международная научная

конференция «ПРИРОДНАЯ СРЕДА ПОЛЕСЬЯ и устойчивое развитие агропромышленного комплекса региона», Брест, 12 – 14 сент. 2012 г. / Вып. 5, ГНУ «Полесский аграрно-экологический институт» НАН РБ; гл. ред. М.В. Михальчук. – Брест: Издательство «Альтернатива», 2012. – С. 156 – 159.

2 Лашкина, Е.В. Исследование физико-химических и эксплуатационных свойств инсектицидных композиционных материалов / Е.В. Лашкина [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2010. – Т. 15. – № 1. – С. 74 – 78.

УДК 621.794.4:661.862.22

К.И. Ястреб, студ.,  
Т.В. Галковский, аспирант,  
Н.В. Богомазова, доц., канд. хим. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## **ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СУЛЬФИДНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ НАНОСТРУКТУР**

Получение микро- и наноразмерных плёночных материалов, представленных в виде индивидуальных соединений матрично-плёночных структур или гетероструктур, выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих под действием различных энергетических факторов, представляют значительный интерес для физики и химии твёрдого состояния, с точки зрения необходимости разработки реальных систем с управляемым уровнем чувствительности к различным внешним воздействиям, включая сенсоры, солнечные элементы, терморегуляторы и другие электронные устройства.

При всем многообразии плёночных физических и химических технологий задача разработки недорогих и воспроизводимых процессов сохраняет свою актуальность, особенно для наноразмерных объектов. Наиболее доступными для решения таких технологических задач являются самоорганизующиеся жидкофазные методы, в которых для прецизионного наслаивания функциональных слоев в качестве прекурсоров могут использоваться коллоидные частицы, молекулы или ионы, распределенные в растворах-прекурсорах [1]. Одним из таких самоорганизующихся жидкофазных процессов, отличающихся простотой и экологичностью является метод ионного наслаивания, известный в англоязычной литературе как метод SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) или SILD (Successive Ionic Layer Deposition), который достаточно широко исследуется в рамках формирования плёночных структур различной химической природы и морфологии, в том числе на основе полупроводниковых сульфидов [2–5]. Методы

наслаивания предполагают создание условий необратимой монослойной хемосорбции соответствующих частиц на используемых подложках и послойного наращивания пленки при периодической обработке подложек в соответствующих растворах-прекурсорах.

Целью данной работы было формирование и исследование свойств индивидуальных пленок и гетероструктур на основе сульфидов Zn и Sn, изучаемых в связи с перспективами их использования в качестве функциональных фоточувствительных слоев [6–8].

Функциональные слои полупроводниковых сульфидов Sn и Zn формировались на планарной стеклянной подложке, покрытой электропроводящей пленкой смешанного оксида In и Sn (ITO) толщиной около 250 нм. Пленочные структуры ZnS /ITO, SnS<sub>x</sub>/ITO, ZnS/SnS<sub>x</sub>/ITO были получены с помощью циклической катионной и анионной обработки в растворах-прекурсорах хлорида олова и сульфата цинка, а также тиосульфата Na с концентрацией 0,1-0,01 моль/л. Число циклов обработки при наслаивании составляло от 20 до 120. Продолжительность обработок в растворах-прекурсорах и промежуточных промывок с целью удаления избытка наслаиваемого компонента с поверхности подложки составляла 30-60 с. Температура окончательного отжига варьировалась в диапазоне 100-350 °С при выдержке от 30 до 90 мин. Полученные образцы пленочных структур исследовались методами растровой электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, двухзондовым резистивным методом, вольт-амперометрическим методом.

Анализ данных электронной микроскопии (рисунок 1) показывает, что в случае оловосодержащих пленок формируется слой повышенной толщины. В частности при 40 циклах обработки толщина сформированного покрытия для образца 40ZnS составила порядка 54 нм, а для образца 40SnS<sub>x</sub> – 40 нм.

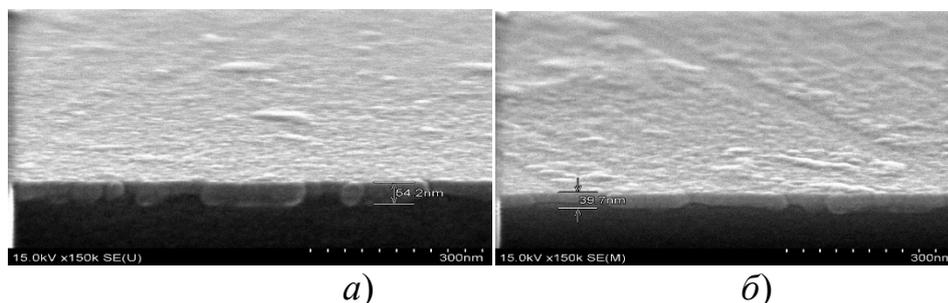


Рисунок 1 – Электронные микроизображения сколов индивидуальных пленок 40 ZnS (а) и 40 SnS (б)

Ключевым показателем процесса ионного наслаивания покрытий является относительная скорость наслаивания, которая отражает толщину плёнки, приходящуюся на один полный цикл обработки. В наших экспериментах для пленки ZnS относительная скорость наслаивания составила 1,4 нм/цикл, в то время как для образца SnS<sub>x</sub> – 1 нм/цикл. В

целом эти данные согласуются с результатами других исследователей [9].

В экспериментах по формированию сульфидных гетероструктур нами варьировались толщины поглощающего слоя  $\text{SnS}_x$  и широкозонного окна  $\text{ZnS}$  от 20 до 120 слоев, а также изменялся порядок наслаивания пленок на подложку. При использовании 80 циклов наслаивания оловосодержащей пленки и варьировании количества циклов наслаивания цинксодержащей пленки от 20 до 40, а также порядка формирования пленок на подложке подтверждена повышенная скорость наслаивания цинксодержащих слоев на примере образца  $80\text{SnS}_x/40\text{ZnS}/\text{ITO}$ , для которого непосредственно на подложку наслаивался слой сульфида цинка. В этом случае при общей толщине сформированной гетероструктуры порядка 139 нм толщина слоя  $\text{SnS}_x$  составила 52 нм, а слоя  $\text{ZnS}$  – 87 нм. Такой результат хорошо коррелирует с данными наслаивания индивидуальных пленок сульфида олова. Для сульфида цинка в этом случае отмечена несколько повышенная относительная скорость осаждения, которая составила 2,17 нм/цикл. Усредненная относительная скорость наслаивания сульфидных слоев по нашим оценкам составила 1,16 нм/цикл, что согласуется с данными наслаивания сульфидных пленок на профилированные матричные подложки [10].

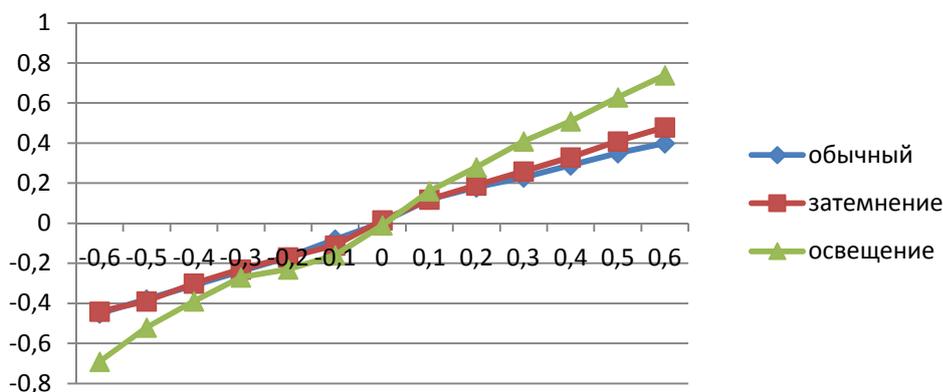


Рисунок 2 – ВАХ образца  $120\text{SnS}_x/\text{ITO}$  при различных режимах освещения

Анализ температурной зависимости поверхностного электросопротивления образцов индивидуальных сульфидных пленок олова и цинка показывает, что функциональные слои характеризуются повышенным электросопротивлением при комнатной температуре на уровне 50–500 кОм, которое уменьшается при увеличении температуры, что соответствует полупроводниковому характеру проводимости. Полученные вольт-амперные характеристики сульфидных пленок демонстрируют фоточувствительность полученных функциональных слоев, которая проявлялась увеличением токов, протекающих в структурах при их облучении смешанным искусственным светом. В частности, для образца  $120\text{SnS}_x$  (рисунок 2) при напряжении смещения 0,5 В увеличение тока в структуре составило почти 100% (от 0,35 мА до 0,63

мА). При этом коэффициент асимметричности ВАХ изменился от 1 до 1,5. Такой результат указывает на формирование нелинейных контактных структур в исследуемых образцах.

Таким образом, в ходе экспериментов определены условия ионного наслаивания полупроводниковых сульфидных пленок толщиной порядка 40–100 нм на поверхности планарных подложек. Зафиксирована фоточувствительность полученных пленок и гетероструктур при облучении смешанным излучением видимого диапазона.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Толстой, В.П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии / В.П. Толстой // Успехи химии. – 2006. – Т.75, №2. – С. 183–199.
- 2 Sartale, S.D. Deposition of cobalt sulphide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method and their characterization / S.D. Sartale, C. Lokhande // Indian J. Pure Appl. Phys. – 2000. – Vol. 38. – P.48–52.
- 3 Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) trend for nanocrystalline mercury sulfide thin films growth / P.S. Patil [et al.] // Mater. Scien. Eng. – 2006. – Vol. 129. – P.59–63.
- 4 Patra, S. Preparation of ZnS and SnS Nanopowders by Modified SILAR Technique / S. Patra, S. Mondal, P. Mitra // J. Phys. Science. – 2009. – Vol. 13. – P. 229–234.
- 5 Band-gap and sub-band-gap photoelectrochemical processes at nanocrystalline CdS grown on ZnO by successive ionic layer adsorption and reaction method / Malashconak M.V. [et al.] // Thin Solid Films. – 2015. – doi:10.1016/j.tsf.2015.04.057. – 36 p.
- 6 Hongnan, L.K. Fabrication of CdS/SnS Heterojunction for photovoltaic application / L.K. Hongnan // J. Condens. Matter. Physics. – 2015. – Vol. 5, № 2. – P. 5–10.
- 7 Lasisi, A. R. Fabrication and characterization of tin sulphide SnS sased thin film solar cells / A.R. Lasisi [et al] // Asian J. Science and Technology. – 2016. – Vol. 7, № 11. – P. 3887–3890.
- 8 Development of sulphurized SnS thin film for solar cells/ K. T. Ramakrishna [et al.] // Current applied physics. – 2015. – Vol. 5 – P.101–105.
- 9 Haneefa, M.M. The studies on optical and structural properties of zinc sulfide thin films deposited by SILAR method / M.M.Haneefa, S.A Kandasamy // J. Chem. Phar. Res. – 2015. – Vol.15, № 6 – P. 232 – 241.
- 10 Photosensitive sulfide heterostructures obtained by using Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction on planar and profiled substrates / N. Bogomazova [et al.] // J. Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1124. – 081032(6 p.).

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА ЯДРО $\text{SiO}_2$ -ОБОЛОЧКА $\text{TiO}_2$

Несмотря на продолжительную историю исследования композитов  $\text{TiO}_2$ – $\text{SiO}_2$ , для данных материалов и сегодня находятся новые области применения, актуализируя продолжение изучения свойств системы. Различные виды модификации индивидуального оксида кремния и композитов на его основе направлены на изменение морфологии частиц, структуры и свойств поверхности, концентрации неравновесных носителей заряда. Особенности методов и направлений модификации напрямую связаны со способом их применения. Композиты «ядро  $\text{SiO}_2$ –оболочка  $\text{TiO}_2$ » используют в качестве катализатора в реакциях гидрирования бензола, нитробензола, изомеризации 1-бутена, окисления органических соединений (например, соединений с двойной связью), асимметричного мультикомпонентного синтеза кардиотропных препаратов нифедипинового ряда.

Композиты данной системы также обладают фотокаталитическими свойствами и используются соответственно как фотокатализаторы в следующих процессах: разложение аммиака, трихлорэтилена, водных растворов красителей, цианидов и дихлорбензола; окисление этанола и пропана.

Композиты можно получать в виде порошка, пленки, гибридного ксерогеля, керамического монолита, волокон, пористых мембран различными методами: золь-гель, соосаждение, молекулярное наслаивание («ядро-оболочка»). В качестве источника  $\text{TiO}_2$  чаще всего используются алкоксиды титана (тетраизопропоксид титана, тетрабутоксититан). Также иногда в качестве источника  $\text{TiO}_2$  используются трихлорид титана, тетрахлорид титана, сульфат титанила, сульфат титана. В качестве источника  $\text{SiO}_2$  в основном используется ТЭОС, но также возможно использование аэросила, силикатов натрия и калия.

Механизм образования композита носит электростатическую природу. Частицы диоксида кремния заряжены отрицательно, а диоксида титана – положительно. Схема данного процесса изображена на рисунке.

Использование в качестве ядра диоксида кремния, морфологические, структурно-сорбционные, поверхностные свойства которого можно легко варьировать в зависимости от условий синтеза и природы исходных компонентов, позволяет получать химически устойчивые, нетоксичные образцы фотокатализатора с заданными свойствами.

В основе получения композита лежат следующие стадии:

- синтез диоксида кремния;
- получение осажденного диоксида титана;
- пептизация диоксида титана (получение золя  $\text{TiO}_2$ );
- получение композита путем смешивания суспензии диоксида кремния и золя диоксида титана при контролируемом рН дисперсионной среды.

В процессе получения композита «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » в качестве кремнийсодержащего компонента использовали суспензию  $\text{SiO}_2$ , а в качестве титансодержащего компонента – золь  $\text{TiO}_2$  (3 масс.%), полученный пептизацией аморфного диоксида титана азотной кислотой ( $\text{H}/\text{Ti}=0,8$ ). Синтез композита «ядро  $\text{SiO}_2$ – оболочка  $\text{TiO}_2$ » проводили следующим образом: измеряли рН суспензии  $\text{SiO}_2$  и золя  $\text{TiO}_2$ . Затем доводили рН суспензии  $\text{SiO}_2$  раствором  $\text{HCl}$ :  $\text{H}_2\text{O}=1:2$  до рН=1,6, золь  $\text{TiO}_2$  прибавляли к суспензии  $\text{SiO}_2$ , измеряли рН смеси. Далее суспензию перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 минут. Затем доводили рН композита 5%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  до заданного значения. Перемешивали систему еще 30 минут. Затем измеряли рН смеси, фильтровали и промывали до отрицательной реакции на ионы  $\text{Cl}^-$ . Отмытый продукт сушили при  $60^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

В литературе описана модификация оксидов металлов органическими молекулами путем физической сорбции – получение импрегнатов (сорбатов), либо путем химической прививки. Недостатком первого подхода является низкая прочность импрегнатов, второй подход требует дополнительной функционализации органической молекулы и (или) неорганической подложки. В данной работе представлены результаты синтеза композитов неорганическая подложка-органическая молекула, реализованного путем добавления органического полидентантного соединения на стадии золь-гель синтеза композита, при этом, прочность связывания компонентов значительно повышается. Удаление модификатора в процессе многократной промывки приводит к созданию так называемого «отпечатка» молекулы, то есть области, где активные центры поверхности ориентированы так, что сорбция компонентов проходит селективно.

Модифицирование органическими соединениями проводили на стадии доведения рН суспензии диоксида кремния примерно до рН=1,5. Проводили модифицирование композитов L-винной, малоновой, миндальной, нитробензойной кислотами, массовое соотношение кислота : композит = 1 : 4. Содержание  $\omega(\text{TiO}_2)=30$  масс.% в композите ядро  $\text{SiO}_2$ - оболочка  $\text{TiO}_2$ .  $S_{\text{уд}}(\text{ядра } \text{SiO}_2) = 152 \text{ м}^2/\text{г}$ .  $S_{\text{уд}}(\text{композита}) = 216 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Был синтезирован ряд образцов композита «ядро  $\text{SiO}_2$ – оболочка  $\text{TiO}_2$ », в том числе модифицированных органическими кислотами. В таблице 1 результаты исследования композитов.

Таблица 1. – Влияние модификации композитов «ядро SiO<sub>2</sub>– оболочка TiO<sub>2</sub>» на концентрацию активных центров поверхности, определенных по адсорбции индикаторов

Модификатор	Условия модификации и отмывки	Концентрация активных центров (мкмоль/г) при рК <sub>инд</sub>									
		1,3	2,1	3,46	4,1	5,0	6,4	7,3	8,0	9,6	Σ
1.Без модификатора	-	5,68	0,00	0,00	10,83	2,23	7,30	2,20	0,00	0,00	28,24
2. Без модификатора	-	4,18	0,00	0,00	14,61	0,56	7,16	2,59	0,00	0,00	29,1
3.L-винная кислота	В синтез, с отмывкой	11,15	0,00	0,00	5,54	5,48	0,00	0,00	0,00	0,00	22,17
4.L-винная кислота	В синтез, без отмывки	18,40	0,00	0,00	15,66	0,00	15,18	15,63	0,49	1,87	67,23
5.L-винная кислота	После синтеза, отмытый	19,00	4,16	0,00	0,00	19,43	0,00	0,00	0,00	0,00	42,59
6.Малоновая кислота	В синтез, отмытый	12,72	10,93	4,83	12,41	4,25	9,51	9,35	0,00	0,00	64,00
7.Малоновая кислота	После синтеза, отмытый	16,13	0,00	0,00	12,82	22,73	0,56	2,71	0,00	0,00	54,95
8.Миндальная кислота	После синтеза, отмытый	18,80	0,00	0,57	6,62	19,24	0,00	5,92	0,00	0,00	51,15
9.Нитробензойная кислота	После синтеза, отмытый	7,02	0,00	1,10	13,63	18,63	0,00	0,00	0,00	0,00	40,83
10.Салициловая кислота	После синтеза, отмытый	13,05	0,00	0,00	18,14	9,40	3,70	1,66	0,00	0,00	45,95

Были исследованы кислотно-основные свойства с помощью индикаторного метода по адсорбции красителей различного типа в основном это были растворы в воде, в случае фенолфталеина – 60% раствор этилового спирта в воде, в случае фуксина основного – в изопропиловом спирте. Количество адсорбированного индикатора находили с использованием калибровочных графиков

Исходя из результатов исследования видно, что при модифицировании органическими кислотами количество кислотно-основных центров увеличилась в несколько раз. При этом многократная промывка полученных композитов в воде приводит к существенному снижению концентрации активных центров поверхности. Зависимость кислотно-основных свойств от порядка введения композита различается при модификации кислотами различной природы. По результатам рассмотрения ряда органических кислот наибольшую суммарную концентрацию показали образцы, модифицированные малоновой кислотой. При этом наибольший спектр активных центров, проявляемых образцами, показали композиты, модифицированные малоновой и нитробензойной кислотой. В целом можно отметить, что для образцов практически не характерны образцы с рК 8,0 и выше. Характерной особенностью композитов «ядро SiO<sub>2</sub>– оболочка TiO<sub>2</sub>» является наличие активных центров при рК 5,0, которые в индивидуальных оксидах не наблюдаются.

Таким образом следует отметить, что модификация композиционных материалов «ядро SiO<sub>2</sub>– оболочка TiO<sub>2</sub>» приводит к существенному изменению

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Wang, Z. Synthesis of Rare Earth Doped Nano-Titanium Dioxide Grafted with Vinyl Functioned Siloxane Oligomer and the Properties of Its Electrorheological Fluid / Z. Wang, C. Xiao, Y. Zhang, D. Wu, K. Yoshinaga, M. Zhang // Перспективные материалы. – 2010. – №2. – С. 19 – 26.
- 2 Мурашкевич, А.Н. Физико-химические и фотокаталитические свойства наноразмерного диоксида титана, осажденного на микросферах диоксида кремния / А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52. № 6. – С. 830-837.
- 3 Murashkevich, A.N. Nanoscale composite materials in the system SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> / A.N. Murashkevich, O.A. Alisienok, I.M. Zharskiy, E.K. Yukhno // J. Sol-Gel Sci. Tech. – 2013. – V. 65, I. 3. – P. 367 – 373.

Д.М. Куличик, аспирант  
(БГТУ, г. Минск)

## **СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ Fe-Zn КАТАЛИЗАТОРА ИЗ ОТХОДОВ СТАНЦИЙ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ**

В результате подготовки хозяйственно-питьевой воды из подземных источников образуются железосодержащие отходы. В состав осадков обезжелезивания входят: Fe, Ca, Mn, Al, Si, C, O. Содержание железа до 75%, в зависимости от состава подземных вод и состояния водозаборных сооружений.

Так как состав осадков обезжелезивания характеризуется практически постоянным элементным составом, то в качестве направления использования железосодержащих осадков было выбрано получение каталитических материалов.

На данный момент известно много направлений использования железосодержащих осадков, однако, в Беларуси они нигде не используются.

Для получения высокодисперсных каталитических материалов из осадков обезжелезивания был выбран метод экзотермического горения из растворов. Данный метод характеризуется дешевизной, простотой, быстротой, получением высокодисперсных и однородных порошков, не высокими энергозатратами.

Синтез каталитических материалов методом экзотермического горения из раствора представляет собой бурную окислительно-восстановительную реакцию в ходе которой происходит образование наноразмерных оксидов металлов.



В качестве реагентов используются нитраты металлов (или другие хорошо растворимые соли) и топливо – органические вещества, такие как глицин, мочевины и др. Они хорошо подходят, так как эти вещества могут выступать в роли комплексообразователя металлов в водных растворах, так же служат восстановителем.

На первом этапе проводили выщелачивание железа азотной кислотой. Далее к полученному раствору нитрата железа  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  добавляли растворенную ранее мочевины и нитрат цинка, затем тигель с полученным раствором помещали в муфельную печь. В результате экзотермической реакции получают наноразмерные оксиды железа.

По результатам РФА было выявлено, что состав порошка входит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{ZnO}_4$ . Полученный порошок был протестирован в процессе деструкции красителей.

Для анализа каталитической активности окисления органических веществ использовались водные растворы красителей с концентрацией 10 мг/л, в которые помещались навески катализатора ( $C_{\text{кат}} = 0, 100, 200, 300, 400$  мг/л), затем стеклянный стакан с полученным раствором ставился на магнитную мешалку и обрабатывался ультрафиолетовым излучением в течении 90 минут. Источником ультрафиолетового излучения служила ртутно-кварцевая лампа ДРТ-400, излучающая в диапазоне 240–320 нм и мощностью лучистой энергии 36 Вт.

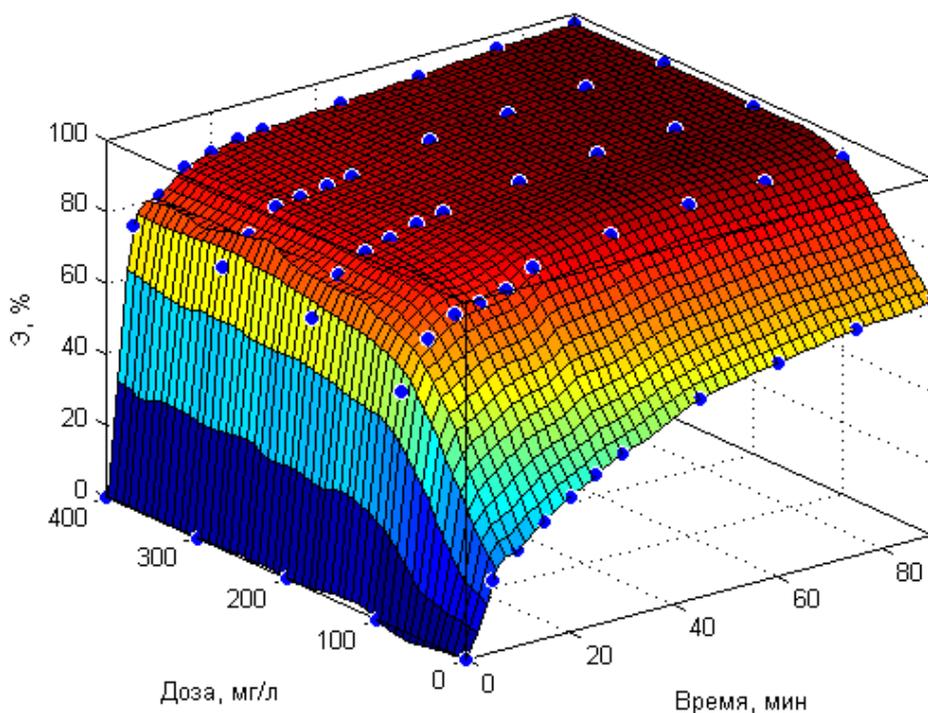


Рисунок 1 – Эффективность деструкции красителя прямого синего в зависимости от дозы катализатора и времени обработки

На рисунке 1 представлены зависимости степени деструкции красителя прямого синего от времени под действием УФ и при использовании полученного ранее катализатора.

Перестроение, полученной кинетической кривой, в координатах  $1/C = f(\tau)$  показало, что процесс фотокаталитического окисления прямого синего на поверхности данного катализатора является реакцией второго порядка (рисунок 2).

Сравнение активности разных фотокатализаторов проводили по константе скорости реакции, которую рассчитывали графически на основе полученных зависимостей степени деструкции от времени (рисунок 3). Для расчета использовалось следующее соотношение для реакции второго порядка.

$$\frac{1}{C} = k\tau + \frac{1}{C_0}$$

где  $C_0$  – начальная концентрация раствора кислотного телон синего;  $k$  – константа скорости реакции;  $\tau$  – время реакции.

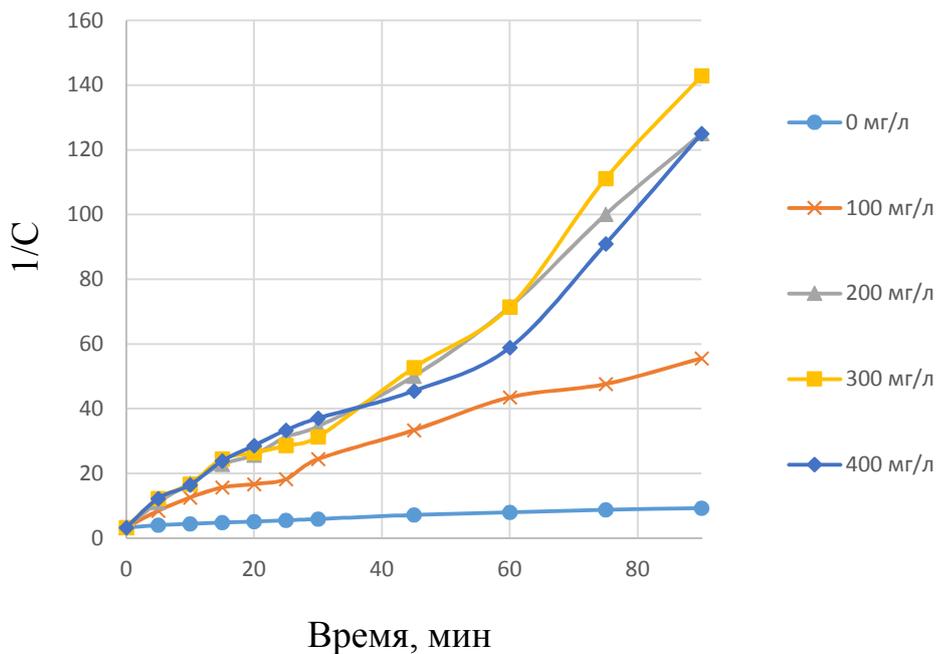


Рисунок 2 – Временные зависимости изменения концентрации модельного раствора прямого синего

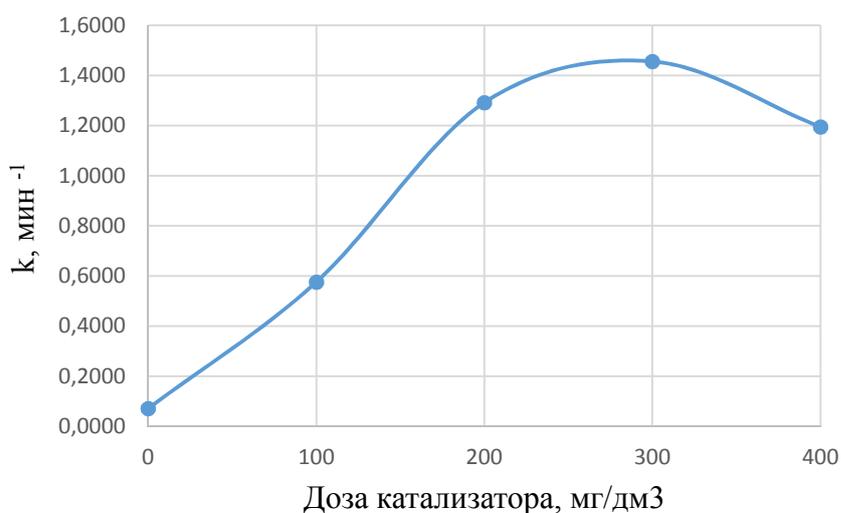


Рисунок 3 – Фотокаталитическая активность катализатора от его дозы

Оценка стабильности активности катализатора в течение месяца показала, что равновесная активность катализатора была не ниже первоначальной его активности.

Уравнение регрессии зависимости эффективности очистки (А, %) от дозы (D, мг/дм<sup>3</sup>) и времени обработки (Т, мин).

$$A = -7,692 + 4,169 \cdot D + 0,5108 \cdot T - 0,08502 \cdot D^2 + 0,001162 \cdot D \cdot T - 0,002059 \cdot T^2 + 0,0005386 \cdot D^3 - 0,00001831 \cdot D^2 \cdot T + 0,0000005765 \cdot D \cdot T^2 - 0,000002511 \cdot T^3.$$

где D – доза используемого катализатора, мг/дм<sup>3</sup>; Т – время обработки, мин

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что полученный катализатор обладает высокой каталитической активностью. Наиболее высокая константа скорости наблюдается при дозе катализатора 300 мг/дм<sup>3</sup>. При данной дозе катализатора, уже в течении 5 первых минут эффективность деструкции достигает 74%, а в течении 30 минут – 90%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Zhiqin Cao, Mingli Qin, Baorui Jia , Yueru Gu , Pengqi Chen , Alex A. Volinsky, Xuanhui Qu: One pot solution combustion synthesis of highly mesoporous hematite for photocatalysis // *Ceramics International* 41 (2015) 2806–2812.
2. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials / Arvind Varma, Alexander S. Mukasyan, Alexander S. Rogachev, Khachatur V. Manukyan. // *Proceedings of the Combustion Institute* Volume 31, Issue 2, January 2007, Pages 1789-1795 – 2016.

УДК 532.135:531.212

студент М.И. Симченко

А.Н. Мурашкевич, проф., д-р техн. наук,  
(БГТУ)

#### ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ЭЛЕКТРО-РЕОЛОГИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ

На кафедре химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники разработана технология нанодис-

персного диоксида титана, модифицированного алюминием и фосфором, с целью использования в качестве наполнителя электрореологических дисперсий (ЭРД).

Технология включает следующие основные стадии:

- осаждение гидратированного диоксида титана путем введения 20% раствора карбоната аммония в раствор частично гидролизованного тетрахлорида титана в воде, фильтрацию и промывку осадка;
- пептизацию осадка, введение модифицирующих (МК) и структурирующего (СК) компонентов в полученный золь при ультразвуковой обработке;
- СВЧ-сушку, измельчение высушенного продукта в планетарной мельнице в присутствии органических компонентов;
- прокалку с последующим измельчением готового продукта.

Получаемый по данной технологии наполнитель обладает удельной поверхностью 90–120 м<sup>2</sup>/г, имеет структуру анатаза с размером кристаллитов 10–15 нм [1], в составе 5% по наполнителю электрореологических дисперсиях демонстрирует напряжение сдвига 100–150 Па при плотности токов утечки до 1 мкА/см<sup>2</sup> и напряженности приложенного электрического поля  $E=3,5-4$  кВ/мм, скорости сдвига 17,1 с<sup>-1</sup>.

Учитывая современные тенденции совершенствования состава и свойств наполнителей ЭРД для обеспечения стабильности электрореологического отклика дисперсий при повышенных температурах их эксплуатации, представлялось актуальным исследование эффективности модификации диоксида титана церием. Данный продукт, согласно литературным данным [2], обеспечивает не только высокие напряжения сдвига, сравнительно не высокие плотности токов утечки, но дисперсии на его основе сохраняют свои свойства при температурах 20–100°С, что делает этот материал весьма привлекательным для создания ряда устройств робототехники, гидравлических контуров охлаждения, где может происходить разогрев ЭРД. Кроме этого, диоксид церия согласно последним исследованиям [3], является весьма перспективным наполнителем ЭРД, а в композиции с диоксидом титана носителем катализаторов ряда важных каталитических процессов [4].

Методика получения наполнителя при модификации его церием была аналогична вышеописанной. В качестве компонентов модификатора использовали  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$  и  $H_3PO_4$ . В качестве структурирующего компонента использовали карбонат аммония при массовом соотношении к основному компоненту, равном 1:1. Синтезировали две серии образцов, в которых варьировали температуру на заключительной стадии обработки и содержание церия по отношению к титану в интервале 8,5–10 мол.%. Для оценки эффективности комплексного модифицирования

диоксида титана получали образцы только с церием и параллельно с церием и фосфором.

Структурно-адсорбционные характеристики измеряли методом адсорбционной гравиметрии, используя в качестве адсорбата фенол (в виде раствора в н-гептане). Более подробно адсорбционные и текстурные свойства некоторых образцов композитов на границе раздела газ/твердое оценивали из изотерм, измеренных объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP. Площадь поверхности в расчете на единицу массы, или удельную поверхность определяли однотоочечным и многотоочечным методами БЭТ ( $S_{sp}$ ,  $S_{BET}$ ) и Ленгмюра ( $S_L$ ), площадь внешней поверхности ( $S_{ext}$ ) – сравнительным методом t-графика.

Анализируемые изотермы перестраивали в t-график в виде функции  $p = f(t)$ . Замена  $p/p_0$  на t позволяла проводить сравнение изотермы и стандартной t-кривой. Площадь поверхности той микропористой составляющей, которая была измерима по азоту,  $S_{micro}$ , в расчете на единицу массы твердого тела могла быть получена как разность удельной поверхности, по BET, и внешней площади поверхности,  $S_{ext}$ , вычисленной t-методом, если только  $S_{ext} < S_{BET}$  (1):

$$S_{micro} = S_{BET} - S_{ext} \quad (1)$$

Методом одной точки рассчитывали также сорбционный объем ( $V_{sp ads}$  и  $V_{sp des}$ ) пор. Кумулятивную удельную поверхность ( $S_{VJH ads}$ ,  $S_{VJH des}$ ), адсорбционный и десорбционный кумулятивный объем ( $V_{VJH ads}$  и  $V_{VJH des}$ ) группы пор диаметром в диапазоне от 1,7 до 300 нм и распределение пор по размерам в линейной и логарифмической форме определяли методом ВЈН (Барретта-Джойнер-Халенды). Для описания реальной текстуры пор в широком диапазоне значений использовали модель DFT (теории функционала плотности). Образцы перед анализом вакуумировали при температуре 523 К и остаточном давлении  $133,3 \times 10^{-3}$  Па в течение 2 ч. Относительная ошибка определения объема пор составляла 1 %, площади поверхности и размер пор 15 %. Оценивали также насыпную плотность образцов, поскольку она тесно взаимосвязана с седиментационной устойчивостью ЭРД, концентрацию диоксида титана в золе для поддержания заданного соотношения между  $TiO_2$  и модификаторами.

В таблице 1 приведены результаты исследования влияния температуры на заключительной стадии на основные характеристики наполнителя – насыпную плотность продукта и величину удельной поверхности.

Заметное уменьшение удельной поверхности продукта с ростом температуры обработки связано главным образом с кристаллизацией диоксида титана. Согласно литературным данным [4] модификация диоксида титана церием, также как и при модификации алюминием стабилизирует структуру анатаза, и она сохраняется вплоть до 800°C.

Таблица 1 – Влияние условий термообработки на величины

№	Характеристика образца	Режим термообработки		$\rho_{\text{нас}}$ , Г/см <sup>3</sup>	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /Г
		время, ч	T, °C		
1	TiO <sub>2</sub> +10 мол.%Ce+ 1 мол.%P TiO <sub>2</sub> +10 мол.%Ce*	3	550	0,559;0,561*	129; 125*
2			600	0,562;0,574*	110; 109*
3			650	0,58; 0,623*	89; 80*
4			700	0,621; ,673*	52; 49*

Таблица 2. – Условия синтеза и характеристики полученных образцов наполнителя

№	Условия синтеза					Результаты	
	Модификатор		Режим термообработки		Содержание TiO <sub>2</sub> в золе, %	$\rho_{\text{нас}}$ , Г/см <sup>3</sup>	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /Г
	природа	содержание по отношению к Ti, мол. %	Время, ч	T, °C			
1	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O; H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10;1	3	700	2,972	0,51	54
2		8,5;1		550	3,023	0,54	107
3				700	2,640	0,58	56

Как видно в таблице 2 варьирование количества церия от 8,5 до 10 мол.% по отношению к диоксиду титана заметно не оказывает влияния на дисперсность и насыпную плотность продукта.

Изотермы адсорбции-десорбции азота (для сравнения приведены результаты обработки изотерм для наполнителя с Al и P) относятся к типу IV, характерному для мезопористых адсорбентов по классификации IUPAC. Важной капиллярно-конденсационной особенностью изо-

терм является наличие треугольного гистерезиса формы Н2. Такой гистерезис может рассматриваться как промежуточный между типами гистерезиса Н1 и Н4. Считается, что он присущ пористым телам с трудно интерпретируемыми и неоднозначными распределениями и формой мезопор, обусловленных сложными перколяционными эффектами в лабиринте из пересекающихся пор разных размеров с чередующимися расширениями и перетяжками.

Таблица 3 – Адсорбционные свойства наполнителей ЭРД, модифицированных (1) алюминием и фосфором и (2) церием и фосфором

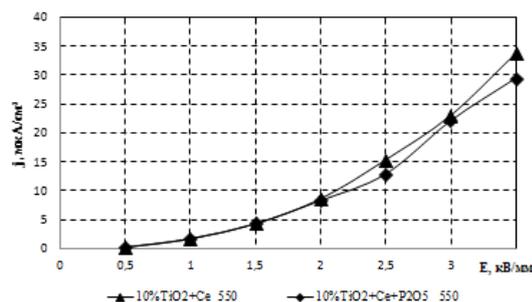
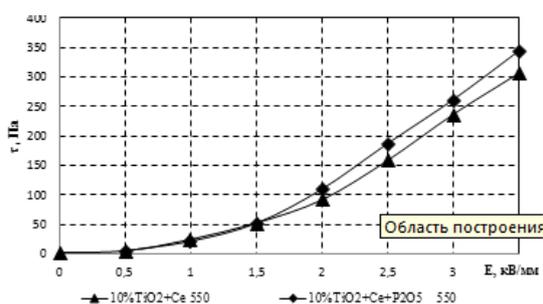
№	$S_{sp}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{вет}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_L$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{ext}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{ВН}$ ads, м <sup>2</sup> /г	$S_{ВН}$ des, м <sup>2</sup> /г	$V_{sp}$ ads, см <sup>3</sup> /г	$V_{sp}$ des, см <sup>3</sup> /г	$V_{ВН}$ ads, см <sup>3</sup> /г	$V_{ВН}$ des, см <sup>3</sup> /г	$D_{ads}$ , нм	$D_{des}$ , нм	$D_{ВН}$ ads, нм	$D_{ВН}$ des, нм
1	102	108	152	112	126	151	0,24	0,23	0,25	0,24	8,8	8,7	7,8	6,5
2	91	96	136	105	126	157	0,23	0,22	0,23	0,23	9,4	9,1	7,4	5,9

Тем не менее, максимумы на кривых DFT-распределения,  $D = 8,8 - 9,1$  нм, согласуются с максимумами ВН-распределений,  $D = 6 - 7$  нм, а также со значениями средних гидравлических диаметров пор в таблице 3, что свидетельствует об определенной однородности пористой структуры исследуемых образцов. В дополнение к этому, согласно сравнительному t-методу, в образцах отсутствуют микропоры, в том числе супермикропоры с размерами 2–5 молекулярных диаметров азота для адсорбции при 77К. Образцы являются однородно мезопористыми, а их удельная поверхность составляет около 96–108 м<sup>2</sup>/г. Значения удельного объема пор – 0,23–0,24 см<sup>3</sup>/г.

Результаты, приведенные на рисунке 1, свидетельствуют о высокой электрореологической активности нанодисперсного диоксида титана, модифицированного оксидом церия и фосфора. Однако, с учетом необходимости снижения токов утечки, которые в сильных полях могут привести к пробое ЭРД, становится понятной необходимость повышения температуры до 700°С. При этом усилия сдвига остаются достаточно высокими, а плотность токов утечки снижается в 2 раза.

Выражаем благодарность лаборатории реофизики и макрокинетики ИТМО им. А.В. Лыкова НАНБ за предоставленные результаты по исследованию электрореологических свойств.

T = 550°C



T = 700°C

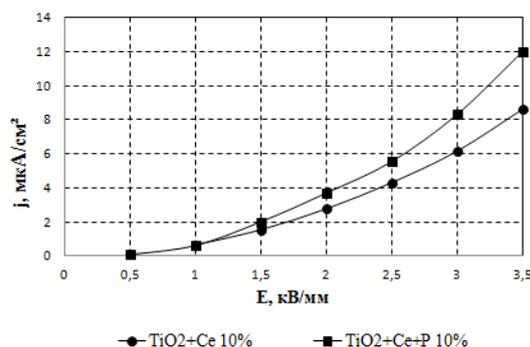
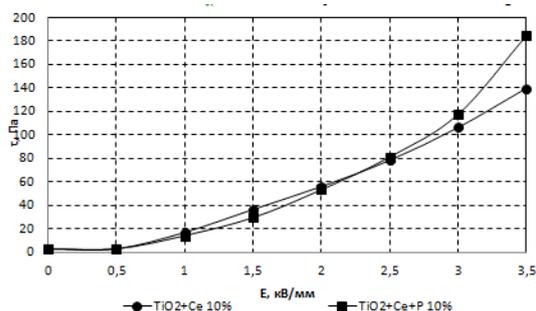


Рисунок – 1. Зависимости напряжения сдвига и плотности тока ЭРД, содержащих 10 мас.% наполнителя, от напряженности электрического поля,  $\gamma=17,2 \text{ с}^{-1}$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Мурашкевич, О. А. Алисиенок, И. М. Жарский, Е. В. Коробко, З. А. Новикова. Влияние условий получения наноразмерного диоксида титана, модифицированного алюминием, на эффективность его применения в электрореологических дисперсиях // Коллоид. ж., – 2017, т.79, – №1, – С. 65–72.
2. J. Yin, X. Zhao Wormhole-like mesoporous Ce-doped TiO<sub>2</sub>: a new electrorheological material with high activity // J. Mater.Chem. – 2003 – V. 13. – P. 689–695.
3. А. В. Агафонов, А. С. Краев, Т. В. Герасимова и др. Свойства электрореологических жидкостей на основе нанокристаллического диоксида церия // Журнал неорган. химии – 2017, Т.62, – №5, – С. 627–635.
4. Г. А. Зенковец, А. А. Шутилов, В. Ю. Гаврилов и др. Формирование структуры ди-оксида титана, модифицированного оксидом церия // Кинетика и катализ – 2007. – Т.48, №5, С. 792–799.

Л.А.Башкиров, гл. науч. сотр., д-р хим. наук,  
Е.К. Юхно, асс., канд. хим. наук,  
И.Н. Кандидатова, асс., канд. хим. наук,  
К.А. Шевцова, студ.  
(БГТУ, г. Минск),  
П.П. Першукевич, ст. н. сотр., канд. физ.-мат. наук  
(ИФ НАНБ, г. Минск)

### ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОТОЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ИНДАТА ЛАНТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ ЕВРОПИЯ (III)

Поиск химически и термически стабильных люминофоров, излучающих в красной области видимого спектра, является актуальной задачей. Известно, что твердые растворы на основе  $\text{LaInO}_3$ , легированного ионами  $\text{Eu}^{3+}$  или  $\text{Sm}^{3+}$ , излучают в оранжево-красной области спектра [1, 2]. Нами установлено [3], что в спектрах фотолюминесценции твердых растворов на основе индата лантана, легированного одновременно ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ , присутствуют полосы фотолюминесценции обоих легирующих ионов. В спектре фотолюминесценции твердых растворов на основе  $\text{LaInO}_3$ , легированного ионами  $\text{Pr}^{3+}$  [2], кроме полос фотолюминесценции, расположенных в сине-зеленой области спектра, присутствуют также полосы, расположенные в оранжево-красной области. В настоящей работе проведено исследование фотолюминесцентных свойств твердых растворов на основе индата лантана, легированного одновременно ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$ , а также этих твердых растворов, содержащих дополнительно ионы  $\text{Sb}^{3+}$  в качестве предполагаемого сенсибилизатора [3, 4].

Индаты со структурой орторомбически искаженного перовскита  $\text{La}_{0,897}\text{Pr}_{0,003}\text{Eu}_{0,10}\text{InO}_3$  и  $\text{La}_{0,897}\text{Pr}_{0,003}\text{Eu}_{0,10}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$  были получены твердофазным методом из оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Установлено, что в образце  $\text{La}_{0,897}\text{Pr}_{0,003}\text{Eu}_{0,10}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$  присутствует незначительное количество примесной фазы неустановленной природы.

Показано, что в спектрах фотолюминесценции образцов  $\text{La}_{0,897}\text{Pr}_{0,003}\text{Eu}_{0,10}\text{InO}_3$  и  $\text{La}_{0,897}\text{Pr}_{0,003}\text{Eu}_{0,10}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$  (рисунок) присутствуют только полосы ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , а полосы фотолюминесценции ионов  $\text{Pr}^{3+}$  отсутствуют. Вероятно, это обусловлено тем, что содержание ионов  $\text{Eu}^{3+}$  (10 ат.%) значительно больше содержания ионов  $\text{Pr}^{3+}$  (0,3 ат.%), и, следовательно, интенсивность полос фотолюминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  выше интенсивности полос фотолюминесценции ионов  $\text{Pr}^{3+}$ .

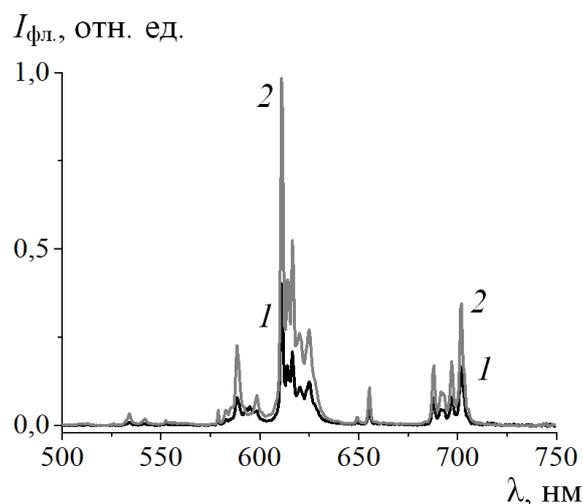


Рисунок – Спектры фотолюминесценции при  $\lambda_{\text{возб}} = 320$  нм твердых растворов  $\text{La}_{0,897}\text{Pr}_{0,003}\text{Eu}_{0,10}\text{InO}_3$  (1),  $\text{La}_{0,897}\text{Pr}_{0,003}\text{Eu}_{0,10}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$  (2)

Установлено, что введение ионов  $\text{Sb}^{3+}$  усиливает интенсивность полос фотолюминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  (рисунок).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Luminescent properties of a new red-emitting phosphor based on  $\text{LaInO}_3$  for LED / A. Tang [et al.] // *Optoelec. Adv. Mater.* – 2011. – Vol. 5, № 10. – P. 1031–1034.
2. Liu, X. Synthesis and luminescent properties of  $\text{LaInO}_3 : \text{RE}^{3+}$  (RE = Sm, Pr and Tb) nanocrystalline phosphors for field emission displays / X. Liu, J. Lin // *Solid State Sci.* – 2009. – Vol. 11. – P. 2030–2036.
3. Спектры возбуждения и фотолюминесценции твердых растворов на основе  $\text{LaInO}_3$ , легированного ионами  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  / И.А. Алексеенко [и др.] // *Химическая технология и техника: тезисы 82-ой науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 1–14 февраля 2018 г.* [Электронный ресурс]. – отв. за издание И.В. Войтов; УО «БГТУ». – Минск: БГТУ, 2018. – С. 76.
4. Спектры возбуждения и фотолюминесценции твердых растворов на основе  $\text{LaInO}_3$ , легированного одновременно тремя ионами  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  / Е.К. Юхно [и др.] // *Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар. научной конф., Минск, 22–25 ноября 2016 г. : в 3 т. ; редкол. : Н.М. Олехнович [и др.].* – Минск: Ковчег, 2016. – Т. 3. – С. 53–55.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ТОКОВЫХ РЕЖИМОВ НА ПРОЦЕСС ПОЛИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ**

Трудоемкость процесса механического полирования металлов и сплавов послужила причиной разработки и внедрения в промышленность электрохимического (ЭХП) и химического полирования. Электрохимическое полирование обеспечивает высокую степень блеска, хорошо сохраняющуюся во времени, возможностью полирования изделий сложной формы, независимостью от механических свойств материалов обрабатываемых изделий, отсутствием наклепанного и шаржированного абразивом слоя. Ценность ЭХП не ограничивается лишь получением блестящих поверхностей металлов (что имеет большое практическое значение), оно оказывает благоприятное влияние на многие физико-химические и коррозионные свойства металлов. Известно, например, что ЭХП улучшает оптические свойства металлов (коэффициент отражения света), механические свойства, уменьшает коэффициент трения между металлическими поверхностями, увеличивает способность металлов к пластической деформации в холодном состоянии, повышает магнитную проницаемость некоторых ферромагнитных материалов, устраняет явление холодной эмиссии. Кроме того, ЭХП широко используется в металлографии с целью изготовления шлифов для микроскопического исследования кристаллической структуры металлов и сплавов, при изучении микротвёрдости металлов, процессов окисления, коррозии, катализа, электроосаждения. В промышленности ЭХП также находит самое широкое применение. Качество электрохимического полирования зависит от плотностей тока, температуры электролита, состава раствора и времени электролиза.

Для электрохимического полирования использовали ячейку с помещенным в нее 2 титановыми катодами и 1 анодом (полируемый образец), подключенную к потенциостату ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8.

В качестве анода применяли полируемый образец алюминия. Площадь используемых катодов  $9 \text{ см}^2$ . Электрохимическое полирование проводили в трех режимах: стационарном, импульсном (время импульса – 10; 1; 0,1 с; время паузы – 1; 0,1; 0,01 с) и реверсном (длительности анодного полупериода – 10; 1; 0,1 с; катодного полупериода – 1;

0,1; 0,01 с) при следующих условиях: плотность тока – 10, 15 и 20 А/дм<sup>2</sup>, время полирования составляло 5 минут; температура T=80 °С. Электролиты с составами представлены в таблице 1.

**Таблица 1** – Электролиты полирования алюминия

Универсальный электролит	Фосфорная к-та с моноэтанололамином	Фосфорная к-та с триэтанололамином
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> – 68% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 7% CH <sub>3</sub> COOH – 8% Глицерин – 8%	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> – 1200 г/л Моноэтанолламин – 50 г/л	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> – 1200 г/л Триэтанолламин – 50 г/л

Полированные образцы оценивали по внешнему виду, профиль поверхности образцов на профилографе-профилометре Абрис ПМ7 при диапазоне измерений по R<sub>a</sub> 0,4 — 3,2, отсечке шага 0,8 мм и длине трассы измерений 3,20 мм, а так же делали микрофотографии поверхности на электронном микроскопе Carl Zeiss Jena в 300-кратном увеличении.

Фотографии образцов после полирования при плотности тока 15 А/дм<sup>2</sup> в стационарном, импульсном с  $\tau_{и} = 1$  с и реверсном  $\tau_{а} = 10$  с режимах представлены в таблице 2.

После обработки во всех трех электролитах на образцах появляется блеск поверхности металла. В стационарном режиме, хотя поверхность металла и получается блестящей, на ней образуются мелкие точечные углубления, напоминающие питтинг. Использование импульсного и реверсного режимов заметно изменяет внешний вид образцов. Наилучшие результаты получены в электролите с моноэтанололамином, образцы достигают зеркальный блеск, поверхность хорошо сглажена.

Величины съема металла после полирования в различных режимах представлены в таблице 3.

Наибольший съем металла наблюдался в электролите с добавкой триэтанолламина. Наиболее вероятно, пленка из продуктов анодного растворения в таком растворе не обеспечивает защиты поверхности от вытравливания. Во всех электролитах в реверсном режиме полирования наблюдался большой съем металла, что может быть обусловлено катодным разрушением защитной пленки, сформированной за анодный полупериод.

**Таблица 2** – Фотографии образцов после полирования в различных электролитах

Электролит	Стационарный режим	Импульсный режим	Реверсный режим
Универсальный			
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + моноэтаноламин			
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + триэтаноламин			

**Таблица 3.** Съем металла (мкм) после полирования в различных электролитах (плотность тока 15 А/дм<sup>2</sup>)

Электролит	Стационарный	Импульсный	Реверсный
Универсальный	5,56	4,9	22,5
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + моноэтаноламин	3,1	3,5	20,9
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + триэтаноламин	13,58	12,96	27,3

Микропрофиль поверхности образцов. Результаты представлены в таблице 5

Наилучшие результаты параметров шероховатости образцов наблюдаются в импульсном режиме ( $R_a = 1,111$  мкм;  $R_z = 3,136$  мкм;  $R_{max} = 5,574$  мкм данные исходного образца).

По данным результатов, лучшим электролитом полирования является фосфорная кислота с моноэтаноламином, который позволяет получить наиболее гладкую поверхность (11 класса) с наименьшим съемом металла. Это связано с адсорбцией моноэтаноламина на электроде, что является результатом повышения сплошности пассивирующего слоя, что способствует торможению травления. Также с помощью моноэтаноламина происходит снижение поверхностного натяжения, благодаря чему достигается наибольший блеск.

**Таблица 5.** Параметры шероховатости образцов

Режим	$R_a$ , мкм	$R_z$ , мкм	$R_{max}$ , мкм
Универсальный электролит			
Стационарный	0,470	1,105	2,905
Импульсный	0,151	0,798	1,231
Реверсный	0,181	0,694	0,962
Фосфорная кислота с моноэтаноламином			
Стационарный	0,231	0,736	1,574
Импульсный	0,074	0,473	0,796
Реверсный	0,209	0,892	1,240
Фосфорная кислота с триэтаноламином			
Стационарный	0,852	2,481	4,264
Импульсный	0,546	1,798	3,245
Реверсный	0,746	2,370	4,095

Наилучший результат показал электролит с моноэтаноламином в импульсном режиме с  $\tau_{и}=0,1$  с и  $\tau_{п}=0,01$  с. При этом достигалось  $R_a=0,074$  мкм;  $R_z=0,473$  мкм;  $R_{max}=0,796$  мкм, что является 11 классом шероховатости, съем металла равен 3,5 мкм. Это говорит, что в импульсном режиме можно повысить класс шероховатости на 5 уровней.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коробов, В. И., Трофименко, В.В., Лошкарев Ю.М. Журн. Гальванотехника и обработка поверхности 1987 – 34, №3 с. – 80
2. Ротинян, А. Л. Теоритическая электрохимия, Ленинград, "Химия", 424 с.
3. Гриллихес, С.Я. Полирование, травление и обезжиривание металлов.- Л.:Машиностроение, 1971. – 128 с.
4. Способ эдектрохимического полирования металлов и сплавов импульсами тока: пат. 2007138128 РФ; МПК С 25В 5/00/Галанина А.С., Галанин С.И.; заявитель КГТУ; заявл. 15.10.2007; опубл. 20.04.2009.

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЬ-АЛМАЗНОГО ПОКРЫТИЯ НА ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩИЙ ИНСТРУМЕНТ

Карбид вольфрама (WC), является одним из современных материалов для изготовления деревообрабатывающего инструмента. Срок эксплуатации инструментов, выполненных из карбида вольфрама можно значительно увеличить за счет формирования на поверхности изделия специальных многослойных наноструктурированных покрытий, таких как TiCN, TiCrN, AlCrN, TiAlN, CrZrN и др., осажденных методами физического осаждения из паровой фазы. Однако данные покрытия обладают недостаточно хорошей адгезией с подложкой. Предварительное формирование гальванопокрытия, прочно сцепленного с подложкой, является перспективным направлением для улучшения адгезионных и ряда других физикомеханических свойств покрытий, полученных методом физического осаждения из паровой фазы.

Цель работы – изучение процесса электроосаждения композиционных покрытий Ni-УДА из электролитов матового и блестящего никелирования.

Объектом исследования в данной работе являлся сплав карбид вольфрама WC.

Для формирования покрытий матовым никелем использовали электролит следующего состава, г/дм<sup>3</sup>: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 250; NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – 40; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 30; Rado 11 – 0,5. Для получения блестящих никелевых покрытий, в электролит матового никелирования дополнительно вводили блескообразующую добавку Rado 57M в количестве 6 мл/дм<sup>3</sup>. В качестве дисперсной фазы использовались ультрадисперсные алмазы (УДА) марки ВК.

На рисунке 1 показано, что введение частиц УДА в состав электролита Уотса не содержащего блескообразующих добавок приводит к смещению поляризационной кривой в область положительных значений потенциалов, что может свидетельствовать о увеличении скорости катодного процесса. На рисунке 2 показано, что введение в сульфатно-хлоридный электролит матового никелирования УДА в количестве 2 мл/дм<sup>3</sup>, при токовых нагрузках 2–4 А/дм<sup>2</sup> (рис.2 а-в), приводит к формированию более неоднородных покрытий, что может быть обусловлено включением крупных агломератов инертной фазы.

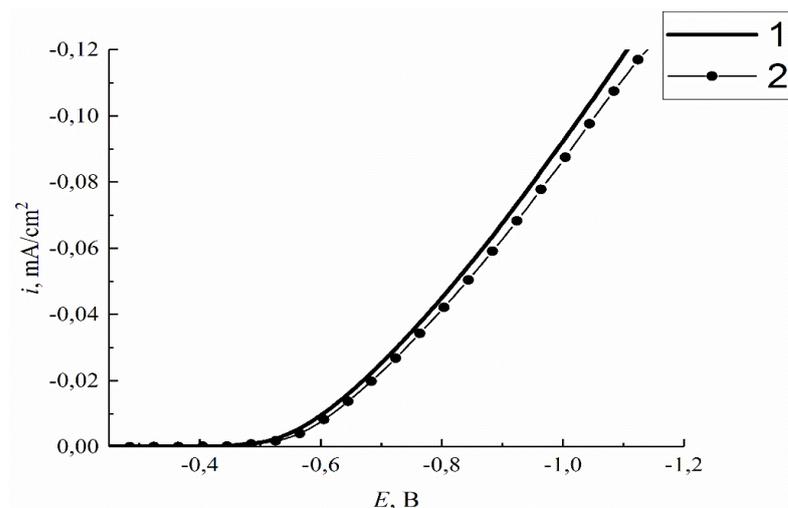
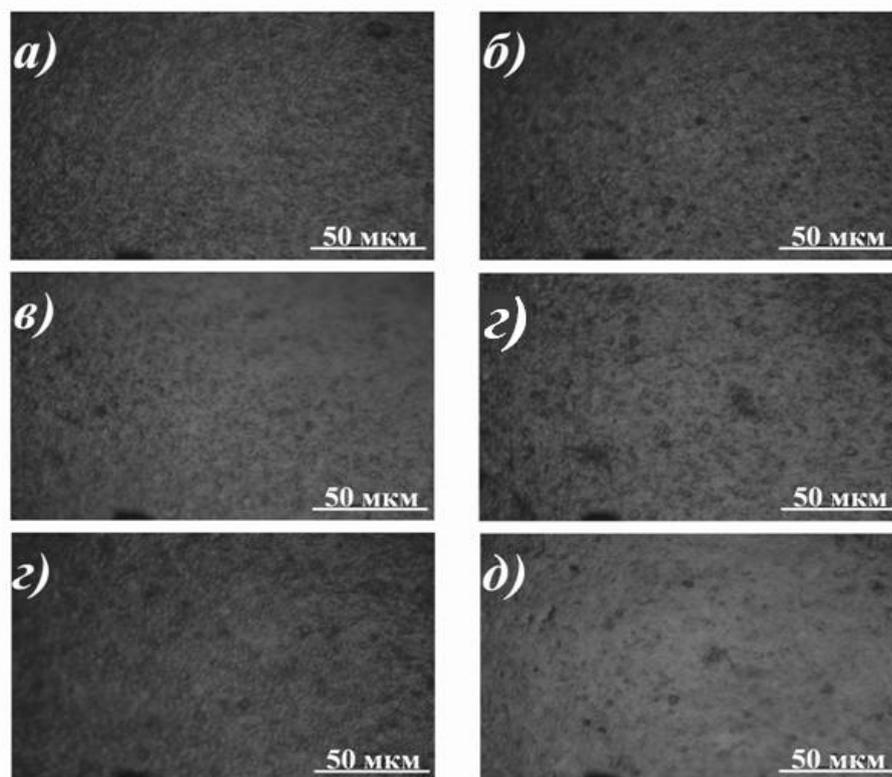


Рисунок 1 – Потенциодинамические поляризационные кривые электроосаждения никеля.  $i$  — плотность тока ( $A \cdot dm^{-1}$ ),  $E$  — потенциал (В, с.в.э.). 1 — без добавки, 2 — совместно с УДА.



а)  $C_{УДА}=2 \text{ мл/дм}^3$ ,  $i=2 \text{ А/дм}^2$ ; б)  $C_{УДА}=2 \text{ мл/дм}^3$ ,  $i=3 \text{ А/дм}^2$ ; в)  $C_{УДА}=2 \text{ мл/дм}^3$ ,  $i=4 \text{ А/дм}^2$ ; г)  $C_{УДА}=6 \text{ мл/дм}^3$ ,  $i=2 \text{ А/дм}^2$ ; д)  $C_{УДА}=6 \text{ мл/дм}^3$ ,  $i=3 \text{ А/дм}^2$ ; е)  $C_{УДА}=6 \text{ мл/дм}^3$ ,  $i=4 \text{ А/дм}^2$ .

Рисунок 2 – Микрофотографии покрытий КЭП Ni-УДА

Увеличение концентрации УДА в электролите матового никелирования, а также токовой нагрузки не оказывало существенного влияние на морфологию формируемых покрытий.

Из электролита блестящего никелирования не содержащего инертной фазы УДА (рисунок 3 а) при токовой нагрузке 3 А/дм<sup>2</sup> формируются качественные, однородные блестящие покрытия. Введение 1 мл/дм<sup>3</sup> УДА (рисунок 3 б) в электролит блестящего никелирования приводит к появлению на поверхности с покрытия кристаллитов дендритной формы. По мере повышения содержания в электролите УДА ( $C_{УДА}=5-10$  мл/дм<sup>3</sup>) наблюдается увеличение размеров и количества дендритов при неизменной токовой нагрузке. (рисунок 3 в, г).

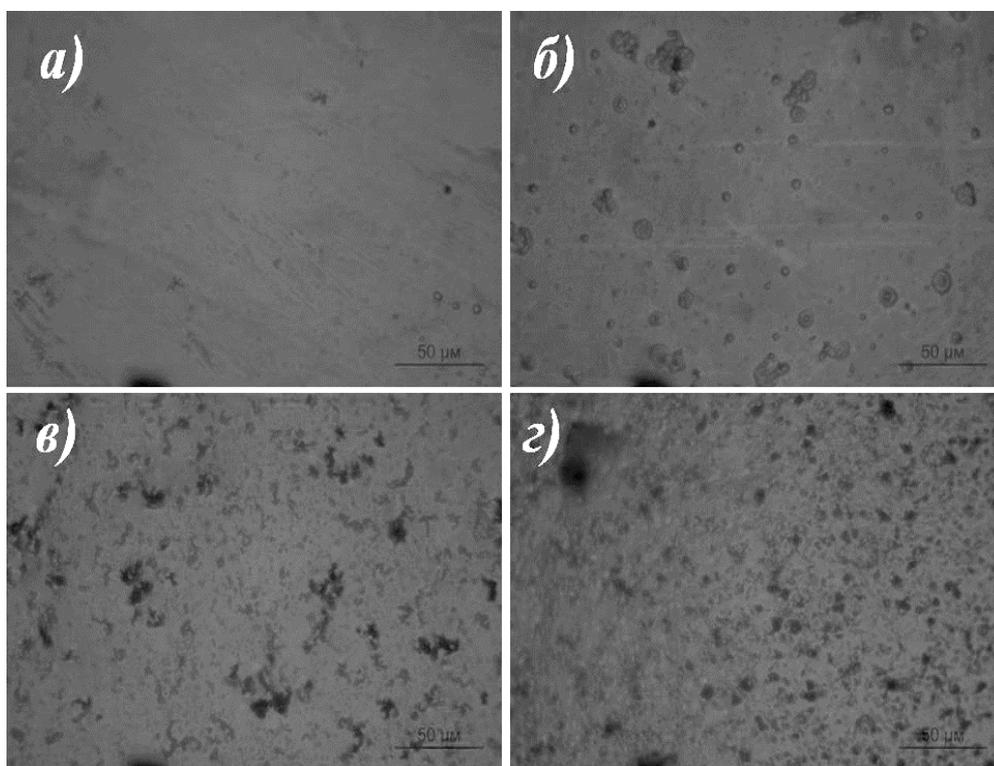


Рисунок 3 – Микрофотография никелевого покрытия с разным содержанием УДА  $C_{УДА}=0$  мл/дм<sup>3</sup>(а),  $C_{УДА}=1$  мл/дм<sup>3</sup>(б),  $C_{УДА}=5$  мл/дм<sup>3</sup>(в),  $C_{УДА}=10$  мл/дм<sup>3</sup>(г).

Изменение структуры электролитического осадка оказывает влияние на его функциональные свойства. Одной из важных в практическом отношении характеристик металлических поверхностей является микротвердость. Полученный эффект, вероятно, обусловлен тем, что частицы УДА, включающиеся при электроосаждении в матрицу композиционного никелевого покрытия, выполняют функцию

упрочняющей фазы.

В таблице 1 представлены значения микротвердости традиционных никелевых покрытий и КЭП никель-УДА полученных, при различном содержании УДА в электролите, а также при использовании различной токовой нагрузки.

Таблица 1 – Микротвердость покрытий Ni-УДА полученных из электролитов матового и блестящего никелирования

Концентрация УДА, мл/дм <sup>3</sup>	Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Микротвердость КЭП на основе матового никеля, НV	Микротвердость КЭП на основе блестящего никеля, НV
0	2	247±20	360±20
	3	250±15	362±15
	4	251±18	355±18
1	2	261±12	501±12
	3	262±15	504±15
	4	260±10	510±10
5	2	280±17	580±17
	3	297±14	590±14
	4	300±15	570±15
10	2	305±10	570±10
	3	307±12	590±12
	4	310±15	594±15

Как видно из представленных данных включение частиц УДА в металлическую матрицу приводит к существенному увеличению микротвердости никелевых покрытий. Стоит отметить, что увеличение токовой нагрузки способствует незначительному увеличению микротвердости полученных осадков. Более высокие значения микротвердости композиционных никель-алмазных покрытий, по-видимому, обусловлено эффектом так называемого дисперсионного упрочнения. При дисперсионном упрочнении равномерно распределенные в металлической матрице частички дисперсной фазы препятствуют движению дислокаций в структуре, что и приводит к возрастанию микротвердости.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что покрытия, полученные из электролита блестящего никелирования содержащего УДА, обладают более высокими значениями микротвердости, по сравнению с композиционными покрытиями, полученными из электролита матового никелирования.

В.А. Корнева, студ. 5 курса  
П.Б. Кубрак, канд. хим. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ МЕДИ В НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМАХ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Электрохимическая полировка является прогрессивным методом отделки изделий. Она применяется для полировки изделий с труднодоступными для механической обработки местами, обеспечивая равномерное полирование и хороший блеск всей поверхности изделия. Поверхности, получаемые при электрохимическом полировании беспористые и мелкокристаллические, что способствует снижению коэффициента трения и позволяет придать деталям специальные оптические свойства. Качество электрохимического полирования зависит от плотностей тока, температуры электролита, состава раствора и времени электролиза.

Перспективным направлением является применение нестационарных режимов электролиза таких как импульсный и реверсный режимы электролиза. Поэтому целью работы являлось изучение процесса электрополировки изделий с применением нестационарных токовых режимов электролиза.

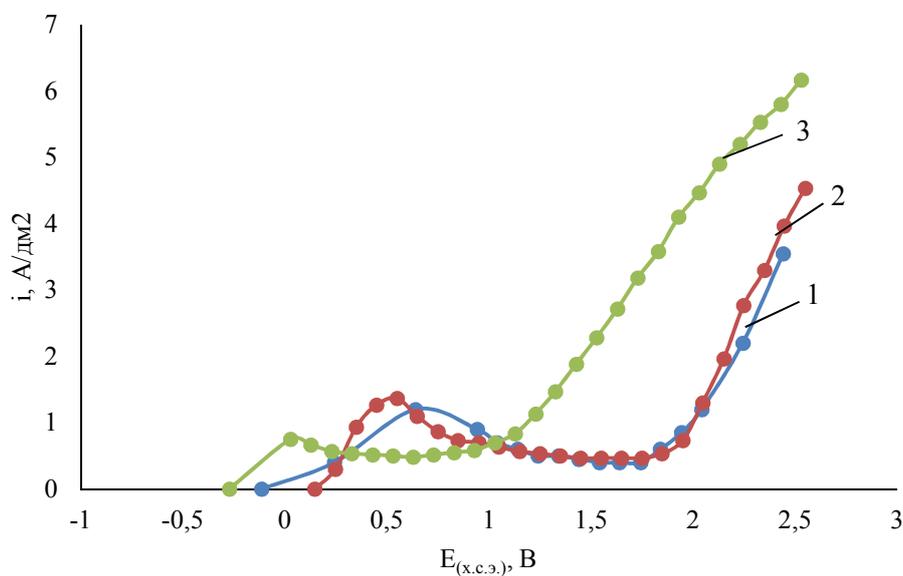
В качестве исследуемых электролитов применялись следующие составы:

- 1)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – 68 % мас.,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 7 % мас.,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – 17 % мас., глицерин – 8 % мас. (универсальный электролит);
- 2)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – 1200 г/л, моноэтаноламин – 20-70 г/л;
- 3)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – 1200 г/л, триэтаноламин – 50 г/л.

Электрохимическое полирование проводилось в трех режимах: стационарном, импульсном при соотношении времени импульса и времени пауза 10:1 и реверсном при соотношении времени анодного полупериода к времени катодного полупериода 10:1 при различных плотностях тока. Поляризационные зависимости получали с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8. Время полирования составляло 5 минут. Температура полирования составляла 20-25 °С. Образцами полируемых изделий служили медные пластинки толщиной 0,7 мм. Качество полировки оценивалось визуально и с помощью блескомера фотоэлектрического БФ5М-45/0/45 относительно серебряного зеркала. Профиль поверхности изучался на профилографе-профилометре Абрис ПМ7 при диапазоне измерения по Ra 0,4 – 3,2, отсечке шага 0,8 мм, длине трассы измерений 4,80 мм.

Поляризационные кривые (ПК), полученные в исследуемых электролитах при 20 °С относительно хлоридсеребряного электрода представлены на рисунке 1.

На всех анодных ПК имеются характерные участки растворения, пассивации поверхности и выделения кислорода. Указанные процессы в универсальном электролите происходят при более электроотрицательных потенциалах (рис.1) по сравнению с другими электролитами. Наиболее вероятно, это связано с наличием в растворе сильной кислоты ( $H_2SO_4$ ), которая способствует разрушению первичной пассивной пленки, образующейся на поверхности погружаемых в раствор образцов. Потенциал активного растворения сдвинут в электроотрицательную область по сравнению с стандартным потенциалом меди. Это связано, во-первых, с очень низкой концентрацией меди в растворе, а также с возможным наложением химического процесса на электрохимический, т.е. может происходить растворение меди за счет химического окисления серной кислотой. В электролитах на основе фосфорной кислоты область активного растворения находится вблизи стандартного потенциала медного электрода. Применение электролитов с моноэтаноламином и триэтаноламином позволяет получать широкие пассивные области (0,4 и 0,47 А/дм<sup>2</sup> соответственно). Выделение кислорода в этих электролитах происходит при более электроположительных потенциалах (1,8 В), по сравнению с универсальным электролитом (1,1 В).



1 – электролит с моноэтаноламином, 2 – электролит с триэтаноламином, 3 – универсальный электролит

**Рисунок 1** – Анодные поляризационные кривые для медных электродов

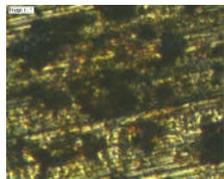
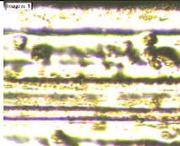
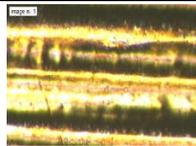
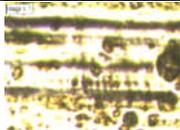
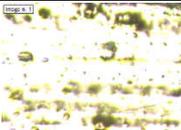
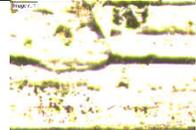
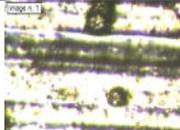
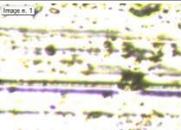
Съем металла в различных электролитах при плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup> представлены в таблице 1.

**Таблица 1** – Съем металла, мкм

Электролит	Стационарный режим	Импульсный режим ( $t_n = 1$ с)	Реверсный режим ( $t_a = 1$ с)
Универсальный	4,07	2,90	2,11
С МЭА	3,79	3,09	2,51
С ТЭА	5,20	4,35	2,94

Из таблицы 1 следует, что наиболее агрессивным является электролит с добавкой триэаноламина. Предполагается, что в таком растворе образуются наименее устойчивые продукты анодного растворения образцов, которые не защищают полируемую поверхность от растворения. Использование нестационарных режимов позволяет значительно (более чем в 1,9 раза) снизить съем металла. Вероятно, в момент паузы при импульсном режиме или при катодном полупериоде реверсного режима происходит перераспределение продуктов анодного растворения из выступов во впадины. В результате этого наиболее выступающие неровности обнажаются, а углубления оказываются более надежно защищены вязкой пленкой из продуктов растворения образца.

**Таблица 2** – Микрофотографии полированной поверхности

Электролит	Исходная поверхность	Стационарный режим	Импульсный режим ( $t_n = 1$ с)	Реверсный режим ( $t_a = 1$ с)
Универсальный				
С МЭА				
С ТЭА				

Профилометрическими исследованиями установлено, что полировка во всех исследуемых электролитах снижает шероховатость поверхности образцов в среднем на 2 класса. Например, при использовании электролита с моноэтаноламином происходит снижение Ra с 0,886 до 0,213 мкм. Установлено, что применение нестационарных режимов электролиза позволяет получать более сглаженный рельеф. Наиболее эффективным является полирование в электролите с моноэтаноламином в импульсном режиме при времени импульса равном 1 с (табл. 2).

Определено, что при полировании в стационарном режиме во всех электролитах блеск поверхности получается приблизительно одинаковым и достигает 19,5% по отношению к серебряному зеркалу. Наиболее блестящая поверхность формируется при полировании в электролите с триэтаноламином в импульсном режиме с длительностью импульса 1 с (25,7%).

При исследовании ресурса работы электролита было установлено, что после наработки меди в электролите с добавкой моноэтаноламина до 25 г/л происходит осаждение порошкообразной меди на катоде и содержание ионов меди в электролите остается постоянным. При этом качество полирования не изменяется.

Таким образом, комплексными электрохимическими исследованиями установлено, что наиболее оптимальным по экономическим и качественным характеристикам полируемой поверхности является процесс полирования в нестационарном режиме в электролите с добавкой моноэтаноламина.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов/ под ред. П.М. Вячеславова. – Изд. 5-е, перераб. и доп. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ение, 1983. – 101 с.

2 Костин Н.А. Импульсный электролиз: монография/ Н.А. Костин, В.С. Кублановский, А.В. Заблудовский. – Киев: Наукова думка, 1989. – 168 с.

3 Дасоян М.А. Технология электрохимических покрытий: Учеб. для средних специальных учебных заведений/ М.А. Дасоян, И.Я. Пальмская, Е.В. Сахарова. – Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ение, 1989. – 391 с.: ил.

4 Кудрявцев Н.Т. Электрохимические покрытия металлами/ Н.Т. Кудрявцев. – М.: Химия, 1979. – 352 с.: ил.

А.А. Касач, Д.С. Харитонов, И.И. Курило, И.М. Жарский  
(БГТУ, г. Минск)

A. Wrzesińska, I. Bobowska,  
(Lodz University of Technology)

## СОНОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Cu-Sn-TiO<sub>2</sub>

В настоящее время особый интерес представляют композиционные электрохимические покрытия на основе оловянистых бронз, такие как Cu-Sn-SiC, Cu-Sn-графит-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-Sn-TiO<sub>2</sub>, обладающие улучшенными трибологическими, защитными и декоративными свойствами.

Цель данной работы – исследование влияние УЗ воздействия, а также величины токовой нагрузки на количественный состав, микроструктуру, распределение наночастиц TiO<sub>2</sub> в матрице сплава Cu-Sn, а также физико-механические свойства формируемых нанокompозитных покрытий Cu-Sn-TiO<sub>2</sub>.

Электрохимическое осаждение сплава Cu-Sn проводили из базового электролита (рН 5) следующего состава, моль/дм<sup>3</sup>: CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O — 0.080, SnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O — 0.026, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> — 0.444, CH<sub>3</sub>COONa — 0.244. Для приготовления электролита использовали реактивы марки х.ч. В качестве инертной фазы использовали TiO<sub>2</sub> (модификация – рутил) с размером частиц 10–30 нм.

Электролиз проводили при частоте УЗ 26 кГц и выходной мощности 32 Вт/дм<sup>3</sup>. Расстояние между пьезоэлектрическим излучателем и катодом составляло 30 мм. Постоянную температуру электролита поддерживали при помощи термостата ВТЗ-1.

Установлено, что введение в щавелевокислый электролит дисперсной фазы TiO<sub>2</sub> в количестве 4 г/дм<sup>3</sup> в отсутствие УЗ воздействия приводит к формированию композиционных покрытий Cu-Sn-TiO<sub>2</sub>, содержащих 63.2 масс.% меди, 36.5 масс.% олова и 0.3 масс.% оксида титана(IV). В условиях соноэлектрохимического осаждения кавитационные явления препятствуют включению в состав покрытия крупных агломератов TiO<sub>2</sub> и способствуют деполяризации катода, что, приводит к уменьшению содержания олова (до 25.2–34.2 масс.%) и оксида титана(IV) (до 0.1–0.4 масс.%) в составе композиционного покрытия. УЗ воздействие существенно интенсифицирует катодный процесс и способствует формированию мелкокристаллических покрытий с улучшенными эксплуатационными свойствами.

**ЗАЩИТА СПЛАВА АЛЮМИНИЯ АД31 ОТ КОРРОЗИИ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИМИ КОНВЕРСИОННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ**

Применение сплавов алюминия в различных областях промышленности связано с наличием у них ряда незаменимых физико-химических свойств, а именно химической инертности, прочности, высоких показателей тепло- и электропроводности. Традиционно в качестве наиболее эффективных способов защиты от коррозии алюминия и его сплавов используют конверсионные покрытия на основе соединений хрома (VI). Их обширное использование обусловлено высокими защитными свойствами, а также способностью хроматов к самозалечиванию [1]. Однако высокая токсичность, канцерогенные свойства хроматов, а также ужесточение экологических требований обуславливают необходимость их замены. Одним из перспективных направлений является получение конверсионных покрытий из электролитов на основе оксоанионов переходных металлов.

Целью данной работы является получение марганецсодержащих конверсионных покрытий (МКП) на сплаве алюминия марки АД31 и изучение их защитных свойств в растворах хлорида натрия.

Объектом исследования в данной работе являлся сплав алюминия марки АД31, номинального состава, масс. %: Si – (0.20–0.60); Fe – 0.50; Cu – 0.10; Mn – 0.10; Mg – (0.45–0.90); Zn – 0.20; Ti – 0.15; Al – баланс.

В исследованиях использовали образцы круглой формы диаметром 40 мм и толщиной 1 мм. Образцы предварительно механически подготавливались согласно ГОСТ 9.402–2004.

Получение МКП проводили методом горизонтального погружения образцов алюминия в рабочие растворы, содержащие 0.5 и 5 ммоль/дм<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub>. Время получения покрытия – 5, 60 и 1440 мин.

Для изучения коррозионной стойкости полученных покрытий использовали метод снятия потенциостатических поляризационных кривых в 0.5 М растворе NaCl. Электрохимические параметры, полученные из анализа поляризационных кривых на сплаве АД31, в зависимости от времени и концентрации электролита для получения МКП представлены в таблице.

Таблица – Электрохимические параметры процесса коррозии сплава в 0.5 М NaCl

C (KMnO <sub>4</sub> ), моль/дм <sup>3</sup>	Время получения покрытия, мин	b <sub>к</sub>  , В	a <sub>к</sub> , В	b <sub>а</sub> , В	a <sub>а</sub> , В	i <sub>кор</sub> , мкА/см <sup>2</sup>
Без покрытия		0.3575	-2.2707	0.0126	-0.413	9.56
0.5	5	0.1214	-1.1978	0.0103	-0.419	1.21
	60	0.0560	-0.8132	0.0428	-0.169	0.30
	1440	0.0225	-0.6202	0.0190	-0.346	0.25
5	5	0.0756	-0.9377	0.0489	-0.148	0.45
	60	0.0242	-0.6485	0.0113	-0.407	0.16
	1440	0.0154	-0.5919	0.0165	-0.354	0.03

Как видно из представленных данных для образцов сплава алюминия АД31 без защитного покрытия в присутствии хлорид-ионов плотность тока коррозии составляет 9.56 мкА/см<sup>2</sup>. При формировании на сплаве алюминия МКП на всех образцах наблюдается уменьшение плотности токов коррозии, что свидетельствует об увеличении коррозионной стойкости сплава.

При времени формирования покрытия в течение 5 мин наблюдается снижение  $i_{кор}$ , однако, образование сплошного МКП не происходит, на поверхности сплава присутствует большое количество открытых участков. С увеличением времени формирования МКП до 60 мин по всей поверхности сплава формируется равномерное МКП, однако его недостаточная толщина не обеспечивает высокую степень защиты подложки от диффузии хлорид-ионов.

При получении покрытия в течение 24 ч образуются сплошные МКП достаточной толщины для защиты подложки от хлорид-ионов. Плотности токов коррозии составляют 0.25 и 0.03 мкА/см<sup>2</sup> при концентрации KMnO<sub>4</sub> 0.5 и 5 ммоль/дм<sup>3</sup> соответственно.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что формирование марганецсодержащих конверсионных покрытий на поверхности сплава алюминия АД31 приводит к улучшению его защитных свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Buchheit R. G., Mamidipally S. B., Schmutz P., Guan H. // Corrosion. 2002. V. 58. P. 3–14.

Полховская О.В., Мацукевич И.В, Кулёмин Д.А.  
(Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси)

## ТИТАНАТЫ ЛИТИЯ $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ (M – Co, Cu, Zn) КАК АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ БАТАРЕЙ

В настоящее время остро стоит вопрос хранения накопленной энергии, что обусловлено плавным переходом к возобновляемым источникам энергии, таким как солнечные батареи, ветряные электростанции, гидроэлектростанции, которые имеют периодический характер производства энергии. А также особо значимой является проблема хранения энергии в случаях аварий в энергосистемах.

В настоящее время разработано много способов хранения электроэнергии в больших масштабах: гидроаккумуляторы, сжатый воздух, расплавленная соль, проточные батареи, термальные хранилища, супермаховики, – однако приоритет отдаётся строительству обычных электрохимических аккумуляторов [1].

Титанаты со шпинельной структурой  $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$  (M – двухвалентный металл) привлекают внимание исследователей как анодные материалы ввиду их высокой добротности и устойчивости после многократных циклов зарядки/разрядки [2–3]. Кристаллическую структуру  $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$  можно представить в общем виде  $\text{AB}_2\text{O}_4$  следующим образом  $(\text{Li}_{0,5}\text{M}_{0,5})^{\text{tet}}[\text{Li}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}]^{\text{oct}}\text{O}_4$  [5], т. е. часть ионов лития и ионы двухвалентного металла занимают тетраэдрическое положение, а оставшиеся ионы лития и ионы титана – октаэдрическое. За счёт этого формируются так называемые тоннели, в которые ионы лития свободно инеркалируют, при этом деформационные изменения практически полностью отсутствуют, таким образом, такая структура обуславливает повышенную устойчивость по отношению к процессу образования литиевых дендритов.

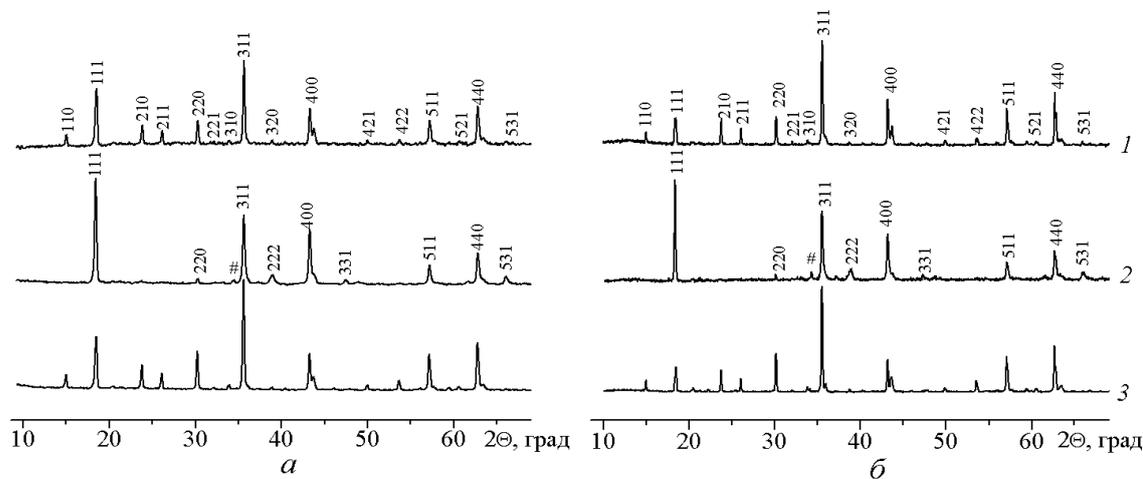
В настоящей работе золь-гель методом и методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-метод) из глицин-цитрат-нитратных механических смесей синтезированы порошки титанатов  $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$  (M – Co, Cu, Zn). Был определен лучший метод синтеза на данном этапе эксперимента.

Для получения титанатов  $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$  (M – Co, Cu, Zn) золь-гель методом в изопропиловом спирте растворяли тетрабутоксититан ( $\text{CM}(\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4) \approx 2,6 \text{ M}$ ), далее в стехиометрическом соотношении добавляли нитраты лития и кобальта (меди или цинка), а также лимонную кислоту, взятую с 20 %-ым избытком ( $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)/\Sigma n(\text{Me}) \approx 1,2/1$ ). После длительного перемешивания растворы упаривали при дальнейшем постоянном перемешивании на магнитной мешалке ИКА С-

MAG HS-7. В ходе испарения растворы загустевали и превращались в гель, который далее вспенивался. Ксерогель длительное время выдерживали при температуре 350°C, перетирали до однородного порошка, который прокаливали в течение 3 ч. при температурах 600°C и 1100°C. Далее полученные после термообработки порошки измельчали с помощью настольной вибрационной мельницы DDR-GM 9458.

В случае СВС-метода получения из механических смесей в ступке смешали предварительно измельченные исходные нитраты, лимонную кислоту и глицин ( $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)/n(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}) \approx 1/1$ ). Далее к этой смеси добавляли тетрабутоксититан и растиранием доводили до однородной массы, которую термообработывали на электроплитке при температуре около 200°C. Смесь в виде пасты превращалась в гель, который в какой-то момент начинал гореть, после чего образовывался ксерогель. Температура СВС росла вплоть до 800°C. Последующую термообработку ксерогеля проводили в течение 3 ч при температуре 500–1100°C, далее подвергали тщательному помолу с помощью настольной вибрационной мельницы DDR-GM 9458.

По результатам РФА (рисунок 1) после завершения синтеза при температуре 1100°C все кобальт- и цинксодержащие титанаты лития



# –  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$

Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы титанатов лития  $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$  (M – Co (1), Cu (2), Zn (3)), полученных золь-гель методом (а) и СВС-методом из механических глицин-цитрат-нитратных смесей (б)

были однофазными в пределах точности РФА и имели структуру  $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$  с кристаллической решеткой типа шпинели (пространственная группа  $\text{P}_{4332}$ ), а медьсодержащие титанаты лития имели структуру  $\text{Li}_2\text{CuTi}_3\text{O}_8$  и характеризовались присутствием включений примесной фазы  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . Параметр элементарной ячейки синтезированных сложных оксидов составил 0,8357–0,8375 нм.

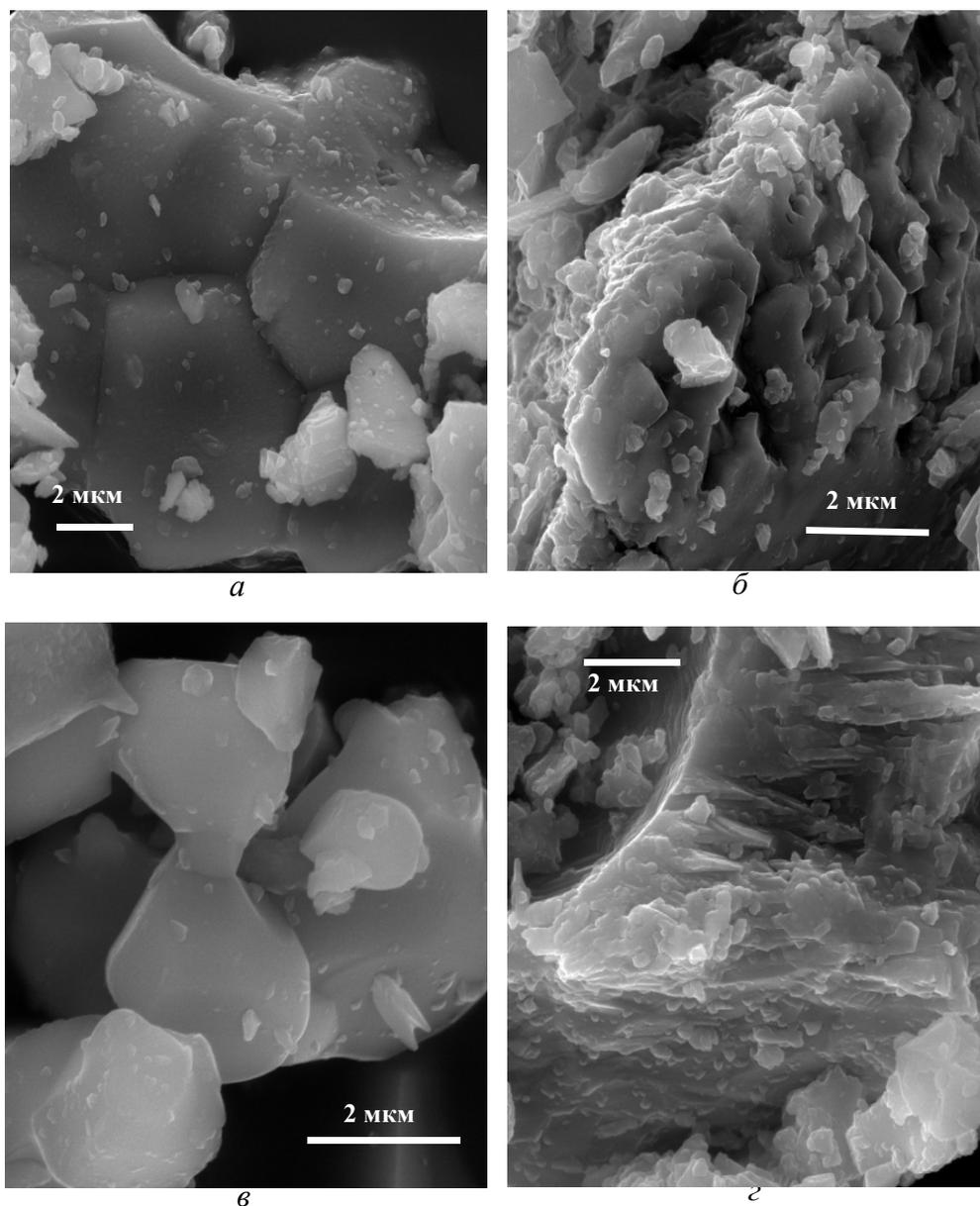


Рисунок 2 – Электронные микрофотографии титанатов лития  $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$  (M – Co (а, в), Cu (б, г)), полученных золь-гель методом (а, б) и СВС-методом из механических глицин-цитрат-нитратных смесей (в, г)

Размеры кристаллитов титанатов лития  $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$  (M – Co, Cu, Zn) варьировались в пределах 80–250 нм и незначительно изменялись в зависимости от метода получения. В тоже время размеры преобладающей фракции вторичных частиц значительно зависели от метода получения – порошки титанатов лития, полученные СВС-методом из механических глицин-цитрат-нитратных смесей, характеризовались

меньшими размерами спеченных агрегатов и меньшим величинами насыпной плотности. По результатам исследования текстуры титанатов лития методом низкотемпературной статической адсорбции-десорбции азота установлено, что полученные порошки являются мезопористыми со средним диаметром пор 2,4–4,3 нм. Значения удельной поверхности изученных материалов составляли 6–12 м<sup>2</sup>/г и незначительно зависели от химического состава, а в случае Li<sub>2</sub>CoTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, полученного СВС-методом были в два раза большими, чем для порошка, полученного золь-гель методом.

На микрофотографиях порошков Li<sub>2</sub>CoTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и Li<sub>2</sub>CuTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, полученных различными методами, видно, что медьсодержащий титанат лития имеет большую спекаемость (рисунок 2), а при сравнении рисунков *a* и *b* можно заметить, что спеченные агломераты сложных оксидов, полученных золь-гель методом, несколько больше, чем зерна, характерные для порошков титанатов лития, полученных СВС-методом из механических глицин-цитрат-нитратных смесей.

Таким образом, данные результаты указывают на то, что более технологичным методом получения шпинелей Li<sub>2</sub>MTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (M – двухвалентный металл) по сравнению с золь-гель методом является СВС-метод из механических глицин-цитрат-нитратных смесей, так как он характеризуется явным преимуществом – отсутствием органического или другого растворителя, а также позволяет получить более активные порошки с большей удельной поверхностью и меньшей степенью агрегации частиц. Очевидно, при введении в исходную смесь глицина увеличивается образование газообразных продуктов в процессе реакции, что приводит к формированию более рыхлого порошка.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://hightech.fm/2017/10/30/energy-storage-3>. – Дата доступа: 14.12.2018.
2. Low temperature sintering of high permittivity Ca-Li-Nd-Ti microwave dielectric ceramics with BaCu(B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) additives / Fang L. [et al.] // J. of All. and Comp. □ 2017. □ Vol. 693. – P. 843–852.
3. Hong, Z. Layered titanate nanostructures and their derivatives as negative electrode materials for lithium-ion batteries / Z. Hong, M. Wei // J. Mater. Chem. A. – 2013. – Vol. 1, № 14. – P. 4403 – 4414.

А. В. Романовская, Т. Н. Филипович,  
В. В. Жилинский, доцент, к.х.н.,  
А. А. Черник, доцент, к.х.н.,  
(БГТУ, г. Минск)

## **РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ФОРМИРОВАНИЯ МУЛЬТИОКСИДНЫХ ХЕМОРЕЗИСТИВНЫХ СЛОЕВ ДЛЯ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ**

Анодирование - процесс, в результате которого, происходит образование на поверхности металла высокопористых оксидных слоев алюминия. Процесс анодирования является электрохимическим.

Существуют два вида оксидных пленок, которые образуются в процессе анодирования - барьерная и пористая.

Барьерная - оксидная пленка растет в нейтральных растворах, в которых оксид алюминия трудно растворим. Преимущественно это бораты аммония, фосфаты или тартраты.

Пористая – оксидная пленка растет в кислых электролитах, в которых оксид может не только осаждаться, но и растворяться. Наиболее широко используется разбавленная серная кислота  $H_2SO_4$ . Можно также использовать щавелевую и фосфорную кислоты [1].

Рассмотрим подробнее процесс образование этих пленок:

В первые секунды анодирования на алюминии образуется барьерный слой, сначала формирующийся в активных центрах на поверхности металла. Из этих зародышей вырастают полусферические линзообразные микроячейки, срастающиеся затем в сплошной барьерный слой. При соприкосновении с шестью окружающими ячейками образуется форма гексагональной призмы с полусферой в основании. Под влиянием локальных воздействий ионов электролита в барьерном слое зарождаются поры (в центре ячеек), число которых обратно пропорционально напряжению. В поре толщина барьерного слоя уменьшается, и, как следствие, увеличивается напряженность электрического поля, при этом возрастает плотность ионного тока вместе со скоростью оксидирования. Но, поскольку растет и температура в поровом канале, способствующая вытравливанию поры, наступает динамическое равновесие, и толщина барьерного слоя остается практически неизменной [1].

На начальном этапе работы мы имеем стекла (натриевые стекла) с покрытием алюминия 1 мкм, нанесенное магнетронным способом.

Магнетронное напыление – технология нанесения тонких пленок на подложку с помощью катодного распыления мишени. Катодное распыление – эмиссия атомов с поверхности твердого тела при его бомбардировке тяжелыми заряженными частицами. В данном случае речь идет о бомбардировке отрицательно заряженного электрода (катода) положительными ионами.

Почему растет ток:

При большом потенциале резко растет ток. У нас чистый алюминий и мы подаем положительный потенциал, и сразу весь алюминий устремляется в растворение, возникает ток растворения, а дальше формируется оксид алюминия, который обладает плохой проводимостью, и ток начинает падать по мере нарастания толщины оксида. Формируется первый слой, барьерный, а потом в барьерном слое возникают поры, которые позволяют току немного вырасти за счет того, что растет поверхность контактов.

На рисунке 1 можно наблюдать зависимость тока от времени анодирования.

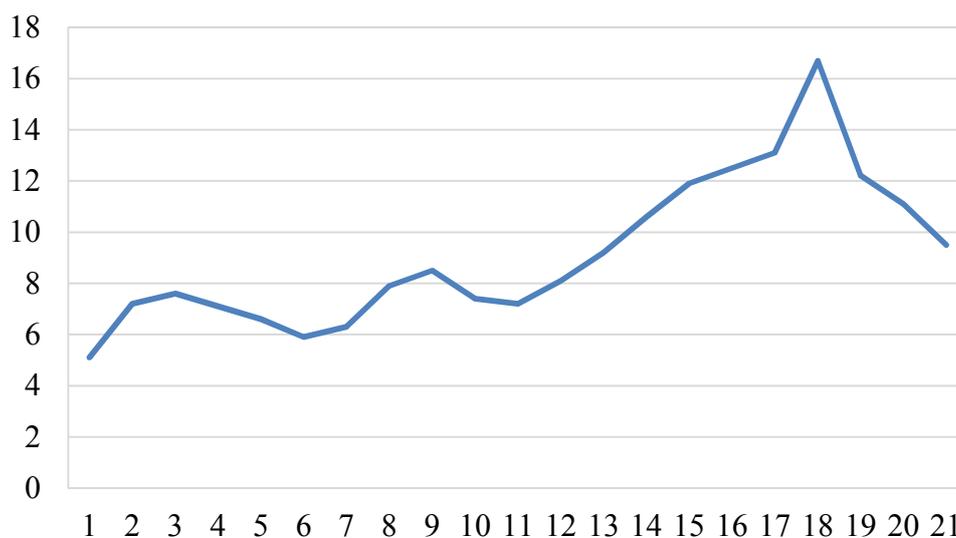


Рисунок 1 – Зависимость тока от времени анодирования

Анодирование проводится с целью формирования пористой матрицы. Размеры пор порядка 10 нанометров, шаг пор порядка 100 нанометров. Поры уложены как соты. Это покрытие подвергнется растреливанию пор, т.е. размеры пор увеличатся и в него будет осаждаться полупроводниковый оксид, обладающий фотоэлектрическими свойствами, либо оксид обладающий хемочувствительными свойствами. В результате работы возможно создание хемочувствительных подложек, либо создание фоточувствительных подложек для датчиков света, либо

для датчиков газовых веществ. Оксид будет использоваться в качестве пористой наноструктурированной матрицы [2].

На рисунке 2 можно наблюдать стекла до анодирования (а) и после анодирования (б):



Рисунок 2 – Натриевые стекла (а – до анодирования, б – после анодирования в щавелевой кислоте)

В таблице 1 представлены условия анодирования в 0,15 М щавелевой кислоте (1 образец) и в 0,6 М щавелевой кислоте (2 образец).

Таблица 1 – Условия анодирования

Исследуемый образец	Напряжение, В	Время анодирования, мин	Диапазон тока, мА
1	50,5	19	3,4 – 7,3
2	50,5	24	0,7 – 13,4

ХС состоит из химического селективного слоя датчика, дающего отклик на присутствие определяемого компонента и изменение его содержания, и физического преобразователя (трансдюсера). Последний преобразует энергию, возникающую в ходе реакции селективного слоя с определяемым компонентом, в электрический или световой сигнал, который затем измеряется с помощью светочувствительного и/или электронного устройства. Этот сигнал и является аналитическим, поскольку дает прямую информацию о составе среды (раствора) [3].

С середины XX века для детектирования газов используются сенсоры, основанные на различных физико-химических принципах: термохимические, магнитные, инфракрасные, люминесцентные, электрохимические, ионизационные и полупроводниковые. Газовые сенсоры (или датчики) генерируют электрический или оптический сигнал в присутствии газа, зависящий от концентрации и вида последнего. Причем сенсоры, как правило, не имеют селективного отклика к одному газу.

Поэтому газоаналитические устройства дополняются различными вспомогательными элементами, обеспечивающими необходимую температуру и давление, очистку газовой смеси от некоторых компонентов и агрессивных веществ, что приводит к усложнению газоизмерительных систем и, как следствие, их удорожанию [4].

Значительно более селективными приборами являются масс-спектрометры и хроматографы, с помощью которых возможно идентифицировать довольно большое число газов. Но до сих пор эти системы достаточно громоздки и требуют предварительной подготовки проб, что усложняет их применение в сравнении с использованием сенсоров.

В связи с этим возникает потребность миниатюризированных газовых сенсоров, базирующихся на применении наноматериалов, что позволит существенно уменьшить размеры всего газоаналитического прибора [5].

Целью данной работы является разработка химической и электрохимической технологий формирования газочувствительных слоёв для мультисенсорных устройств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И., Григорьев А.Е., Воронцов П.С., Завьялов С.А., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика, 1998. Т. 17. № 6. С. 180–185.
2. Энциклопедия технологии полупроводниковых материалов. Электронная структура и свойства полупроводников. Том 1. / Пер. с англ. под ред. Э.П. Домашевской. – Воронеж: Водолей, 2004. – 982 с.
3. Неорганические структуры как материалы для газовых сенсоров / Р.Б. Васильев, Л.И. Рябова, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 10. – С. 1019-1038.
4. Равновесные и неравновесные электронные процессы в химических сенсорах на основе пористого кремния / Е.А. Тутов, М.Н. Павленко, Е.Е. Тутов, В.М. Кашкаров, Е.Н. Бормонтов // Матер. XII-й междунауч.-техн. конф. “Радиолокация, навигация, связь”. - Воронеж, 2006. - Т. 2. - С. 1345-1350.
5. Взаимодействие металлических наночастиц с полупроводником в поверхностно-легированных газовых сенсорах / С.В. Рябцев, Е.А. Тутов, Е.Н. Бормонтов, А.В. Шапошник, А.В. Иванов // ФТП. - 2001. - Т. 35, вып. 7. - С. 869-873.

М. Ю. Мацюсь, студент  
 А. В. Кешин, аспирант  
 В. В. Жилинский, доцент, к.х.н  
 (БГТУ, г. Минск)

### ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

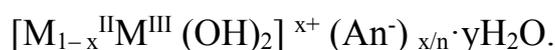
Сегодня конструкторы пытаются найти материал, обладающий всеми преимуществами алюминия, однако использование и производство таких материалов для проектов обходится гораздо дороже, чем при использовании алюминия. Кроме этого, они не всегда обеспечивают должный уровень безопасности приборов, корпусов и деталей.

Потенциал использования структуры материалов LDH с желаемыми свойствами и их применений в последние годы вызвал как теоретический, так и промышленный интерес. Учёными проанализированы модификации материалов LDH и использование при синтезе материалов с различными матрицами. Акцент был сделан на использовании Mg-Al LDHs и Zn-Al LDHs [1,2]. Использование модифицированных LDH существенно улучшает механические, термические и оптические свойства.

LDH считаются очень перспективным материалом для промышленного применения, поскольку они сочетают в себе черты классических наполнителей на основе гидроксида металла.

Сообщалось, что материалы LDH биосовместимы. Поэтому среди различных возможных применений LDH в процессах разработки материалов их использование дает возможность для экологически чистых изделий.

LDH образуют типичный класс слоистых материалов, могут быть как природного происхождения, так и синтетически приготовлены в лаборатории. Структура, возникающая из укладки брусит-подобных слоев, содержит положительный остаточный заряд, возникающий в результате частичного изоморфного замещения катионов  $Me^{2+}$  катионами  $Al^{3+}$ . В других типах LDH двухвалентные катионы, такие как  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и т.д., заменяются трехвалентными катионами, такими как  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  и т.д.. Общая химическая формула LDH представляет собой,



где  $M^{II}$  представляет собой ион двухвалентного металла, например  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и т.д.;  $M^{III}$  представляет собой ион трехвалентного металла, например  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ , и т.д.;  $An^{-}$  представляет собой анион, например,  $Cl^{-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^{-}$  и т.д. Анионы остаются в межслойной области.

Целью исследований было изучить коррозионное поведение поверхности алюминия после осаждения слоистых двойных гидроксидов на основе двухвалентной соли нитрата цинка.

Изучить коррозионную стойкость при помощи электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) проводилось в трехэлектродной ячейке, состоящей из хлорсеребряного электрода сравнения, графитового противоиэлектрода и образца в качестве рабочего электрода с вертикальным расположением. Измерения EIS проводили с использованием потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT 302N при комнатной температуре в естественно аэрированном 3,5% растворе NaCl. В работе использовался метод электрохимической частотной модуляции (EFM), для снятия мгновенных показателей коррозии, тока и сопротивления.

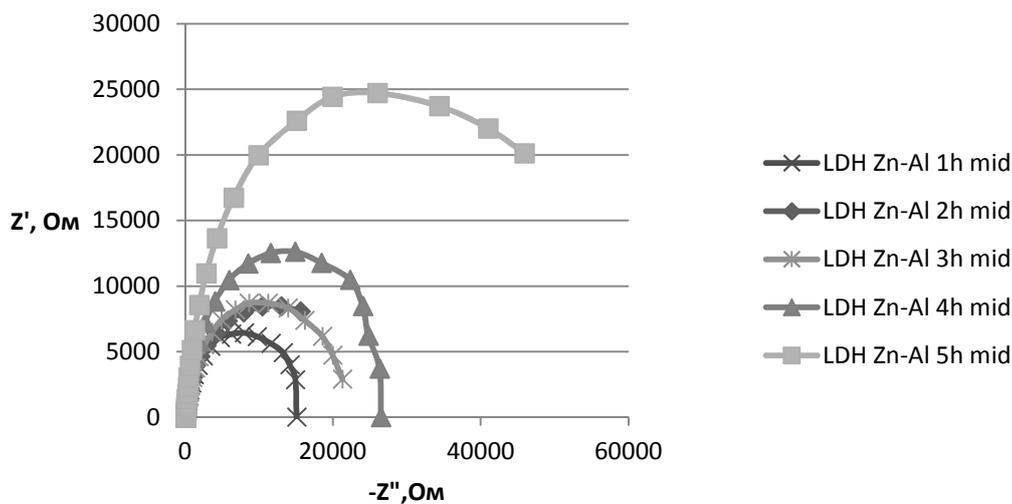


Рисунок 1 – Результат импедансной спектроскопии слоистых двойных гидроксидов на поверхности сплава АД 31 в 3,5% растворе NaCl в виде диаграммы Найквиста

Продолжительность непрерывного нахождения исследуемого образца в коррозионной среде составляла не менее 6 часов. Измерения электрохимического импеданса проводились в диапазоне частот от  $10^5$  до 0,1 Гц с интервалом между измерениями в 1 час. Снятие мгновенных параметров коррозии осуществлялось с изолированной части поверхности площадью  $1\text{ см}^2$ , регистрация откликов проводилась на частоте

0,2 и 0,5 Гц, с теми же временными интервалами, что и при импедансном исследовании.

На годографе импеданса (рис. 1) спектры поверхности алюминия с синтезированным на нём Zn-Al LDH имеют вид полуокружности, наивысшие значения амплитуды были зафиксированы на образцах с 5-х часовым получением покрытия, что свидетельствует об увеличении стойкости поверхности сплава с синтезированный СДГ на основе нитрата цинка.

Исходя из значений полученных во время электрохимической частотной модуляции (EFM), для снятия мгновенных показателей коррозии, тока и сопротивления можно судить об уменьшении скорости коррозии на образцах алюминия с синтезированным на них Zn-AL LDH с течением некоторого времени в среде 3,5% NaCl. Лучший показатель был снят на образце с покрытием синтезируемым в течении 5 часов, его скорость коррозии почти в 3 раза меньше в сравнении с образцом с покрытием в течении 1 часа

Подобный эффект можно объяснить формированием на поверхности при гидротермической обработке более плотных пассивных пленок, что иллюстрируется значениями мгновенной коррозии и поляризационного сопротивления (рис. 2 – 3.).

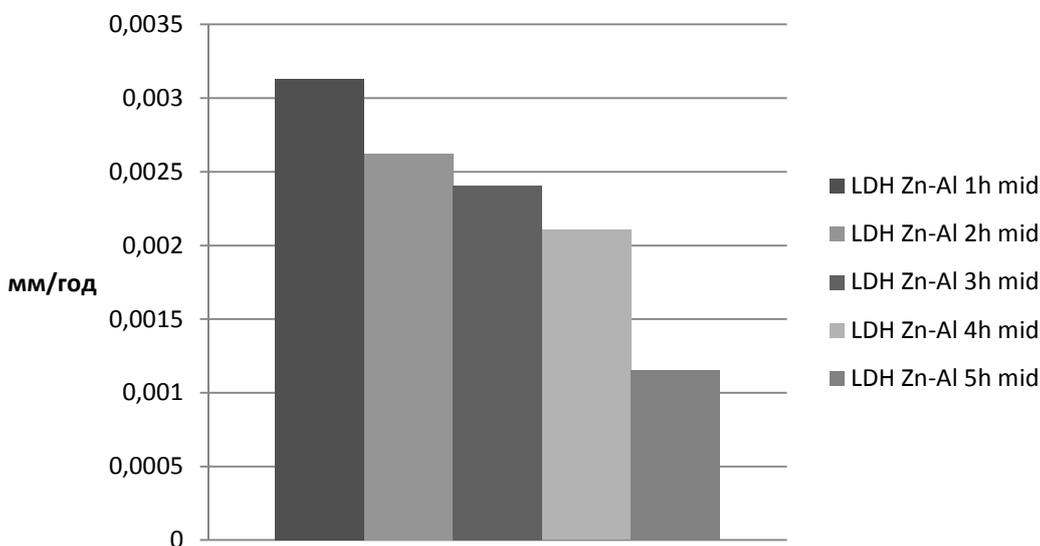


Рисунок 2 – График коррозионной скорости

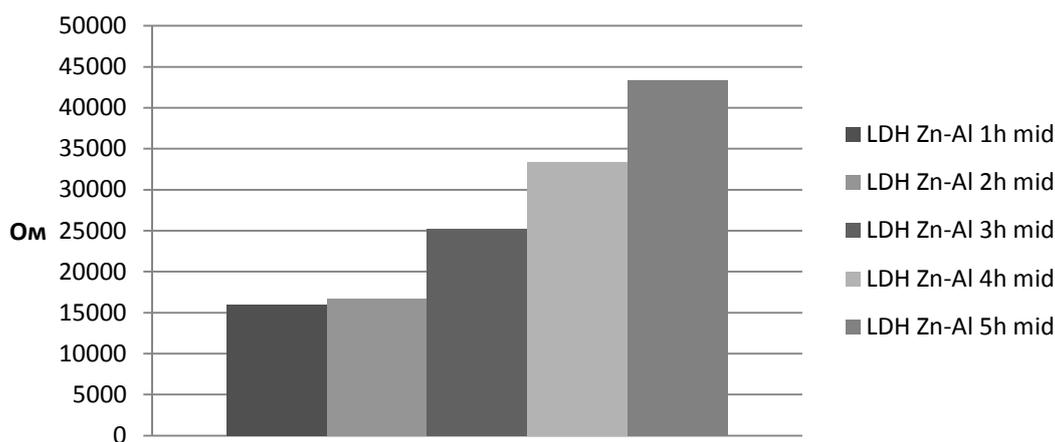


Рисунок 3 – График поляризационного сопротивления

Скорость коррозии образца, полученного при 4-х часах обработки, составляет  $2,1 \cdot 10^{-3}$  мм/год при поляризационном сопротивлении 33,4 кОм. Скорость коррозии образца, полученного при 5-х часах обработки, составляет  $1,15 \cdot 10^{-3}$  мм/год при поляризационном сопротивлении 42,8 кОм.

Анализ полученных данных показывает, положительного влияния Zn-Al LDH на коррозионную стойкость алюминиевых сплавов, при гидротермическом синтезе на протяжении не менее 3-х часов. С  $2,4 \cdot 10^{-3}$  мм/год до  $1,15 \cdot 10^{-3}$  мм/год для необработанного сплава в 3,5% растворе хлорида натрия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A.A. Sertsova, E.N. Subcheva, E.V. Yurtov, Synthesis and study of structure formation of layered double hydroxides based on Mg, Zn, Cu, and Al, Russ. J. Inorg. Chem. 60 (2015) 23–32.
2. K. Abderrazek, N.F. Srasra, E. Srasra, Synthesis and characterization of [Zn-Al] layered double hydroxides: effect of the operating parameters, J. Chin. Chem. Soc. 64 (2017) 346–353.

Делаков М.Н., Макарова И.В., Касач А.А., Черник А.А.  
(Белорусский государственный технологический университет, г. Минск)

### СОНОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ NI-УДА

В настоящее время в промышленности широко применяются композиционные никель-алмазные покрытия. Наиболее качественные никель-алмазные покрытия получают электрохимическим способом.

Во время осаждения взвешенные частицы УДА взаимодействуют с поверхностью растущего покрытия благодаря гидродинамическим, электростатическим и молекулярным силам. Частицы УДА, в отличие от обычных мелкодисперсных порошков, являются не наполнителями, а скорее специфическими структурообразующими элементами.

Целью данной работы является изучение влияния параметров ультразвукового воздействия, а также величины токовой нагрузки на микроструктуру и микротвердость никель-алмазных покрытий полученных из низкотемпературного тартратно-хлоридного электролита.

Электрохимическое осаждение покрытий Ni-УДА проводили из электролита никелирования следующего состава, г/дм<sup>3</sup>: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 0.8; NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – 0.2; KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O – 0.1; УДА – 4. В качестве инертной фазы использовали ультрадисперсные алмазы марки ВК

Электролиз проводили при частоте УЗ 26 кГц и выходной мощности 20–80 Вт/дм<sup>3</sup>. Расстояние между пьезоэлектрическим излучателем и катодом составляло 30 мм. Постоянную температуру электролита поддерживали при помощи термостата ВТЗ–1.

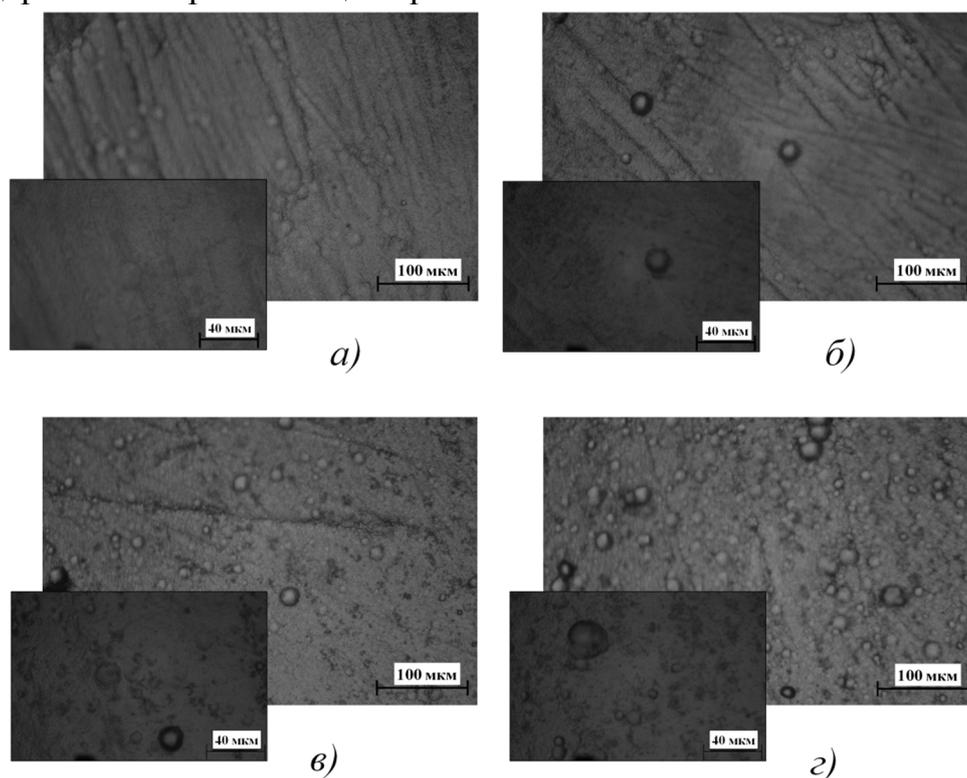
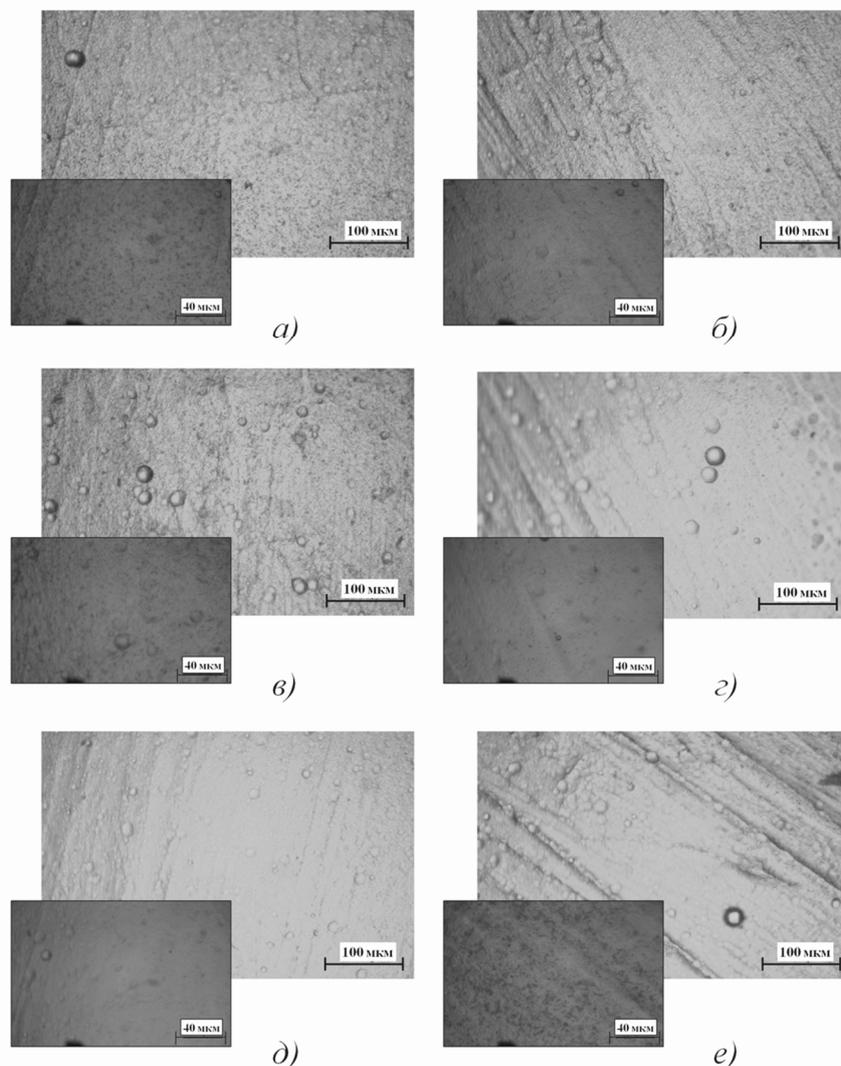


Рисунок 1 – Микрофотографии Ni (а, б) и Ni–УДА (в, з) покрытий полученных при катодных плотностях тока 2(а, в) и 3 (б, з) А/дм<sup>2</sup>

На рисунке 1 представлены микрофотографии Ni ( рисунок 1 а, б), а также Ni–УДА покрытий полученных при токовых нагрузках 2 и

3 А/дм<sup>2</sup>. Из низкотемпературного тартратно-хлоридного электролита никелирования не содержащего УДА при катонных плотностях тока 2–3 А/дм<sup>2</sup> формируются качественные, мелкозернистые покрытия катодным выходом по току 85–90 %. Введение в состав электролита УДА в количестве 4 г/дм<sup>3</sup> способствует формированию более крупнокристаллических покрытий. На поверхности покрытий наблюдаются глобуло-видный рост кристаллитов, размер которых составляет от 10 до 40 мкм.



Мощность УЗ, Вт/дм<sup>3</sup>: а, б – 20; в, г – 40; д, е – 60.

Рисунок 2 – Микрофотографии никель-алмазных покрытий полученных соноэлектрохимическим способом при катодных плотностях тока 2 А/дм<sup>2</sup> (а, в, д) и 3 А/дм<sup>2</sup> (б, г, е)

На рисунке 2 представлены микрофотографии поверхности покрытий Ni-УДА полученных соноэлектрохимическим способом при различных значениях мощности и величине токовой нагрузки. Детальный анализ микрофотографий показал, что с использованием ультразвуковой обработки различной мощности изменяется морфология получаемых композиционных покрытий. Так, при мощности УЗ колебаний 20–60 Вт/дм<sup>3</sup> и при катодных плотностях тока 2–3 А/дм<sup>2</sup> наблюдается формирование более мелкозернистых никель-алмазных покрытий, по сравнению с покрытиями полученными без использования УЗ обработки.

Анализ микрофотографий показал, что увеличение мощности УЗ воздействия от 20 до 60 Вт/дм<sup>3</sup> при токовой нагрузке 2–3 А/дм<sup>2</sup> способствует уменьшению размеров и количества кристаллитов сферической формы (рисунок 2 *a–e*), что может быть обусловлено кавитационной очисткой поверхности электрода от крупных агломератов дисперсной фазы.

Микротвердость никелевых покрытий полученных из электролита не содержащего добавок УДА составила 340 НV. Введение в электролит УДА в количестве 4 г/дм<sup>3</sup> способствует увеличению микротвердости никеля до 380–390 НV. Увеличение микротвердости покрытий при введении в электролит УДА, по-видимому, объясняется так называемым эффектом дисперсионного упрочнения. Дисперсионное упрочнение обусловлено распределением в металлической матрице частиц УДА, которые препятствуют движению дислокаций в структуре покрытия, что, в свою очередь, приводит к возрастанию микротвердости никеля. На рисунке 3 представлены зависимости микротвердости никель-алмазных покрытий от мощности УЗ воздействия. При увеличении мощности УЗ колебаний от 0 до 60 Вт наблюдается ее резкий рост микротвердости с максимумом при 60 Вт/дм<sup>3</sup>. Дальнейшее снижение микротвердости при более высоких значениях микротвердости, вероятно обусловлено кавитационной очисткой поверхности электрода от дисперсной фазы.

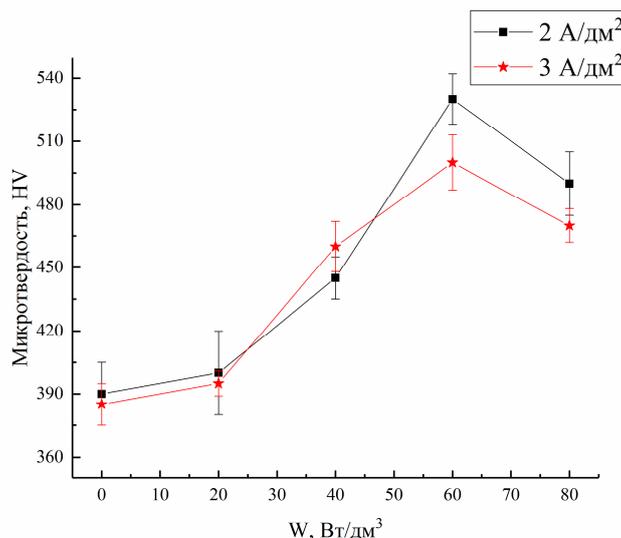


Рисунок 3 – Зависимость микротвердость формируемых никель-алмазных покрытий от мощности УЗ поля

Тот факт, что покрытия Ni-УДА, полученные соноэлектрохимическим способом, обладают более высокими значениями микротвердости по сравнению с покрытиями, полученными в стационарных условиях, вероятно, можно объяснить более равномерным распределением УДА в матрице никеля при наложении УЗ поля.

Таким образом, ультразвуковое воздействие в процессе электролиза способствует формированию более твердых, мелкокристаллических композиционных покрытий Ni-УДА меньшим количеством дефектов по сравнению с образцами, полученными без наложения УЗ.

УДК 685.34.08

А.Н. Радюк, асп., Н.В. Цобанова, маг.  
(УО «ВГТУ», г. Витебск)

## ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ В МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НИЗА ОБУВИ

Одной из главных причин, сдерживающих рост производства обуви является отсутствие сырьевой базы, дефицит и высокая стоимость сырья для изготовления деталей низа. В связи с тем, что Республика Беларусь не располагает многими сырьевыми и материальными ресурсами для производства обуви, предприятие вынуждено закупать сырье, материалы и комплектующие в странах ближнего и дальнего зарубежья. Так например, основными производителями полиуретановых

композиций и систем для изготовления подошв являются Bayer Material Science AG (Германия), Elasiogran Polyurethan GmbH-EPU дочернее предприятие BASF AG (Германия) и ICI (Великобритания), Dow Chemical Co (США), Huntsman-NMG (США) [1].

На предприятиях кожевенно-обувной отрасли в год образуется 13-15 тыс. тонн отходов, что составляет 60-70 % от их общего количества по концерну «Беллегпром». Основными отходами обувного производства являются остатки кожи или полуфабриката, материалов: стружка кожевенная, обрезь хромовая, отходы натурального меха, отходы картонов, отходы термопластичных материалов для подносков и задников, отходы полиуретанов и т.п.

К одним из самых трудно утилизируемых отходов обувного производства относятся микроячеистые интегральные пенополиуретаны (ППУ). Благодаря своему химическому строению полиуретаны (ПУ) занимают промежуточное положение между термопластами и реактопластами, поэтому традиционные технологии переработки, в данном случае неприемлемы. На большинстве обувных предприятий, выпускающих обувь методом «жидкого формования» из ППУ, отходы скапливаются на хозяйственных территориях [2]. Поэтому данный вид отходов представляет значительный резерв сырья и может быть направлен на производство новых материалов и деталей.

Подобное направление уже включало собственные разработки обувных предприятий Республики Беларусь в области переработки отходов ППУ и осуществлялось при сотрудничестве с УО «Витебский государственный технологический университет».

На предприятиях ООО «Управляющая компания холдинга «Белорусская кожевенно-обувная компания «Марко», СООО «Белвест» и ОАО «Красный Октябрь» применяется технология переработки отходов ППУ для дальнейшего использования в виде вкладыша на низ обуви при литье пенополиуретановых подошв. Осуществляется данная технология на специально разработанном для этих целей шнековом экструдере.

На ОАО «Красный Октябрь» из отходов подошвенного материала путем предварительной экструзии на шнековом экструдере и последующего окончательного формования материала в межвалковом зазоре листовальных вальцов производили подошвы для домашней обуви.

Аналогичная работа проводится на ООО «Управляющая компания холдинга «Белорусская кожевенно-обувная компания «Марко», где **разработана** технология переработки отходов ППУ методом **литья в**

**закрытые** пресс-формы. Полученные образцы пластин могут **использоваться при** изготовлении и ремонте низа обуви. Также осуществляется изготовление материалов для набоек и профилактики из отходов ПУ методом литья на термопластавтоматах [2, 3].

Однако, несмотря на то, что в настоящее время существуют различные методы переработки отходов ПУ не все традиционные технологии переработки приемлемы в данном случае. Так разработанные методы переработки отходов обувных ППУ связаны с обеспечением многих специфических условий переработки и представляют трудность для применения в связи с протеканием вторичных реакций. Именно по этой причине отходы ППУ необходимо подвергать такому технологическому процессу, который изменит их структуру и обеспечит повторное использование этих отходов.

Наилучшим методом переработки считается применение термомеханического метода переработки, позволяющего решить проблему отходов и дать ощутимый экономический и экологический эффект [2].

Технология получения полиуретановых композиций для низа обуви по данному методу включает в себя следующие этапы:

- сортировка – проводится с целью разделения по группам отходов и по внешнему виду;

- измельчение обеспечивает равномерную размерность частиц и осуществляется на измельчителе универсальном роторном ИУР 200В до размеров 5-7 мм;

- смешивание – далее измельченные отходы смешивают в лопастной мешалке с индустриальным маслом;

- гранулирование осуществляют с помощью шнекового экструдера ЭШ-80Н4 при температурах от 145°C до 165°C с получением гранул размером 2-4 мм;

- литье осуществляют на трехпозиционном статическом литьевом агрегате SP 345-3 фирмы Main Group.

В результате проведенной апробации были получены композиции, обладающие неплохими физико-механическими свойствами. Были проведены испытания материалов (пластин).

Для оценки качества полученных материалов определяли следующие физико-механические показатели: толщина ( $S$ ), плотность ( $\rho$ ), твердость ( $H$ ), условная прочность при разрыве ( $f_p$ ), относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon_p$ ), остаточное удлинение после разрыва ( $\Theta$ ). Стандарты, устанавливающие требования к подобным материалам из отходов, в настоящее время отсутствуют. Объем выборки составлял 15 образцов. Средние значения исследуемых показателей свойств представлены в таблице 1.

Толщина определяется по ГОСТ 11358-89 «Толщиномеры и стенкомеры индикаторные с ценой деления 0,01 и 0,1 мм. Технические условия» и **выражается в миллиметрах**. Толщину образцов измеряют не менее чем в трех точках. За результат принимают среднее арифметическое всех измерений.

Плотность определяется в соответствии ГОСТ 267-73 «Резина. Методы определения плотности» путем взвешивания пластинок материалов с заданными геометрическими размерами.

Твердость определяется по Шору А в соответствии с ГОСТ 263-75 «Резина. Метод определения твердости по Шору А». Твердость измеряют не менее чем в пяти точках в разных местах образца. За результат принимают среднее арифметическое пяти измерений.

Прочностные характеристики определяют в соответствии с ГОСТ 270-75 «Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении». Сущность метода заключается в растяжении образцов с постоянной скоростью до разрыва и измерении силы при заданных удлинениях и в момент разрыва и удлинения образца в момент разрыва. За результат испытаний принимают среднее арифметическое показателей всех испытанных образцов.

Из таблицы 1 видно, что толщина образцов варьируется в незначительных пределах. Значение показателя плотности находится в допустимых пределах и соответствуют подобным изделиям. Значения твердости находится в пределах значений. Относительное удлинение при разрыве на 50-60 % выше значений для монолитных резин. Условная прочность при растяжении пластины должна быть не ниже 4,5 и не более 8,0 МПа.

Таблица 1 – Свойства пластин

Композиция	S, мм	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	H, усл. ед.	$f_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$\Theta$ , %
1	6,6	1,2	77	6,0	278	25
2	6,6	1,2	77	5,9	269	20
3	6,7	1,1	77	5,6	266	20
4	7,0	1,1	77	5,7	278	19
5	6,9	1,1	78	5,5	276	23
6	6,7	1,1	78	5,7	277	22
Монолитные резины*	–	1,1-1,3	75-85	4,5	170	20

\* – по ГОСТ 10124-76 «Пластины и детали резиновые непористые для низа обуви. Технические условия»

Таким образом, материалы с использованием отходов пенополиуретанов вполне соответствуют свойствам материалов, применяемых для низа обуви. Они могут быть использованы в качестве подошвенных материалов. Следует отметить также, что использование отходов дает существенный экономический и экологический эффект. Это проявляется как в снижении себестоимости произведенной продукции и в получении прибыли, так и в сохранении первичных ресурсов, высвобождению земельных ресурсов и снижению затрат на захоронение отходов ввиду их повторного использования. В дальнейшем возможна модификация свойств ППУ, которая позволит получить материалы с необходимым комплексом показателей, например, пониженной плотности или типа «кожволон».

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Карабанов П.С. Полимерные материалы для деталей низа обуви: учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по напр. подгот. «Технология, конструирование изделий и материалы лёгк. пром-сти». – М.: КолосС, 2008. – 167 с.
- 2 Обувные материалы из отходов пенополиуретанов: моногр. / А.Н. Буркин [и др.]. – Витебск: УО «ВГТУ», 2001. – 173 с.
- 3 Переработка твёрдых отходов обувных предприятий г. Витебска: моногр. / А.Н. Буркин [и др.]. – Витебск: УО «ВГТУ», 2000. – 118 с.

А.Л. Башлакова  
(ГНУ «Институт механики металлополимерных систем  
им. В. А. Белого НАН Б», Гомель)

#### **ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ УГЛЕРОДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ КОМ- ПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФТОРОПЛАСТА-4**

Исследованы особенности теплового расширения композитов на основе фторопласта-4, наполненных измельченными углеродными волокнами, модифицированными в низкотемпературной плазме тлеющего разряда в среде фторорганических соединений. Показана анизотропия коэффициента термического расширения (КТЛР) композитов при содержании наполнителя до 7%.

При производстве композитов антифрикционного назначения в качестве наполнителя широко используются углеволокна (УВ). Благо-

даря их термостойкости, химической стойкости, низкому коэффициенту трения и уникально низкому КТЛР композиты при наполнении УВ превосходят по физико-механическим и триботехническим свойствам аналоги с другими наполнителями (стекловолокном, коксом, порошками металлов и др.). В технике в узлах трения без смазки нашли применение фторопластовые композиты с содержанием УВ 15-20% масс. Они отличаются высокой прочностью, износостойкостью, теплопроводностью. Однако КТЛР таких материалов продолжает оставаться достаточно высоким, несмотря на добавку УВ. Кроме того, недостатком является низкие эластичность и относительное удлинение при деформировании. В то же время, в некоторых узлах трения, требуется не столько устойчивость к нагрузкам, сколько эластичность, как, например, в уплотнениях шаровых кранов или в уплотнениях амортизаторов подвески автомобилей. Поэтому целью данной работы является изучение влияния различного процентного содержания УВ на КТЛР фторопластовых композитов.

Материалы и методы. Образцы для испытаний изготовлены стандартным методом сухого смешения, прессования и последующего спекания. Содержание УВ в исследуемых композитах составляет 0, 1, 2, 3, 5, 7% масс.

Изображения поверхности скола были получены на растровом электронном микроскопе (использовался микроскоп VEGA II LSH). Образцы для растровой электронной микроскопии подготовлены методом замораживания-скалывания. Исследуемый образец подвергают мгновенному замораживанию при температуре жидкого азота  $-196^{\circ}\text{C}$ , после чего следуют скалывание образца вдоль плоскостей наименьшего сопротивления и покрытие его поверхности тонким слоем металла (напыление золотом). Далее производится фотосъемка структуры с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Коэффициент термического линейного расширения (КТЛР) измерялся на механическом дилатометре DIL801L (TA Instruments, Германия). Температурный диапазон:  $0^{\circ}\text{C}$  до  $250^{\circ}\text{C}$ ; точность измерения КТЛР:  $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ; разрешение по температуре:  $0,1^{\circ}\text{C}$ , длина образца 50 мм.

Результаты и их обсуждение. Оценку однородности распределения наполнителя в изготовленных композитах проводили методом растровой электронной микроскопии. На рисунке 1 показаны фотографии скола образцов для 5% масс наполнения углеволокном.

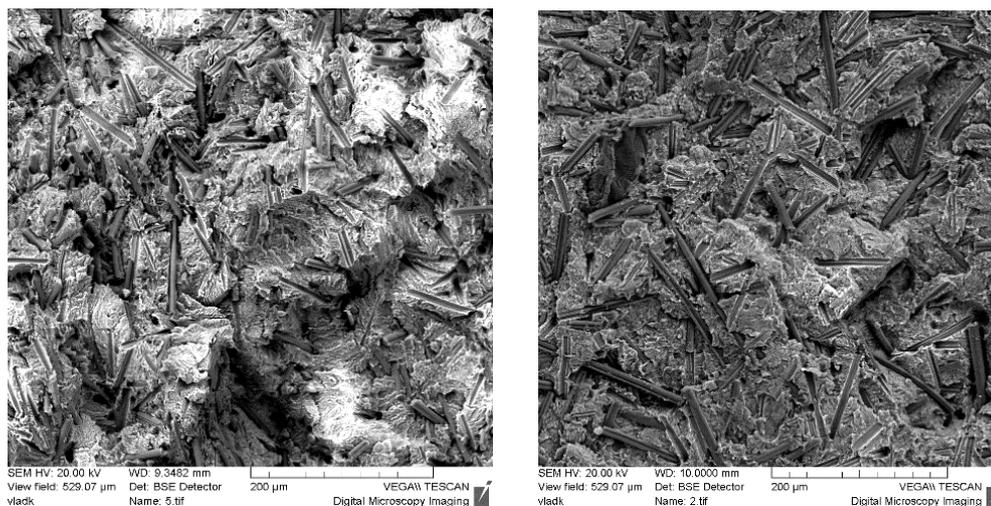


Рисунок 1. Электронные снимки поверхностей скола образца, слева – по направлению прессования, справа – перпендикулярно направлению прессования.

На фотографиях видно, что волокна наполнителя распределены равномерно по всему объему, отсутствуют агрегаты из УВ. Волокна ориентируются преимущественно перпендикулярно оси прессования.

На рисунке 2 представлены зависимости КТЛР образцов композитов с разным содержанием УВ от температуры. Зависимости КТЛР имеют характерный для ПТФЭ вид с максимумом в области 19°C. При этих температурах в ПТФЭ происходит перестройка кристаллической решетки из триклинной в гексагональную вследствие изменения конформации молекулярной цепи. Его значение практически не меняется с изменением содержания УВ в ПТФЭ, т.е. на фазовый переход в ПТФЭ УВ влияния не оказывают.

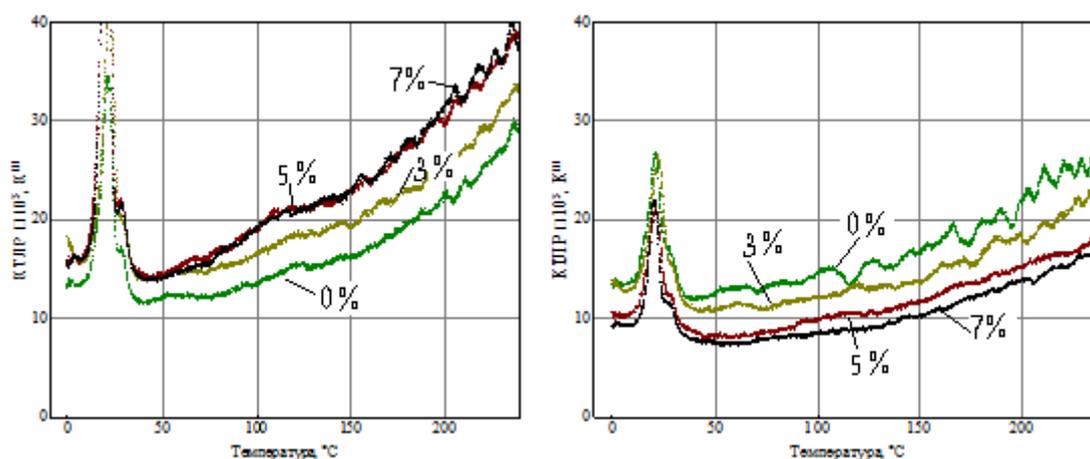


Рисунок 2. Зависимость коэффициента термического линейного расширения от температуры в образцах, вырезанных, слева – по направлению прессования, справа – перпендикулярно направлению прессования.

Различия в значениях КТЛР проявляются при температурах выше 30°C. Добавка УВ от 1 до 5 % масс приводит к равномерному повышению КТЛР вдоль направления прессования. Наполнение выше 5% масс не приводит к изменению КТЛР.

Однако, для образцов, вырезанных перпендикулярно направлению прессования (вдоль радиуса цилиндра), наблюдается снижение КТЛР при увеличении содержания УВ.

Предположительно, это связано с ориентированием УВ вдоль радиуса при прессовании образцов. Вследствие действия приложенной нагрузки вдоль оси цилиндра, часть УВ, расположенных, в композите изначально хаотично, выдавливаются в направлении перпендикулярном направлению прессования или ломаются.

**Выводы.**

Установлено, что при прессовании композита происходит предпочтительная ориентация УВ и, соответственно, проявляется анизотропия свойств вдоль и поперек направления прессования.

УДК 541.183.2

Н.М. Кочурова, аспирант  
(ИК СО РАН, г. Новосибирск)  
А.Н. Саланов, к.х.н., с.н.с.  
(ИК СО РАН, г. Новосибирск)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ КОРРОЗИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ И РОДИЯ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА**

Высокотемпературное окисление аммиака кислородом воздуха на платиноидных сетках с преимущественным содержанием платины широко используют в промышленном производстве азотной кислоты. В настоящее время в основном применяются сетки, изготовленные из сплавов платиновых металлов, эффективно работающие в течение 4-12 месяцев [1]. В ходе этого процесса при высоких температурах и давлениях происходит глубокая структурная перестройка поверхностного слоя катализатора, характеризующаяся образованием фасеток, кристаллов и крупных агломератов, при этом наблюдаются унос платины и снижение активности катализатора [1, 2].

С целью выяснения механизма каталитической коррозии платиновых металлов, в том числе платиноидных сеток, инициированной каталитической реакцией окисления аммиака кислородом, было проведено детальное исследование микроструктуры поверхности поликристаллических образцов платины, палладия и родия, обработанных в реакционной среде (~10% NH<sub>3</sub> в воздухе).

В качестве модельного катализатора были использованы поликристаллические фольги Pt, Pd и Rh размером 10 x 5 x 0,04 мм. Каталитический процесс окисления NH<sub>3</sub> кислородом проводили в лабораторном кварцевом реакторе проточного типа с внутренним диаметром 11,2 мм при скорости подачи реакционной смеси (~10% NH<sub>3</sub> в воздухе) 880–890 л/ч, температуре катализатора 1133 К и общем давлении 3,6 атм. Образцы фольги закреплялись в пакет с четырьмя платиноидными сетками, необходимыми для поддержания стандартных условий проведения процесса окисления NH<sub>3</sub> и помещались на место первой сетки, располагались исследуемой частью навстречу газовому потоку. Обработка проводилась в течение 1 и 10 ч. Микроструктурные превращения и морфологию поверхности исследуемых образцов изучали с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6460 LV (Jeol), пространственное разрешение которого составляет 3 нм, а интервал увеличений от 10 до 300000 крат. Микроскоп укомплектован рентгеновским энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCA Energy-350 (Oxford Instruments, Англия), позволяющим определять химический состав поверхностного слоя катализатора. Для определения параметров решетки платиновой фольги применяли рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific) SARL с рентгеновским излучением CuK $\alpha$  ( $h\nu = 8048,0$  эВ).

На рис. 1 (а, в, д, ж) приведены микроскопические изображения поверхности Pt(poly), обработанной в реакционной смеси (~10% NH<sub>3</sub> в воздухе) при T = 1133 К в течение 1 и 10 ч. В рентгенограммах для Pt(poly) зарегистрированы дифракционные пики, соответствующие кристаллографическим плоскостям (111), (200), (220), (311), (222) и (400). На рис. 1 (б, е) приведены величины интенсивностей этих пиков, рассчитанные из площадей пиков относительно наиболее интенсивного пика и данные химического анализа. Видно, что поверхность Pt(poly) представлена в основном зернами с поверхностной структурой граней (111) и (311).

После каталитической реакции окисления аммиака в течение 1 часа на платине происходит образование зернистой структуры с неглубокими бороздами шириной от 1 до 4 мкм и нечётко выраженными межзёрненными границами (Рис. 1 а, в). Данные химического анализа

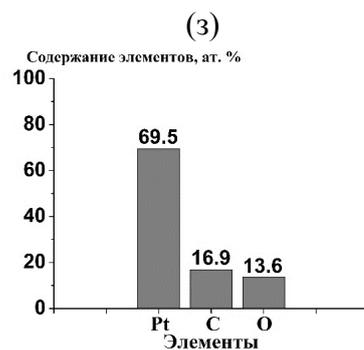
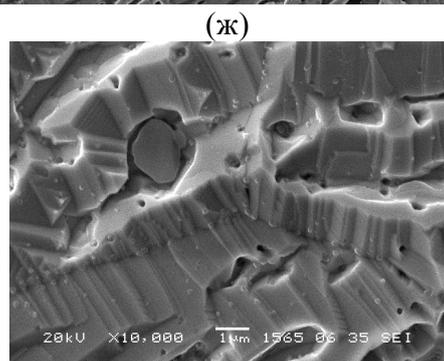
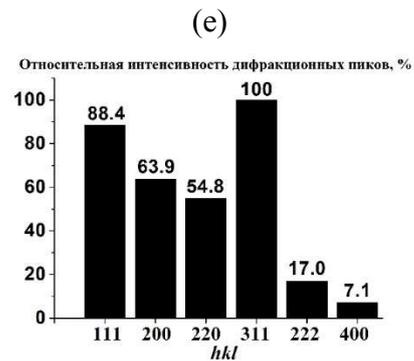
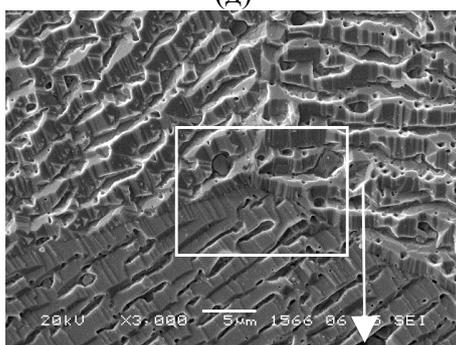
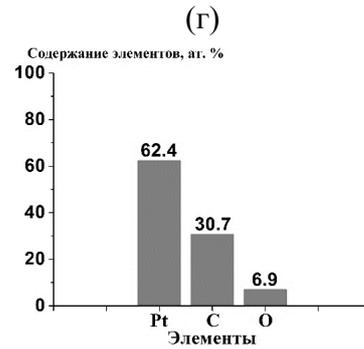
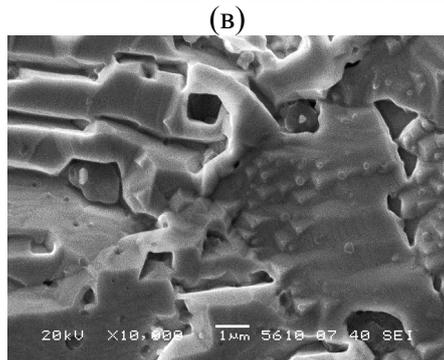
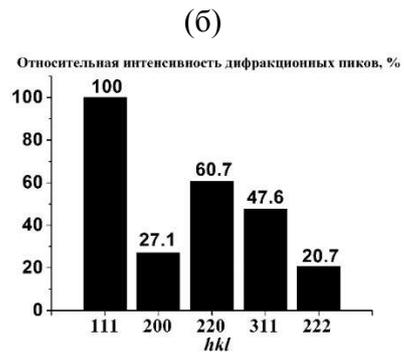
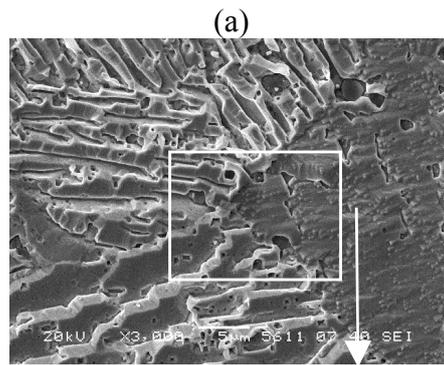


Рисунок 1. – Микрофотографии поверхности поликристаллической платины Pt(poly), полученные после каталитической реакции окисления  $\text{NH}_3$  ( $\sim 10\% \text{NH}_3$  в воздухе) при  $T = 1133 \text{ K}$  в течение 1 (а, в) и 10 ч (д, ж) в режиме вторичных электронов (ВЭ). б, е – величины интенсивностей рентгеновских дифракционных пиков для различных кристаллографических плоскостей, г, з – химический состав по данным ЭДС для Pt(poly), после обработки в течение 1 и 10 ч, соответственно.

показали незначительное количество кислорода (~6-7 ат. %) и повышенное содержание углерода (~30-31 ат. %). Кислород не растворяется в решётке, а частично внедряется на дефектах и межзёрнных границах. Взаимодействие молекул  $\text{NH}_3$  с атомами кислорода, внедрёнными на дефектах, приводит к локальному повышению температуры в области дефектов, что ускоряет поверхностную диффузию атомов металла, приводящую к коррозии поверхностного слоя катализатора. После реакции каталитического окисления аммиака в течение 10 ч межзёрнные границы выделяются более явно (Рис. 1 д, ж). Борозды на зёрнах располагаются параллельно и их размер составляет 1-2 мкм. Данные химического анализа показали снижение концентрации углерода до ~17 ат. % и повышение концентрации кислорода до ~14 ат. %. Таким образом, взаимодействие  $\text{O}_2$  с платиной приводит к удалению поверхностных углеродных загрязнений и последующей диссоциативной хемосорбции кислорода на поверхности. Хорошо известно, что растворение кислорода в решетке Pt, с образованием оксидных фаз протекает существенно медленнее, чем на Pd и Rh. Каталитическая реакция окисления  $\text{NH}_3$  воздухом на Pt при  $T \sim 1133$  К в течение 1 и 10-ти часов приводит к структурной перестройке поверхностного слоя фольги, связанной с формированием межзёрнных границ и неглубоких параллельных борозд шириной 1-2 мкм, покрытых кристаллическими фасетками.

После протекания каталитической реакции окисления аммиака в течение 1 часа на палладии и родии поверхность этих металлов перестраивается. Поверхность палладия покрывается агломератами с волокнистой структурой, размер которых варьируется от 2 до 10 мкм. Волокна состоят из кристаллов палладия различного размера и формы. Данные химического анализа, полученные методом ЭДС показали разное содержание кислорода, больше кислорода зарегистрировано в области волокнистых агломератов (~40-50 %), что может быть связано с образованием оксидной фазы. На поверхности Rh наблюдаются светлые вытянутые области шириной около 1,5 мкм, которые представлены скоплением нано- и микрокристаллов родия. Тёмные области состоят из кристаллов оксида родия ( $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ), сформировавшиеся в ходе окисления металла. Методом ЭДС были получены данные по химическому составу, которые показали большое содержание кислорода на этих областях (~51 ат. %).

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Lloyd L. Handbook of Industrial Catalysis. N.Y.: Springer, 2011. pp.513.
- 2 Satterfield C.N. Heterogeneous Catalysis in Practice. N.Y.: McGraw-Hill Co., 1980. pp. 416.

## **ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ МЕДИ, ХРОМА, МАРГАНЦА И КОБАЛЬТА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЛУШЕНЫХ ГЛАЗУРНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Объектом исследования являются цветные глазури, окрашенные оксидами переменной валентности, полученные на основе фритты Н5, синтезированной специалистами кафедры технологии стекла и керамики Белорусского государственного технологического университета [1,2].

Целью исследования является синтез цветных глазурных покрытий, изучение их технологических, физико-химических и декоративно-эстетических характеристик в зависимости от состава и режимов термической обработки; изучение процесса миграции вредных веществ в среды, имитирующие пищевые продукты.

Синтез фритт для получения цветных глазурей проводился путем сплавления шихт глазури Н5 и оксидов меди, хрома, марганца и кобальта. Содержание вышеприведенных оксидов составляет 3, 5 и 7\* % (серия 1). Варка фритт проводилась в фарфоровых тиглях в газопламенной печи при максимальной температуре 1400–1450 °С с выдержкой 1–2 ч. Выработка фритт осуществлялась грануляцией в холодную воду.

Исследовались также глазури, приготовленные путем введения указанных выше оксидов во фритту Н5 при помоле в том же количестве (серия 2).

Получение глазурных суспензий осуществлялось путем совместного мокрого помола синтезированных фритт, огнеупорной глины Веско–Гранитик и калиевой селитры в соотношении 1:0,13:0,008 соответственно в микрошаровой мельнице марки SPEEDY–1 (Италия). Приготовленный глазурный шликер имел влажность 39–41 %, плотность – 1,45–1,50 г/см<sup>3</sup>. Полученные суспензии наносились на внутреннюю поверхность полуфабриката майоликовых изделий, прошедших утильный обжиг, и подвергались полному обжигу при максимальной температуре 960–1080 °С в электрической камерной печи с выдержкой при максимальной температуре 1 ч в условиях ОАО «Белхудожкерамика».

---

\* Здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, приведено массовое содержание, мас. %

Исследование включало изучение декоративно-эстетических характеристик покрытий, температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), фазового состава, температур фазовых переходов, а также микротвердости. Блеск глазурных покрытий измерялся на фотоэлектронном блескомере ФБ–2 (Россия) с использованием в качестве эталона увиолевого стекла, ТКЛР – на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–300 °С. Исследование фазового состава проводилось на установке D8 ADVANCE Bruker AXS (Германия). Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) осуществлялась на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия).

Более качественными по разливу и яркости цветового тона во всем исследованном температурном интервале обжига были цветные глазури, в которых красящие оксиды  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  вводились при варке фритт. Причем покрытия с  $\text{CuO}$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  отличались высоким блеском для обеих серий составов. Покрытия, окрашенные  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в обеих сериях имели матовый и полуматовый блеск. Для составов обеих серий, содержащих  $\text{CoO}$ , качественные покрытия формировались при температуре 1050–1100 °С. При температуре обжига 950–1040 °С они характеризовались вскипанием глазурного слоя.

Увеличение содержания красящих оксидов приводило к повышению интенсивности окраски покрытий и снижению температуры их размягчения. По влиянию красящих оксидов в количестве 7 % на значения температуры размягчения они располагаются в следующем порядке:  $\text{CuO}$  (570 – 580 °С) →  $\text{CoO}$  (600 – 610 °С) →  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (610 – 625 °С) →  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (630 – 645 °С).

Рост содержания красящих оксидов в составе глазури обеих серий приводил к изменению значений температурного коэффициента линейного расширения. Так, введение 3, 5 и 7 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  приводило к наиболее существенному росту значений ТКЛР: от  $57,3 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  для глазури 5Н до  $(65 – 74,2) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Менее существенно повышалось термическое расширение при введении таких же количеств  $\text{CuO}$ : ТКЛР возрастал до  $(59,2 – 61,0) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .  $\text{MnO}_2$  наиболее существенно снижал значения ТКЛР и они составляли  $(55,2 – 53,1) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . При введении этих же количеств  $\text{CoO}$  значения ТКЛР также снижались – до  $(56,7–55,8) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . По влиянию на температуру начала кристаллизации покрытий это же количество оксидов оказывает обратное воздействие.

Значения микротвердости покрытий незначительно возрастали при введении  $\text{MnO}_2$  и  $\text{CoO}$ . Так, значения микротвердости исходной фритты составило 6600 МПа и возрастало до 6670 – 6950 МПа при вве-

дении 3, 5 и 7 %  $MnO_2$ . Для  $CoO$  это повышение составило соответственно 6570 – 6780 МПа. Введение  $CuO$  и  $Cr_2O_3$  привело к снижению микротвердости. Причем наиболее существенно эти значения падали при введении указанного выше количества  $Cr_2O_3$  – от 6300 до 5010 МПа.  $CuO$  в количестве 7 % понижал значения микротвердости до 6350 – 6110 МПа. Более существенно значения микротвердости повышались для составов серии 2, что может свидетельствовать о сохранении введенных оксидов в глазурном расплаве в кристаллическом состоянии, обеспечивающем более высокие значения микротвердости.

Рентгенофазовым анализом цветных глазурей установлено наличие кристаллических фаз циркона ( $ZrSiO_4$ ) и анортита [ $CaAlSi_2O_8$ ]. Интенсивность дифракционных максимумов кристаллических фаз более высокая для покрытий серии 2. Это, очевидно, обусловлено тем, что вводимые красящие оксиды являются центрами кристаллизации исходного глазурного стекла, повышая степень кристаллизации покрытий.

Исследования миграции вредных веществ проводились в соответствии с СанНиП 13–3 РБ 2014 «Требования к миграции химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами», государственных норм «Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами». Согласно допустимому уровню миграции бора в 1 % раствор уксусной кислоты при комнатной температуре при 80 °С должна составлять 0,5 мг/дм<sup>3</sup>, в водную вытяжку (дистиллированную воду), допускается содержание алюминия в количестве 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. Допустимая норма миграции цинка в 2 % раствор уксусной кислоты, содержащей 2 %  $NaCl$ , в 3 % раствор молочной кислоты и 2 % раствор лимонной кислоты – не более 1,0 мг/дм<sup>3</sup> для каждой из модельных сред. Миграция красящих оксидов должна не превышать в водные вытяжки: хрома, марганца и кобальта – не более 0,1 мг/дм<sup>3</sup>; меди – не более 1,0 мг/дм<sup>3</sup>.

Экспериментальные исследования показали, что синтезированные глазурные покрытия обеих серий для всех исследованных составов обладают высокой устойчивостью к миграции бора, алюминия и хрома в модельные среды. Миграция бора в 1% раствор уксусной кислоты при комнатной температуре и в водной вытяжке не обнаружена. Также не обнаружена миграция алюминия и хрома в водной вытяжке при 80 °С для всех испытуемых покрытий. Большинство цветных покрытий отвечает требованиям по миграции цинка, меди и кобальта в модельные среды. Вместе с тем, допустимым нормам по миграции цинка ко всем исследованным средам, а также кобальта не соответствуют покрытия, содержащие по 7 %  $Cr_2O_3$  и  $CoO$  соответственно (рисунок 1).

Так, миграция цинка в 2 % раствор уксусной кислоты, содержащей 2 % NaCl составляет 0,228 – 0,632 мг/дм<sup>3</sup>, в 3 % растворе молочной кислоты – 0,444 – 0,642 мг/дм<sup>3</sup>, в 2 % раствор лимонной кислоты – 0,275 – 0,265 мг/дм<sup>3</sup> при содержании CuO в количестве 3 и 5 %. Рост содержания CuO до 7 % приводит к повышению миграции цинка в 2 % раствор уксусной кислоты в количестве 1,953 – 5,740 мг/дм<sup>3</sup>, в 3 % раствор молочной кислоты – 5,420 – 7,533 мг/дм<sup>3</sup>, в 2 %-ном растворе лимонной кислоты 1,020–3,830 мг/дм<sup>3</sup>. Кобальт мигрирует в водную вытяжку при 80 °С при содержании 7 % CoO в покрытиях в количестве 0,216 – 0,441 мг/дм<sup>3</sup>.

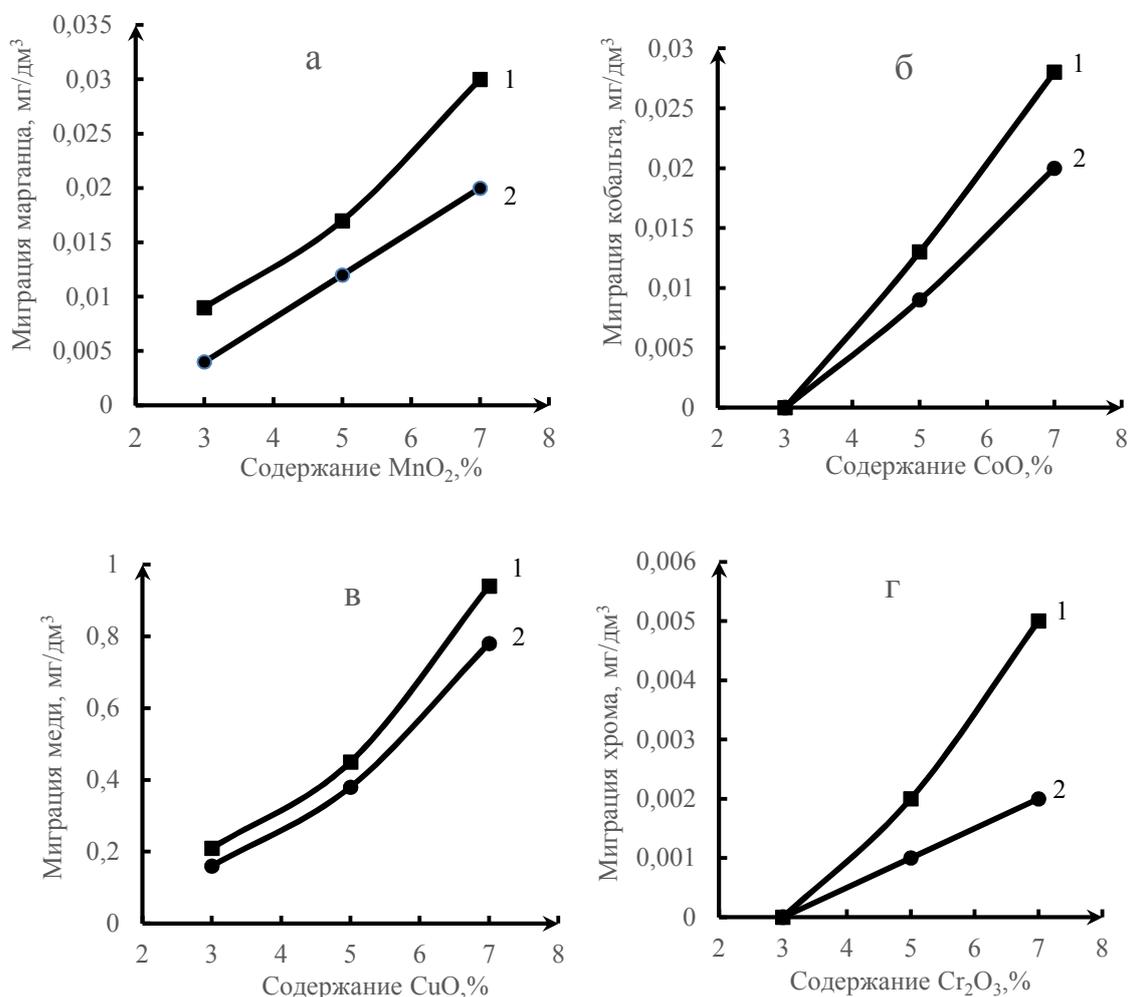


Рисунок 1 – Зависимость миграции марганца (а), кобальта (б), меди (в) и хрома (г) от содержания соответствующих оксидов, вводимых 1 – при помолe, 2 – при варке фритт

Миграция меди в водной вытяжке всех исследованных покрытий составляет от 0,345 до 0,793 мг/дм<sup>3</sup>, марганца – 0,015 – 0,028 мг/дм<sup>3</sup>, кобальта – 0,019 – 0,065 мг/дм<sup>3</sup>.

Миграция вредных веществ в модельные среды определяется структурными особенностями алюмоборосиликатной сетки синтезированных цветных глазурных покрытий, полученных на основе фритты глушеной глазури при введении красящих оксидов CuO, CoO, MnO<sub>2</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Левицкий И. А. Глушенная глазурь для хозяйственно-бытовых майоликовых изделий / И. А. Левицкий [и др.] Стекло и керамика. 2016. – № 6. – С. 27–30.
2. Левицкий И. А. / Глушеные глазури с пониженной миграцией вредных веществ при контакте с пищевыми продуктами / И. А. Левицкий, А. Н. Шиманская // Свиридовские чтения: сб. ст. – Вып. 14. – С. 34 – 44.

УДК 666.3/.7

О. Н. Хоружик, аспирант  
И. А. Левицкий, профессор, д.т.н.  
(БГТУ, г.Минск)

### **Клинкерный кирпич на основе сырья Республики Беларусь**

Строительной керамике принадлежит одно из ведущих мест в современном строительстве. Одним из экологичных и долговечных материалов этого вида является клинкерный кирпич. Его морозостойкость и высокая прочность гарантируют превосходные эксплуатационные свойства. Клинкерный кирпич мало подвержен атмосферному влиянию (солнце, вода, мороз, кислоты, щелочи), не теряет со временем свой цвет, обладает высокой прочностью, а главное – долговечностью.

Согласно СТБ 1787-2007 клинкерный кирпич, в зависимости от области применения, подразделяют на два класса: А – для укладки фундаментов, стен, для кладки и облицовки стен в гидротехнических сооружениях, для тротуаров и отмосток; Б – для кладки и облицовки стен зданий и сооружений [1].

Целью исследований является синтез керамических плотноспекшихся масс для получения клинкерного кирпича на основе местного минерального сырья Беларуси с применением поликомпонентной сырьевой смеси, включающей глинистую составляющую, представленную сырьем различного химико-минерального состава, и гранитоидных отсеков – отходов камнедробления.

В качестве сырьевых материалов для получения клинкерного кирпича использовалось следующее сырье: тугоплавкая глина месторождения «Городное» Брестской области; суглинки месторождения «Фаниполь» Минской области; в качестве плавня – отходы камнедробления гранитов Микашевичского месторождения Брестской области. Для улучшения сушильных свойств во все составы образцов вводилась глина месторождения «Большая Карповка» (Липецкая область, Россия) марки БК–0.

Химический состав компонентов шихты представлен в таблице.

В изучаемой системе выбрана область исследований, включающая, мас. %: глина месторождения «Городное» – 5–20; суглинки месторождения «Фаниполь» – 40–55; гранитоидные отсеvy фракции менее 0,1 мм – 20–40. Глина марки БК–0 входила во все составы в количестве 10 мас. %.

Таблица – Усредненный химический состав исходных компонентов

Наименование сырья	Оксиды и их содержание, %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	TiO <sub>2</sub>	сумма
Глина месторождения «Городное»	64,78	17,97	5,65	0,17	1,07	0,92	1,28	0,96	7,20
Глина месторождения «Большая Карповка» БК-0	69,84	17,40	3,89	0,09	0,43	0,09	0,14	1,53	6,59
Суглинки месторождения «Фаниполь»	79,58	9,32	2,45	0,74	1,56	1,30	1,32	0,61	3,12
Гранитоидные отсеvy	61,64	14,86	8,94	3,41	2,52	3,32	4,38	0,93	–

Образцы готовили из компонентов, прошедших через сито № 1 (5/отв./см<sup>2</sup>), пластическим способом при влажности масс 17–20 %. Последующая сушка образцов велась в сушильном шкафу при температуре 110–120 °С. Обжиг производили в интервале температур 1050–1120 °С и выдерживали при максимальной температуре в течение 2 ч в камерной электрической печи.

Установлено, что при обжиге изделий протекает ряд физико-химических превращений. Для определения оптимального температурного режима и выбора температуры обжига была проведена дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) исследуемых масс. Кривая ДСК, снятая на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы NETZSCH

(Германия) в интервале температур 25–1200 °С в нейтральной среде, приведена на рисунке 1.

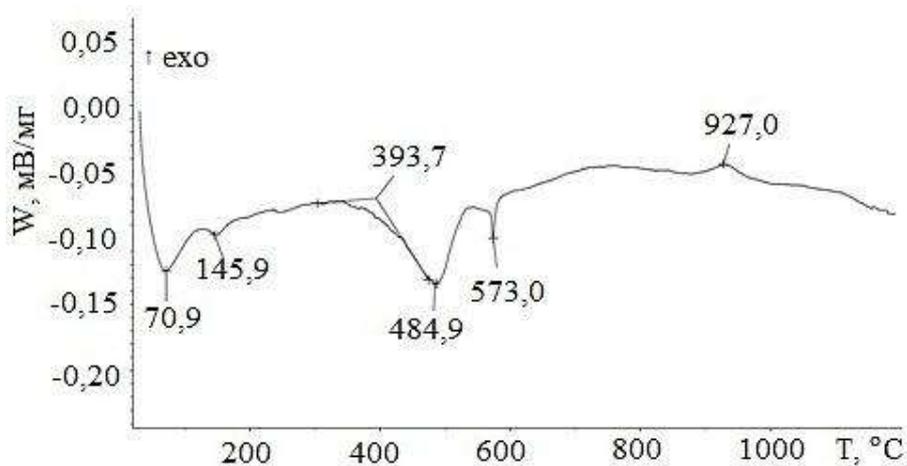
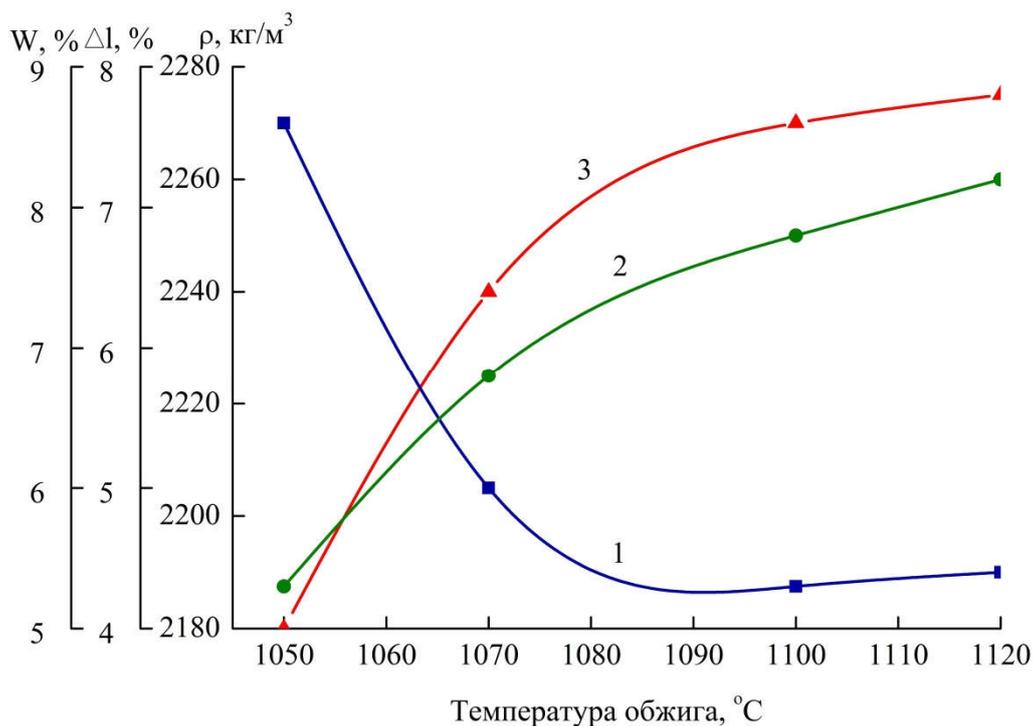


Рисунок 1 – Кривая ДСК исходной керамической массы.

Первый эндотермический эффект наблюдается при температуре 70°С, когда происходит активное удаление воды затворения и гигроскопической влаги. При повышении температуры продолжается равномерный прогрев массы полуфабриката и интенсифицируется процесс удаления влаги. С повышением температуры до 145°С наблюдается характерный эндотермический эффект, сопровождающийся удалением адсорбционно связанной воды. Дальнейшее увеличение температуры до 390°С приводит к экзотермическому эффекту, который обусловлен выгоранием органических веществ, а также окислением структурного железа с переходом в трехвалентное состояние. Два эндотермических эффекта с минимумами при 484 и 573°С связаны с разрушением кристаллической решетки глинистых минералов, а также модификационным переходом кварца. При дальнейшем повышении температуры до 700°С начинается диссоциация  $MgCO_3$ , а затем  $CaCO_3$ , заканчивающиеся при 950–1000°С выделением углекислого газа. Экзотермический эффект при температуре 927°С, вероятно связан с образованием небольших количеств анортита.

Опытным путем установлено, что с повышением температуры обжига керамических изделий от 1050 до 1120°С происходит изменение физико-химических показателей. Результаты исследований отображены на рисунке 2.



1 – водопоглощение; 2 – общую усадку; 3 – кажущуюся плотность  
 Рисунок 2. – Влияние температуры обжига на физико-химические свойства образцов

Образцы клинкерного кирпича характеризуются усадкой 4,4–7,5 %, которая варьируется в зависимости от температуры обжига. Водопоглощение керамических образцов, обожженных при 1050 °С и 1120 °С, изменяется от 5,5 до 8,18 %, кажущаяся плотность – от 2180 до 2270 кг/м<sup>3</sup>, механическая прочность при сжатии составляет 40,0–78,6 МПа, морозостойкость – 150 циклов. Образцы имеют шоколадный и темно-коричневый насыщенный цвет.

Изменение свойств образцов с повышением температуры происходит за счет уменьшения количества пор вследствие заполнения их расплавом, образующемся в результате плавления легкоплавких составляющих глинистого сырья и гранитоидных отсеков.

Рентгенофазовым анализом на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия) образцов оптимальной области составов установлено наличие муллита, анортита, α-кварца и гематита. Явно выраженное гало на рентгенограммах свидетельствует об образовании значительного количества стекловидной фазы.

Определение значений показателей удельной эффективности радионуклидов по ГОСТ 30108–94 показало, что их значения составляют 170–203 Бк/кг при допустимой норме 370 Бк/кг.

Из проведенных исследований очевидно, что в диапазоне температур 1080 – 1100 °С возможно получение клинкерного кирпича класса Б согласно СТБ 1787-2007. Образцы характеризуются следующими значениями физико-механических свойств: водопоглощение – не более 6 %; плотность черепка – не менее 1950 кг/м<sup>3</sup>; морозостойкость образцов при объемном замораживании – не менее 100 циклов, теплопроводность составила 0,42 Вт/м·К. Механическая прочность при сжатии находится в интервале 60 – 78 МПа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. СТБ 1787-2007. Кирпич керамический клинкерный. Технические условия. – Введ. 01.04.2008. – Минск, 2007. – 6 с.
2. ГОСТ 30108–94. Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективности естественных радионуклидов. – Введ. 01.01.1995. – М, 1994. – 8 с.

Бундюкова В.Д, Якимчук Д.В.  
(ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", Минск)

### **НАНОСТРУКТУРЫ ЗОЛОТА, ОСАЖДЕННЫЕ В ШАБЛОНЫ SiO<sub>2</sub>/Si ИЗ РАСТВОРА НА ОСНОВАНИИ КОМПЛЕКСА СУЛЬФИТА ЗОЛОТА (I)**

Оптические свойства плазмонных наноструктур (НС) сильно зависят от размера, формы и типа металла. Форма и размер частиц зависят от параметров синтеза, таких как концентрация и температура рабочих растворов, время осаждения и т.д. Использование метода шаблонного синтеза позволяет эффективно контролировать осаждение НС, варьируя перечисленные параметры. [1-3]. Появление оксидной пленки на поверхности серебра и меди, блокирующих плазмонные эффекты, ограничивает срок их службы. Учитывая тот факт, что НС на основе золота лишены такой проблемы, в данной работе сделана попытка селективного осаждения НС золота в поры матрицы SiO<sub>2</sub>/Si. Для получения НС в качестве основы была взята методика, описанная в [4]. Следует отметить, что использование систем с НС золота в порах полимерной матрицы для ГКР-применений затруднено, поскольку полимер имеет большое количество молекулярных связей, которые вносят множество дополнительных фоновых пиков в ГКР-спектры. При использовании кремниевых шаблонов не возникает трудностей с интерпретацией полученных результатов, поскольку такие подложки дают только одну сильную вибрационную моду в области 520 см<sup>-1</sup>.

Для осаждения НС золота были использованы пористые матрицы  $n\text{-Si/SiO}_2$  с размерами пор в слое оксида кремния около 550 нм. Особенности получения таких шаблонов подробно описаны в [5]. Осаждение золота в поры  $\text{SiO}_2$  осуществлялось из раствора комплекса сульфита золота (I)  $(\text{Na})[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]$ . Температура раствора составляла  $0^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$  и  $50^\circ\text{C}$ . Осаждение осуществляли с добавлением 5 М раствора плавиковой кислоты (HF) к раствору сульфитного комплекса золота (I) в соотношении 1:1. Первичная аттестация результатов осаждения проводилась на сканирующем электронном микроскопе (SEM, Hitachi TM3030) с насадкой для исследований по энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX, Bruker XFlash MIN SVE)). Детальный анализ морфологии НС золота был проведен на SEM JEOL JSM-7500F.

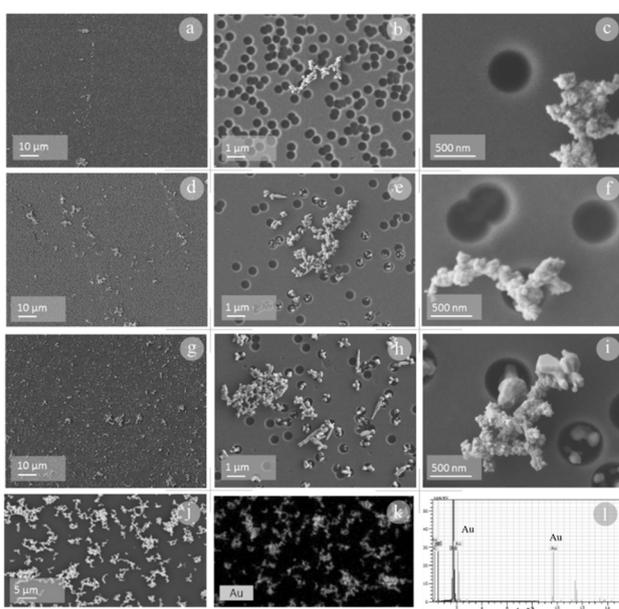


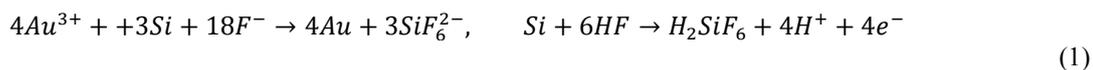
Рисунок 1. СЭМ-изображения НС золота из раствора комплекса сульфита золота на матрице  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , нанесенных при различных температурах: (a, b, c) –  $50^\circ\text{C}$ ; (d, e, f) –  $25^\circ\text{C}$ ; (g, h, i, j) –  $0^\circ\text{C}$ ; (k) – EDX-карта, соответствующая СЭМ-изображению (j) в режиме обнаружения золота, (l) – EDX-спектр соответствующей области

отдельных порах может быть осуществлено при условии, что температура раствора будет низкой. Однако из-за образования агломератов на поверхности невозможно достичь селективности процесса (осаждения исключительно в порах). Следовательно, при использовании комплекса сульфита золота без дополнительной активации кремниевой подложки,

Увеличение количества золота на поверхности  $\text{SiO}_2$  с понижением температуры электролита отчетливо видно на снимках, полученных на сканирующем электронном микроскопе (рис. 1a, 1d, 1g), полученных на большой площади образца. При  $50^\circ\text{C}$  на поверхности образуются единичные агломераты золота, большинство пор остаются незаполненными (рис. 1a, 1b, 1c). Понижение температуры до  $25^\circ\text{C}$  приводит к увеличению количества металла на поверхности  $\text{SiO}_2$ , а также к образованию частиц золота в порах  $\text{SiO}_2$  (рис. 1d, 1e, 1f). Таким образом, с использованием сульфитного раствора осаждение золота в

локализованной на дне пор в оксидном слое, селективность процесса осаждения металла будет низкой.

Для химической активации поверхности кремния плавиковую кислоту добавляли в исходный раствор комплекса сульфита золота. Когда  $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]$  и  $\text{HF}$  растворяются в воде, они диссоциируют на катионы и анионы, включая  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{F}^-$ , которые участвуют в следующих химических реакциях:



Из анализа химических реакций (1-3) очевидно, что осаждение золота в порах должно происходить при одновременном присутствии трех процессов: электрохимического восстановления золота на кремнии (1) с одновременным анодным и катодным процессами, окисления кремния (2) и травление  $\text{SiO}_2$  в плавиковой кислоте (3). Это означает, что поверхность кремния активируется плавиковой кислотой. Электроны, участвующие в восстановлении катионов золота в электролите до металлического состояния, выделяются с поверхности кремния. Реализация процессов вблизи кремниевой подложки будет способствовать селективному осаждению металла в поры матрицы  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Результаты осадков представлены на рисунке 2.

На рис. 2, а показано, что на поверхности образца присутствуют две области с разными типами отложений. В первой области (I) все поры выборочно заполнены металлом (рис. 2b-2d).

В то же время зародышеобразование золота происходит в нижней части поры с образованием полусферических НС золота, состоящих из взаимосвязанных нанокристаллитов. Во второй области (II), помимо заполнения пор металлом, образуется кристаллический осадок непонятной природы (рис. 2f-2h).

Во время осаждения из комплекса сульфита золота без добавления  $\text{HF}$  металл практически не реагировал при  $50^\circ \text{C}$ , а его количество было чрезмерным при  $0^\circ \text{C}$ . По причине лучшего контроля процесса температура осаждения составляла  $25^\circ \text{C}$ .

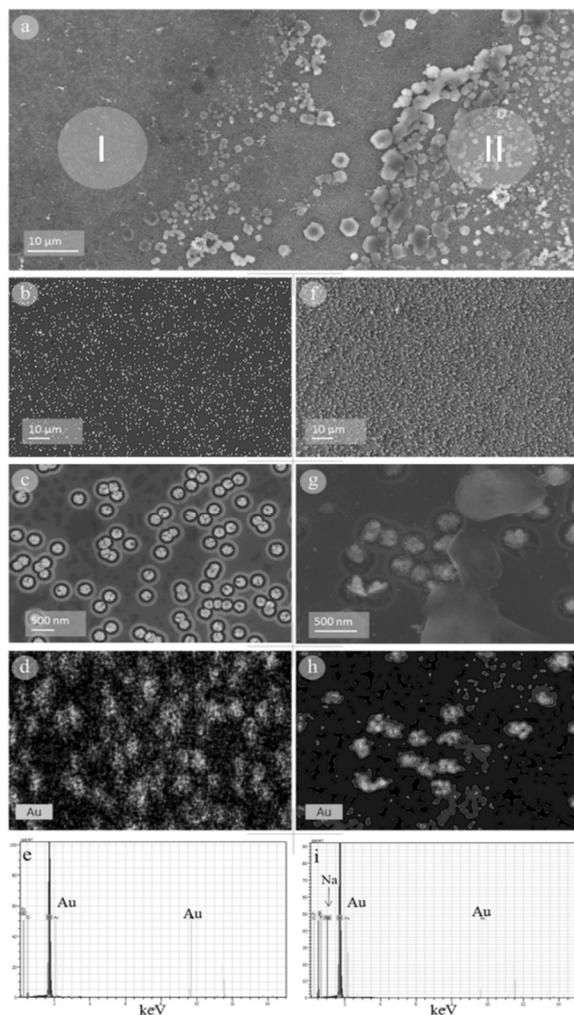


Рисунок 2. СЭМ-изображения НС золота из раствора комплекса сульфита золота на в порах  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , нанесенных с добавлением плавиковой кислоты: (а) - общий вид поверхности образца; (б, в) - регионы I; (ф, г) - регионы II. EDX-карты: (д) - регион I; (з) - регион II. EDX-спектры: (е) - область I; (и) - регион II

Области образцов, которые имеют исключительно золотые наноструктуры в порах шаблона, могут быть интересны для ГКР-применений.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] P. Apel, Swift ion effects in polymers: industrial applications, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater.

EDX-картирование поверхности структур подтверждает селективность локализации золота в порах в обеих областях I и II (рис. 2д и 2h). Анализ спектров EDX (рис. 2е и 2и) показывает присутствие золота, кремния и его оксидов в области I, и в дополнение к вышеупомянутым компонентам натрий обнаруживается в области II.

Появление натрия на спектрах EDX, скорее всего, связано с осаждением натрийсодержащего сульфитного комплекса золота.

Таким образом показано, что при осаждении из комплекса сульфита золота, наноструктуры синтезируются как в порах слоя оксида кремния, так и на поверхности кремния. Добавление 5 М раствора плавиковой кислоты к раствору комплекса сульфита золота стимулирует селективное осаждение наноструктур золота в порах  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  без образования золотого осадка на поверхности  $\text{SiO}_2$ . Помимо золота в некоторых местах на поверхности шаблона наблюдались натрийсодержащие кристаллы. Этот факт требует дополнительных исследований.

- Atoms. 208 (2003) 11–20.
- [2] A.E. Shumskaya, E.Y. Kaniukov, A.L. Kozlovskiy, D.I. Shlimas, M.V. Zdorovets, M.A. Ibragimova, V.S. Rusakov, K.K. Kadyrzhanov, TEMPLATE SYNTHESIS AND MAGNETIC CHARACTERIZATION OF FENI NANOTUBES, Prog. Electromagn. Res. C. 75 (2017) 23–30.
- [3] D. Fink, A.V. Petrov, K. Hoppe, W.R. Fahrner, R.M. Papaleo, A.S. Berdinsky, A. Chandra, A. Chemseddine, A. Zrineh, A. Biswas, F. Faupel, L.T. Chadderton, Etched ion tracks in silicon oxide and silicon oxynitride as charge injection or extraction channels for novel electronic structures, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 218 (2004) 355–361.
- [4] A. Mashentseva, D. Borgekov, M. Zdorovets, A. Russakova, Synthesis, Structure, and Catalytic Activity of Au/Poly(ethylene terephthalate) Composites, Acta Phys. Pol. A. 125 (2014) 1263–1267.
- [5] E.Y. Kaniukov, J. Ustarroz, D. V Yakimchuk, M. Petrova, H. Terryn, V. Sivakov, A. V Petrov, Tunable nanoporous silicon oxide templates by swift heavy ion tracks technology, Nanotechnology. 27 (2016).

УДК 541.128

В.С. Попкова  
(НГТУ, г. Новосибирск, ИК СО РАН, г. Новосибирск)  
Н.М. Кочурова, аспирант  
С.Д. Васильев, аспирант, И.П. Просвирин, к.х.н., с.н.с.  
И.З. Исмагилов, к.х.н., н.с., М.А. Керженцев, к.х.н., с.н.с.  
(ИК СО РАН, г. Новосибирск)  
Е.В. Матус, к.х.н., н.с.  
(НГТУ, г. Новосибирск, ИК СО РАН, г. Новосибирск)  
З.Р. Исмагилов, чл.-корр. РАН, г.н.с.  
(ИК СО РАН, г. Новосибирск, ИУХМ СО РАН, г. Кемерово)

## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЦЕРИЙ-КАЛЬЦИЙ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ ОКСИЛИ- ТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА: ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА**

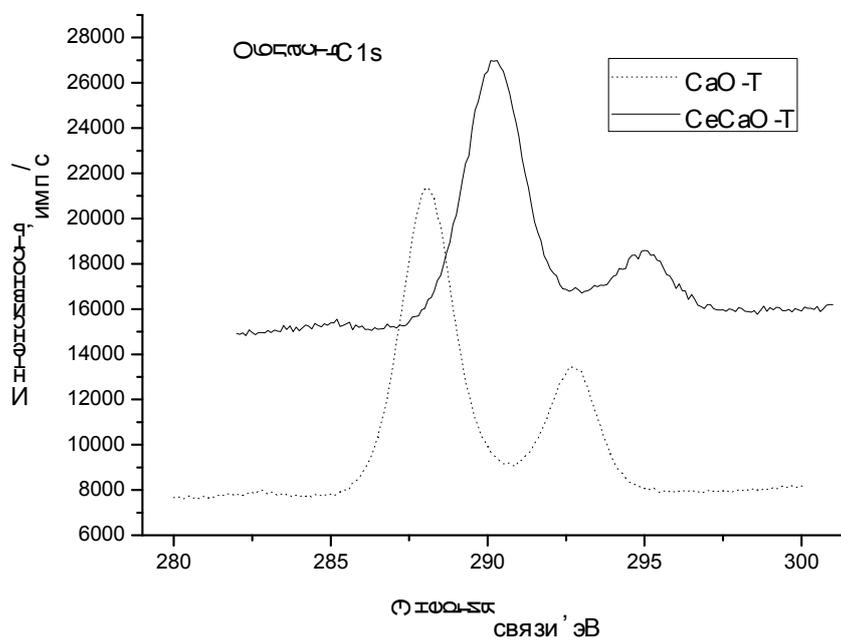
Реакция окислительной конденсации метана (ОКМ) известна с начала 1980-х годов как один из перспективных способов получения этана и этилена, оба из которых являются ценным химическим сырьем. Многолетние исследования во всем мире, с использованием большого

количества различных катализаторов и условий, дали понимание механизма этой комплексной гомогенно-гетерогенной реакции и значений ее кинетических параметров, что в последнее десятилетие позволило разработать промышленные способы реализации ОКМ, обеспечивающие стабильность работы катализатора и достижение термодинамически разрешенного выхода 25 % по  $C_2$ -углеводородам. Важную роль в изучении реакции ОКМ играют модельные катализаторы, с помощью которых можно более детально оценить вклад каждого из их компонентов в наблюдаемую активность [1]. В данной работе исследованы носители CaO и катализаторы 20Ce-CaO, приготовленные твердофазным (Т) и золь-гель (З) методами [2]. Аналогичные материалы хорошо показали себя при исследованиях как механизма ОКМ [3], так и корреляции скорости реакции со структурой катализатора [4]. Свежие образцы охарактеризованы рентгеноспектральным флуоресцентным методом для химического анализа, измерениями текстурных характеристик, рентгенофазовым анализом, а также дифференциальным термическим анализом с термогравиметрией (методики даны в [2,5]).

Поскольку реакция ОКМ идет во внешне-диффузионной области, важным является состав поверхности катализатора, и в данной работе применена рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) [2].

На Рисунках 1 и 2 приведены спектры РФЭС в областях  $C1s$  и  $O1s$  для CaO-Т,З и 20Ce-CaO-Т,З. Калибровки по шкале энергий связи, отдельно для каждого образца, сделаны по положению основного пика  $C1s$ , принятого за 285.0 эВ (средняя величина для  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибризованного углерода). Калибровочные значения составляют: – 3.0 эВ (CaO-Т) и – 5.2 эВ (20Ce-CaO-Т) (Рисунок 1(а)); – 3.8 эВ (CaO-З) и – 4.6 эВ (20Ce-CaO-З) (Рисунок 2(а)). Для Т- и З-серий образцов, при введении Ce в CaO, видно снижение интенсивности второго пика от более прочно связанных кислород-содержащих форм углерода на ~ 290 эВ, что может означать их десорбцию или расходование O на окисление Ce. Это подтверждается спектрами  $O1s$  (Рисунки 1(б),2(б)), снижение основного пика и появление пика  $CeO_2$ ) и  $Ce3d$  ( $Ce^{4+}$  превосходит  $Ce^{3+}$ ).

(a)



(б)

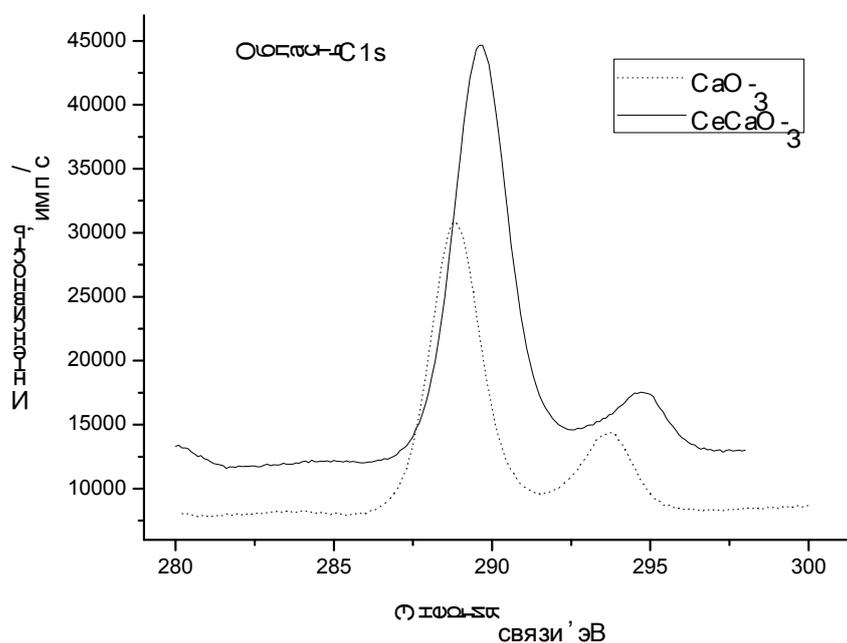
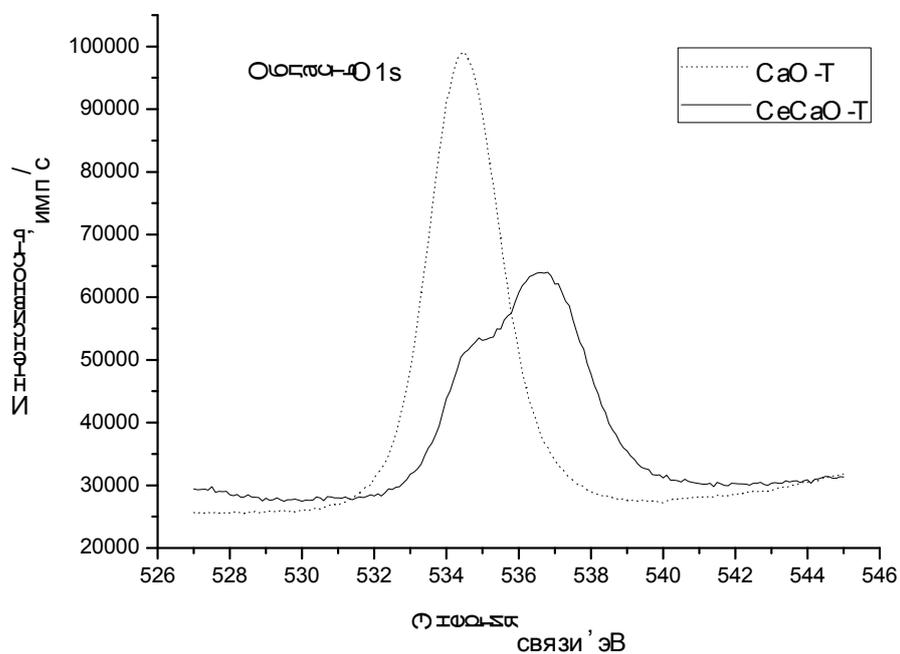


Рисунок 1. Спектры РФЭС в области C1s, свежие образцы CaO и 20Ce-CaO, приготовленные: (а) твердофазным и (б) золь-гель методами. Калибровки по шкале энергий связи (описаны в тексте) сделаны по положению основного пика C1s, принятого за 285.0 эВ.

(a)



(б)

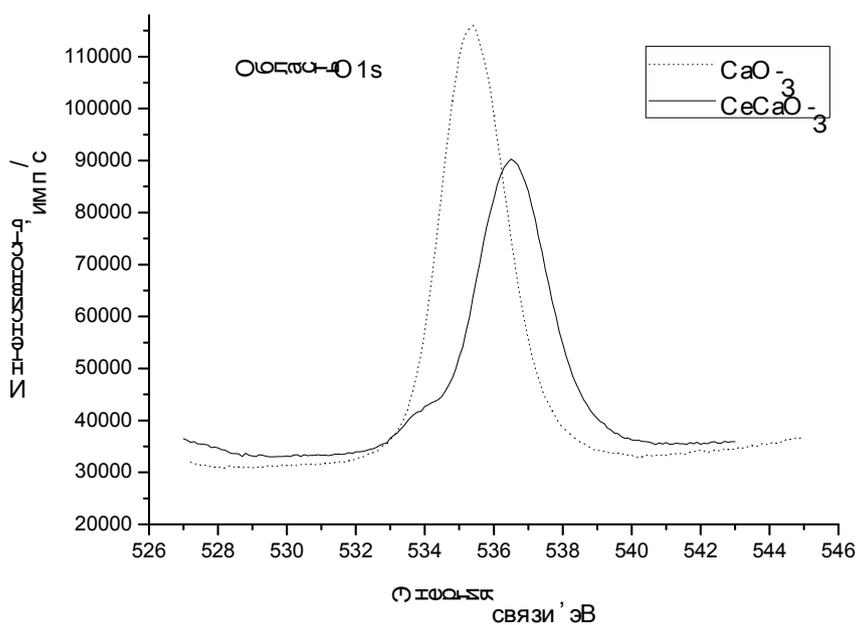


Рисунок 2. Спектры РФЭС в области O1s, свежие образцы CaO и 20Ce-CaO, приготовленные: (а) твердофазным и (б) золь-гель методами. Калибровки по шкале энергий связи (описаны в тексте) сделаны по положению основного пика C1s, принятого за 285.0 эВ.

Авторы выражают благодарность коллегам в ИК СО РАН, Новосибирск - И.Л. Краевской, Т.Я. Ефименко, В.А. Ушакову, Г.С. Литвак за помощь в исследованиях физико-химическими методами. Работа выполнена в рамках проекта РФФИ мол\_а (№ 18-33-00882).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В.И. Ломоносов, Ю.А. Гордиенко, М.Ю. Синев, Кинетические закономерности процесса окислительной конденсации метана в присутствии модельных катализаторов, *Кинетика и катализ* 54(4) (2013) 474-486.
2. I.Z. Ismagilov, E.V. Matus, M.A. Kerzhentsev, I.P. Prosvirin, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, G. Gerritsen, E. Abbenhuis, Z.R. Ismagilov, Design of highly efficient catalyst for rational way of direct conversion of methane, *Eurasian Chemico-Technological Journal* 17 (2015) 105-118.
3. A.G. Anshits, N.P. Kirik, V.G. Roguleva, A.N. Shigapov, G.E. Selutin, Oxidative dimerization of methane over CaO doped with chlorides of alkaline metals, *Catalysis Today* 4 (1989) 399-407.
4. A.G. Anshits, E.N. Voskresenskaya, A.N. Shigapov, Prediction of the oxide systems catalytic properties in methane oxidative coupling, in: *Natural Gas Conversion* 61 (1991) 49-55, A. Holmen, K.-J. Jens, S. Kolboe (Editors), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 569 pages.
5. И.З. Исмагилов, Е.В. Матус, С.Д. Васильев, В.В. Кузнецов, М.А. Керженцев, З.Р. Исмагилов, Окислительная конденсация метана в присутствии модифицированных MnNaW/SiO<sub>2</sub>-катализаторов, *Кинетика и катализ* 56(4) (2015) 459-469.

Е.В. Войтова, П.И. Рогожников, В.Н. Байкова, А.С. Воробьёв  
(ГУО СШ №22 г. Минска)

### **СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СИККАТИВОВ МАСЛЯНЫХ КРАСОК, ИХ ВЛИЯНИЕ НА СКОРОСТЬ ВЫСЫ- ХАНИЯ КРАСКИ**

В связи со сравнительно недавним началом производства в Республике Беларусь бытовой химии (включая производство красок) актуально и сегодня.

Строительный бум начала XXI века вызвал повышенный спрос на лакокрасочные изделия. Требования к свойствам используемых кра-

сок изменяются: экологичность, устойчивость к высоким температурам, осаждение, выцветание под действием света, скорость сушки и т. д.

Полимеризация масла происходит длительное время, следовательно, для ускорения реакции требуется добавить катализатор. Им и является сиккатив – катализатор окислительной полимеризации масел.

Целью данной работы является установление характера влияния сиккатива на полимеризацию масла, вычисление зависимости каталитической способности сиккативов в зависимости от их концентрации в олифе, а так же определить, будет ли более перспективна смесь сиккативов. Синтез резинатов и анализ их полимеризующей способности проводили по общепринятым методикам. Пробы олифы отбирались 22.11.2018 и наносились на стекло. Материалом для исследования послужили льняное масло, канифоль, оксиды кальция, свинца и марганца, которые были основой для изготовления олифы.

Льняное масло без добавок полимеризуется за три дня, что доказал контрольный образец, однако время реакции можно изменять благодаря использованию катализаторов. Мы использовали три сиккатива: резинат кальция, резинат свинца и оксид марганца. Благодаря их использованию время полимеризации масла сократилось до 9, 26 и 12 часов соответственно.

При использовании нескольких сиккативов для создания олифы результат существенно меняется: скорость реакции в олифе со смесью резината свинца и оксида марганца и со смесью резината кальция, резината свинца и оксида марганца по сравнению с результатами резината кальция, резината свинца и оксида марганца увеличилась в 1,5, 2,17, 5,17 и 1,8, 2,6 и 6,2 соответственно. Наибольшей каталитической способностью обладает резинат кальция, так как он увеличивает скорость реакции окислительной полимеризации масла выше, чем у олиф, содержащих резинат свинца и оксид марганца в 1,4 и 3,4 раза соответственно. Однако, содержание разных сиккативов существенно повышает скорость протекания реакции.

При повышении концентраций сиккативов в олифе на 50% мл незначительно повышается скорость полимеризация масла во всех пяти опытах на 1,3, 0,88, 1,1, 1,1 и 1,25 соответственно. Но при добавлении избыточного количества сиккатива скорость реакции относительно начального результата значительно падает на 1,44, 1,23, 1,13, 1,67 и 1,4 соответственно. Наиболее выгодно смешивать масло и сиккатив в отношении 10:1,25. При дальнейшем повышении концентрации сиккатива в олифе он теряет свои каталитические способности.

Таким образом, установлено стимулирующее влияние сиккативов как катализаторов на окислительную полимеризацию льняного масла. Из проверенных нами легкорастворимых сиккативов наибольшую каталитическую способность имеет резинат свинца, наименьшую – оксид марганца. Смеси сиккативов более перспективны в использовании, нежели применять один катализатор. При добавлении избыточного количества сиккатива замечено незначительное повышение скорости полимеризации, однако при последующем увеличении концентрации сиккатива было замечено стремительное увеличение скорости высыхания.

Гвоздева Н.А., доц., к. т.н., Юрков И.А. студ.  
(БГТУ, г. Минск)

## **СИНТЕЗ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКИХ ПИГМЕНТОВ МУЛЛИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРЫ**

В настоящее время возрастает потребность в пигментах для окрашивания керамических масс, глазурей, флюсов. Для расширения палитры керамических пигментов и использования в качестве исходных компонентов недефицитных природных сырьевых материалов, снижения температуры синтеза нашли широкое применение природные силикатные материалы. Недостатком применения природных кристаллических структур является их ограниченная способность усваивать красящие ионы, и, как следствие, недостаточно высокая яркость пигментов. В связи с этим проводятся исследования, направленные на изучение возможности осуществления более полного внедрения красящих ионов в различные природные кристаллические структуры (муллита, корунда, шпинелей) и получения твердых растворов. Достигается это путем изоморфного замещения ионов, входящих в кристаллическую решетку, на ионы переходных металлов. Условием полного замещения является близость значений ионных радиусов и их зарядов.

Целью данной работы явилось изучение особенностей синтеза пигментов при пропитке каолина солями переходных 3d-элементов и исследование возможности внедрения красящих ионов в кристаллическую структуру каолинита без дополнительной подшихтовки. В качестве хромофоров были использованы ионы  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

Синтез опытных образцов осуществлялся на основе каолина месторождения «Просьяновское». По минералогическому составу каолин представлен в основном каолинитом  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , примесью кварца, гидрослюда и других минералов. Химический состав каолина

представлен следующими оксидами, мас. %:  $\text{SiO}_2$ –65,7;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –22,7,  $\text{TiO}_2$ –0,46;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ –0,39;  $\text{CaO}$ –0,3;  $\text{MgO}$ –0,2;  $\text{Na}_2\text{O}$ –0,5;  $\text{K}_2\text{O}$ –0,24; п.п.п.–9,51.

Каолин месторождения «Просьяновское» подвергали сушке, измельчению, просеиванию, затем пропитке 35%-ными растворами солей ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) в количестве 5%, 10%, 15% в пересчете на оксиды. При этом вводили раствор уксусной кислоты (3 мл 9%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  на 100 мл раствора соли) для повышения качества пропитки. Для обеспечения полного растворения солей и повышения качества окрашивания глинистого сырья использовали горячие растворы ( $80 \pm 10^\circ\text{C}$ ).

Обжиг окрашенного каолина проводили в электрической печи при температурах  $1000$ – $1100$ – $1200 \pm 20^\circ\text{C}$  с выдержкой при максимальной температуре 1 час.

Для изучения хромофорных свойств синтезированных пигментов были получены кривые спектрального отражения на спектрофотометре СФ–18 с автоматической записью спектров отражения в области длин волн  $400$ – $750$  нм.

Пигменты, синтезированные с использованием раствора соли железа (III), характеризуются светло-коричневой окраской, которая усиливается по мере увеличения температуры термообработки и содержания ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Доминирующая длина волны находится в области  $590$ – $610$  нм.

Кривые спектрального отражения пигментов, содержащие ион  $\text{Cr}^{3+}$ , имеют доминирующую длину волны в области  $500$ – $530$  нм, что соответствует зеленой области спектра. Пигменты, полученные окрашиванием раствором соли нитрата хрома (III), имеют яркую и насыщенную окраску зеленого цвета.

Фазовый состав синтезированных образцов определяли методом рентгенофазового анализа. По данным рентгенофазового анализа в процессе синтеза происходит перестройка структуры каолина с образованием кристаллической решетки муллита. Фазовый состав образцов представлен в основном  $\alpha$ -кварцем, муллитом, а также оксидами  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в виде самостоятельных фаз.

Как следует из рентгенограмм пигментов, предположительно происходит встраивание ионов-хромофоров  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллическую решетку муллита. Это обусловлено близкими значениями радиусов ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  к радиусу ионов  $\text{Al}^{3+}$ , входящих в кристаллическую решетку муллита, и приводит к получению устойчивых пигментов с высокими хромофорными свойствами. Обнаружена так же ограниченная вместимость кристаллической

решетки муллита, которая подтверждается наличием красящих оксидов хрома и железа в виде самостоятельных фаз.

Разработаны температурно-временные параметры синтеза и установлены количественные соотношения исходных компонентов шихт, обеспечивающих формирование цветонесущих фаз, высокую термическую и химическую стойкость. Установлены оптимальные составы с чистотой тона 23-25%, кислотостойкостью к раствору 96%-ной  $H_2SO_4$  92,8-94,5%, щелочестойкостью к 20%-ному  $NaOH$  96,5-98,8%, рН водной вытяжки – 8,2-11.

УДК 621.318.1

А.К. Дигаленя, студ.; В.И. Янушевский, студ.;  
Г.П. Дудчик, доц., канд. хим. наук;  
И.А. Великанова, доц., канд. хим. наук;  
А.И. Клындюк, доц., канд. хим. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## **ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СЕГНЕТОМАГНЕТИКОВ НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТНОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА И СЛОИСТОГО ТИТАНАТА ВИСМУТА**

Соединения на основе  $Bi_4Ti_3O_{12}$  и  $BiFeO_3$  представляют собой сегнетоэлектрики с высокой температурой Кюри ( $T_c = 948$  К для  $Bi_4Ti_3O_{12}$ ;  $T_c = 1083$  К для  $BiFeO_3$ ), что делает их перспективными соединениями для разработки на их основе сегнетомагнитных материалов, обладающих способностью реагировать и на магнитное, и на электрическое поле, что проявляется в виде уникального явления – магнитоэлектрического эффекта (МЭ-эффект). Ожидается, что исследование МЭ-эффекта и способов получения соответствующих соединений позволит создавать технические устройства для записи, хранения, передачи информации, во много раз превосходящие по своим характеристикам те, которые используются в современной электронной технике.

Порошки составов  $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$  ( $x = 0,05; 0,1$ ),  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$  ( $x = 0,05, 0,1$ ) получали керамическим методом из  $Bi_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  квалификации «х.ч.», взятых в соответствующих стехиометрических соотношениях. Отжиги производили на воздухе в интервале температур от 800 К до 1223 К, продолжительность отжига варьировалась от 30 мин до 6 ч.

На основании данных рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии поглощения установлены оптимальные температурно-времен-

ные условия синтеза твердых растворов сегнетомагнетиков. Рассчитаны параметры кристаллических решеток твердых растворов, которые хорошо согласуются с литературными данными.

На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости для исследованных образцов наблюдается резкий максимум, отвечающий фазовому превращению «сегнетоэлектрик-параэлектрик», при температурах 972,5 К и 965,3 К для  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_{3,90}\text{La}_{0,10}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  соответственно. Установлено, что при замещении ионов висмута ионами лантана в твердых растворах температура Кюри снижается.

Диэлектрические потери твердых растворов увеличивались с ростом температуры и уменьшались при увеличении степени замещения ионов висмута на ионы лантана, при этом на зависимостях  $\text{tg}\delta = f(T)$  для образцов так же наблюдались аномальные участки в области температур 570–620 К, 950–990 К для  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  и 1020–1050 К  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ . Первая аномалия связана с миграцией дефектов (кислородных вакансий и др.) к межзеренным границам керамики, а вторая и третья аномалии связаны с фазовым переходом «сегнетоэлектрик-параэлектрик». Проводимость образцов носила полупроводниковый характер, причем значение энергии активации электропроводности уменьшалось при замещении висмута лантаном в титанате висмута и в феррите висмута.

Таким образом, при помощи кремнического метода синтеза получены твердые растворы  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 0,05, 0,10$ ),  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0,05, 0,1$ ), исследована их кристаллическая структура, электропроводимость и диэлектрические свойства. Найдено, что замещение ионов висмута ионами лантана в титанате висмута  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  и в феррите висмута  $\text{BiFeO}_3$  приводит к уменьшению температуры Кюри, значений диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, а также снижению энергозатрат при электропереносе.

УДК 666.22

М.Г. Дронова, А.В. Семенча  
(Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого)

## **СИНТЕЗ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ As-S-Se-I ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛИНЗ ИНФРАКРАСНЫХ СВЕТОДИОДОВ**

Создание фото- и светодиодов является сложной задачей. Основной проблемой готовых оптических изделий является низкий КПД по причине самопоглощения излучения в объеме кристалла. Существуют

разные варианты решения данной проблемы: увеличение шероховатости поверхности излучающего кристалла, нанесение специальных покрытий, использование фокусирующих линз. В качестве материалов для линз могут быть использованы полимерные материалы (ПММА, полистирол и др.[1]), монокристаллы Si, ZnS [2]. Халькогенидные стекла могут быть использованы в качестве линз, фокусирующих излучение ик-диодов. Такие стекла должны пропускать в диапазоне 1-6 мк при различных условиях внешней среды. Синтез стекол существенно дешевле процесса выращивания монокристаллов. Наиболее точные оптические детали могут быть получены из легкоплавких стекол As-S-Se-I. Для создания оптического элемента, в котором присутствует механический контакт стекла и металла необходимо учитывать термические и механические характеристики компонентов конструкции. Известно, что при введении йода в халькогенидные стекла As-S-Se возникают значительные изменения структуры. В связи с этим, актуальной задачей является изучение влияния йода на физические параметры стекла, такие как модуль Юнга, модуль Пуассона, коэффициент термического расширения, температура стеклования, температура плавления и др. Определено оптимальное соотношение компонентов стекла для литья линз ик-диодов.

Целью работы является изучение зависимости термических и механических параметров стекла As-S-Se-I от концентрации компонентов.

Стекла  $(As_{14,22}S_{26,89}Se_{58,89})_{1-x}I_x$  были синтезированы впервые. Образцы синтезировали из высокочистых (ОСЧ) элементов вакуумным спеканием в качающейся печи при нагреве до 600 °С. Полученные стекла были исследованы методом дифференциального термического анализа при скорости нагревания 2,5 град/мин, ультразвуковым, дилатометрическими методами. Коэффициент Пуассона, модуль Юнга были рассчитаны по скорости распространения продольных и поперечных волн в образцах стекла [6]. Измерения проводились ультразвуковым методом с использованием дефектоскопа УД2-12. Точность измерения пробега импульса 0,01 мкс. Частотные характеристики: 5 МГц – для продольных волн, 1,67 МГц – для сдвиговых. Измерение скорости продольных волн проводилось “эхо-методом” при температуре 25 °С. Скорость сдвиговых волн измерялась методом прохождения сигнала между двумя головками с Y – срезом пьезокварца. Погрешность измерения: 0,3% - продольные волны, 0,5% - сдвиговые волны. Определение коэффициента термического расширения проводили при стандартной

скорости нагревания 3 град/мин на dilatометре WinTA 908. Плотность стекол измеряли методом гидростатического взвешивания, в качестве жидкости использовали тетрагидрокарбид углерода ХЧ.

Результаты измерения плотности представлены на рисунке 1. По dilatометрическим измерениям (рисунок 2) определены температуры стеклования и плавления, произведен расчет коэффициентов термического расширения  $\alpha_i$  – стекла в твердом состоянии и  $\alpha_e$  – стекла в вязкоупругом состоянии (таблица 1). Зависимости температуры стеклования, плавления от содержания йода носит нелинейный характер. Наименьшее значение температуры плавления, при которой ещё возможна эксплуатация стекла в качестве линзы, наблюдается при введении 12,6 мол.% йода в состав стекла. Расчет коэффициентов упругости производился в соответствии с формулами:

$$C_{11} = dC_l^2, \quad (1)$$

$$G = dC_t^2, \quad (2)$$

$$\mu = \left[ \left( \frac{C_l}{C_t} \right)^2 - 2 \right] / 2 \left[ \left( \frac{C_l}{C_t} \right)^2 - 1 \right] \quad (3)$$

$$E = \frac{C_{11}(1 + \mu)(1 - 2\mu)}{1 - \mu} \quad (4)$$

$$K = \frac{C_{11}(1 + \mu)}{3(1 - \mu)}, \quad (5)$$

где  $C_l, C_t$  - скорости прохождения продольных и поперечных волн соответственно,  $d$  – плотность,  $\mu$  – коэффициент Пуассона,  $G$  – модуль сдвига,  $E$  – модуль Юнга,  $K$  – коэффициент объемного сжатия.

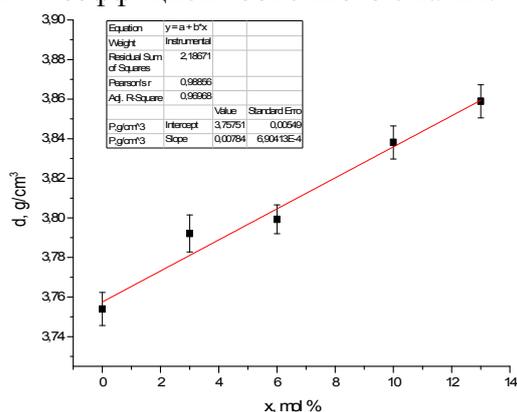


Рисунок 1 – Зависимость плотности стекла  $(As_{14,22}S_{26,89}Se_{58,89})_{1-x}I_x$  от содержания йода.

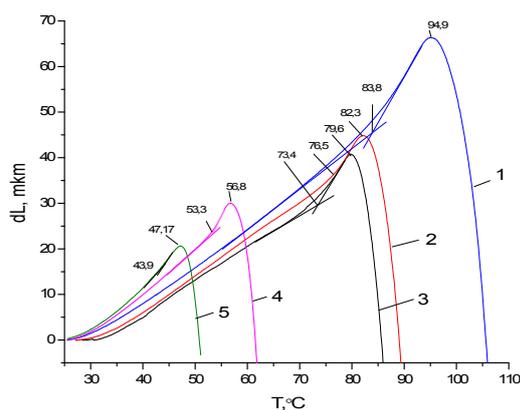


Рисунок 2 – Dilатометрические зависимости стекла  $(As_{14,22}S_{26,89}Se_{58,89})_{1-x}I_x$  с разным содержанием йода: 1) – 0 мол.%, 2) – 3 мол.%, 3) – 6 мол.%, 4) – 10 мол.%. 5) – 13 мол.%

Коэффициент Пуассона практически не зависит от концентрации йода. Наибольшее влияние йода наблюдается в зависимости модуля Юнга, коэффициента объемного сжатия, меняющихся линейной (таблица 2).

Таблица 1 – Термические характеристики стекол  $(As_{14,22}S_{26,89}Se_{58,89})_{1-x}I_x$

Состав, мол. %		$T_g, ^\circ C$	$T_g, ^\circ C$	$T_{пл}, ^\circ C$	$\alpha_e$	$\alpha_i$
$(As_{14,22}S_{26,89}Se_{58,89})_{1-x}$	$I_x$	(2,5 К/мин)	(3К/мин)	(3 К/мин)	$\cdot 10^6, K^{-1}$	$\cdot 10^6, K^{-1}$
100,00	0	83,8	82,3	94,9	99,1	43,8
96,77	3,23	76,5	67,2	82,3	95,8	40,7
93,75	6,25	73,4	53,1	79,6	87,6	35,5
90,00	10,00	53,3	43,4	56,8	118,0	49,3
87,38	12,62	43,9	29,5	47,2	79,1	61,0

Таблица 2 – Механические характеристики стекол  $(As_{14,22}S_{26,89}Se_{58,89})_{1-x}I_x$

Состав, мол. %		$d, г/см^3$	$G, ГПа$	$\mu$	$E, ГПа$	$K, ГПа$
$(As_{14,22}S_{26,89}Se_{58,89})_{1-x}$	$I_x$					
100,00	0	3,75	3,9	0,32	10,4	9,6
96,77	3,23	3,79	3,6	0,33	9,6	9,4
93,75	6,25	3,80	3,7	0,32	9,9	9,2
90,00	10,00	3,84	3,4	0,33	8,8	8,7
87,38	12,62	3,86	3,2	0,33	8,6	8,5

*Выводы.* Результаты экспериментов показали, что добавка йода в стекло As-S-Se в значительной степени влияет на изменение температуры плавления и упругих модулей. При увеличении концентрации йода стекло становится более легкоплавким и менее прочным. Критическое содержание йода, при котором стекло имеет минимально возможную для эксплуатации температуру плавления, составляет 12,6 мол.%. Все синтезированные стекла нерастворимы в воде.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. IOVU M. S., New  $As_2S_3:Pr^{3*}$  - polymer composite materials. Journal of optoelectronics and advanced materials Vol. 8, No. 1, February 2006, P. 257 – 260.
2. Juejun Hu, Lan Li at all. Flexible integrated photonics: where materials, mechanics and optics meet [Invited]. OPTICAL MATERIALS EXPRESS. V. 3, No. 9. P. 1-1
3. Немилев С.В. Оптическое материаловедение: Оптические стекла. Учебное пособие, курс лекций. СПб: СПбГУ ИТМО, 2011 г. - 175 с.
4. Борисова З.У. Халькогенидные полупроводниковые стекла. – Л.:Изд-во Ленингр. ун-та, 1983. 344 с.

5. Markov V.A., Semench A.V at all. Adhesive As-S-Se-I immersion lenses for enhancing radiation characteristics of mid-IR LEDs operating in wide temperature range. Infrared Physics and Technology. Infrared Physics and Technology. 2016, Vol. 78, P. 167–172

УДК 628.544

П.А. Клебеко, аспирант  
(РУП «ЦНИИКИВР», г. Минск)

## **СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОТХОДОВ**

На сегодняшний день отходы станций водоподготовки практически не вовлечены в хозяйственный оборот, а складываются или вывозятся на захоронение. Среди данных отходов можно выделить железосодержащие осадки станций обезжелезивания, осадки коагуляции, недопал извести, отработанные ионообменные смолы. Для всех данных отходов предложен ряд направлений их полезного использования [1–3].

При водоподготовке воды из подземных источников преимущественно используется их обезжелезивание. На сегодняшний день в Республике Беларусь построено и действует около 400 станций обезжелезивания, однако, согласно данным экономического отдела Министерства ЖКХ необходимо строительство еще около 1200 станций обезжелезивания.

В Республике Беларусь наиболее распространенным методом обезжелезивания воды является фильтрование через зернистую загрузку с предварительной глубокой либо упрощенной аэрацией. Доля воды, расходуемой для промывки, достаточно велика и может достигать до 10% от общего расхода очищаемой воды. В процессе очистки промывных вод образуются железосодержащие осадки. Согласно классификатору отходов, образующихся в Республике Беларусь их классифицируют на: осадок после промывки фильтров обезжелезивания (гидроокись железа и марганца), обезвоженный осадок станций водоподготовки питьевой воды, обезвоженный осадок станций обезжелезивания (гидроокись железа и марганца). Все они относятся к отходам третьего класса опасности.

Известно, что наличие на поверхности фильтрующей загрузки оксидов железа, марганца, меди способствует повышению эффективности окисления железа (II) в железо (III), что в значительной степени и определяет эффективность очистки подземных вод. Благодаря высокому содержанию железа в осадках обезжелезивания в данной работе

они рассматривались как источник получения функционального покрытия на инертной поверхности применяемых в настоящее время фильтрующих загрузок.

В данной работе для получения модифицированных железосодержащих загрузок использовался широко распространённый метод экзотермического горения в растворах [4]. На рисунке ниже показаны микрофотографии полученных покрытий.

При использовании в качестве источника железа отходов станций обезжелезивания в процессе синтеза образуются преимущественно фазы кубического магнетита (около 40%) и орторомбического лепидокрокита (около 60%). Поскольку содержание остальных элементов находится в районе 5%, то они не образуют на спектрах РФА видимых пиков, т.к. данное значение входит в зону предела обнаружения элементов. Наличие связей характерных указанным фазам подтверждается данными ИК-спектроскопии.

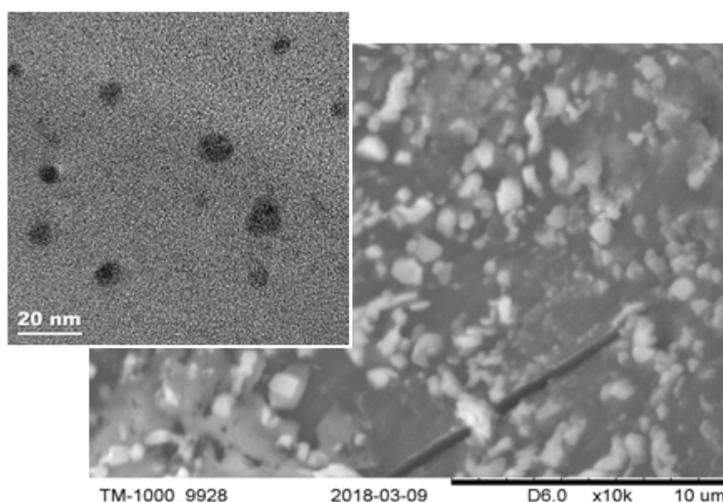


Рисунок – Микрофотографии поверхности модифицированных антрацитов

Полученные модифицированные загрузки сравнивались с исходными по ряду параметров, таких как: насыпная плотность, гидравлическая крупность, угол естественного откоса, скорость фильтрации через слой загрузки разных высот. Полученные данные свидетельствуют о том, что наличие оксидных форм железа на поверхности антрацита не приводит к существенному изменению измеренных эксплуатационных характеристик в сравнении с исходным материалом. На полученные значения гидравлической крупности не оказало влияния даже партия антрацитов. Все измеренные значения лежат в интервале, действительных для исходных антрацитов.

В процессе синтеза каталитических покрытий возможно некоторое выгорание антрацита с формированием более развитой поверхности, приводящей к снижению значений насыпной плотности и увеличению угла естественного откоса. Полученные значения плотности также лежат в интервале действительных значений для исходных антрацитов, что не должно значительно повлиять на интенсивность промывки (скорость восходящего потока воды). Также установлено, что модификация фильтрующей загрузки не влияет на предельную скорость фильтрования.

Результаты опытно-промышленных испытаний на станции обезжелезивания показали, что «зарядка» немодифицированной каталитической загрузки составляет около 6 часов, в то время как при использовании модифицированной уже в первой порции фильтрата содержание железа общего составляет менее 0,12 мг/л. Содержание железа в фильтрате по прошествии 20 часов колеблется в интервале 0–0,05 мг/л для  $Fe^{2+}$  и 0,06–0,10 мг/л для  $Fe_{\text{общ}}$ .

Получение высокоэффективных каталитических материалов с заданными свойствами обеспечивается проведением высокоскоростного синтеза методом экзотермического горения в растворах. Таким образом, использование полученных материалов позволит значительно снизить объем (высоту слоя) используемой загрузки и повысить эффективность очистки при первом запуске фильтров после регенерации, либо уменьшить площадь фильтрации за счет увеличения скорости фильтрации. Отдельную перспективу и интерес в данном направлении представляет создание малогабаритных установок очистки подземных вод от железа, марганца и др. веществ, а также обеззараживания воды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Romanovskii V. I., Martsul, V.N. Functional Group Distribution over the Surface and in the Bulk of Particles of Spent Ion Exchangers in the Course of Mechanochemical Destruction / Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – Volume 85, Number 3. – P. 371–376.

2 Romanovskiy V. I. Thermochemical and Mechanochemical Treatment of Used-up Synthetic Ionites Producing Valuable Chemicals and Sorption Materials / Science Prospects. – 2011. – Number 4(19), – P. 132–138.

3 Romanovskii V. I., Martsul, V.N. Distribution of heteroatoms of synthetic ion exchangers in pyrolysis products / Russian Journal of Applied Chemistry. – 2009. – Volume 82, Number 5. – P. 836–839.

4 Romanovskii V. I., Khort A. A. Modified Anthracites for Deironing of Underground Water / Journal of Water Chemistry and Technology, 2017. – Vol. 39, Issue 5. – pp. 299–304.

УДК 541.128

<sup>2</sup> И.А. Рундау, <sup>2</sup>Н.М. Кочурова, аспирант  
<sup>2</sup> И.О. Клембовский, аспирант, <sup>2</sup> С.Д. Васильев, аспирант  
<sup>2</sup> А.Н. Саланов, к.х.н., с.н.с., <sup>2</sup> И.П. Просвирин, к.х.н., с.н.с.  
<sup>1,2</sup> Е.В. Матус, к.х.н., н.с., <sup>2</sup> С.А. Яшник, к.х.н., с.н.с.  
(<sup>1</sup>НГТУ, г. Новосибирск, ИК СО РАН, г. Новосибирск,  
<sup>2</sup>ИК СО РАН, г. Новосибирск)

## **РОЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ “АКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ - НОСИТЕЛЬ” В НИКЕЛЬ-ЦЕРИЙ-ЦИРКОНИЙ-АЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ПРОМОТИРОВАННЫХ РЕНИЕМ И ПЛАТИНОЙ, ДЛЯ РЕАКЦИИ АВТОТЕРМИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА МЕТАНА**

На сегодняшний день, улучшение существующих и разработка новых способов использования метана, как одного из видов газового углеводородного сырья, в качестве источника энергии являются одними из первостепенных задач для целого ряда областей науки и техники во всем мире. В частности, в обзорной статье ученых из Белорусского национального технического университета [1] отмечается, что перспективным направлением применения окислительных реакций метана является совмещение экзотермического парциального окисления кислородом с эндотермической паровой и углекислотной конверсией (ПОМ, ПКМ и УКМ, соответственно), что даст возможность, например, повысить энергетический потенциал биогаза. Целями данной работы являлись синтез и исследование новых катализаторов для реакции автотермического риформинга метана (АРМ), являющейся комбинацией ПОМ и ПКМ. Для этого решались задачи: во-первых, выбора составов катализаторов (главным образом на основе предыдущих разработок нашего коллектива); во-вторых, оптимизации способов их синтеза; в-третьих, исследования их свойств комплексом физико-химических методов; в-четвертых, измерения их активности и установления возможных закономерностей.

Катализаторы состава  $0.9M-10Ni/10Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Al_2O_3$ , (где M = Re, Pt, строчные цифры указывают весовое содержание составляющих), были выбраны по следующим причинам. В статье [2] отдельно изучено влияние никеля и металла-промотора (Pt и др.) на физико-химические свойства и активность катализаторов на нескольких типах носителей, например смешанных церий-циркониевых оксидах). Далее, в [3] такие же эффекты были изучены путем варьирования способа нанесения Pd как промотора и носителей в виде вторичных покрытий из

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> на гранулированном Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Наконец, в [4] изучались эффекты способа нанесения Ni и Pd (совместная и последовательная пропитка по влагоемкости) на носитель Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также возможности минимизации содержания палладия. В данной работе в качестве промоторов выбраны Re и Pt, поскольку предварительные результаты показывают, что первый из них проявляет сопоставимую с Pd активность и стабильность в реакции АРМ (при 850°С, конверсия СН<sub>4</sub> 100% и выход Н<sub>2</sub> около 70% в течение 24 ч), а второй, несмотря на близость в Периодической системе элементов, дает более низкие показатели.

Таблица 1(а). Результаты элементного ЭДС анализа катализатора на Рис. 1(а). Все значения представлены в весовых %.

Спектр	С	О	Al	Ni	Zr	Ce	Re
1	18.26	44.07	28.91	5.64	0	2.34	0.78
2	20.07	40.74	29.69	4.49	0	3.22	1.79
3	28.68	34.58	26.03	6.44	0.98	2.41	0.87
4	28.36	43.84	20.08	3.95	0.89	2.06	0.82
Среднее	23.84	40.81	26.18	5.13	0.93	2.51	1.06

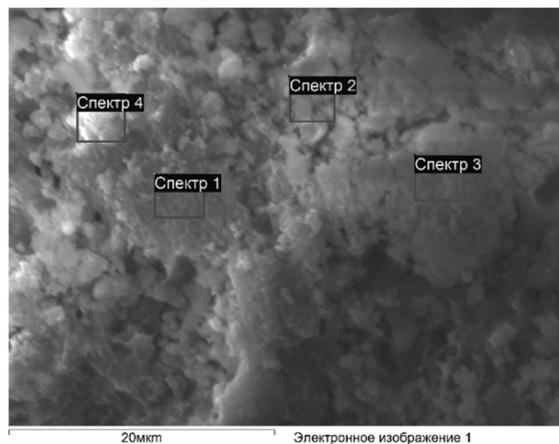
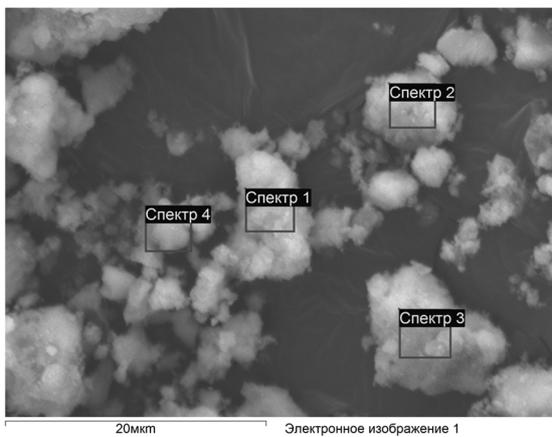


Рисунок 1(а). Изображение СЭМ свежего катализатора 0.9Re-10Ni/10Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (совместная пропитка по влагоемкости). Выделены 4 области съемки спектров ЭДС.

Рисунок 1(б). Изображение СЭМ свежего катализатора 0.9Re-10Ni/10Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (последовательная пропитка по влагоемкости). Выделены 4 области съемки спектров ЭДС.

Среди физико-химических методов исследования были применены сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной

рентгеновской спектроскопией (СЭМ-ЭДС) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Описание для СЭМ-ЭДС дано, например, в статье [5], а для РФЭС и других (рентгеноспектральный флуоресцентный метод для химического анализа, измерения текстурных характеристик, рентгенофазовый анализ, температурно-программируемое восстановление в  $H_2$ , дифференциальный термический анализ с термогравиметрией) в [2-4].

Таблица 1(б). Результаты элементного ЭДС анализа катализатора на Рис. 1(б). Все значения представлены в весовых %.

Спектр	C	O	Al	Ni	Ce	Re
1	10.58	41.20	34.46	9.39	2.72	1.65
2	11.03	42.29	34.67	7.84	2.95	1.22
3	9.71	44.99	35.03	7.01	1.96	1.30
4	11.37	44.74	32.22	6.70	2.93	2.05
Среднее	10.67	43.31	34.10	7.73	2.64	1.55

На Рисунках 1(а, б) и в Таблицах 1(а, б) приведены результаты СЭМ-ЭДС для катализаторов  $0.9Re-10Ni/10Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Al_2O_3$ , приготовленных методами совместной и последовательной пропитки. Видно, что во втором случае, количество остаточного углерода меньше, что при более темном и однородном (соответствующем более электропроводящей фазе) изображении может означать активацию C-содержащих форм для восстановления катализатора. Это коррелирует с данными РФЭС, где во втором случае доля металлического Ni больше по сравнению с его оксидами. Также видно, что последовательная пропитка дает меньшее суммарное содержание кислорода по отношению ко всем основным элементам – Al, Ni, Ce, Re. Результаты сопоставления этих и других данных с активностями катализаторов в АРМ указывают на роль взаимодействия «активный компонент – носитель» в свойствах катализаторов.

Авторы выражают благодарность коллегам в ИК СО РАН, Новосибирск - И.Л. Краевской, Т.Я. Ефименко, Г.С. Литвак за помощь в исследовании катализаторов физико-химическими методами, а также В.В. Кузнецову за измерения активности катализаторов. Работа выполнена в рамках проекта РФФИ мол\_a (№ 18-33-00882).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Седнин, О.Ф. Краецкая, И.Н. Прокопья, Повышение энергетического потенциала биогаза, Энергетика. Известия ВУЗов и энергетических объединений СНГ 1 (2012) 73-77.

2. I.Z. Ismagilov, E.V. Matus, V.V. Kuznetsov, N. Mota, R.M. Navarro, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov, J.L.G. Fierro, Nanoscale control during synthesis of Me/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Me/Ce<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> and Me/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> (Me = Ni, Pt, Pd, Rh) catalysts for autothermal reforming of methane, *Catalysis Today* 210 (2013) 10-18.
3. I.Z. Ismagilov, E.V. Matus, V.V. Kuznetsov, M.A. Kerzhentsev, S.A. Yashnik, I.P. Prosvirin, N. Mota, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, Z.R. Ismagilov, Hydrogen production by autothermal reforming of methane over NiPd catalysts: Effect of support composition and preparation mode, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 20992-21006.
4. М.А. Керженцев, Е.В. Матус, И.А. Рундау, В.В. Кузнецов, И.З. Исмагилов, В.А. Ушаков, С.А. Яшник, З.Р. Исмагилов, Разработка Ni-Pd/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора для эффективной переработки метана в водородсодержащий газ, *Кинетика и катализ* 58(5) (2017) 614-622.
5. S. Tikhov, T. Minyukova, K. Valeev, S. Cherepanova, A. Salanov, V. Kaichev, A. Saraev, A. Andreev, O. Lapina, V. Sadykov, Design of micro-shell Cu-Al porous ceramometals as catalysts for the water-gas shift reaction, *RSC Advances* 7 (2017) 42443-42454.

УДК 543.257.2

Ю.В. Матвейчук, доцент, к.х.н.  
(БГУ, г. Минск)

## **ПРИМЕНЕНИЕ ИОНОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА В АНАЛИЗЕ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ**

Сульфиты широко применяются в кожевенной, химической, фармацевтической, легкой промышленности, в пищевой промышленности в качестве дезинфектанта, консерванта (E221) и др. Для определения сульфитов применяют титриметрические, флуориметрические, гравиметрические, спектрофотометрические методики и др. Широкое распространение получили различные тест-наборы для определения сульфитов, которые предполагают проведение их ферментативного определения с помощью спектрофотометрии или обратной иодометрии.

Ионометрическое определение сульфитов не относится к распространенным методам их анализа, хотя и является простым в аппаратурном плане и экспрессным. Известны немногочисленные SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-селективные электроды (ИСЭ) на основе дитиокарбаматных комплексов ртути (II), на основе гуанидиния, гексадецилпиридиния [1, 2] и др.

Цель данной работы – разработка методик определения сульфитов в виноматериале и сухофруктах с помощью пленочного  $\text{SO}_3^{2-}$ -СЭ на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС).

**Экспериментальная часть.** Потенциал исследуемой электрохимической ячейки измеряли с помощью иономера И-160.1МП при  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.1, для определения рН – стеклянный электрод ЭСЛ-43-07СР.

Для приготовления растворов использовали  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ч., аммиак водный х.ч., фармакопейную аскорбиновую кислоту.

Оптимизация состава мембран  $\text{SO}_3^{2-}$ -СЭ была проведена в предыдущих исследованиях [3], результаты которой представлены в таблице 1.

Электрод позволяет селективно определять сульфит-ионы в присутствии сульфат- и хлорид-ионов. Выбранные для анализа продукты содержат следовые количества сульфат-, хлорид-, нитрат- и др. ионов, которые из приэлектродного слоя поглощаются мембраной и не мешают определению сульфитов.

В качестве референтного метода определения сульфитов использовали иодометрическое титрование [4].

Таблица 1. Основные характеристики  $\text{SO}_3^{2-}$ -СЭ

Характеристика	Значение
НПО, моль/л	$7,5 \cdot 10^{-6}$
Наклон, мВ/декада	$29,0 \pm 0,4$
$\lg K^{Pot}(\text{SO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-})$	$-0,9 \pm 0,2$
$\lg K^{Pot}(\text{SO}_3^{2-}, \text{Cl}^-)$	$-0,5 \pm 0,1$

<sup>1</sup> (оксиэтил)<sub>2</sub>ТМ – 3,4,5-трис-додецилоксибензил (оксиэтил)<sub>2</sub>триметиламмоний, ДБФ – дибутилфталат, ГЭ *n*-ТФАБК – гептиловый эфир *n*-трифторацетилбензойной кислоты.

**Методика определения сульфитов в сухофруктах.** Навески сухофруктов по  $100,0 \pm 0,1$  г замачивали в течение 40 минут в свежeproкипяченной дистиллированной воде комнатной температуры при периодическом перемешивании. Полученные водные вытяжки отфильтровывали, фильтраты переносили в мерные колбы объемом 250,0 мл. Сухофрукты дополнительно промывали двумя порциями дистиллированной воды, промывные воды также отфильтровывали, а полученные фильтраты объединяли. Для потенциометрического определения сульфитов отбирали аликвоты по 10,0 мл полученных водных вытяжек, переносили их в мерные колбы объемом 100,0 мл и доводили до метки 0,01 моль/л раствором ас-

корбиновой кислоты, предварительно нейтрализованной раствором аммиака до  $pH=7,5\pm 0,1$ . Определение сульфитов проводили методом градуировочного графика (таблица 2).

Таблица 2. Результаты определения сульфитов в сухофруктах

Способ определения	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , мг/кг	S <sub>r</sub> , %	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , мг/кг	S <sub>r</sub> , %
	Курага		Изюм	
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -СЭ	1280±120	8,7	1600±120	6,8
Иодометрия	1200±50	3,6	1880±70	2,9

Согласно [5] максимально допустимый уровень содержания сернистых соединений в сухофруктах составляет 500–2000 мг/кг.

**Методика определения сульфитов в белом купажированном виноматериале.** К 250,0 мл белого виноматериала добавляли по каплям раствор гидроксида натрия до  $pH=7,6\pm 0,1$ . Затем отбирали аликвоты по 50,0 мл и переносили в мерные колбы объемом 100,0 мл, доводя до метки 0,01 моль/л раствором аскорбиновой кислоты, предварительно нейтрализованной раствором аммиака до  $pH=7,55\pm 0,05$ . В полученном растворе измеряли электродный потенциал. Определение сульфитов проводили методом градуировочного графика.

Содержание сульфитов в купажированном белом виноматериале, определенное методом прямой потенциометрии, составляет  $85\pm 5$  мг/л ( $n=5$ ,  $S_r=8,8\%$ ). Содержание сульфитов в таком же образце, определенное иодометрическим методом, составляет  $88\pm 2$  мг/л ( $n=5$ ,  $S_r=2,0\%$ ).

Предложенные методики могут быть рекомендованы для экспресс-контроля сульфитов в пищевых продуктах, т.к. характеризуются простотой исполнения, исключают использование дорогостоящего оборудования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Badr I.H.A., Meyerhoff M.E., Hassan S.S.M. // Anal. Chim. Acta. 1995. Vol. 310. P. 211.
1. Nezamzadeh-Ejehieh A., Mirzaeyan E. // Mat. Sci. Eng. C. 2013. P.2.
3. Матвейчук Ю.В., Рахманько Е.М., Окаев Е.Б., Семашко А.С. // Аналитика РБ-2017: сб. тез. докл. Пятой республиканской конф. по аналит. химии с междунар. участием. Минск: Изд. центр БГУ, 2017. С. 40.
4. Williams W.J. Handbook of anion determination. Butterworth-Heinemann, 1979. 640 p.
5. Булдаков А.С. Пищевые добавки. Справочник. М.: ДеЛи принт, 2003. 436 с.

Мацукевич И.В.<sup>1</sup>, Фруз В.<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Б, Минск,

<sup>2</sup>Институт физической химии Румынской академии)

## ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАГНИЯ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Исследования в области синтеза и изучения свойств нанокпозиционных материалов на основе оксидов-носителей и наночастиц металлов начались около десяти лет назад и продолжают набирать свою популярность в настоящее время. Это связано в первую очередь с улучшенными каталитическими свойствами так называемых нуль-валентных металлов, пригодных для очистки водных сред от токсических примесей [1]. Преимущество нанокпозиционных материалов на основе оксида-носителя и металлических наночастиц в том, что они могут одновременно выполнять две функции – функции сорбента и катализатора. Синергия химических и физико-химических процессов, протекающих при контакте такого материала с очищаемой водной средой, позволяет достичь рекордно высокой степени очистки за очень короткое время контакта. Из-за высокой поверхностной энергии частицы металла агломерируют, что ведет к снижению их реакционной способности и, следовательно, каталитической активности. Использование матрицы-носителя с развитой поверхностью (например,  $\text{SiO}_2$  [2],  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [3],  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [4] и др.) позволяет оказывать влияние на рост и уменьшать размер кристаллитов металла.

Для синтеза пористых материалов на основе  $\text{MgO}$  и металлических наночастиц в качестве матрицы-носителя использовали порошки оксида магния, полученные методом осаждения и глицин-цитрат-нитратным методом по методикам, изложенным в работе [5], а их основные параметры приведены в таблице 1.

В первую очередь проводили синтез ноль-валентных наночастиц металлов методом прямого химического восстановления. Для этого готовили 0,02 М водные растворы нитратов, используя в качестве исходных реактивов  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (ч.),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.). Раствор нитрата помещали в трёхгорлую колбу, в которую через подводной капилляр со шлифом подавался газообразный азот из баллона с азотом высокой чистоты (содержание  $\text{O}_2$  составляло не более 0,001 об.%). После пропускания азота в течении 30 минут в колбу из капельной воронки подавали раствор  $\text{NaBH}_4$  (ТУ 1-92-162-90, марка А) со скоростью 2–3 мл/мин при

постоянном перемешивании на магнитной мешалке ИКА С-MAG HS-7, при этом боргидрид натрия брали с 50 %-ым мольным избытком (при объемном соотношении компонентов 1:1). После подачи в реактор всего объема раствора боргидрида натрия к образованной смеси добавляли спиртовую суспензию оксида магния, которую готовили с использованием 96 %-ого этилового спирта, предварительно обезгаженного продувкой азотом, и с последующей обработкой этой спиртовой суспензии в ультразвуковой ванне с рабочей частотой  $17 \pm 1,7$  кГц в течение 20 мин. Полученную смесь направляли также на ультразвуковую обработку в течении 30 мин, далее фильтровали и сушили на воздухе при температуре 200 °С в течении 3 часов. Затем полученные образцы подвергали тщательному перетиранию.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD Advance (CuK $\alpha$ -излучение). Элементный анализ порошков, предварительно спрессованных в атмосфере вакуума,

Таблица 1 – Размеры первичных частиц ( $t_1$ ), размеры преобладающей фракции вторичных частиц ( $t_2^{Pr}$ ), удельная поверхность ( $A_{BET}$ ), общий объем пор ( $V_{sp\ des}$ ), средний диаметр пор ( $D_{sp\ des}$ ) и насыпная плотность ( $\rho^{нас.}$ , г/см<sup>3</sup>) оксида магния [5]

Метод получения оксида магния	$t_1$ , нм	$t_2^{Pr}$ , нм	$A_{BET}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{sp\ des}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{sp\ des}$ , нм	$\rho^{нас.}$ , г/см <sup>3</sup>
Метод осаждения	11	260	124	1,038	35	0,469
Глицин-цитрат-нитратный метод	12	115	41,3	0,173	19	0,068

проводили методом волнодисперсионной рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (WDXRF) на спектрометре Rigaku ZSX Primus II, оборудованном рентгеновской трубкой с Rh-анодом мощностью 4,0 кВт. Микроструктуру порошков исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Quanta 3D от компании FEG (США).

По результатам РФА установлено, что в случае использования в качестве матрицы-носителя оксида магния, полученного глицин-цитрат-нитратным методом, композиционные материалы представляли собой слабоокристаллизованный гидроксид магния с примесями металлов и их окислов. В то время как композиты на основе оксида магния, полученного методом осаждения, состояли из основной фазы MgO, фаз соответствующих металлов и их окислов. Полученные данные хорошо согласуются с результатами работы [5], в соответствии с которыми порошки MgO, синтезированные глицин-цитрат-нитратным методом, являются более высокодисперсными по сравнению с порошками оксида магния (таблица

1), полученными методом осаждения, и, следовательно, более реакционноспособными.

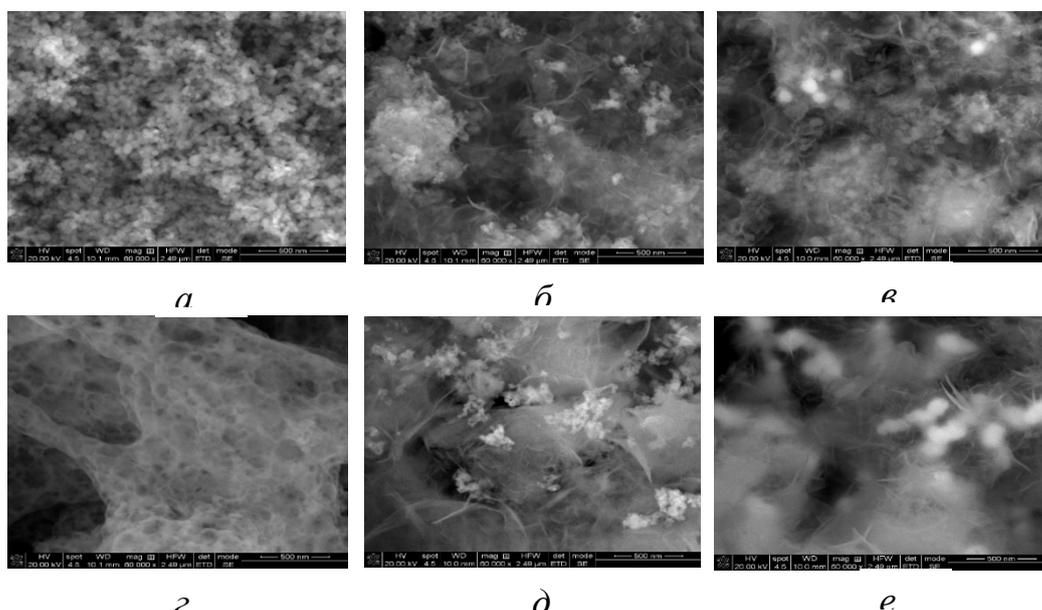


Рисунок – Электронные микрофотографии оксида магния, полученного методом осаждения (*a*) и глицин-цитрат-нитратным методом (*г*), а также композиционных материалов на их основе MgO"-Cu (*б*), MgO"-Ni (*в*), MgO\*-Cu (*д*), MgO"-Ni (*е*)

Таблица 2 – Результаты элементного анализа методом волнодисперсионной рентгеновской флуоресцентной спектроскопии

Образец	Элементный состав, масс. %					
	Mg	O	Fe	Co	Ni	Cu
MgO"	47,61	52,39				
MgO*	46,50	53,50				
MgO"-Fe	28,34	57,83	13,83			
MgO*-Fe	25,67	60,19	14,14			
MgO"-Co	29,29	55,41		15,30		
MgO*-Co	27,61	60,13		12,27		
MgO"-Ni	33,10	52,87			14,03	
MgO*-Ni	28,72	59,51			11,77	
MgO"-Cu	30,51	51,71				17,78
MgO*-Cu	29,72	54,72				15,56

Примечание:  
 " – порошок MgO, полученные методом осаждения,  
 \* – порошок MgO, полученные глицин-цитрат-нитратным методом.

Из таблицы 2 видно, что композиционные материалы на основе MgO, полученного методом осаждения, проявляют большую стабильность к окислению кислородом воздуха. В соответствии с результатами РФА и анализа элементного состава пористых материалов на основе оксида магния можно предположить, что индивидуальные наночастицы металлов покрыты оксидной оболочкой.

На микрофотографиях композиционных материалов MgO"-Cu и MgO\*-Cu можно рассмотреть наночастицы меди размером 30–60 нм, которые собраны в более крупные агломераты, при этом их размеры практически не зависели от предыстории синтеза матрицы-носителя.

Для композитов MgO"-Ni и MgO\*-Ni размеры заметно отличались и составляли соответственно около 90 и 120 нм (рисунок).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Fajardo C., Gil-Diaz M., Costa G., Alonso J., Guerrero A.M., Nande M., Lobo M.C., Martin M. Residual impact of aged nZVI on heavy metal-polluted soils // *Science of The Total Environment*. – 2015. – Vol. 535. – P. 79–84.
2. Liu W., Ma J., Sun S., Chen K. Gram-grade Cr (VI) adsorption on porous Fe@SiO<sub>2</sub> hierarchical microcapsules // *J. of Water Process Engineering*. – 2016. – Vol. 12. – P. 111–119.
3. Lv X., Jiang G., Xue X., Wu D., Sheng T., Sun C., Xu X. Fe<sub>0</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposites Embedded Polyvinyl Alcohol/Sodium Alginate Beads for Chromium (VI) Removal // *J. of Hazardous Materials*. – 2013. – Vol. 262. – P. 748–758.
4. Liu M., Wang Y., Chen L., Zhang Y., Lin Zh. Mg(OH)<sub>2</sub> Supported Nanoscale Zero Valent Iron Enhancing the Removal of Pb(II) from Aqueous Solution // *Applied Materials and Interfaces*. – 2015. – Vol. 7. – P. 7961–7969.
5. Мацукевич И.В., Крутько Н.П., Овсеенко Л.В., Полховская О.В., Губицкий Д.В., Вашук В.В. Влияние метода получения на адсорбционные свойства наноструктурированного порошка оксида магния // *Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2018. – Т. 54, №3. – С. 281–288.

**MODIFIED ACTIVATED CARBON ON A COCONUT BASIS**

Water supply from underground sources is due to a number of factors, among which there can be an increased concentration of iron and manganese, increased mineralization and a high bacteriological index [1]. Elevated iron content in water cause significant harm to human health. Excess iron also causes the overgrowing of fittings and networks of water supply. The permissible content of iron ions in drinking water in accordance with the requirements of WHO is 0.2 mg/dm<sup>3</sup> [2], and in some countries this concentration is set at 0.3 mg/dm<sup>3</sup>.

The filter is the main element of the water deironing station, and the filtering loading is the main working element of them, so the correct choice of its parameters is of paramount importance for their normal operation. Loads for deironing filters could be divided on catalytic and filtering due to the chemical [3] and physical properties of this process.

Not all granular material can be used as filter material. The material should have certain characteristics, such as resistant to abrasion (wear), chemical resistance of materials to filtered water, uniform grain-size distribution, compliance with the proper fractional composition of the loading, free of impurities, cost-effective, the possibility of obtaining in the area of the filter complex.

At the moment, the most common filter loads are quartz sand, anthracite [3], granite chips, expanded clay and activated carbon. Today the following materials which can be used as a catalytic loads are synthesized: absolutely new ones (such as plastic-based loading, pumice, zeolite [4]) and modified materials based on existing ones: active pink sand, silica-based mesoporous material, nano-adsorbents are made of copper oxide.

One of the mechanisms for the removal of various chemical elements from water is applied to the surface of the filter material an effective oxidizing agent. [5]. Modification of materials for iron removal mainly consists in increasing the content of iron, manganese or copper on the surface of grains of loading by applying oxides of appropriate metals to its surface. Also among the oxides can be used zinc oxide, which has an inactivating effect on microorganisms and is a good prevention against biofouling.

In this study, the activated carbon on a coconut base was modified with the deposition of iron oxide on its surface. The choice of this type of loading is due to the availability of this material in several regions of the

world. Also, activated carbon is made from a large number of low-cost materials and agricultural waste such as *Camellia oleifera* shell, bamboo, cherry stones, waste tea, and Paulownia flower. Fraction size of activated carbon granules is 0.5–2.5 mm. The measured bulk density amounts to 0.49–0.53 g/cm<sup>3</sup>. This material is not dissolved in neutral, acidic, and alkaline media. It feature high resistance to attrition and crushing during filtering. Its porosity is 0.65cm<sup>3</sup>/g.

The synthesis of catalytic coating on the surface of activated carbon was performed by the SCS in aqueous solutions [3] using stoichiometric mixtures of iron nitrate as well as citric acid and urea as a reducing agent. The synthesis is described by the following equation (for iron):



Samples were prepared from iron nitrate solutions with concentrations of 0.05 and 0.025 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> per 1 gram of activated carbon. The reducer-to-oxidizer ratio φ was 1.0 in all the cases. The initial components were dissolved in distilled water. These solutions were transferred into heat-resistant beakers filled with activated carbon in such way that the surface of solution covers it by 1–2 mm. Then the beakers with solution and activated carbon were placed on electric plate and heated for the fast removal of water.

The synthesis was conducted in the muffle oven by heating the samples until the end of exothermal reaction. After the termination of combustion reaction, the activated carbon with iron oxides acquired dark-red or dark-brown color.

The AAS analysis were carried out using solutions based on artificial tap water. The composition of the artificial tap water was a few amount of NaHCO<sub>3</sub>, KCl, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, pH 7.5 (adjusted by 1% HCl). The solvent was ultrapure water. Samples of solutions with pH in range 4–8 (with single step) was made with using artificial tap water and 1% HCl. Then 1 gram of material have placed in 50 mL of every solution, stirred 24h and filtered. Obtained filtrate analyzed using Varian Spectra AA 220 Atomic Absorption Spectrometer. According to results solution didn't have iron in volume. That have shown that all samples have a chemical resistance. Also pH of solutions after adsorption through all materials was changed to average pH=8.12.

The EDX analysis showed the percent of chemical elements on the surface of materials. According to the analysis of samples with a dose of nitrate 0.025, the percentage of iron on the surface of two modified materials is not actually different. Analysis samples with a dose of nitrate 0.05, a higher percentage of iron is observed on the surface of the material modified

using urea. In addition, these samples contain insignificant amount of calcium, alumina, silica etc. The calculated average size of crystalline grains of synthesized materials is equal to 15–20 nm. Based on this, we can conclude that the modifying coating represents a nanocrystalline iron and iron oxides that is intrinsic for materials synthesized by the SCS. The SEM analysis of sample surface have shown, the particles of iron containing phases representing aggregates of nanocrystals with the degree of dispersity from 1 to 20  $\mu\text{m}$  are attached to this surface. SEM analysis was investigated with Hitachi Field Emission Scanning Electron Microscope SU-70 (Japan) ), equipped with the X-Max Silicon Drift Detector (SDD) (Oxford Instruments, England) for using of EDX/EDS analysis method.

The fine-dispersed and highly amorphized phase of iron oxides is formed during the solution combustion synthesis. Comparing the results of the surface elemental analysis and images obtained, one can suggest that a considerable part of iron ions in samples under study is found in such fine-dispersed and amorphized phase.

The investigation results of using the samples obtained as a catalytic medium have shown, that performance efficiency of modified materials was better for 3 times than non-modified materials in terms of the residual content of total iron.

The use of tested materials makes it possible to significantly reduce the volume (layer height) of filter medium and enhance the treatment efficiency during the first start-up of filters after regeneration on condition of the positive feasibility study of the production and application of these materials in underground water deironing plants.

## REFERENCES

1. Chapman D. V. et al. *Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring*. – 1996.
2. Edition F. Guidelines for drinking-water quality // WHO chronicle. – 2011. – T. 38. – №. 4. – C. 104–108.
3. Romanovskii V. I., Khort A. A. Modified anthracites for deironing of underground water // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 2017. – T. 39. – №. 5. – C. 299–304.
4. Barloková D., Ilavský J. Removal of iron and manganese from water using filtration by natural materials // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 2010. – T. 19. – №. 6. – C. 1117–1122.
5. Rashid R. A. et al. FeCl<sub>3</sub>-activated carbon developed from coconut leaves: characterization and application for methylene blue removal // *Sains Malaysiana*. – 2018. – T. 47. – №. 3. – C. 603–610.

## **ГИДРОЗОЛИ ДИОКСИДА ТИТАНА – ПРЕКУРСОРЫ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Получение композиционных материалов на основе диоксида титана и их функционализация – одна из перспективных задач материаловедения, вследствие возможности применения полученных материалов в качестве активных фотокатализаторов деструкции органических соединений в водных растворах, самоочистки поверхностей и минерализации загрязнений в воздушной среде.

Диоксид титана проявляет полупроводниковые свойства, причем наибольшую активность в фотокаталитических процессах проявляет кристаллическая модификация анатаз, обладающая шириной запрещенной зоны порядка 3,2 эВ, что приводит к необходимости использования УФ-излучения для генерации собственных носителей заряда. Одним из путей расширения спектра поглощения диоксида титана является уменьшение размера кристаллитов  $TiO_2$  и нанесение его на субстраты для сохранения развитых структурно-сорбционных свойств.

В качестве прекурсора для получения фотокаталитических материалов, содержащих наноразмерные частицы диоксида титана, используются гидрозоли, полученные пептизацией осажденного гидратированного  $TiO_2$ . Данные гидрозоли обладают размером частиц 10 – 15 нм. После сушки при низких температурах (до 60°C) полученные ксерогели обладают способностью к репептизации в водных растворах без добавления дополнительных реагентов.

Показано, что условия получения гидратированного диоксида титана оказывают значительное влияние на репептизируемых гидрозолей. Увеличение температуры синтеза до 70°C позволяет сохранить размер частиц в репептизированном гидрозоле на уровне 30-35 нм при длительном хранении, в то время как гидрозоли, полученные из осадков, синтезированных при стандартных условиях, после репептизации приобретают размер частиц 65-70 нм (рисунок 1).

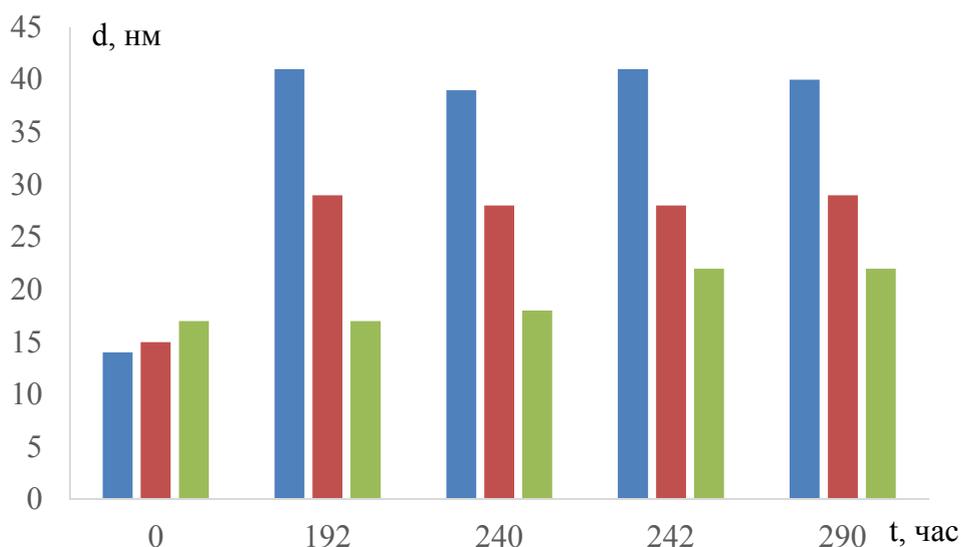


Рисунок 1 – Кинетика изменения размера частиц ксерогелей диоксида титана подвергнутых процессу самопептизации.

С использованием вышеуказанных гидрозолей были получены композиты ядро–оболочка, прокалены при  $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 3 часа. Константа фотокаталитической деструкции (К) раствора красителя Родамина FL – VM в присутствии образцов композита «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ », увеличивается на 20% при росте температуры осаждения диоксида титана, используемого для получения золя диоксида титана, с 23 до  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Это вероятно связано с увеличением степени закристаллизованности диоксида титана, и, как следствие, повышения количества фотокаталитически-активной фазы анатаза. Исследование полученных образцов методом растворения в кислоте показывают, что содержание аморфной фазы не превышает 2% во всех композитах.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Мурашкевич, А.Н. Физико-химические и фотокаталитические свойства наноразмерного диоксида титана, осажденного на микросферах диоксида кремния / А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52. № 6. – С. 830-837.
2. Murashkevich, A.N. Nanoscale composite materials in the system  $\text{SiO}_2$ – $\text{TiO}_2$  / A.N. Murashkevich, O.A. Alisienok, I.M. Zharskiy, E.K. Yukhno // J. Sol-Gel Sci. Tech. – 2013. – V. 65, I. 3. – P. 367 – 373.
3. Мурашкевич А.Н., Чечура К.М., Новицкая М.С., Алисиенок О.А., Коробко Е.В., Новикова З.А. Синтез, физико-химические и электрореологические свойства модифицированного нанодисперсного диоксида титана. // Неорг. мат. – 2018. Т. 54. – № 12. – С. 1292 – 1299

Е.Е. Шумская<sup>1</sup>, М.Д. Кутузов<sup>1</sup>, А.Е. Козловский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ГО «НПЦ по материаловедению», г. Минск

<sup>2</sup>ЕНУим. Л.Н.Гумилева, Астана, Казахстан.

## СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗНЫХ НАНОТРУБОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ШАБ- ЛОННЫМ МЕТОДОМ

**Введение.** Уникальные физико-химические, магнитные и электрические свойства ферромагнитных наноструктур (НС) на основе элементов триады железа, таких как Fe, Co и Ni [1, 2], а также сплавов этих элементов, объясняют большой интерес исследователей и промышленных производителей. Свойства НС в значительной степени определяются как их материалом, так и формой. Например, высокое аспектное соотношение объектов позволяет идентифицировать ось легкого намагничивания, а использование полых НС, например, нанотрубок (НТ), в которых из-за отсутствия магнитного сердечника поля коммутации будут однородными, позволяет их использовать, например, в датчиках магнитного поля, а также обеспечивает воспроизводимость результатов при периодическом намагничивании. Большая в сравнении с нанопроволоками (НП) удельная площадь поверхности НТ позволяет установить большее количество функциональных связей, что делает их более эффективными при использовании в качестве каталитических поверхностей [3, 4]. Учитывая потенциальные преимущества магнитных НТ над НП для практического применения, а также отсутствие информации о систематическом изучении их структурных и магнитных характеристик, в настоящей работе проведено исследование железных НТ, синтезированных шаблонным методом в порах ионно-трековых мембран.

**Методы.** В качестве шаблонов использовались трековые мембраны с плотностью пор  $4 \cdot 10^7$  пор/см<sup>2</sup> с цилиндрическими порами диаметром  $\sim 380 \pm 10$  нм. Катодом при электроосаждении являлся тонкий слой золота, напыленный на одной стороне мембраны магнетронным способом. Электрохимическое осаждение в нанопоры проводилось в потенциостатическом режиме при разности потенциалов от 1.75 В из электролита FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. Контроль за процессом роста наноструктур осуществлялся методом хроноамперометрии с использованием мультиметра Agilent 34410A.

Исследование морфологии и элементного состава НТ проводилось с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) «Hitachi TM3030» с системой микроанализа «Bruker XFlash MIN SVE» при ускоряющем напряжении 15 кВ. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) при использовании излучения  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54060 \text{ \AA}$ ). Для идентификации фаз и исследования кристаллической структуры использовалось программное обеспечение Bruker AXSDIFFRAC.EVA v.4.2 и международная база данных ICDD PDF-2. Внутренние диаметры нанотрубок определялись с помощью метода газопроницаемости при избыточном давлении 8–20 кПа с шагом 4 кПа. Магнитные измерения проводились с использованием вибрационного магнитометра (Cryogenic Ltd) в магнитных полях до 2 Тл и в диапазоне температур 300 К.

**Результаты и обсуждение.** На рисунке представлены РЭМ изображения и рентгеновская дифрактограмма полученных НС. Исследуемые НС представляют собой полые НТ, длиной 12 мкм и внешним диаметром  $380\pm 20$  нм, что соответствует параметром пор шаблонов. Внутренний диаметр составляет  $260\pm 20$  нм, а толщина стенок до 60 нм. С применением метода энергодисперсионного анализа (ЭДА) установлено, что НТ состоят из железа без примесей.

С применением метода РСА установлено, что исследуемые образцы представляют собой вискероподобные структуры с текстурным направлением роста кристаллитов (110), объемно-центрированной кубической решеткой характерной для фазы железа пространственной сингонии  $Im-3m(229)$ . Малоинтенсивный пик в области  $54-55^\circ$  соответствует полимерной матрице, так как дифрактограммы снимались с массива НТ в матрице. При этом на полученной дифрактограмме отсутствуют пики характерные для оксидных соединений железа, что соответствует данным ЭДА.

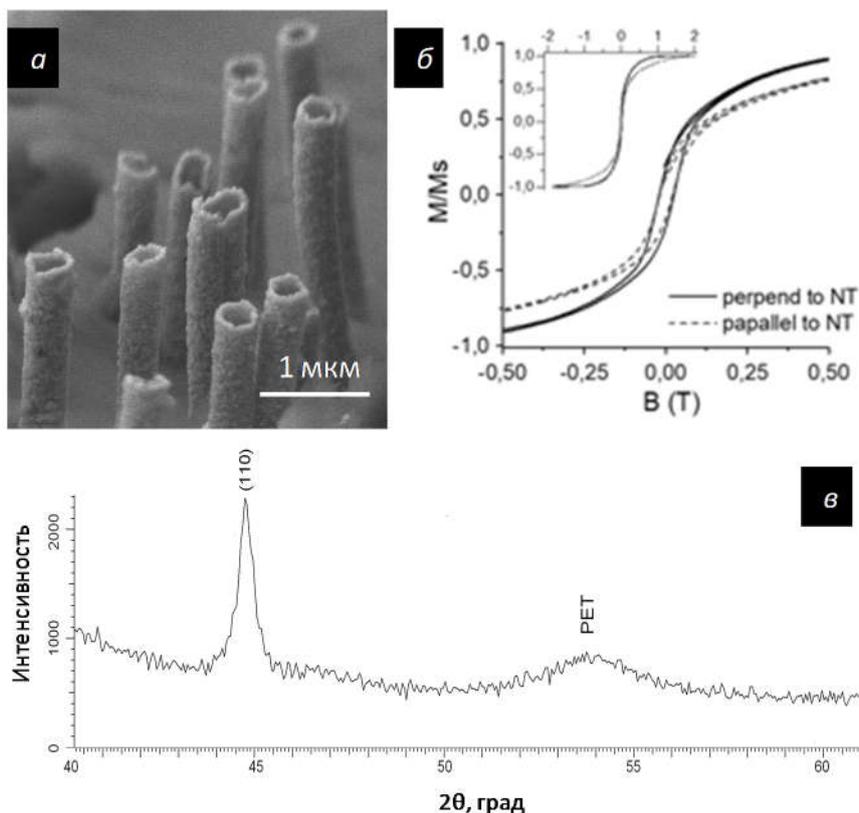


Рисунок. Железные нанотрубки: (а) РЭМ- изображение массива нанотрубок, (б) петли гистерезиса для массива железных нанотрубок, полученные при параллельном и перпендикулярном направлении магнитного поля относительно оси нанотрубок, (в) РСА-диаграмма массива железных нанотрубок.

Уширенная и асимметричная форма дифракционного максимума (110) может быть обусловлена наличием областей разупорядоченности в структуре, а также напряжений и деформаций кристаллической решетки, которые возникают в процессе роста НТ. Структурные параметры представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные структурные параметры железных нанотрубок

Потенциал осаждения, В	Параметр кристаллической решетки, Å	Размер кристаллита, нм	Концентрация аморфных включений, %	Макронапряжения, $m^2 \cdot 10^2$
1,75	$2,8594 \pm 0.0015$	$22,37 \pm 1,0$	0,6	0,244

Для практического использования важно знать физические параметры полученных массивов НТ. Параметр кристаллической решетки полученных НТ отличен от стандартного (2,866 Å), что свидетельствует о наличии примесей и включений в структуру.

Основными параметрами ферромагнитных материалов являются  $H_c$  – коэрцитивность,  $M_r/M_s$  – квадратичность (таблица 2), определенная на основании петель гистерезиса (рис. б).

Таблица 2. Магнитные характеристики массива железных нанотрубок

Потенциал, В	Параллельно оси НТ		Перпендикулярно оси НТ	
	$H_c$	$M_r/M_s$	$H_c$	$M_r/M_s$
1,75	194	0,145	221	0,187

Рассмотренные образцы относятся к классу магнитномягких материалов. Значения коэрцитивности и квадратичности для параллельной ориентации магнитного поля относительно оси НТ несколько меньше, чем при перпендикулярной, что может свидетельствовать о незначительной анизотропии. Существование магнитной текстуры требует дополнительных исследований.

**Выводы.** С использованием метода шаблонного синтеза получены железные нанотрубки с размерами соответствующими размерами пор шаблонов: длиной 12 мкм и внешним диаметром  $380 \pm 20$  нм, толщина стенок составляет до 60 нм. Исследуемые образцы представляют собой структуры с объемно-центрированной кубической решеткой. Выявлена магнитная анизотропия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Shumskaya, A.E. ; Kaniukov, E. Y. ; Kozlovskiy, A.L. ; Zdorovets, M. V. ; Rusakov, V.S. Kadyrzhanov, K.K. Structure and Physical Properties of Iron Nanotubes Obtained by Template Synthesis', Physics of the Solid State / A.E. Shumskaya. Vol. 59, no. 4, 2017.
2. Kaniukov, E.Y. ; Shumskaya, E.E. ; Kutuzau, M.D. ; Borgekov, D.B. ; Kenzhina, I.E. ; Kozlovskiy, A.L., Zdorovets, M. V. Ferromagnetic Nanotubes in Pores of Track Membranes for the Flexible Electronic Elements. Devices and Methods of Measurements. / E.Y. Kaniukov. Vol. 8, no. 3, 2017.
3. Sharif, R. ; Shamaila, S. ; Ma, M. ; Yao, L.D. ; Yu, R.C. ; Han, X.F., Khaleeq-Ur-Rahman, M. Magnetic switching of ferromagnetic nanotubes. Applied Physics Letters. / R. Sharif. Vol. 92, no. 3, 2008.
4. Narayanan, T.N. ; Shaijumon, M.M. ; Ajayan, P.M., Anantharaman, M.R. Synthesis of high coercivity cobalt nanotubes with acetate precursors and elucidation of the mechanism of growth. Journal of Physical Chemistry C. / T.N. Narayanan. Vol. 112, no. 37, 2008.

D. I. Dubrovsky, R. A. Zilberg, N.A. Nikonova, K.A. Galieva,  
Y.K. Kosihina  
(BSU, Ufa)

## **CHIRAL RECOGNITION AND DETERMINATION OF TYROSINE ENANTIOMERS USING VOLTAMMETRIC SENSORS**

Tyrosine (Tyr) is a nonessential aromatic  $\alpha$ -amino acid, which is part of the proteins of all living organisms. It exists in the two optically isomeric forms. This amino acid is involved in the synthesis of proteins and necessary for the formation of neurotransmitters dopamine and norepinephrine. It is also able to reduce stress, promote the production of melanin, reduce the accumulation of fat and suppress excessive appetite. The recognition and determination of tyrosine enantiomeric configurations is an actual problem because it is a biologically important substance.

There are HPLC, gas and liquid chromatography in combination with mass spectrometry, capillary electrophoresis to solve this problem. But these methods have many disadvantages, for example expensive reagents and equipment, long sample preparation, careful cleaning of samples and highly-qualified staff. Therefore, many researchers choose electrochemical methods for quickly and easily identification and determination of tyrosine enantiomers.

In this work the voltammetric sensor based on graphitized carbon black paste electrode modified by self-assembled supramolecules of cyanuric acid (CA) was proposed for determination of tyrosine enantiomers. Carbon paste electrodes (CPEs) have been widely used as voltammetric sensors for amino acid determination, due to the simplicity of fabrication, easy renewability of the surface, low cost, chemical inertness, small background currents, wide range of potential windows and possibility of modification by various types of modifiers. The experiments were carried out in an acidic media at pH equal to 2. At Figure 1 the differential pulse voltammograms (DPVs) of tyrosine enantiomers on CPE/CA are presented. The increase in current and a shift of the D-Tyr potential peak compared to L-Tyr indicates that the molecules of D-Tyr easier penetrate to the surface of the electrode through nanocavity in supramolecular of cyanuric acid.

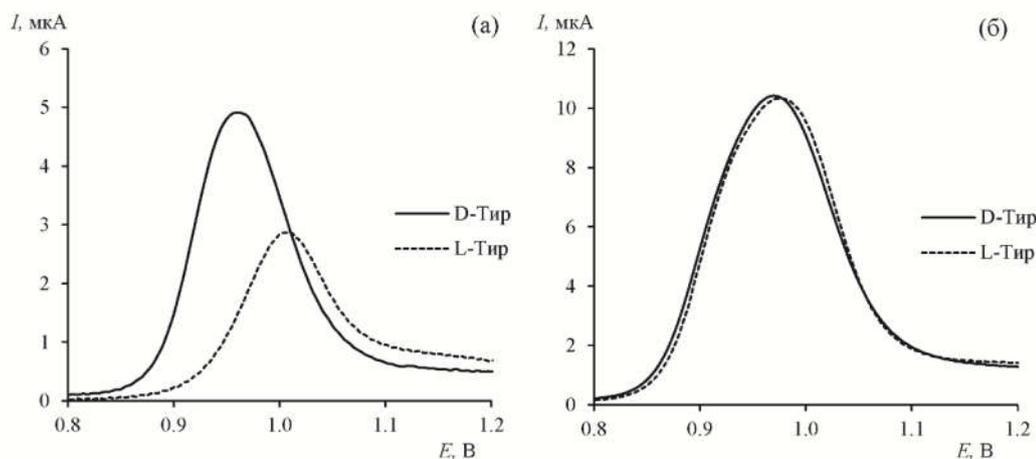


Fig. 1. DPVs of 1.0 mM solutions of D- and L-Tyr enantiomers in Britton-Robinson buffer solution of pH 2.10 on the CPE modified by CA (a) and the bare CPE (b) at a scan rate of 20 mVs<sup>-1</sup>.

Thus the voltammetric sensor based on graphitized carbon black paste electrode modified by self-assembled supramolecules of cyanuric acid can use as chiral selector for tyrosine enantiomers.

This work was performed under the support of the Russian Science Foundation: grant № 16-13-10257

UDC 538.1:621.039:681.3:311.214

A.O. Dychko, Ass. prof., Dr. Sci., Tech.  
(National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine)

## METHODS OF CONTROL AND MONITORING OF POLLUTANTS IN GROUNDWATERS

Pollution of water objects - sources of drinking water supply - due to the inefficient operation of water treatment plants entails deterioration of drinking water quality. Groundwater resources are less polluted than surface water resources. However, as a result of anthropogenic activities, pollution also occurs in groundwater resources. The most polluted areas are mainly located near large industrial and agricultural sites, as well as settlements.

In case of using groundwater as a drinking water source, it is necessary to treat it from compounds of iron, fluorine, manganese, ammonia, and also mineral salts, in particular, salts of hardness. Pesticides, nitrogen compounds, nitrates and nitrites reach the ground sources due to contamination with fertilizer residues and sewage of livestock farms.

Today, practically there are no control and monitoring systems that would ensure a steady control of pollutants in the environment in the area of man-caused factors influence, particularly means of transport, would allow to evaluate measures to reduce the impact of these hazardous sources on the environment, would predict possible consequences of intensive exploitation of ecosystem objects, in particular fauna and flora, and in the first place, for people in zone of pollutants sources influence [1]. Therefore, the development of control and monitoring systems that would fulfill the above tasks is extremely necessary and is the aim of the research.

The control and monitoring system of pollutants in the environment should include the construction of a measuring network by presenting it in the form of a Peano curve, which ensures continuous monitoring of the researched system and the absence of jumps between individual points of observation. After determining the structure of the measuring network, the amount of the samples (measurements) is optimized in order to exclude the possible influence of random obstacles.

When forming a fractal structure, it is necessary to take into account that there is a rigid dependence of the height of an equal approximating triangle on the length of the segment of approximation  $L$ . This forces the length of the initial approximation interval  $L_0$  to be chosen such that the amplitudes of the maximum deviations of the real values of the actual distribution  $F^{(R)}(f_i)$  from the approximating line segment on this segment were compatible with the height of the triangle  $h_{10} = (L_0 / 3) \sin 60^\circ = 0.288 L_0$ .

In order to eliminate this disadvantage, it is proposed to use a modified fractalization algorithm, which involves the creation of a dichotomous fractal structure. The result of fractalization (a model that approximates the "chaotic" process on the segment of approximation) can be written as the fractal value  $L_m = L_0 (2^{m-1})^{-1}$ , where  $m$  is the number of steps performed during the construction of the fractal structure, as well as a set of  $2^{m-1}$  values of coordinates of fractals.

The groundwater system is an object with distributed parameters, so the measurement network of such a monitoring system should be formed as a matrix structure [2]. Each node of the matrix should contain a content indicator and concentration of pollutants in the soil (e.g. dioxin concentration) and groundwater quality indicator (for example, toxicant concentration). Such monitoring system allows to instantly reflect the actual state of soil pollution in zone of technogenic object or transport influence. In case of direct exposure of pollutants to soil and to groundwater, concentration of pollutants significantly exceeds the maximum permissible concentrations (MPC). In order to detect hazardous discharges and emissions to the environment, to react quickly and to prevent further violations of environmental

standards, information about such exceeding or zones in which the pollutant's concentration is reached MPC or is equal to several or dozens of MPC is required. In this case, the monitoring system monitor should not display the absolute value of the pollutant, but the signal, aliquot to the MPC. At the same time the database system of the system must enter the absolute values of the parameters that are observed. Then, the monitor will cover the control zones of each detector, indicating the relative (relative to MPC) pollutant concentration (Fig. 1).

In order to estimate necessary amount of detectors for reliable control of environment there is a method, based on analysis for relation of probability of registration of the anomaly  $P(n)$  and the value of the control system  $N(n)$ . This relation  $F(n)$  has a maximum that measures the optimal amount of detectors. Usually, the cost of a data center  $N_c$  insignificantly depends on the amount of detectors and can be taken as a constant. Similarly, the cost of one detector  $N_d$  does not depend on the amount of detectors in the system. Herewith

$$N(n) = N_c + nN_d, \quad (1)$$

$$F(n) = P(n)/N(n) = N_c - 1P(n)(1 + Nd N_c - 1n) - 1 \quad (2)$$

In case of zeroing the derivative  $F(n)$  by  $n$ , we can obtain the expression for the optimal number of detectors  $n_0$ :

$$N_d N_c^{-1} = [(1 - p) n_0 - 1][[(1 - p) n_0 l n(1 - p)]^{-1} - n_0], \quad (3)$$

$$P(n) = 1 - (1 - p)^n, \quad (4)$$

where:  $p = S_B/S_0$  - probability of detecting an anomaly by one of detectors when contamination distributes over the  $S_B$  area,  $S_0$  - area, where reliable control of contamination is provided.

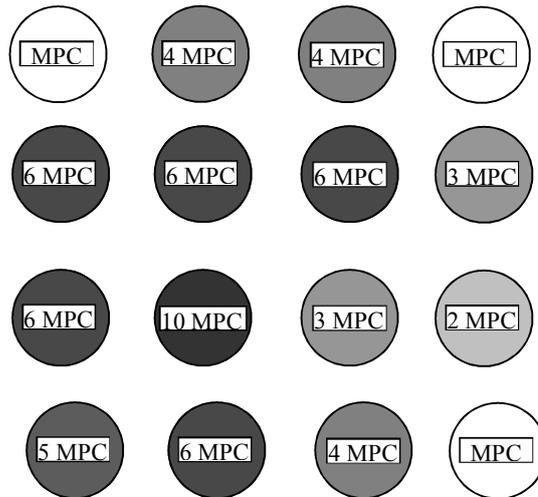


Fig.1. Measuring matrix (location of pollution detectors): MPC - maximum permissible concentration; nMPC - multiplicity of the MPC

Usually, the value of  $P(n)$  is determined, then value of  $n$  is determined approximately, and finally, ratio  $N_d/N_c$  is found while  $n = n_0$ .

If the anomalous situation in the technogenic landscape is extended sufficiently and the anomalous centre covers the whole region  $S_0$ , there is a problem of assessing the representativeness of data on the region  $S_0$  pollution according to data from  $n$  detectors, which is finally determined as ratio of area  $S$  covered by means of control to area  $S_0$ . The expression for  $R$ , which replaces  $P(n)$ , can be represented as:

$$R = 1 - \exp(-S_l n S^{-l}_0), \quad (5)$$

where:  $S_l$  – area controlled by one detector.

Using the value  $R$  instead of  $P(n)$ , we get another expression to determine the optimal number of detectors:

$$N_c/N_n = p^{-l} k [\exp(p_k n_0) - 1] - n_0, \quad (6)$$

where:  $p_k = S_k/S_0$  is relative size of area to which the data can be distributed from one detector.

The consistent implementation of the above-mentioned stages of the information evaluation ensures the reliability of data obtained for decision-making in environmental management. The developed system of environmental control and monitoring of groundwater allows developing basis of steady control of state of the environment, evaluating measures to reduce the technogenic impact and predicting its consequences.

## REFERENCES

1. Yermeev, I., & Dychko, A. The problem of uncertainty in monitoring of environment // Information Processing Systems. – 2016, № 6. - 45-47.
2. Dychko, A., Yermeyev, I., & Guzovsky, M. Management of complex systems for handling liquid household wastes // Management of Development of Complex Systems. – 2014, №18. - 168-172.

УДК 661

Yu.M. Fedenko, Assistant Prof., PhD  
(Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kyiv, Ukraine)

L.Yu. Miakushko, Master Student  
(Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kyiv, Ukraine)

I.Yu. Pechonchuk, Master Student  
(Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kyiv, Ukraine)

### **THE COMPARATIVE CHARACTERIZATION BETWEEN SORPTION REMOVAL OF $Pb^{2+}$ AND $Cd^{2+}$ BY BENTONITE CLAYS**

Sorption is the most efficient way keeps to defuse industrial waste waters and to return purified water and valuable components to industry. Besides, sorption purification is cheap expressive method keeps to remove wide spectra of pollutants with different phase and dispersion composition including ionic degree of dispersion.

$Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  are toxic substances of complex action. MPCs of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  in drinking tap water (according to STATE STANDARTS 2.2.4-171-10) are 0,01 mg/L and 0,001 mg/L respectively [1]. Accumulation of  $Pb^{2+}$  in organism by hitting from drinking water eventually penalized functions of brain and central nervous system causing coma, convulsions and even death.  $Cd^{2+}$  is carcinogenic substance [2]. That's why scientific foundation and working of new and improving existing methods of water purification from  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  is an actual task.

Following reactants had been used for the experiment:  $Pb(NO_3)_2$  (net analysis, STATE STANDART 4236-77),  $CdCl_2$  (net analysis, STATE STANDART 4236-77), sodium etylendyaminetraacetate (net analysis, STATE STANDART 10652-73), acetate buffer mixture (pH 5,6), xylenol orange (net analysis, SPECIFICATIONS 6-09-1509-78), ammonia buffer mixture (pH 11), murexide (SPECIFICATIONS 6-09-13-945-94), bentonite.

Analysis of residual quantities of  $Pb^{2+}$  in water solutions had been made by titrimetric method of analysis.  $Pb^{2+}$  model water solutions had been prepared by dissolving of  $Pb(NO_3)_2$  sample.

The kinetic curve of sorption removing of  $Pb^{2+}$  under similar conditions as for adsorption isotherm (figure 1) and primary concentration of  $Pb^{2+}$  200 mg/L had presented in figure 1.

According to figure 1, in researched period of time maximum  $Pb^{2+}$  removing percentage reaches 98 % for 30 min and  $Cd^{2+}$  89 % for 15 minutes. For longer duration effectively of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  removing doesn't change. That's why, adsorption charging during more than 30 min doesn't appropriate. Characteristic of equilibrium installation indicates a low selectivity of the bentonite sorbent in relation to  $Pb^{2+}$ , but better one for  $Cd^{2+}$ .

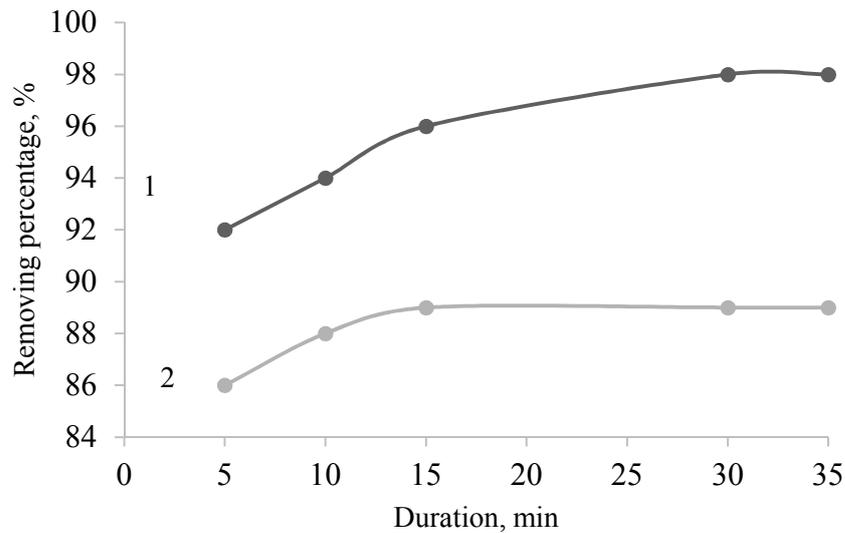


Figure 1 – The kinetic curves of  $Pb^{2+}$  (1) and  $Cd^{2+}$  (2) sorption removing.

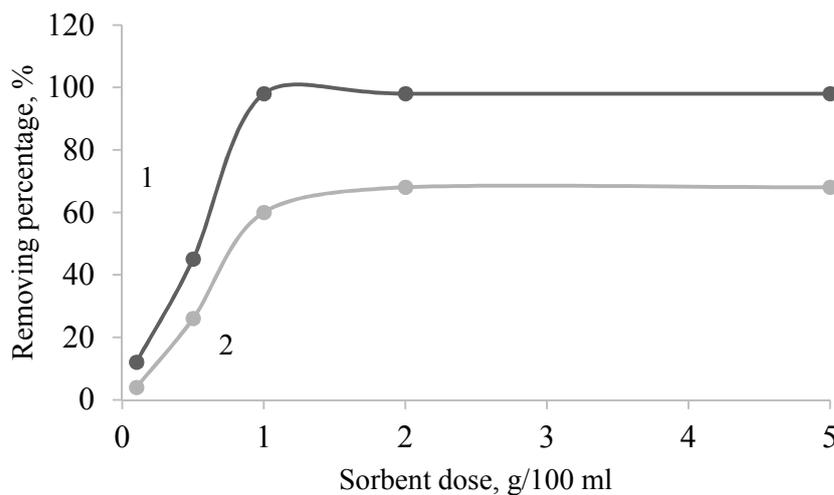


Figure 2 – The dependence of  $Pb^{2+}$  (1) and  $Cd^{2+}$  (2) removing percentage from sorbent dose

The depending of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  removing percentage from sorbent dose (duration 30 min, pH 8, primary concentration of  $Pb^{2+}$  200 mg/L) is presented in figure 2.

According to data presented in figure 3 increasing sorbent dose from 0,1 to 1 g/100 ml leads to rapid increasing of removing degree. However, from 1 to 5 g/100 ml efficiency of sorption removing of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  almost unchanged. On our opinion, it connects with adhesion of sorbent particles with a high content of it in solution. It causes blocking of useful sorption surface of the bentonite.

#### REFERENCES

1. ГСанПиН 2.2.4-171-10. Гигиенические требования к воде питьевой, предназначенной для потребления человеком [Текст]. – Взамен ГОСТ 2874–82; введ. 2010–05–12. – Киев: Министерство здравоохранения Украины; К.: Изд-во стандартов, сор. 2010. – 25 с.
2. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфит и К. Рочестер. М.: Мир, 1986. – 488 с.

UDC 543.552.054.1

L. R. Kabirova, Y.K. Kosihina, N.A. Nikonova, R.A.Zilberg,  
D.I. Dubrovsky.  
(BSU, Ufa)

#### **THE STUDY OF THE CONCENTRATION DEPENDENCE OF ATENOLOL ELECTRO-OXIDATION ON "SMART" POLYMERS**

The study of the concentration dependence on the peak current of the analyte oxidation is one of the main characteristics when registering voltammograms. In this work sensors based on glassy carbon electrodes (GCE) modified by “smart” polymers of poly(phtalidilidenfluorene) (PPF) and poly(phtalidilidenbiphenyl) (PPB), for determination of atenolol were proposed. The cardio selective  $\beta$ -adrenoblocker atenolol (ATN) was chosen as an analyte. The differential pulse voltammograms (DPV) of atenolol oxidation in Britton-Robinson buffer solution of pH 11.98 and corresponding calibration plots are presented in Figure 1. Voltammograms recorded on GCE modified by PPF-Cl, PPB-Cl, PPB-Br films differed in both the height of the atenolol oxidation peak and the shape of the curves. This suggests that each modifier makes its specific contribution to oxidation. The standard calibration plots showed that current peaks increased linearly with increasing ATN concentration in the range from 0.008 to 0.5 mM. The current peaks increased linearly with increasing ATN concentration in the range from 1.8 to 0.12 mM (insets in Fig. 1).

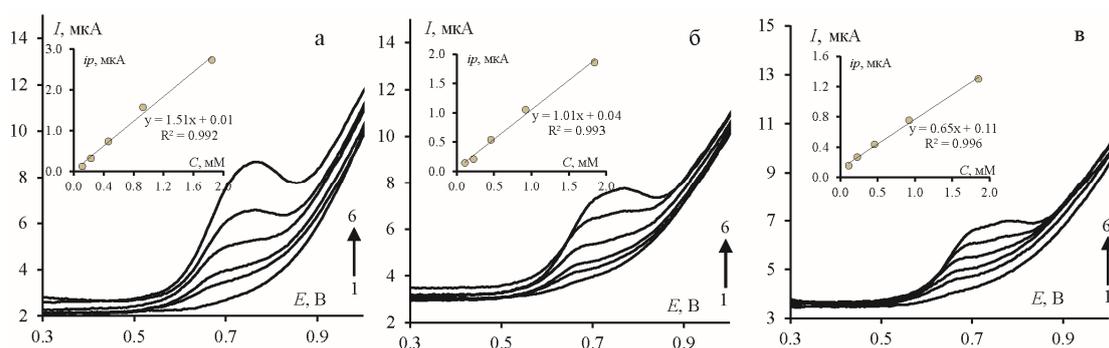


Fig. 1. DPVs of atenolol oxidation on PPB-Br (a), PPF-Cl (b), PPB-Cl (c) for various concentrations: Britton-Robinson buffer solution of pH 11.98 (1), 0.116 (2), 0.231 (3), 0.462 (4), 0.925 (5), 1.85 (6) mM at scan rate rate of 20 mV/s. Inserts: corresponding calibration plots

Table 1 presents the results of ATN determination on proposed sensors using analysis of spiked samples. As can be seen from Table 1, the sensors with high accuracy determined the concentration of model solutions in the entire linear range, and the standard deviation in all cases didn't exceed 3.7%.

Table 1. Determination of atenolol on GCE modified by PPF-Cl, PPB-Cl, PPB-Br in Britton-Robinson buffer solution (pH 11.98) at scan rate 20 mV/s (n=5, P=0.95)

Electrode	Spiked, mM	Found, mM	RSD, %
GCE/ PPB-Br	0.148	0.140±0.009	0.7
	0.37	0.31±0.01	0.7
	1.20	1.17±0.05	3.7
GCE/ PPF-Cl	0.148	0.143±0.007	0.6
	0.37	0.33±0.02	1.4
	1.20	0.94±0.01	0.9
GCE/ PPB-Cl	0.148	0.139±0.015	1.2
	0.37	0.39±0.03	2.6
	1.20	1.19±0.03	2.1

Thus, the concentration dependence of atenolol electro-oxidation on "smart" polymers was studied. Linear range from 1.8 to 0.12 mM was established.

This work was performed under the support of the Russian Foundation for Basic Research: grant №18-03-00537

UDC 543.552.054.1

L. R. Kabirova, Y.K. Kosihina , N.A. Nikonova, R.A.Zilberg,  
D.I. Dubrovsky.  
(BSU, Ufa)

## **VOLTAMMETRIC BEHAVIOR OF ATENOLOL OF DIFFER- ENT SHELF LIFE**

A new approach was to apply a multisensory voltammetric system based on glassy carbon electrodes modified by "smart" polymers to solving the problems of comparative evaluation and identification of drugs based on atenolol (ATN) in terms of shelf life. Poly(phtalidilidenfluorene) (PPF) and poly(phtalidilidenbiphenyl) (PPB) were used to identify atenolol, which contain various functional groups and substituents in the phenylene rings of the main chain and phthalide cycles. Such sensors in different ways depend on the nature and content of electroactive and non-electroactive compounds and exhibit cross sensitivity to the analyzed preparations.

The resulting differential pulse voltammograms of the ATN with various shelf life on the modified PPF-Cl, PPB-Cl, PPB-Br glassy carbon electrodes differ slightly from each other. DPVs were processed using principal component analysis (PCA) to reliably recognise the ATN by shelf life. PCA was used to obtain score plots, where a single voltamogram including 300 instantaneous currents at different potentials was transformed into points on the principal components through mathematical processing. This method converts all voltammograms into a two-dimensional view, where their location relative to each other [caused by](#) insights between the voltammograms in the original data. The voltammograms of the current and past shelf life of atenolol formed clusters ("clouds") of data on the score plots. However, on single sensors the clusters were close to each other and in some cases intersected. It gave errors in identification of atenolol by shelf life. It was possible to improve the PCA model using multisensory system. In this case the total explained dispersion was equal to 72%.

Thus, it is possible to solve problems of identifying drugs containing atenolol by shelf life using proposed approach.

This work was performed under the support of the Russian Foundation for Basic Research: grant №18-03-00537.

## COMPUTER MODELING OF METAL OXIDES IN VESTA

Recently, computer modeling of solids is gaining popularity due to its possibilities to work simultaneously with both structural models and volumetric data, such as atomic and electron density, and comprehension of the experimental data obtained in three dimensions.

Among solid inorganic substances, nanodispersed oxides of materials have great popularity. Their use covers almost all areas of materials science, catalysis, sorption processes, sensorics, and many others [1].

In this paper the structures of titanium (IV) (anatase modification) and tin (IV) oxides are studied. They are widely used as sensitive layers of gas sensors, photocatalysts and sorbents [2]. Thus, modeling their structures would be for great interest for subsequent study and comparison of their electrical, sorption, catalytic and optical properties.

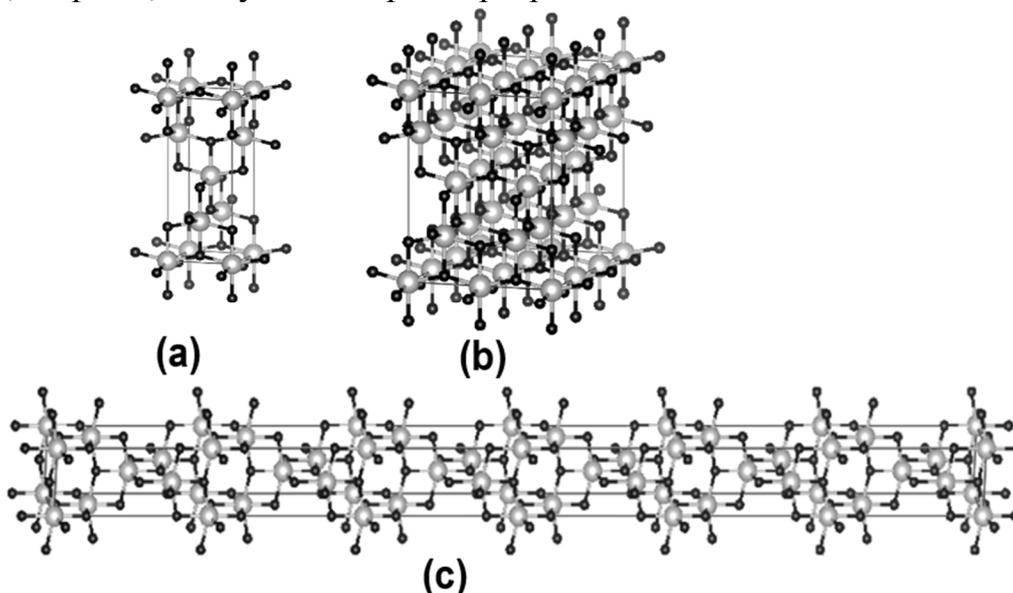


Figure 1 – Unit cells of titanium oxide (IV):  
(a) – cell  $1 \times 1$ , (b) – cell  $2 \times 3$ , (c) – cell  $6 \times 1$ .

For modeling structures, programs such as ChemDoodle, Hypercube, Avogadro, BIOVIA Draw, VESTA (Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis) are used, among which the latter has a number of positive characteristics. VESTA can deal with a virtually unlimited number of objects, such as atoms, bonds, polygons on isosurfaces,

supports transformation of an convention elementary cell to non-conventional one using a matrix, visualizes interatomic distances and angles between bonds, calculates electronic and nuclear densities using the structure of compounds, has the ability to import files from similar programs. In addition, the important advantages of this program are its free distribution and the possibility of its use on the most common operating systems Windows, Mac OS X and Linux [3].

The modelling of elementary cells of titanium (IV) (anatase modification) and tin (IV) oxides was performed and results are depicted on Figures 1 and 2, respectively. The parameters of the unit cells for construction were taken from [4] and [5] for titanium oxide (IV) and tin (IV), respectively.

As seen, the program allows one to build not only the unit cell, but also add them together and represent different nanostructures, such as 0D, 1D, and even, if necessary, 2D nanostructures. At the same time, a file is created with the coordinates of each atom, which can be easily transferred to other programs, such as Chem3D, VASP etc.

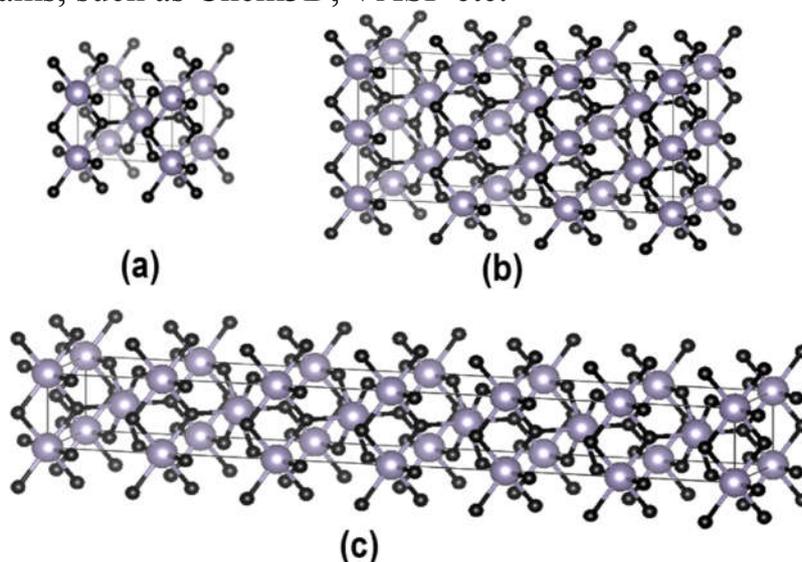


Figure 2 – Unit cells of tin oxide (IV):  
(a) – cell  $1 \times 1$ , (b) – cell  $3 \times 2$ , (c) – cell  $6 \times 1$ .

Modeling the structure of metal oxides in this program will further facilitate the detailed study of the theoretical properties of these oxides, such as geometric optimization, the total energy of the system, and the energy of crystal faces.

#### LITERATURE

1. Nagirnyak, S., Dontsova, T. Effect of modification/doping on gas sensing properties of  $\text{SnO}_2$  // Nano Research & Applications, 2:8, 2017.

2. Akurati, K.K., Vital, A., Hany, R., Bommer, B., Graule, T., Winterer, M. One-step flame synthesis of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite nanoparticles for photocatalytic applications // Int. J. Photoenergy, 7, 2005.

3. <http://jp-minerals.org/vesta/en/>

4. Kutuzova, A., Dontsova, T. Synthesis, Characterization and Properties of Titanium Dioxide Obtained by Hydrolytic Method / Proceedings of the 2017 IEEE 7 th International Conference on Nanomaterials : Applications & Properties, 2017.

5. Nagirnyak, S.V., Lutz, V.A., Dontsova, T.A., Astrelin I.M. The effect of the synthesis conditions on morphology of tin (IV) oxide obtained by vapor transport method // Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications, 183, 2016.

УДК 63.502: 504.57

A.V. Khokhlov, Senior Researcher, PhD,  
M.V. Titarenko, junior science,  
L.I. Khokhlova, Senior Researcher, PhD

(Institute for Sorption and Problems of Endoecology  
of The National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv)

## **SULFUR-CONTAINING BIOCARBON MATERIAL FOR STRONG BINDING OF HEAVY METALS**

Pollution of soils with heavy metals (HM) is an important ecological problem. Removing heavy metals is a difficult task, since they often have a low concentration [1-3]. Heavy metals have the ability to various chemical and physico-chemical reactions. HM have the ability to move, to redistribute and to migrate. Various methods are used for ecosystems purification from heavy metals, including sorption. If we consider methods for cleaning contaminated soil, it is advisable to use the most ecological and safe methods for soil purification. It is possible to precipitate them in the form of sparingly soluble sediments, to wash them out of the soil profile, to extract from the soil by plants and microorganisms, to apply sorption by minerals with high cation exchange capacity and a mixture of sorbents. The disadvantages of the existing methods of cleaning soil from HM determine the need to find new methods of soil detoxification.

Elimination of the mobility of heavy metals on the site has a lot of advantages over the physical removal. One way to stabilize heavy metals is to add chemicals to the soil that cause the formation of minerals containing

heavy metals in a fixed form. This method is called in situ (in place) fixation or stabilization. This process does not violate the environment and does not generate hazardous waste. Instead, the heavy metal combines with the added chemical to create a less toxic compound. Heavy metal remains in the soil, but in a form, that is much less harmful. Reduction of the toxicity of heavy metals in soils is possible due to the binding of their mobile forms to sparingly soluble compounds (sulfides, carbonates, phosphates, hydroxides, etc.) on the surface of sorbents when applied to soils.

Depending on the level of pollution and the assignment of soils, it is possible to single out various ways of implementing sorption purification. For example, in the case of insignificant contamination of agricultural soils, sorbents are introduced to the depth of the fertile layer and, as a rule, are not subject to extraction from the cleaned soil [46]. At present, numerous methods for obtaining sorbents have been developed, the use of which allows the purified soil to be returned to natural circulation and to reduce the volume of waste for disposal. The use of new types of reproducible raw materials, in particular agricultural wastes, with the goal of obtaining sorbents for detoxifying heavy metals in soils is relevant both scientifically and practically. The urgent task is to obtain ecological sorbents based on rice husk pyrolysate (biochar) for long-term binding of heavy metals in soils. Biochar is the "charred organic matter of plants". Biochar is a solid material obtained by carbonization of biomass. Different degrees of carbonation give an endless variety of biochars for use as adsorbents [4].

The rice husk is a fibrous substance containing moisture, lignin, cellulose, and pentosans, a small amount of protein and vitamins, and mineral ash consisting of 92-97% of silicon dioxide. In the rice husk, there is about 70-85% of organic substance. Its combustion produces about 20% of ash. The proposed technologies for rice husk recycling are mainly based on the processes of thermal destruction of material without air access (pyrolysis). An important role in obtaining demanded products with specified performance characteristics belongs to the sequence of stages of rice husk recycling, the regime parameters of the processes that are taking place, the composition of the semi-products used in production. Different pyrolysis conditions lead to different proportions of each final product. This means that certain pyrolysis conditions are selected depending on the need to obtain a particular product. For the production of biochar, slow pyrolysis makes it possible to obtain the maximum amount of biochar. In addition to the various pyrolysis conditions, the volumes and the composition of the pyrolyzate can vary (Table 1).

Table 1. Composition of rice husks pyrolyzate (biochar C, SiO<sub>2</sub> silica), depending on the temperature and duration of pyrolysis

Pyrolysis temperature, °C	Duration of the process, min	Content of pyrolysis products, %	
		C	SiO <sub>2</sub>
250	10	20	30
	40	25	35
	60	37	27
300	10	60	40
	40	65	35
	60	72	28
400	10	78	22
	40	89	11
	60	87	13
450	10	82	18
	40	79	21
	60	77	23
500	10	60	40
	40	55	45
	60	57	43

At average pyrolysis, temperatures in the 400-450°C range (low-temperature pyrolysis); biomass passes through exothermic processes and releases a lot of gaseous substances and the maximum amount of carbon material. In its structure, the biochar belongs to the class of carbonized substances, due to the common nature of their characteristic structural element. The structural element of the carbonized substance is the atomic grid of polymerized carbon. Atomic carbon grids in such a polymer are valently connected to each other. In the structure, H, O, N, P and S elements are included as heteroatoms, which explains the reactivity of the biochar. Bio-coal produced at different technological conditions will differ in the physical-mechanical composition, namely, in porosity, density, strength, hygroscopicity and moisture absorption.

The initial biomass influences the pore size (macro-, meso- and micropores) and their distribution in bio-carbon. The presence of micro- and meso-pores in the biochar determines its high internal specific surface, which plays an important role in chemical reactions occurring at relatively low temperatures of soils. Macro-pores have a smaller contribution to the change in the specific surface of the biochar, but contribute to access to its internal surface and to enhance interphase interactions.

Chemical modifiers help develop the porous structure of biochar. Modifiers used in our case, sulfur containing, diffuse into the internal structure of the carbon matrix during pyrolysis, expand existing pores and create new pores. A biochar with a specific surface area of up to 874 m<sup>2</sup>/g and a total pore volume of up to 0.713 cm<sup>3</sup>/g was obtained. Sulfur-containing sorption materials like low-molecular-weight organo-sulfur compounds are capable of complexing with ions of heavy metals, therefore such sorbents can be used for cleaning and neutralizing wastewater and soil contaminated with heavy metals. Carbon sulfur-containing materials are sorption selective with respect to several heavy metals (cadmium, copper, mercury) by the formation and strong binding of sparingly soluble metal sulfides on their surface.

Our proposed method to produce sulfur-containing bio-carbon eco sorbents from rice husk consists in a one-stage pyrolysis of the feedstock together with sulfur-containing reagents at a temperature of 350-400°C. As a result, biochar (coal from vegetable raw materials - biochar), modified by sulfur, is formed [5]. Sorption properties of the materials obtained by the proposed method are confirmed in the example of sorption of cadmium and copper ions from aqueous and ground media. It has been shown experimentally that the capacity of samples of sulfur-containing carbon sorbent, obtained from ligno-cellulose plant raw materials, provides extraction of cadmium ions from solutions on average up to 70%, for the best samples reaches 80%. The sorption capacity of the sulfur-containing carbon sorbent was determined under conditions of mixing for a certain time of aqueous solutions of CuSO<sub>4</sub> × 5H<sub>2</sub>O and Cd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> × 4H<sub>2</sub>O salts to decrease the concentration of Cd(II) and Cu(II) ions before and after treatment with an eco-sorbent. Similarly, the concentrations of the ions studied in the aqueous extracts of the contaminated soil were compared. The initial concentrations of contamination in the water and ground media were Cd(II) 2-6 mg/l and Cu(II) 132-396 mg/l. Sulfide and hydrosulphide groups are present on the surface of the sulfur-containing carbon sorbent, and the formation of C-S-C-groups on unsaturated lattice centers is also possible. The formation of sulfide, hydrosulfide and C-S-C groups in the sorption material determines its specificity with respect to a number of elements prone to the formation on the surface and in the pores of the resulting sulfur-containing sorbent of sparingly soluble sulfides of toxic heavy metals. Sulfur-containing bio-carbon sorbent (biochar) has ability to firmly bind Cd (II) and Cu (II) ions on the surface of the sorbent in an insoluble sulfide form, which will allow removing it from soils and waters.

The advantage of the sulfur-containing bio-carbon eco sorbent is environmental friendliness due to its ligno-cellulose raw base materials (rice

husk) and harmless sulfur-containing components are used in an insignificant amount. The production technology does not require complex equipment and consists of a one-stage pyrolysis of the feedstock and a sulfur-containing component together at a temperature of 350-400°C and the production of a biochar modified from sulfur by the vegetable raw material. The resulting sulfur-containing carbon materials are selective with respect to such heavy metals as cadmium and copper and can be used to extract and neutralize their toxicity in the water and on the ground environments.

#### REFERENCES

1. Орлов Д.С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении/ Орлов Д.С., Лозановская И.Н., Садовникова Л.К. М.: Высшая школа, 2002. 334 с.
2. Алтунина Л. К. и др. Каталитические, сорбционные, микробиологические и интегрированные методы для защиты и ремедиации окружающей среды / под ред. О. П. Таран, В. Н. Пармона. Новосибирск: Изд-во Сибирского отд-я РАН, 2013. 297 с.
3. González, J. F., Román, S., Encinar, J. M., Martínez, G., pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009. 85, P. 134-141.
4. Witoon T., Chareonpanich M., Limtrakul J. Synthesis of bimodal porous silica from rice husk ash via sol-gel process using chitosan as template // *Materials Letters*. 2008. V. 62. Iss. 10-11. P. 1476-1479.
5. А.В.Хохлов , Л.Й. Хохлова Патент МПК<sup>8</sup> CO2F3/34; C12N1/20;G21F9/28; BO9C1/08 Сірковмісний біовуглецевий матеріал для знешкодження важких металів у водних та ґрунтових середовищах.опубл.10.08.2018, бюл.№ 15.

UDC 543.552.054.1

Y.K. Kosihina, L. R. Kabirova, , N.A. Nikonova, R.A.Zilberg,  
D.I. Dubrovsky  
(BSU, Ufa)

### **SELECTION OF OPTIMAL CONDITIONS FOR THE VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF ATENOLOL ON “SMART” POLYMERS**

Nowadays, polymers are an indispensable component of advanced sensor devices. The polymers which reproducibly respond to changes in the

composition of the environment are called “smart” polymers. “Smart” polymers can adapt to changes in the structure and concentration of many organic (bio-organic) compounds. “Smart” polymers are used to solve the problems of pharmaceutical analysis. Voltammetric sensors are express, inexpensive, highly sensitive, portable devices for controlling the quality of pharmaceutical products.

In this work, sensors based on glassy carbon electrode (GCE), modified by poly(phtalidilidenfluorene) (PPF-Cl) and poly(phtalidilidenbiphenyl) (PPB-Cl), brominated (to different position of cycle) poly(phtalidilidenbiphenyl) (PPB-Br) were developed as “smart” materials for determination of atenolol drugs (ATN). Suitable experimental conditions, such as pH of the background electrolyte, potential sweep rate, accumulation time, and concentration were investigated. The dependences of these parameters on the peak current value were studied.

The effect of pH on the electrochemical oxidation of ATN was studied in the range from 9 to 12 in Britton-Robinson universal buffer solution. The highest anodic current for ATN was observed at pH 11.98 of the Britton-Robinson buffer, so it was chosen as the optimal value. From the dependence of the peak current on the accumulation time of atenolol on the GCE modified by polyphthalidyldiene diphenyl bromine (PFD-Br) was found that the current increased during 60 s, reached the maximum value and then practically didn't change, therefore the accumulation time equal to 60 s was used in further experiments. The effect of the potential sweep rate on peak current value of the ATN oxidation (1.8 mM solution) was investigated in the range from 20 to 200 mV/s, using cyclic voltammetry.

The peak current increased and led to a shift of the potential towards positive values with increasing sweep rate. The anode peak current was directly proportional to the square root of the potential sweep rate, so electrode process of ATN oxidation on the GCE modified by poly(phtalidilidenfluorene) (PPF-Cl) and poly(phtalidilidenbiphenyl) (PPB-Cl), brominated (to different position of cycle) poly(phtalidilidenbiphenyl) (PPB-Br) was controlled by diffusion of electroactive substance to the electrode surface.

Thus, optimal conditions for determination of atenolol on glassy carbon electrode (GCE), modified by “smart” polymers, such as poly(phtalidilidenfluorene) (PPF-Cl) and poly(phtalidilidenbiphenyl) (PPB-Cl), brominated (to different position of cycle) poly(phtalidilidenbiphenyl) (PPB-Br) were established.

This work was performed under the support of the Russian Foundation for Basic Research: grant №18-03-00537

**IMPEDANCE METRIC SENSOR BASED ON SUPRAMOLECULES  
OF CYANURIC ACID FOR THE RECOGNITION OF TYROSINE  
ENANTIOMERS**

Impedance spectroscopy is an effective method for characterizing the electrode surface, which is used to study the phenomenon on the phase interface electrode-solution. The advantage of this method lies in the fact that it provides greater accuracy for a wide range of frequencies of the acting signal and experimental efficiency (the amount of received information is very high than the cost of the experiment).

The Nyquist diagram is used to graphically represent the impedance. The Nyquist diagram is a complex ohmic plane, where the real component  $Z'$  is measured the X-direction, and the imaginary component of the resistance  $Z''$  is measured the Y-direction. It is necessary to calculate the values of  $Z'$  and  $Z''$  from the data array for constructing of the impedance spectrum in Nyquist coordinates and getting each point of the curve.

In this work, the electrical conductivity of the modified by self-assembled supramolecules of cyanuric acid (CA) graphitized carbon black paste electrode (GPE) was studied on the model solutions of tyrosine (Tyr) enantiomers.

The enantiomers of tyrosine in the Britton-Robinson buffer solution of pH 2.10 on the GPE modified by CA were irreversibly oxidised at a sweep rate of  $100 \text{ mVs}^{-1}$  with the formation of the corresponding peaks in the investigated potential range. The cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (Fig. 1) results indicate that the GPE modified by CA afforded more specific interaction with D-Tyr caused by the different steric hindrances between the Tyr enantiomers and the nanocavities of the CA supramolecules. The supramolecules of CA acted as a selector for Tyr enantiomers, which affected the potential shift and currents.

From the Nyquist diagram (Fig. 1b), it can be seen that the spectra were well described by an equivalent electric circuit, where  $R_{\text{et}}$  showed the resistance to the electron transfer at the electrode-solution interface and it was shown in the graph as a semicircle of the impedance spectrum. The impedance spectrum showed that the graphitized carbon black paste electrode modified by self-assembled supramolecules of cyanuric acid had the highest resistance relatively bare electrode.

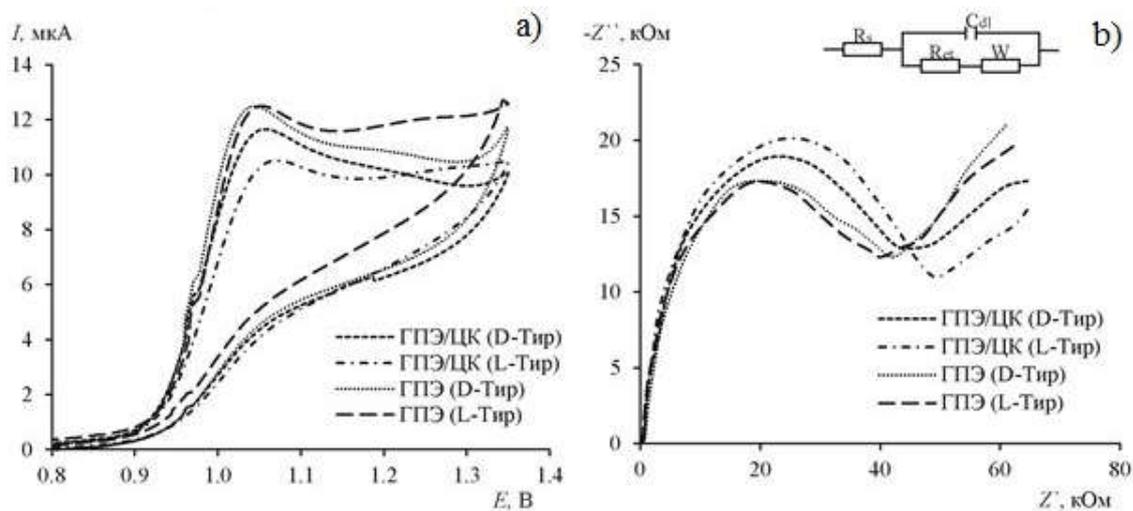


Fig. 1. (a) Cyclic voltammeteries of 1.0 mM solutions of D- and L-Tyr enantiomers in Britton-Robinson buffer solution of pH 2.10 on bare GPE and GPE modified by cyanuric acid at  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . (b) Nyquist plots and equivalent circuit in 1.0 mM solutions of D- and L-Tyr enantiomers. Inset: the equivalent circuit used to model impedance data.

Thus the electrical conductivity of graphitized carbon black paste electrode modified by self-assembled supramolecules of cyanuric acid was studied using electrochemical impedance spectroscopy. The disadvantage of an electrode modifier is an increase in resistance, and advantage it allows the determination of tyrosine enantiomers.

This work was performed under the support of the Russian Science Foundation: grant № 16-13-10257

A. S. Kutuzova, PhD student  
(Igor Sikorsky KPI, Kyiv)

## SORPTION AND PHOTOCATALYTIC $\text{TiO}_2$ PROPERTIES

Titanium (IV) oxide ( $\text{TiO}_2$ ) has been widely studied as a unique material that can be effectively used in heterogeneous photocatalysis to remove organic contaminants from water [1,2]. As sorption is one of the important stages of the photocatalytic process it is crucial to investigate sorption properties of materials and develop synthesis methods that allow obtaining of catalysts with required properties.

TiO<sub>2</sub> sample was obtained by hydrolytic method as described in [1,2]. Briefly, TiO<sub>2</sub> nanopowder was prepared using hydrolysis in aqueous and alcohol solutions by mixing water and Titania precursor at ratio 5 to 1. For the synthesis the mixture of reagents was heated up to 95 °C under continuous stirring and then kept for 40 minutes. The obtained precipitate was dried in an oven at 80 °C for 6 hours and then ground in mortar.

In this study, we investigated adsorption characteristics and photocatalytic activity of the obtained nanomaterial. Method of nitrogen adsorption/desorption was used in order to evaluate BET specific surface area of the synthesized nanopowder ( $S_{\text{BET}} = 199,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Degradation rate of methylene blue (MB) model solution (cationic organic dye) under UV irradiation was used to determine photocatalytic activity of the TiO<sub>2</sub> sample. It was found that the synthesized TiO<sub>2</sub> sample was highly active and allowed 90% discoloration of the model dye solution under the experimental conditions (MB solution concentration – 10 mg/L, MB solution volume – 50 mL, photocatalyst doze – 50 mg, UV irradiation time – 20 min ).

The obtained results demonstrate great dependence of catalytic activity on the structural and adsorption properties of the material, namely, specific surface area. The results also suggest that it is crucial to synthesize nanomaterials with highly developed morphology and therefore with large specific surface area for application in heterogeneous photocatalysis.

#### REFERENCES

1. A.S. Kutuzova and T.A. Dontsova, “Characterization and photocatalytic properties of Titanium oxides obtained by hydrolytic methods,” *Young Scientist*, vol. 12.1, no. 40, pp. 1–4, 2016.

2. A.S. Kutuzova and T.A. Dontsova, “Synthesis, characterization and properties of Titanium dioxide obtained by hydrolytic method,” *Proceedings of the 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties*, pp. 286–290, 2017.

S.O. Kyrii, I.V. Kosogina, M.P. Osmuk, K.V. Okhrimenko  
(National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine)

### **THE STUDY OF COPPER REMOVAL BY ACTIVATED CARBON MODIFIED WITH RED MUD**

In recent years, the wastewater treatment from heavy metal ions is an urgent environmental problem due to their biological resistance during biological treatment. Traditional technologies for water treatment from multi-component contaminants include chemical precipitation, advanced oxidation

processes, biological purification, membrane filtration, and adsorption. Among these methods, adsorption is the most efficient and economical technology and is widely used to remove numerous pollutants in wastewater treatment practice.

As sorbents, activated carbon is usually used. However, the use of this sorbents is quite costly and it is not always effective for the removal of heavy metals, which necessitates a search for a way to improve its characteristics. The promising direction of creating an effective sorption material with grafted functional groups on the activated carbon surface is the use as a modifier of metal-containing components of waste alumina production, such as red mud.

To check the effectiveness of heavy metals removing that can be present in sewage, copper salts were chosen as commonly used in the synthesis of polyacetals, arylamine dyes, azine dyes, direct metal-containing azo dyes, and others. Copper is a necessary element for the normal life of the human body but with excess copper in the human body, there is a functional disorder of the nervous system (deterioration of memory, depression).

Modified and unmodified (for comparison) activated carbon Filtrasorb 300 was used as a sorbent. To modify the surface of activated carbon Filtrasorb 300 by metal oxides, the liquid phase after processing the waste of alumina enterprises with 12–15% hydrochloric acid at a temperature of ~ 100 °C was used. The composition of the liquid phase is shown in table 1. The method for producing modified activated carbon by red mud components is described in [1].

Table 1. The composition of the liquid phase after acid treatment of wastes of alumina enterprises red mud

Element	Fe	Al	Ca	Ti	Si	Na	Zr
Content, %	71,25	19,02	2,58	2,48	2,33	0,77	0,22

The structural-sorption parameters of activated carbon F300 (ACF300) and modified activated carbon (ACM) by metal oxides were evaluated by the adsorption of p-chloroaniline. The substance p-chloroaniline was used as a standard adsorbative, meeting the conditions for reliable assessment of the specific surface of carbon materials by adsorption from aqueous solutions. Comparative measurements are presented in table 2.

Copper extraction from water was carried out under static conditions on unmodified and modified sorbents. In fig. Figure 1 shows the adsorption isotherms of copper on ACF300 and ACM from CuSO<sub>4</sub> solutions.

Table 2. Comparative data of changes in the structural-sorption parameters of modified activated carbon Filtrasorb 300 by the adsorption of p-chloraniline

Sorbent	$a_{\infty}$ , mol/g	$V_a$ , ml/g	$S_a^*$ , m <sup>2</sup> /g
ACF300	4,3	0,47	1270
ACM	4,6	0,48	1195

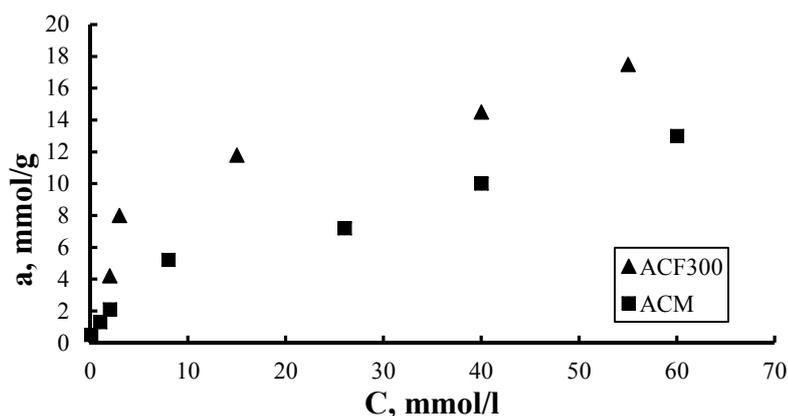


Figure 1. Copper adsorption isotherms on ACF300 and ACM from CuSO<sub>4</sub> solutions

The processing of the presented experimental data was carried out in accordance with the Langmuir and Freundlich models. From the calculated values of the determination coefficients  $R^2$  it is established that both models describe the experimental isotherms quite accurately.

The sorption of copper on ACF300 corresponds to the total exchange capacity of the sorbent. This is due to the fact that CuSO<sub>4</sub>, being a salt of a weak base and a strong acid, hydrolyzes with the formation of bases or basic salts, which causes the realization of both cationic and anion-exchange capacities.

Although the specific surface area is reduced, a sufficiently high degree of sorption of copper on the modified sorbent compared to unmodified due to the possible catalytic action of the metals present in the sorbent pores remains.

#### REFERENCES

1. S.O. Kyrii, I.V. Kosogina, I.M. Astrelin, L.S. Obodenko. "Investigation of the properties of activated carbon modified by wastes of alumina production". *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. no. 2 (2018): 70–78.

M. Litynska

(National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine)

R. Antoniuk

(National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine)

## **INFLUENCE OF TEMPERATURE ON ANALYTICAL SIGNAL IN PHOTOMETRIC DETERMINATION OF ARSENATE-IONS**

Nowadays inductively coupled plasma mass spectrometry and atomic fluorescence spectrometry coupled with high performance liquid chromatography are the most popular methods of arsenic determination [1, 2]. But this equipment is not available in the main part of Ukrainian universities and laboratories. Different organizations in developing countries have the same problem.

So, photometric determination is still usable and its optimization is important.

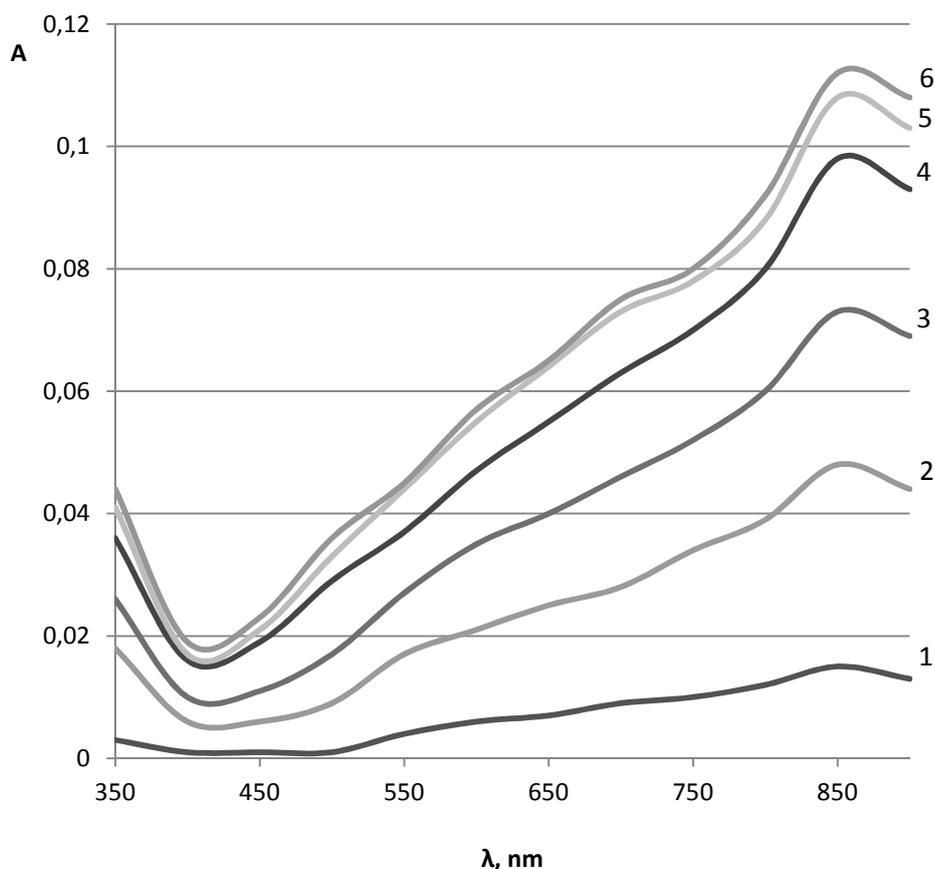
Arsenate-ions can form with molybdate some coloured compounds, which makes possible photometric determination of dissolved arsenates. Presence of reducing agent cause change of colour due to formation blue products of reduction of heteropolyarsenicmolybdate acid.

For determination of arsenic two reagents were used: working reagent and ascorbic acid solution. Working reagent consisted ammonium molybdate solution (40 g/L), sulfuric acid (5 N) and solution of antimony potassium tartrate (3 g/L). The ratio of these components was 3:10:1. Concentration of ascorbic acid was 18 g/L.

For preparation of reagents was used Systea Easy Chem methodology for phosphate determination due to significant similarity of phosphates and arsenates [3]. In volumetric flask (50 mL) 10 µg of arsenic (in the form of arsenate solution), 6 mL of working reagent and 6 mL of ascorbic acid solution were added and this mixture was diluted to 50 mL. Blank solution contained the same components, but without arsenate. Optical density (A) was measured in 2 cm glass cuvette by spectrophotometer Hach DR 2800.

Colour intensity of analytical solution dramatically depended on the duration and temperature regime of preparation (Figures 1-2).

Figure 1 demonstrated significant increasing of solution colour with growing of reaction duration at 15°C. Under these conditions required time for reaching of maximum colour was about 80-90 minutes.



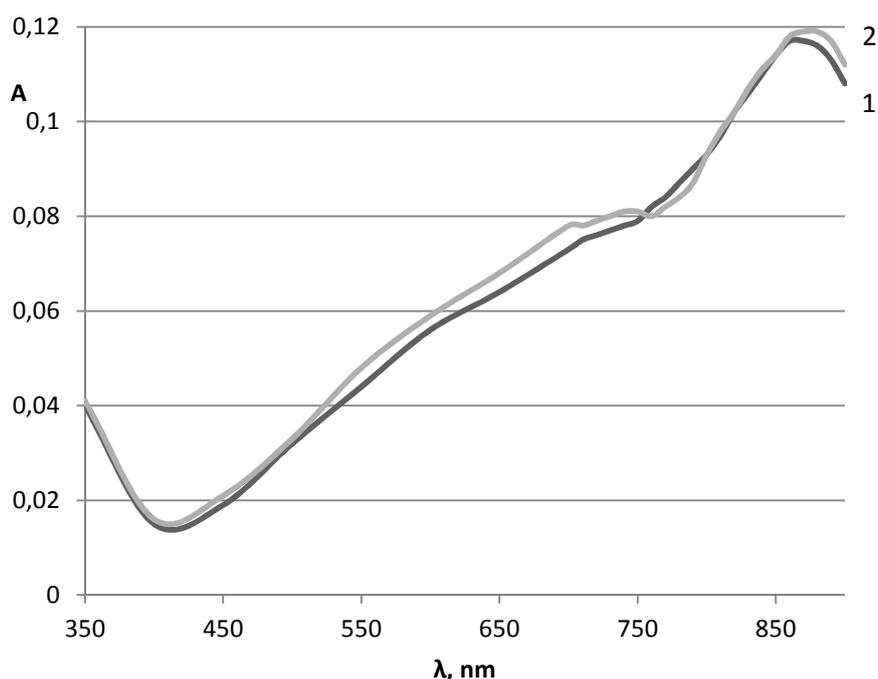
1 – 10 minutes; 2 – 20 minutes; 3 – 30 minutes; 4 – 40 minutes;  
5 – 60 minutes; 6 – 80 minutes

Figure 1 – Dependency of colour intensity of photometric solution and reaction duration at 15°C.

During first 10 minutes colour intensity rose slowly than during next 10 minutes (Figure 1, curves 1 and 2). From 10 to 40 minutes of photometric reaction colour intensity increased with the same rate (Figure 1, curves 2-4) and after that rising became more slowly (Figure 1, curves 5-6).

But reaction velocity dramatically rose with increasing of temperature (Figure 2).

At 60°C solution reached maximum colour only after 5 minutes (Figure 2, curve 1), which was significantly less than at 15°C. Heating during 10 minutes led to insignificant increasing of the peak in the optimal for measurements range (840-880 nm) (Figure 2, curve 2).



1 – 5 minutes; 2 – 10 minutes

Figure 2 – Dependency of colour intensity and reaction duration at 60°C.

For temperatures between 15 and 60°C reaction velocities were higher than at 15°C, but lower than at 60°C.

So, heating of samples was very important stage in photometrical determination of arsenate-ions in the form of blue products of reduction of heteropolyarsenicmolybdate acid. Thus, 10 minutes of heating time and 60°C were recommended preparation conditions.

#### REFERENCES

1. Wu, S. Determination of inorganic arsenic in aquatic products by atomic fluorescence spectrometry coupled with high performance liquid chromatography / S. Wu, J. Yu, X. Wang, C. Liu, K. Wang // *Journal of Food Safety and Quality*. 2016. Vol. 7. No.7 pp.2658-2662.
2. Yang, Z. Determination of arsenic species in water by high performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry / Z. Yang, X. Lu, L. Ren, L. Yang // *Chemical Analysis and Meterage*. 2015. No.1.
3. Easy Chem Methodology. Ortho-Phosphate, by Discrete Analysis, Method EASY PO4- 365.1 rev 1 (Colorimetric, Automated, Ascorbic Acid). 2009. 26 p.

## **PERSPECTIVES OF FLOWER-LIKE SnO<sub>2</sub> NANOSTRUCTURES FOR GAS SENSING APPLICATION**

SnO<sub>2</sub> one of the most promising materials for metal oxide gas sensors. Despite the rather high performance of the sensors based on tin (IV) oxide, the studies for improving such characteristics of the device as sensitivity and selectivity still continue.

Physical and chemical properties have the significant influence on the potential application of the material. It is known that characteristics of SnO<sub>2</sub> nanostructures strongly depend on their morphology. It has been already shown that the transition from nanosized zero-dimensional tin (IV) oxide nanostructures to the wirelike one-dimensional SnO<sub>2</sub> nanomaterials changes not only their structural and physical properties, but also reflected in the difference of optical and electrical characteristics, what leads to the higher sensor response of tin (IV) oxide sensitive layers [1].

Recently attention of researchers has been attracted by the flower-like SnO<sub>2</sub> nanostructures due to their high specific surface area and excellent properties. The combination of 1D and 2D nanoscale building blocks lead to the formation of 3D hierarchical flower-like nanostructures that often display the novel functionalities [2]. And the application of flower-like tin (IV) nanostructures in the sensitive layers of gas sensors results in the high sensitivity and short recovery time of the device [3].

The shape of flower-like nanostructures also has a huge influence on the finite properties of the material. For the obtaining of flower-like SnO<sub>2</sub> structures different methods such as sol-gel, chemical vapor deposition, thermal evaporation technique, hydrothermal synthesis are used. At this moment different 3D tin (IV) oxide hierarchical structures were synthesized, in particular flower-rod, flower-sheet and sphere-like morphologies [4]. In their work Zeng W. et al [2] synthesized rod-flower and sheet-flower hierarchical SnO<sub>2</sub> nanostructures by the hydrothermal synthesis. In the first case as precursor tin (IV) chloride was used and as the result of nucleation, oriented growth of one-dimensional SnO<sub>2</sub> and the formation of self-assembly the rod-flower SnO<sub>2</sub> nanostructures were obtained (Fig. 1, a). The synthesis of sheet-flower tin (IV) oxide samples was performed from tin (II) chloride by nucleation, aggregation of particles into sheets and self-assembly of the formed sheets into the flower structure (Fig. 1, b).

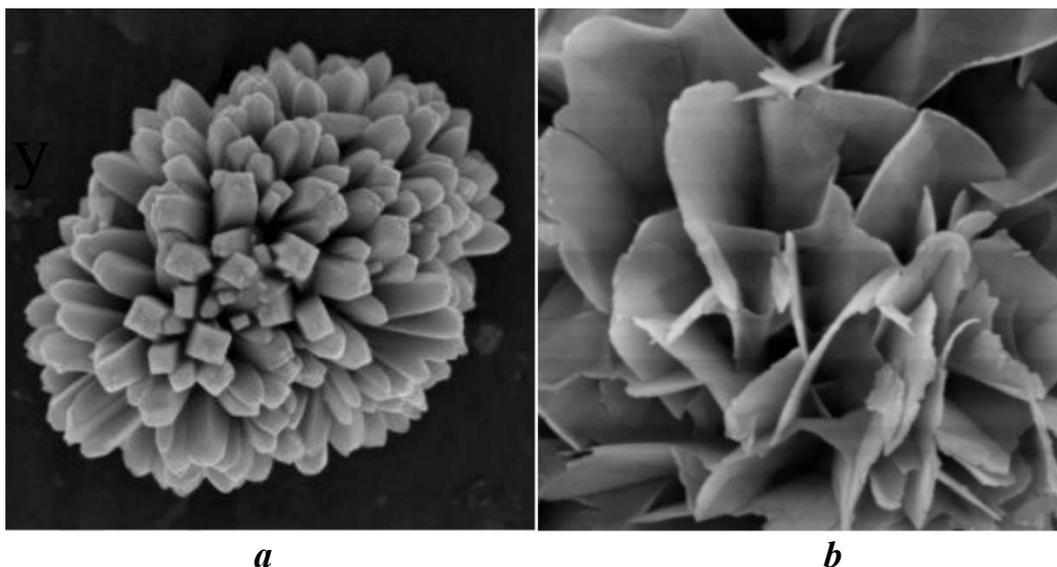


Fig.1 Flower-like hierarchical SnO<sub>2</sub> nanostructures: (a) rod-flower and (b) sheet-flower [2].

It was found that flower-sheet SnO<sub>2</sub> nanostructures, which consists of well-ordered nanosheets show the higher sensing properties compare to the rod-flower nanostructures, what is connected with higher values of surface-to-volume ratio [2,4]. Thus, the study of synthesis methods which allow to obtain SnO<sub>2</sub> nanostructures of the certain morphology is the important task nowadays.

#### REFERENCES

1. Dontsova T.A., Nagirnyak S.V., Zhorov V.V., Yasiievych Y.V. SnO<sub>2</sub> nanostructures: effect of processing parameters on their structural and functional properties. *NanoScale Research Letters*, 2017,12:332, 1-7.
2. Zeng W., Zhang H., Li Y, Chen W., Wang Z. Hydrothermal synthesis of hierarchical flower-like SnO<sub>2</sub> nanostructures with enhanced ethanol gas sensing properties. *Materials Research Bulletin*, 2014, 57, 91-96.
3. Wang H., Liang Q., Wang W. An Y., Li J., Guo L. Preparation of flower-like SnO<sub>2</sub> nanostructures and their application in gas sensing and lithium storage. *Crystal Growth and Design*, 2011, 11(7), 2942-2947.
4. Zeng W., He Q., Pan K., Wang Y. Synthesis of multifarious hierarchical flower-like SnO<sub>2</sub> and their gas sensing properties. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2013, 54, 313-318.

## **EFFECT OF ARGENTUM ON SENSITIVITY OF SnO<sub>2</sub> NANOSTRUCTURES TO ETHANOL**

Ethanol is a good solvent, preservative and has excellent antibacterial properties. Ethanol belongs to the group of depressants and cause negative influence on the central nervous system, can inhibit or paralyze it completely, the usage of ethanol can lead to gastritis or stomach disorder. Thus, the control and detection of ethanol is an important task. Ethanol gas sensors use for equipping of premises in industry where production processes may be associated with the probable possibility of the ethanol excess in the atmosphere of the working area air. Besides, such devices widely used as alcohol testers and exhalation detectors in medicine. Existing ethanol gas sensor based on metal oxide operate at high temperatures [1] which results in higher power consumption, thus the development of low-temperature high performance sensor device is an important task for researchers nowadays.

Tin (IV) oxide is a promising material for gas sensor application and the performance of semiconducting sensor devices can be significantly improved by modification of nanosized SnO<sub>2</sub> [2].

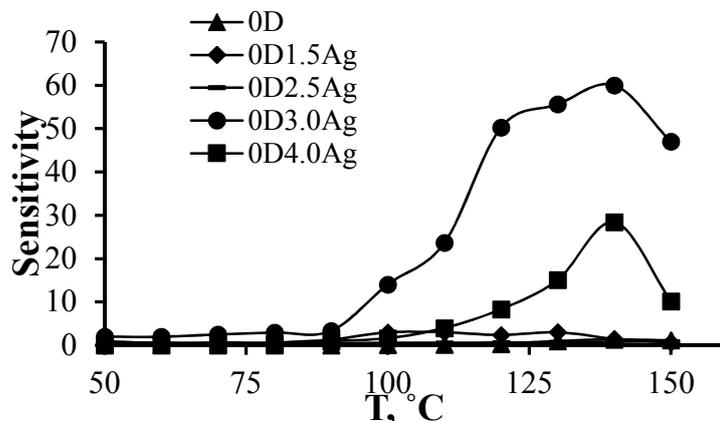
In this work SnO<sub>2</sub> nanostructures were synthesized from tin (II) oxalate by chemical vapor deposition method in the inert nitrogen atmosphere at 1123 K [3]. Obtained tin (IV) nanostructures were modified by argentum. The modification was carried out by the impregnation method using a certain concentration of the AgNO<sub>3</sub> solution. After drying for 1 hour at 383 K and further calcination at 673 K for 2 hours, SnO<sub>2</sub> samples with different content were obtained (Table 1) [4].

Table 1. – Synthesized tin (IV) oxide nanostructures

Sample	Content of Ag, %
0D	0.0
0D1.5Ag	1.5
0D2.5Ag	2.5
0D3.0Ag	3.0
0D4.0Ag	4.0

Sensitivity of SnO<sub>2</sub> samples to ethanol were determined as the ratio of the resistance of sensitive layer at ambient to its resistance in the ethanol

atmosphere (1000 ppm) in the temperature range  $50 \div 150$  °C at the initial voltage of 5V (Fig. 1).



As one can see the adding of argentum has an ambiguous effect on the sensitivity values. With increasing Ag content to 3% the sensitivity of tin (IV) oxide samples increases with reaching its maximum value for the 0D3.0Ag sample at 140 °C. But the further increasing of argentum content leads to the reduction of the sensor respond. Thus, it was shown that the sensitivity of SnO<sub>2</sub> nanostructures strongly depend on the modifier content.

#### REFERENCES

- 1 Saito N., Watanabe K., Haneda H., Sakaguchi I., Shimanoe K. Highly sensitive ethanol gas sensor using pyramid-shaped ZnO particles with (0001) basal plane. *J. Phys. Chem.*, 2018, 122(13), 7353-7360.
- 2 Xue N., Zhang Q., Zhang S., Zong P., Yang F. Highly sensitive and selective hydrogen gas sensor using the mesoporous SnO<sub>2</sub> modified layers. *Sensors*, 2017, 17, 1-17.
- 3 Dontsova T.A., Nagirnyak S.V., Zhorov V.V., Yasiievych Y.V. SnO<sub>2</sub> nanostructures: effect of processing parameters on their structural and functional properties. *NanoScale Research Letters*, 2017,12:332, 1-7.

УДК 543.555

N.A. Nikonova, R. A. Zilberg, L. R. Kabirova, D. I. Dubrovsky,  
Y.K. Kosihina, Y.A. Yarkaeva  
(BSU, Ufa)

#### **THE RESEARCH OF MODIFIED BY "SMART POLYMERS" ELECTRODE'S SURFACE USING IMPEDANCE SPECTROSCOPY**

At this moment, the field of electrochemistry is rapidly developing to create specific sensors and sensory systems based on them. One of the main

types of these sensors is the modification of the electrode's working surface by conductive polymer substrates specific to the analyt. However, for obtain reproducible results and to achieve the best sensitivity of the sensor is necessary to study the surface layer and select the operating conditions. The fundamental methods of studying the surface are methods of microscopy, such as atomic-powered and scanning electron microscopy. Nevertheless, their use is greatly limited to the cost of expensive devices and highly qualified staff. The simpler method for surface control is electrochemical impedance spectroscopy, which you can use to explore some particularities of the working electrode's surface in a private cell, keeping the registration conditions.

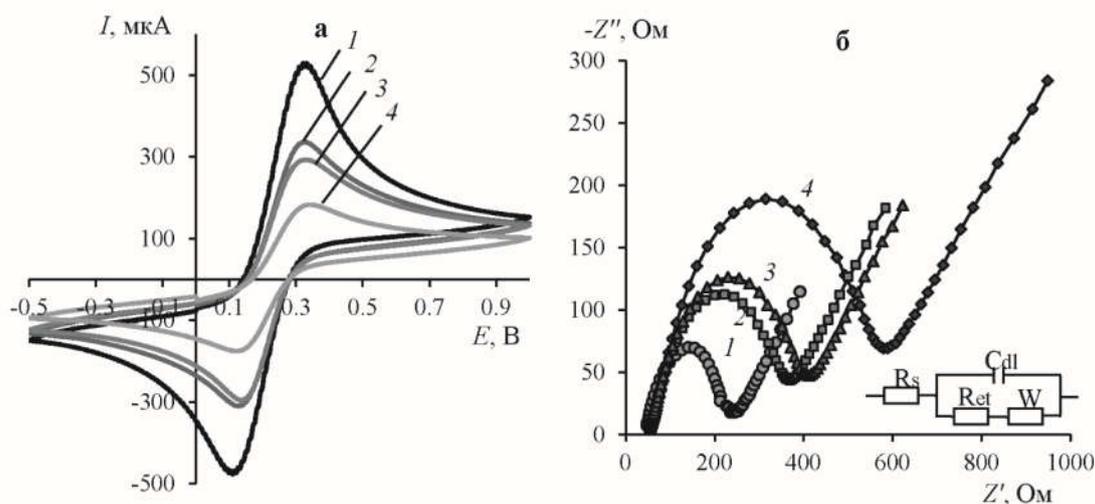


Fig. 1. CVs (a) and Nyquist plots (b) of 5.0 mM solutions redox couple  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  on the different electrode (1 – GCE; 2 – GCE/PPB-Cl; 3 – GCE/PPB-Br; 4 – GCE/PPF-Cl) in the supporting electrolyte solution 0.1 M KCl at  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

In this work voltammetric sensors based on a glassy carbon electrodes (GCE) modified by "smart polymers" are studied by electrochemical impedance spectroscopy. As "smart polymers" in this work were used chlorinated (to position 4) poly(phtalidilidenfluorene) (PPF-Cl) and poly(phtalidilidenbiphenyl) (PPB-Cl), brominated (to different position of cycle) poly(phtalidilidenbiphenyl) (PPB-Br). A standard redox pair of hexacyanoferrates was used to study the electrical conductivity of composite electrodes. Figure 1 shows cyclic voltammograms and Nyquist diagrams. From voltammograms it can be seen that modifying an electrode with «smart polymers» reduced the peak oxidation of hexacyanoferrates compared to a bare electrode. From the Nyquist diagram, it can be seen that the spectra were well described by an equivalent electric circuit, where  $R_{et}$  showed the resistance to the electron transfer at the electrode-solution interface and it was

shown in the graph as a semicircle of the impedance spectrum. The impedance spectrum showed that the electrode modified by PPF-Cl had the highest resistance relatively bare electrode.

Thus, the modified glassy carbon electrode also has standard forms of voltammograms and impedance spectra, which makes it possible to use them in voltammetry.

This work was performed under the support of the Russian Foundation for Basic Research: grant №18-03-00537

#### REFERENCES

- 1 Lutz V.A., Nagirnyak S.V., Dontsova T.A. Synthesis and properties of doped and undoped tin (IV) oxide. European Journal of Scientific Research, 2016, №1(13), V.II, 881-889. [In Russian]

A.A. Skip, student

E.I. Janushevskaya, Doctor of Philosophy

T.A. Dontsova, Assoc. Prof., Doctor of Philosophy

S.V. Nahirniak

(National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»,  
Kyiv)

### **ACID-BASIC AND SORPTION CHARACTERISTICS OF TUNGSTEN-CONTAINING MATERIALS BASED ON SAPONITE CLAY**

Existing problems in the development of non-waste technologies of the natural resource usage are associated with the search of the effective integrated treatment methods of industrial wastes and the use of cheap natural materials.

The use of saponite clay as a sorbent is becoming increasingly relevant. Saponite clay is the cheap natural sorbent, it is the laminate silicate of the montmorillonite group. It is known that the modification of natural sorbents leads to the increase in their specific surface area and sorption activity, which can be explained by changes in the acid-base and structural characteristics of the sorbent surface. It was shown previously [1] that saponite has the specific surface area of 35 m<sup>2</sup>/g with the maximum pore diameter of 4 nm. Based on the shape of the hysteresis loop of the nitrogen adsorption-desorption isotherms, pores have shape of cylinders opened on both sides. It was also shown that the modification of natural saponite clay by magnetite results in the increasing of the specific surface area up to 69 m<sup>2</sup>/g and the

bimodal pore distribution with the maximum pore diameter in the range of 4 nm and 15 nm.

The study of the acid-base properties of the surface of natural saponite clay by the Gamet method using indicators of different acid strength revealed the presence mainly alkaline Bronsted centers ( $pK = 8.8$ ,  $pK = 12.8$ ) on the surface. Instead, modification the surface of saponite clay by magnetite ( $Fe_3O_4$ ) leads to the increase in its total acidity.

The purpose of this work was to detect the effect of modification on the acid-basic characteristics of saponite native clay and clay modified with magnetite.

The graphene-like  $WS_2$  was chosen as the modifier, which was introduced into the sorbent in the amount of 1% by the elaborate method [2].

Fig. 1 shows the acid-basic characteristics of the surface of the studied samples (native saponite (Saponite), native saponite modified with tungsten sulfide (1%) (Saponite +  $WS_2$ ), saponite modified with magnetite (7%) and tungsten sulfide (1%) (MCC +  $WS_2$ ); saponite modified with magnetite (7%) (MCC)).

From the presented data, it can be seen that the addition of  $WS_2$  to native saponite and saponite modified with magnetite results in the increase in the number of Bronsted acid centers ( $pK = 2.1$ ,  $pK = 5.25$ ).

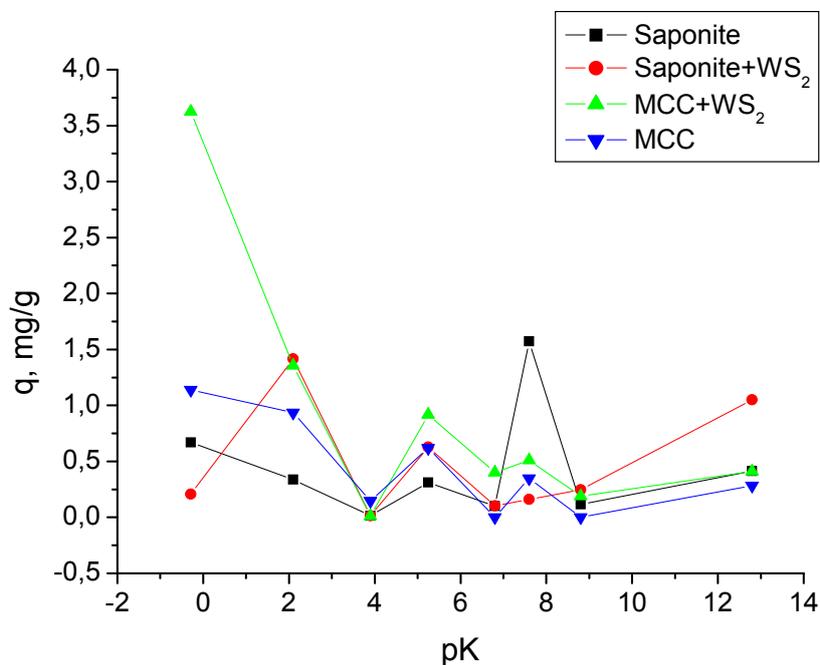


Fig.1 Number of acid and alkaline centers of different pK on the sorbents surface: Saponite; Saponite +  $WS_2$ ; MCC +  $WS_2$ ; MCC

This fact may indicate the hypothetical ability of these sorbents for sorption activity in relation to the anionic nature pollutants in the aqueous medium. It should be noted that the addition of WS<sub>2</sub> in the amount of only 1% increases the presence of Bronsted acid centers (pK = 2.1, pK = 5.25) to the level corresponding to the sample of saponite modified by magnetite in the amount of 7% (MCC).

#### REFERENCES

1. Makarchuk O.V., Dontsova T.A., Astrelin I. M. (2016). Magnetic nanocomposites as efficient sorption materials for removing dyes from aqueous solutions. *Nanoscale research letters*, 11:161, 1-7.
2. Kvashuk V.V., Makarchuk O.V., Donsova T.A., Kulikov L.M. (2017). Method for the synthesis of magnetic sorbent on mineral base: patent of Ukraine № 125383 (in Ukraine).

UDK 661

Tursunov B.A., master course  
(TIACE, c.Tashkent)

#### THE USAGE OF COMPOSITE ARMATURE IN CONSTRUCTION

**Annotation.** This article presents the advantages and disadvantages of using composite reinforcement in construction in comparison with traditional steel reinforcement.

Today, it is impossible to imagine the construction without concrete and reinforced concrete structures, with steel armatures. Many parts of the world are being replaced by non-ferrous, composite armatures in some of the steel welding fixtures used in the construction industry. The non-metallic composite armatures in our country will greatly reduce the demand for steel welding in the construction sector. This can lead to the economy of our country.

A number of enterprises for the production of composites have been launched. Another important step in this area was the creation of a new enterprise based on the Decree of the President of the Republic of Uzbekistan of December 26, 2016 “On measures to continue implementation of promising projects of localization of production of finished products, components and materials for 2017-2019”. Particular examples of this are the production

of composite armatures with basalt fiber at the enterprise “Mega Invest industrial” LLC, jointly with UK “Liegh Barreir LLP” in Jizzakh region in the Republic of Uzbekistan.

Composite fixtures can be considered as the most advanced discoveries of recent years, as they are a modern building material that can replace steel fixtures and be widely used in construction. Various tests of the composite armature in laboratory conditions, constructions, assembly designs and improvement of its technological processes lead to a sharp reduction in the demand for steel in the construction industry in our country.



1-picture. Basalt fiber

The composite armature is a non-metallic material that is produced by thermal treatment of glass and basalt fibers. The composite armature is made up of 80% glass or 20% basal fiber-linking material. Basalt fiber is made from rocks and is used as a foam concrete, polystyrene concrete, an effective and booster additive for standardized concrete.

Basalt fibers have high chemical resistance and resistance to fibrous materials, resistance to friction, resistance to cold effects, reduces corrosion and reduces spots on water. This material can be widely used in hydraulic structures, highway roads, bridges, atomic power stations, pouring stoves, and other places as it is made of natural stone.

Composite armatures are one of the widely used materials in the modern world, the main reasons for which are many. The composite armatures, in turn, are replacing steel fittings, because they have a good strength and can be gradually used for reinforced concrete structures.

Advantages of using composite armatures in construction:

the steel armatures start to rust through air and this process continues unabated, which ultimately reduces the basic properties of the armature. Composite fixtures can not be dampened by moisture, do not moist and can be exposed to moisture;

the composite armature does not change its temperature from  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  and compared to steel armatures with the same strength, the mass of composite armatures reduces costs by up to 9 times the light and transport costs;

composite armatures can sharply reduce the cost of fittings in the designs used due to the high reliability of the steel armatures;

the findings of the research have shown that long-term experiments have been proven by the fact that the length period of the composite armatures than the steel armatures is three times more.

Failure to Use Composite Armature in Construction:

when the temperature of the composite armature exceeds 6000 °C, the internal fibers break out and, as a result, these fixtures lose their strength;

composite armatures can not be welded by means of a simple electric welding machine, such as steel fittings, which in turn indicates that it needs to do specific work.

the use of composite armature deformation in flexible elements should be proven by experiments;

Composite armatures are a modern building material in modern times. It can be used for the construction of low-rise buildings, but the use of such fixtures in the construction of multi-storey buildings implies long-term experiments and requires design indicators. It is not advisable to use composite fixtures in multi-storey buildings, as these fixtures are deformative and are considered to be relatively safe for use in multi-storey buildings.

UDC 544.77.051; 553.9.15; 664.8.014/019

V.I. Vorobyova, PhD

(National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kiev, Ukraine)

M.I. Skiba, PhD

(Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine)

## **“GREEN” SYNTHESIS OF SnO<sub>2</sub> NANOPARTICLES**

Recently one of important research field was nanoscience which contains emerging technologies with interdisciplinary fields like physics, chemistry, biology, material science, and medicine. There was major need for eliminating harmful reagents and to provide efficient green synthesis of nanoparticles was mostly used. Bio-directed synthesis of nanoparticles shows valuable interest to various research fields such has biologists, chemists, materials scientists and also to find greener methods of inorganic material synthesis. Transition metal nanoparticles were gaining importance due to their phyto-synthesizing property which resulted in biocompatibility, low toxicity, green approach and environmental friendly nature. SnO<sub>2</sub> nanoparticles has a direct optical band gap of 2.5–3.4 eV energy due to it can act has a p-type semiconductor metal. The SnO<sub>2</sub> NPs were applied in the area of solid state gas sensor, solar cells, rechargeable Li batteries and optical electronic de-

vices. The success in many of its technological applications depends on crystalline SnO<sub>2</sub> with a uniform nanosize pore structure [13]. Efforts toward the development of tin oxide nanomaterials with high sensitivity, excellent selectivity, quick response and recovery behavior to gases has increased over years.

There are many methods like energy ball milling method, homogenous precipitation, hydrothermal, sonochemical, solvothermal, microemulsion and sol-gel for synthesizing SnO<sub>2</sub> nanoparticles. But these methods lead to some toxic effects to the environment and human health due to the effect of usage of toxic solvents and chemicals.

Green synthesis of metal oxide nanoparticles is an area of interest having significant focus in present scenario with important objective of facilitating the manufacture of nanotechnology based products eco-friendly and safer for all beings with sustainable commercial viability. However some surfactants are toxic and lead to impurities in the final product and hamper the application of these nanomaterials in electronic and sensing devices. The surfactants have to be removed by burning the samples at higher temperature to improve thermal stability and the purity of the tin oxide for catalysts and electrochemistry.

Antioxidants play an important role in the functioning of all bio systems. In biological systems; free radicals are generated due to interaction of biomolecules with molecular oxygen which results in the degradation of biomolecules. The antioxidant activity of the synthesized sample is explored by monitoring the total antioxidant capacity. The total antioxidant capacity of the extract was assessed with the help of the phosphomolybdenum method, which is based on the recovery of Mo (VI) to Mo (V) by means of the extract and, consequently, the formation of a green phosphate complex/Mo (V) at an acidic pH value.

Our objective in this work is to reduce tin chloride to tin oxide nanoparticles using a biomaterial that addresses two major factors, the need for the biomaterial to be environmentally benign and produce no toxic industrial waste and for it to be cost-effective and easily produced.

To achieve this goal, the authors solved the following tasks: – to obtain an aqueous grape skin extract (GSE) in conditions of a short-term action of low-temperature plasma discharge and to study its componential composition and antioxidant properties;

– to determine the conditions for obtaining nanosized mono-(SnO<sub>2</sub>)NPs with the help of plasmochemically obtained aqueous/ ethanol (EtOH) grape skin extracts.

For synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles we choose ethanol (EtOH)/water extract which contains high nutritive value in it, because SnO<sub>2</sub> was one of

the high sensitivity materials for sensor applications that too mainly towards reducing gases.

$\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  was procured from sigma Aldrich. All glass wares were cleaned with aqua regia and rinsed several times with de-ionized water. 30 ml of bidistilled water and 20 ml EtOH were added to 1 g of dry grape skin powder and stirred. The resulting mixture was placed in a plasmochemical reactor. The scheme and the principle of the plant operation are given in [1]. The mixture was treated for 5 minutes (at the amperage of  $I=120$  mA and  $P=0.8$  MPa), cooled and filtered. To the 20 mL of ethanol (EtOH)/water extract, 80 mL of stannous chloride solution was mixed.

A wide range of compounds was found in the plasmochemically obtained aqueous extract of the grape skin extract. The present phenolic acids, namely: gallic acid (9.1 %), hydroxymethylfurfural (4.7 %), 3,4-dihydroxybenzoic acid (4.5 %), 4-hydroxybenzoic acid (3.2 %), 3,4-dioxy-cinnamyllic acid (2.2 %); anthocyanins (34 %) structurally representing glycosides at the 3-position anthocyanidins: malvidin, delphinidin, petunidin, peonidin and cyanidin. The flavonol group is represented by quercetin and its derivative quercetin-3-O-glucoside. The extract contains catechin, epicatechins and epicatechin gallate. The obtained data testify to the presence of antioxidant properties in the plasmochemically obtained grape skin extract. The total antioxidant activity is  $571 \pm 1.38$  mg of AsA/g of the extract.

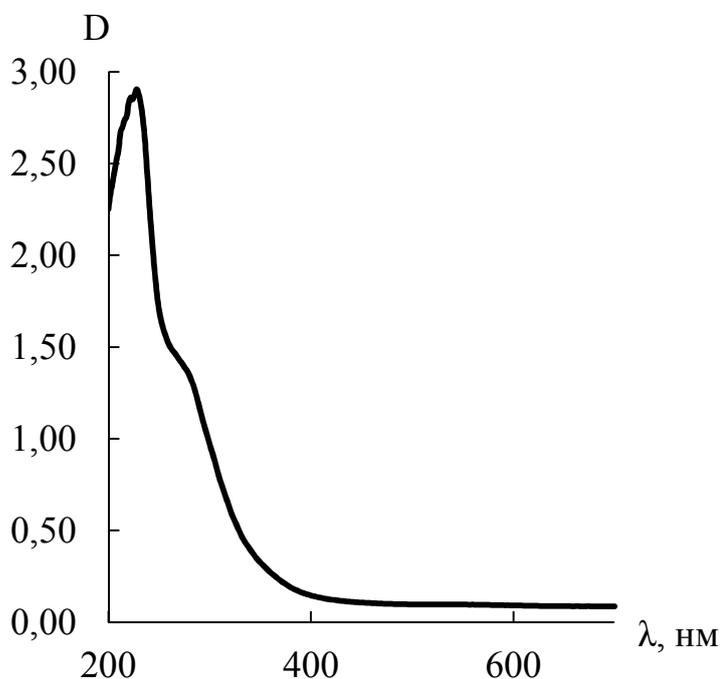


Fig.1. UV – visible spectrum of SnO<sub>2</sub> nanoparticles.

The formation of SnO<sub>2</sub> nanoparticles was monitored with the help of UV–visible spectroscopy. The absorbance of the reaction was recorded from 200 to 800 nm. This shows the clear Surface Plasmon Resonance (SPR) with the absorbance at the peak range of 224 nm (Fig. 1). Also the SPR value was compared with the literature [2-3], it clearly confirms the formation of SnO<sub>2</sub> nanoparticles. For semiconducting materials (SnO<sub>2</sub> NPs), the quantum confinement effect is expected, and the absorption edge will be shifted to higher energy when the particle size decreases. The value of absorption edge sample is 224 nm.

The SnO<sub>2</sub> NPs were synthesized using ethanol (EtOH)/water extract without introducing toxic elements to the environment and also it said to be one of the cheapest methods for synthesis of nanoparticles. Further various environmental applications such as dye degradation were proved.

#### REFERENCES

1. Skiba M., Vorobyova V. (2018). Green synthesis of monometallic, bi-metallic nanoparticles and composite materials: properties and applications. Scientific development and achievements: monograph [Text]. LP22772, 20-22 Wenlock Road, London, N1 7GU, 2018, volume 4, P.156 – 167.
2. S.M. Roopan, S.H.S. Kumar, G. Madhumitha, K. Suthindhiran, Appl. Biochem. Biotechnol. 175 (2015) 1567–1575.
3. G. Elango, S.M. Kumaran, S.S. Kumar, S. Muthuraja, S.M. Roopan, Green synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles and its photocatalytic activity of phenolsulfonphthalein dye. Spectrochim. Acta A. 145 (2015 A) 176-180.

UDC 620.193

V.I. Vorobyova, PhD

(National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kiev, Ukraine)

M.I. Skiba, PhD

(Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine)

O.M. Trusoborodska, Student

(National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kiev, Ukraine)

### **THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF ENVIRONMENT-FRIENDLY INHIBITORS IN CORROSION CONTROL OF CARBON STEEL IN NEUTRAL SOLUTION**

Recently, the development of green corrosion inhibitors and green inhibition strategies are highly demanded because of the increasing demand of

green chemistry in the area of science and technology. In last few decades, use of plant extracts as metallic corrosion inhibitors has attracted significantly attention. Plant materials are ideal green candidatures to replace traditional toxic corrosion inhibitors. Reduced environmental risk, lower cost, wide spread availability and high corrosion inhibition effectiveness make the plant extracts as suitable candidates to replace the expensive and toxic traditional synthetic corrosion inhibitors. The abundant chemical constituents, such as flavonoids, polyphenols, and polysaccharide, endow plant extract with the potential of inhibiting the corrosion process of mild steel. So, it is an interesting and useful task to find new sources for highlighting anticorrosive active compounds and to obtain organic compounds for their further use as inhibitor of steel corrosion in various aggressive media [1].

In the present work, ethanol apricot pomace extract (APE), which was extracted and tested to control the corrosion of mild steel in different operating condition. The inhibiting action of ACE on corrosion of steel in 0.5 M NaCl solution was investigated via potentiodynamic polarization method. Weight loss measurements were used to measure the corrosion rate in the absence and presence of inhibitor. The linear polarization technique (LPR) was applied to study time variation of the corrosion rate. Polarization resistance values  $R_p$  for each probe were measured automatically every 15 min in a galvanostatic mode.  $R_p$  was determined as a quotient of the potential response to the applied current. The density of polarizing current was  $i = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) were employed to characterize the extract and the surface morphology of steel, respectively. GC-MS analysis of the EtOH extract of apricot pomace indicates the presence of 40 phytochemical compounds. All of them are known compounds and are easily identified by mass spectrum and linear retention indices. The main components are aldehydes: hexanal (1.32%), (E)-2-hexanal (3.10%), (Z)-2-heptenal (3.65%), heptanal (2.18%), 2-phenylacetaldehyde (1.29%),  $\beta$ -cyclocitral (5.17%), (E,E)-2,4-decadienal (3.65%), also ketones: 2-hexanone (1.03%), 3-hexanone (0.54%). The class of alcohols is presented by (Z)-3-hexenol (0.76%), (E)-2-hexenol (1.87%), hexanol (5.67%). In a minor amount, the extract contains esters, such as (E)-2-hexenyl acetate (2.78%), (Z)-3-hexenyl butanoate (1.51 %), hexyl hexanoate (2.12 %). From this analysis it is found that corrosion inhibition is mainly due to the presence of organic compounds present in the apricot pomace. The results clearly show that corrosion rate was reduced in the presence of the extract in comparison to the blank without inhibitor.

The immersion time is an important parameter in assessing the stability of corrosion inhibitive properties of organic compounds. In this way, linear polarization technique useful technique for long time tests, because it

does not significantly disturb the inhibitor–metal system and it is possible to follow it over time. The experiments were performed after different immersion times (1-96 h) at the highest concentration of APE (100 mg/L) in 0.5 M NaCl solution. The formation process of protective layer can be classified into two steps, namely fast adsorption (2-18 h) as the first step and then a slow chemical transformation of the molecules that were adsorbed on the steel surface (20-48 h). With increase in immersion time, the film becomes denser and more stable. Corrosion protection efficiency increased with extract concentration but decreased slightly over prolonged exposure time. The increase in inhibitor efficiency may result from the fact that adsorption and surface coverage increases with the increase in concentration. As concentration increases, more inhibitor molecules are adsorbed on the metal surface resulting in larger surface coverage.

Potentiodynamic polarization curves indicate that the APE extract acts as a mixed - type inhibitor. Surface analysis techniques (SEM) also confirm the adsorption of the components of the extract on the mild steel surface. From weight loss and electrochemical studies, it has been found that the ACE acted as a good corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M NaCl solution.

#### REFERENCES

1. Vorobyova, V. A comprehensive study of grape pomace extract and its active components as effective vapour phase corrosion inhibitor of mild steel / V. Vorobyova, O. Chygyrynets', M. Skiba, T. Zhuk, I. Kurmakova, O. Bondar / International Journal of Corrosion and Scale Inhibition / Int. J. Corros. Scale Inhib., 2018, 7, no. 2, 185–202.

Yakymchko M.M., Kurpita A.V., Ivanenko I.M.  
(Department of Inorganic Substances Technology, Water Treatment and General Chemical Engineering, National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine)

#### PHENOL ADSORPTION WITH CARBON COMPOSITES

Phenols are one of the most common pollutants entering the surface water with runoff from enterprises. Resetting phenolic water in reservoirs and drains sharply worsens their overall sanitary state and affects living organisms not only with its toxicity, but also with nutrients and dissolved gases (oxygen, carbon dioxide, etc.).

The process of self-cleaning of reservoirs from phenol proceeds relatively slowly and its traces can be carried by the flow of the river over long distances, so the phenol-containing wastewater should be cleaned before dumping.

The purpose of the presented work was the synthesis of carbon composites, effective for adsorption of phenol from aqueous solutions.

To achieve this goal, two composites were synthesized from ZnO and SnO<sub>2</sub> on the basis of the BAU industrial activated carbon using sol-gel technology. Adsorption of phenol from a model solution of a starting concentration of 5 mmol/dm<sup>3</sup> was carried out under static conditions. The concentration of phenol was determined by bromide-bromate method, taking samples after 30, 60, 120 minutes and after 6 hours of adsorption. The weight of the composite adsorbent was 0.5 g in each experiment. The adsorption degree (a, %) was calculated by the formula:  $a = ((c_0 - c_p) / c_0) \cdot 100$ . The results of this study in the form of a graph of the dependence of phenol adsorption degree on time (t, min) are presented in Fig.1.

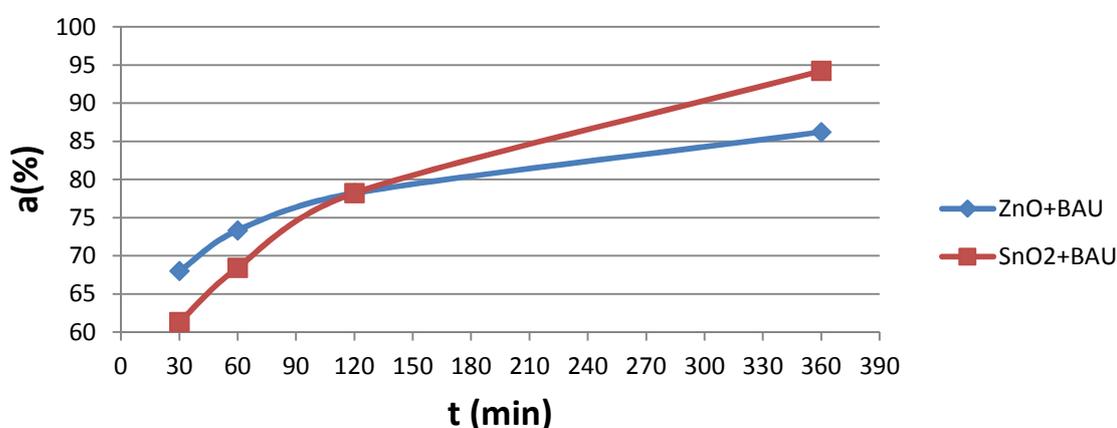


Fig. 1. The adsorption capacity of ZnO and SnO<sub>2</sub> composites on the basis of BAU activated carbon

As can be seen from the figure, at a low contact time of the studied composites with the model solution of phenol, the composite with ZnO showed a better adsorption capacity: 68 % at 30 minutes of contact and 74 % at 60 minutes of contact; for SnO<sub>2</sub> composites these values were 62 % at 30 minutes of contact, and 69 % at 60 minutes.

After 2 hours, the adsorption degree of phenol by both composites became the same and amounted to 79 %. And after 6 hours, the adsorption degree of phenol by the SnO<sub>2</sub> composite was much higher than the ZnO composite. It was 95 % for the SnO<sub>2</sub>+BAU composite and 87% for the ZnO+BAU composite.

Thus, the presented experimental data show the high prospects of synthesized and investigated in the present work composites for adsorption processes of phenol removal from solutions.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА НА СВОЙСТВА КАРБАМИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Экономическое и социальное развитие производства предусматривает рациональное и экономное использование всех видов ресурсов, снижение их потерь, ускоренный переход к ресурсосберегающим и безотходным технологиям, а также значительное улучшение использования вторичного сырья.

При этом, важной экономической задачей, стоящей перед народным хозяйством страны, является – мобилизация вторичных ресурсов.

В качестве полимерного связующего для получения плитных материалов применяются дефицитные карбамидные полимеры, доля затрат на которые в себестоимости плит составляет до 45%. К тому же эти смолы имеют низкую водостойкость, высокую токсичность и низкие физико механические свойства.

Поэтому проблема уменьшения расхода полимера и улучшения качества плитных материалов приобретает актуальное значение.

Для республики Узбекистан чрезвычайно важна комплексная переработка отходов хлопководства. При переработке отходов хлопководства образуется отход – госсиполовая смола. Ежегодно на масложиркомбинатах республики образуется около 10 тысяч тонн этого продукта. Госсиполовая смола состоит из азотсодержащих соединений – 12%, продукты превращения госсипола – 36%, жирные и оксигирные кислоты - 52%

К полимерным связующим, используемым в производстве древесно – стружечных плит возлагается множество требований, основным из которых является время отверждения. Это связано с тем, что данный фактор предопределяет производительность предприятия. Поэтому, в зависимости от времени отверждения определяли условия модификации.

С целью выявления оптимальных условий модификации карбамидоформальдегидной смолы изучали зависимость времени отверждения от температуры, времени модификации и содержания госсиполовой смолы.

Для определения оптимального времени и температуры модификации были выбраны следующие значения, исходящих факторов: время модификации 60 мин, 120 мин, 180 мин, 240 мин; температура

реакции 50<sup>0</sup>С, 60<sup>0</sup>С, 70<sup>0</sup>С. Время отверждения при температуре 100<sup>0</sup>С определяют по ГОСТу 14231-78.

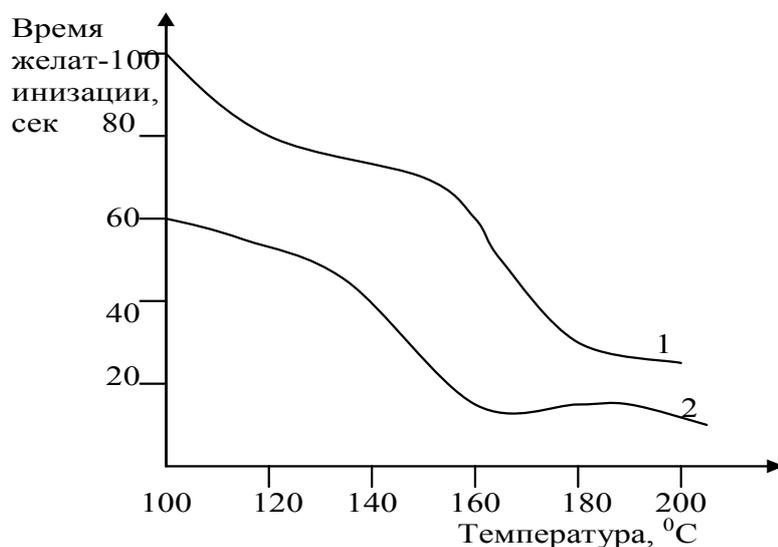


Рис. Влияние температуры на время желатинизации связующего. 1-контрольный, 2-модифицированный 10 %госсиполовой смалой.

Вследствие проведенных опытов определены оптимальные условия модификации, где время модификации было равно – 180 мин, температура – 60<sup>0</sup>С. Наиболее оптимальным составом композиции является 10%-ное содержание госсиполовой смолы. Повышение скорости отверждения вследствие введения модификатора приводит к активному воздействию двух смол.

Вероятно, при модификации происходит снижение рН среды связующего и карбоксильные группы, имеющиеся в составе госсиполовой смолы ускоряют, процесс отверждения. С увеличением содержание модификатора в полимерной композиции, вероятно, снижается молекулярная масса связующего и увеличивается количество низкомолекулярных веществ, которые препятствуют реакции сшивания и комплекс образования.

Исходя из этого, для дальнейших исследований использовали условия модификаций: температура 60<sup>0</sup>С и время – 180 мин.

Основными требованиями, предъявляемыми к связующим являются жизнеспособность и вязкость. Исследование свойств модифицированного связующего приведены в табл. . Результаты опытов показали, что наименьшее время отверждения достигает при соотношении смолы и модификатора 90:10 и практически на 30-35% быстрее отверждаются, чем связующие без модификатора. Вязкость предлагаемого

связующего в пределах требований. Жизнеспособность модифицированного связующего имеет низкие показатели времени. Поэтому в качестве веществ, способных повысить жизнеспособность использовали неорганические соединения NaOH или NH<sub>4</sub>OH. Как показали результаты опытов наиболее подходящим реагентом является NH<sub>4</sub>OH 2%. В связи с низким временем отверждения состав с 25 и 20%-ным содержанием модификатора не стали исследовать в дальнейшем, а продолжили исследование с 5, 10 и 15%-ным содержанием модификатора.

Таблица – Состав и свойства связующего на основе карбамидоформальдегидной смолы

Содержание смолы и модификатора	pH	Время желирования сек.	Содержание сухих веществ	Жизнеспособность, ч	Вязкость по ВЗ-4, сек
95:5	6,5	78	59,4	7,3	26
90:10	6,3	60	58,8	6,5	30
85:15	6,25	82	58,2	7,5	27
80:20	6,25	140	57,6	Более 9	23
75:25	6,18	176	57,0	Более 9	23
Смола+хлорид аммония	7,1	97	60	8,3	25

В предыдущих исследованиях изучалось отверждение связующего при температуре 100<sup>0</sup>С. При получении древесностружечных плит температура прессования не менее 160<sup>0</sup>С. С целью выявления более полной картины были исследованы отверждение связующего в интервале температура 100-200<sup>0</sup>С. Для этого данным методом исследования соотношение смолы и модификатора 90:10 с 2%-ным NH<sub>4</sub>OH с использованием качества отвердителя хлористые аммоний в связи с наилучшими свойствами при обычном отверждении. Для сопоставления были утверждены контрольные образцы (без модификатора). Как показали результаты эксперимента (рис.1) на протяжении всего температурного интервала в два раза быстрее утверждалась предлагаемая композиция. Если при температуре 100<sup>0</sup>С предлагаемая и контрольная были 60 и 100сек, то при 160<sup>0</sup>С – 19 и 45 сек, а при 200<sup>0</sup>С – 15 и 25 сек. Полученные данные подтвердили, что введение госсиполовой смолой приведет к снижению времени отверждения связующего.

Дальнейшие исследования были посвящены изучению влияния госсиполовой смолы на адгезионную способность карбамидоформальдегидного полимера. Для опытов были приготовлены связующие с различным содержанием госсиполовой смолы. Результаты опытов пока-

зали, что введение свыше 10% госсиполовой смолы приводит к снижению клеящей способности связующего. При контрольном значении достигает 4,8-5 МПа, а при 10%-ном добавлении госсиполовой смолы эти значения достигают 5,8-6 МПа. Таким образом, можно сделать вывод что модификатор, введенные в состав карбаминоформальдегидной смолы, взаимодействуя со смолой увеличивает его молекулярную массу и глубину отверждения. Это подтверждают результаты эксперимента.

Таким образом, изучение свойств связующего, содержащего карбаминоформальдегидную смолу и модификатора на основе госсиполовой смолы показало что они соответствуют требованиям, предъявляемых к связующим материалам при изготовлении древесностружечных плит. Наименьшее время отверждения связующего достигается при соотношении 90% смолы и 10% модификатора. Для связующего, содержащего карбаминоформальдегидную смолу и госсиполовую смолу за счет углубления процесса отверждения и образования дополнительных связей достигается повышение прочности склеивания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 14231-78 Смолы карбаминоформальдегидные. М. Изд-во стандартов, 1980. 17 с.
2. Эльберт А.А. Химическая технология древесностружечных плит. М. Лесная промышленность, 1984. 224 с.
3. Фатхуллаев Э. И др Комплексное использование вторичных продуктов переработки хлопчатника при получении полимерных материалов. Ташкент. Фан. 1988.

УДК 546.719

М.М.Агагусейнова, проф., д-р техн. наук  
Ф.Д.Гудратова, докторант

(Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности,  
г.Баку)

### **КОМПЛЕКСЫ РЕНИУМА (V) С МЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОМ И ПИРИДИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОМ**

В исследовании были разработаны методы синтеза координационных соединений рения (V) с метилом и пиридилбензимидазолом. Изучены их структуры, свойства и природа химической связи различными физико-химическими методами. Варьирование концентрации галогеноводородных кислот от 3 моль/л до 6 моль/л свидетельствует об

изменение состава полученных продуктов. Так при понижении концентрации галогеноводородных кислот до 3-4 моль/л происходит образование комплексов с оксогидроксогруппой с ярко выраженной полосой поглощения при  $720\text{ см}^{-1}$ , соответствующей химической связи Re-OH. Тогда как при концентрациях 5-6 моль/л наблюдается образование оксокомплексов рения, содержащих полярную группу Re=O. Существование биядерного комплекса подтверждено ИК- спектрами, где полосы валентных колебаний связи Re-N идентифицированы в интервале  $580\text{--}600\text{ см}^{-1}$ . Изменение мольного соотношения реагентов Re(V): L до 1:3 и 1:4 не изменяло состава веществ, что позволило сделать заключение что состав образующихся комплексов не зависит от соотношения реагирующих веществ [1-2]. Методами элементного и ИК-спектроскопического анализов установлено появление связи Re-N свидетельствующей о наличии координационной связи между рением и азотом метилбензимидазола в отличие от спектра свободного лиганда, а также появлении полосы, соответствующей Re=O двойной связи, указывающей на присутствие транс положения к кислороду ренильной группы координированного N- метилбензимидазола. Определена структура синтезированных комплексов. Установлены длины связей Re-O, Re-Cl, Re-Br, Re-N.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Агагусейнова М.М., Джаббарова Н.Э. Координационные соединения переходных металлов в катализе: М.: "Элм", Баку, 2006, с.245.
- 2 Thomas I. A. Gerber, Peter Mayer & Zenixole R. Tshentu. Disproportionation of rhenium(V). Imidazolate coordination of pyridylbenzimidazole in a rhenium(III) complex//Journal of Coordination Chemistry, 2007, V.59, p.1509-1510.

УДК 674.41

А.А. Абдурахимов., доц. к.т.н.<sup>1</sup>  
К.А. Абдурахимов магистр<sup>2</sup>  
(ТАСИ<sup>1</sup>, ТХТИ<sup>2</sup>, г.Ташкент),

#### КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛИТНОГО МАТЕРИАЛА

Термореактивные полимерные связующие материалы, применяемые в деревоперерабатывающей промышленности для получения

стружечных плит, эксплуатируемых в различных атмосферных условиях, должны обладать повышенной термической устойчивостью, гидрофобностью и т.д.

Устранения или уменьшения таких недостатков, как низкая термическая стойкость амидных и метиленаэфирных связей, невысокая степень сшивки при отверждении, можно добиться модификацией амидоальдегидных полимеров соединениями, содержащими реакционно-способные группы [1].

В качестве модификатора мы выбрали фуритол – содержащее жидкий продукт термодеструкции гидролизного лигнина предварительно обработанный формалином в среде фурилового спирта при температуре 60-100 °С и значении рН 3-9,5 в течении 2-4 часов. Она имеет различные активные функциональные группы (-ОН, -СООН и др.), способные реагировать с функциональными группами мочевино-формальдегидного полимера, что приводит к улучшению адгезионных свойств полимера [2].

Для определения оптимального содержания фуритола в композиции, мочевино-формальдегидную смолу КФ-МТ модифицировали при различном соотношении смола-модификатор. Установлено, что введение модификатора до 10 % повышает механические свойства изделия. Это связано с химическим взаимодействием функциональными группами добавки и полимера, вероятно за счет этого увеличивается молекулярная масса полимера и адгезионная способность последнего. Более высокое содержание фуритола заметно снижает физико-механические свойства образца. Избыточное содержание модификатора приводит к повышению низкомолекулярных веществ в композиции а также снижению физико-механических свойств.

Вероятно, при модификации происходит снижение рН среды связующего и карбоксильные группы, имеющиеся в составе фуритола ускоряют, процесс отверждения. С увеличением содержание модификатора в полимерной композиции, вероятно, снижается молекулярная масса связующего и увеличивается количество низкомолекулярных веществ, которые препятствуют реакции сшивания и комплекс образования.

Введение фуритола в состав полимерного связующего приводит к повышению прочностных свойств и уменьшает разбухания изделия на его основе.

Для опыта карбамидно-формальдегидную смолу смешивали с фуритолом в течении 30 минут при 50 °С. После чего добавляли отвердитель-хлористый аммоний. С помощью пневмораспилителя наносили на измельченную волокнистую материал. Все массу перемешивали в лабораторном смесителе, поле чего загружали калибровочную рамку,

подвергали прессованию. Температура прессы 165-170<sup>0</sup>С, давления 2,5 МПа и времени прессования 6 минут. (толщина плиты 16 мм). Испытаний проводили через 3 суток.

Образцы испытывались по Госту. Состав композиции состоит из следующих компонентов: наполнитель - измельченный волокнистый материал, отвердитель ( катализатор отверждения)- хлористый аммонный, модификатор- фуритол, полимерное связующее- карбомидо-формальдегидная смола.

Для проведения эксперимента были выбраны следующие составы полимерной композиции.

На основании вышеуказанных составов были получены плитные материалы и изучены физико-механические свойства.

Как показали опыты, введение фуритола приводит к улучшению механических показателей плит в связи с взаимодействием смолы и модифицирующей добавки. Наиболее оптимальным количеством является 10% содержание модификатора.

Таким образом, ведение фуритола состав плитного материала приводит к улучшению физико-механических свойств, изделия на его основе. Опыты показали, что ведение 10 % фуритола улучшает физико-механических показателей плит примерно до 15-20 %.

Таблица 1 – Состав композиции

Состав	Количество в масс. % по примерам				
	контрольный	1	2	3	4
Карбомидо-формальдегидная смола	9,9	9,4	8,88	8,36	7,85
Фуритол	-	0,5	1,0	1,5	2,0
Хлористый аммонный	0,1	0,1	0,12	0,14	0,15
Измельченный волокнистый материал	90	90	90	90	90

Таблица 2 – Физико-механические показатели плит

Составы	Предел прочности при статическом изгибе МПа	Предел прочности при разрыве пласти. МПа	Разбухания %
Контрольный	19,4	0,37	21
1	22,2	0,52	14,3
2	23,5	0,59	12,1
3	25,1	0,64	11,5
4	23,1	0,55	13,9

## ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 14231-78 Смолы карбомидоформальдегидные. М. Изд-во стандартов, 1980. 17 с.

2. Эльберт А.А. Химическая технология древесностружечных плит. М. Лесная промышленность, 1984. 224 с.
3. Фатхуллаев Э. И др Комплексное использование вторичных продуктов переработки хлопчатника при получении полимерных материалов. Ташкент. Фан. 1988.
4. Миркамилов Т.М. и др Термическая устойчивость модифицированной мочевино-формальдегидной смолы. Узбекский химический журнал №1, 1991. 32-35 стр.
5. Миркамилов Т.М. и др Гидролитическая устойчивость модифицированной мочевино-формальдегидной смолы. Узбекский химический журнал №3, 1991. 32-34 стр.

УДК 661.183.1

Aleksyk A.I., student of the 3rd year  
(Igor Sikorsky KPI, Kyiv, Ukraine)

Dontsova T.A., Ph.D., Associate Professor  
(Igor Sikorsky KPI, Kyiv, Ukraine)

## **NANOCOMPOSITE THREE-COMPONENT SORPTION MATERIALS**

Natural sorbents are unique materials that allow cleaning of various media (airspace, water bodies, wastewater) from toxic substances, including heavy metals, colored compounds, etc. However, natural clay is not always highly effective, especially difficult to remove from aqueous solutions after the completion of the sorption process. So, the purpose of this work was to investigate the sorption capacity of saponite modified with magnetite and sulfide of molybdenum with different percent content of the latter toward to methylene blue.

We received three composite sorbents with different content of molybdenum disulphide: 0.5%, 1% and 7.1% (MS0.5, MS1 and MS7.1 respectively) based on the magnetic composites obtained in [1]. It was determined their sorption capacity in relation to methylene blue. The obtained data is shown in the Figure.

The experimentally determined capacity is quite high, which indicates the feasibility of such composite sorbents. Therefore, to identify the sorption properties of composite materials requires a more in-depth studies.

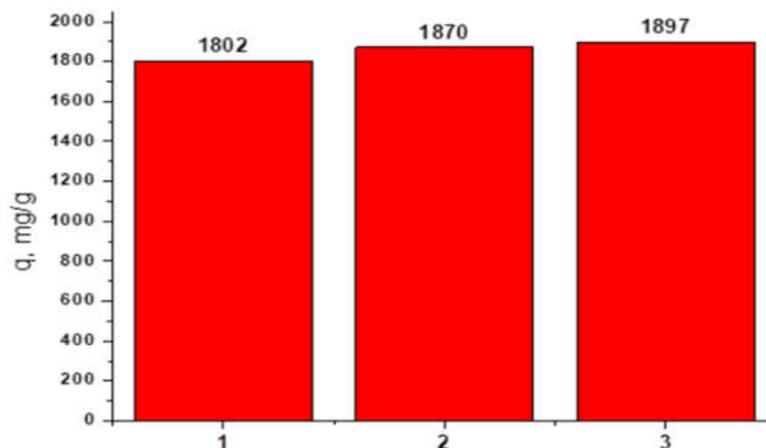


Figure – Adsorption capacity of composites toward to methylene blue: 1 – MS0.5, 2 – MS1 and 3 – MS7.

#### REFERENCES

1. Makarchuk, O.V., Dontsova, T.A., Astrelin, I.M. Magnetic nanocomposites as efficient sorption materials for removing dyes from aqueous solutions // *Nanoscale research letters*, 11:161, 2016.

Я.В. Бакланова, О.А. Липина, Л.Г. Максимова, И.В. Бакланова,  
 А.Ю. Чуфаров, А.П. Тютюнник, В.Г. Зубков  
 (Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН)

#### СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ )

В настоящее время инфракрасное (ИК) излучение имеет множество различных областей применения, таких как биомедицинские системы, дистанционное зондирование, оптическая связь и др. Соединения со структурой граната, допированные ионами лантаноидов, являются одними из наиболее широко исследуемых материалов для различных оптических приложений. Для тетрагонального граната  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$  обнаружена ИК люминесценция, связанная с присутствием следовых количеств гольмия [1]. В данной работе исследованы люминесцентные свойства новых люминофоров ближнего и коротковолнового ИК диапазонов  $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) со структурой кубического граната. Поскольку для соединений ниобия характерны низкие значения фононной энергии решетки [2], не превышающие  $800 \text{ см}^{-1}$ , литиевые гранаты  $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$  могут быть

рассмотрены в качестве перспективных люминофоров ближнего и коротковолнового ИК диапазона.

Твердые растворы  $\text{Li}_6A\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) были получены твердофазным методом, при условиях, близких к опубликованным в работе [3]. В качестве исходных реагентов использовали  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ , предварительно отожженные при  $900^\circ\text{C}$  в течение 5 ч.,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ACO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с 10% избытком с учетом летучести лития при отжиге. Смесь исходных компонентов, взятых в стехиометрических количествах, отжигали при температуре  $700\text{--}900^\circ\text{C}$  в течение 20 ч. с промежуточным перетирианием на воздухе. Оксиды лантана и неодима содержали следовые примеси гольмия, которые были определены с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой:  $2 \cdot 10^{-6}$  масс.%  $\text{Ho}^{3+}$  в  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $4 \cdot 10^{-4}$  масс.%  $\text{Ho}^{3+}$  в  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Поскольку содержание гольмия в реактиве  $\text{La}_2\text{O}_3$  меньше, чем в  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , то по мере замещения лантана неодимом концентрация  $\text{Ho}^{3+}$  в  $\text{Li}_6A\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  увеличивается.

Согласно данным рентгеновской дифракции, твердые растворы  $\text{Li}_6A\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Ho}_y\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) кристаллизуются в кубической сингонии (пр. гр.  $Ia\text{-}3d$ ,  $Z = 8$ ). Структура кубического граната  $\text{Li}_6A\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  состоит из искаженных додекаэдров  $(\text{La}/A)\text{O}_8$  и октаэдров  $\text{NbO}_6$ , атомы Li частично занимают две кристаллографические позиции: тетраэдрическую ( $24d$ ) и искаженную октаэдрическую ( $96h$ ). Катионы лантана и кальция с отношением  $2/3$  к  $1/3$  занимают кристаллографическую позицию ( $24c$ ) с симметрией  $D_2$ .

На спектрах комбинационного рассеяния света соединений  $\text{Li}_6A\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) (рис. 1) линии в диапазоне  $100\text{--}170\text{ см}^{-1}$  и линию при  $\sim 720\text{ см}^{-1}$  следует отнести к валентным колебаниям додекаэдров  $(\text{La}/A)\text{O}_8$  и октаэдров  $\text{NbO}_6$ , соответственно, а диапазон между  $300$  и  $600\text{ см}^{-1}$  приписать как внутренним колебаниям лития, так и деформационным колебаниям в октаэдре  $\text{NbO}_6$ . Внутренние моды октаэдров  $\text{LiO}_6$  проявляются в диапазоне  $200\text{--}300\text{ см}^{-1}$ , тогда как внутренние моды тетраэдров  $\text{LiO}_4$  наблюдаются в диапазоне  $350\text{--}600\text{ см}^{-1}$ . Поскольку эффективная энергия фононов, вовлеченных преимущественно в процесс мультифононных безызлучательных переходов, равна или ниже энергии самой высокоэнергетичной колебательной моды ( $\sim 720\text{ см}^{-1}$ ), кубические гранаты  $\text{Li}_6A\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) являются перспективными оптическими матрицами для генерации излучения в ИК диапазоне.

Спектры люминесценции твердых растворов  $\text{Li}_6A\text{La}_{1.975}\text{Nd}_{0.025}\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Ho}^{3+}$ , зарегистрированные в диапазоне  $1.0\text{--}3.0\text{ мкм}$  при возбуждении лазерным диодом с длиной волны  $808\text{ нм}$ ,

содержат эмиссионные полосы, соответствующие серии  $4f-4f$  переходов в ионах неодима и гольмия (рис. 2). Наблюдаемое расщепление линий является следствием различных межуровневых переходов. Линии в диапазоне длин волн 1.0–1.9 мкм связаны с переходами  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{13/2}$  и  $^4I_{15/2}$  в ионе  $Nd^{3+}$ . К переходам  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$  и  $^5I_6 \rightarrow ^5I_7$  в ионе  $Ho^{3+}$  следует отнести наиболее интенсивные линии с максимумами при 2.1 мкм и 2.7 мкм. Так как ионы гольмия содержатся главным образом в исходном реактиве оксида неодима, увеличение концентрации  $Nd^{3+}$  в  $Li_6Ala_{2-x-y}Nd_xHo_yNb_2O_{12}$  приводит к постепенному росту концентрации гольмия в образцах. Соответственно, интенсивность излучения увеличивается с содержанием  $Nd^{3+}$  до достижения максимума при  $x = 0.025$   $Li_6Ala_{2-x-y}Nd_xHo_yNb_2O_{12}$ . Дальнейшее увеличение концентрации неодима приводит к уменьшению интенсивности люминесценции вследствие концентрационного тушения.

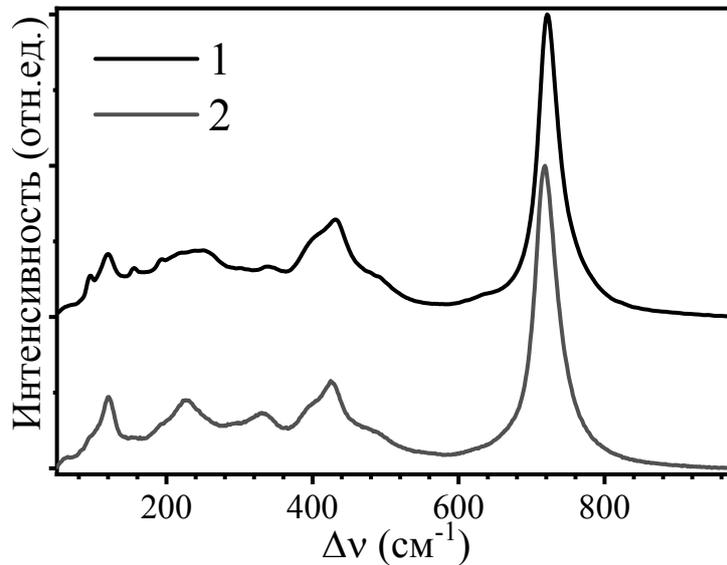


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния света  $Li_6CaLa_2Nb_2O_{12}$  (1)  $Li_6SrLa_2Nb_2O_{12}$  (2)

Механизм многоступенчатых процессов переноса энергии, включающий участие ионов  $Nd^{3+}$  в качестве сенсibilизаторов инфракрасной люминесценции ионов  $Ho^{3+}$ , типичен для соединений, допированных неодимом и гольмием [4]. При поглощении излучения лазерного диода с длиной волны 808 нм происходит переход  $Nd^{3+}$  из основного состояния  $^4I_{9/2}$  в возбужденное состояние  $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$  с последующим безызлучательным переходом на уровень  $^4F_{3/2}$ . Дальнейшие переходы  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{13/2}$  и  $^4I_{15/2}$  сопровождаются появлением серии линий в ИК диапазоне с максимумами 1.05 мкм, 1.30 мкм и 1.80 мкм, соответственно. Из-за близости энергии уровней  $^4F_{3/2}$  ( $\sim 11450$  см<sup>-1</sup>) иона  $Nd^{3+}$

и  $^4I_5$  ( $\sim 11400 \text{ см}^{-1}$ ) иона  $\text{Ho}^{3+}$  часто наблюдается процесс передачи энергии от донора ( $\text{Nd}^{3+}$ ) к акцептору ( $\text{Ho}^{3+}$ ) по схеме:  $^4F_{3/2}(\text{Nd}^{3+}) + ^5I_8(\text{Ho}^{3+}) \rightarrow ^4I_{9/2}(\text{Nd}^{3+}) + ^5I_5(\text{Ho}^{3+})$ . Последующий безызлучательный переход с уровня  $^5I_5$  приводит к заселению нижележащего уровня  $^5I_6$ , с которого происходит переход на  $^5I_7$  состояние, сопровождающийся эмиссией при 2.7 мкм. Наиболее интенсивная линия с максимумом при 2.1 мкм соответствует переходу  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$  в ионах  $\text{Ho}^{3+}$ .

Таким образом, впервые синтезированы твердые растворы  $\text{Li}_6A\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ), исследованы спектрально-люминесцентные свойства и продемонстрирована вероятность использования данных соединений в качестве люминофоров ближнего и коротковолнового ИК диапазона. Показано, что следовые количества ионов гольмия позволяют получить интенсивную эмиссию в коротковолновом ИК диапазоне.

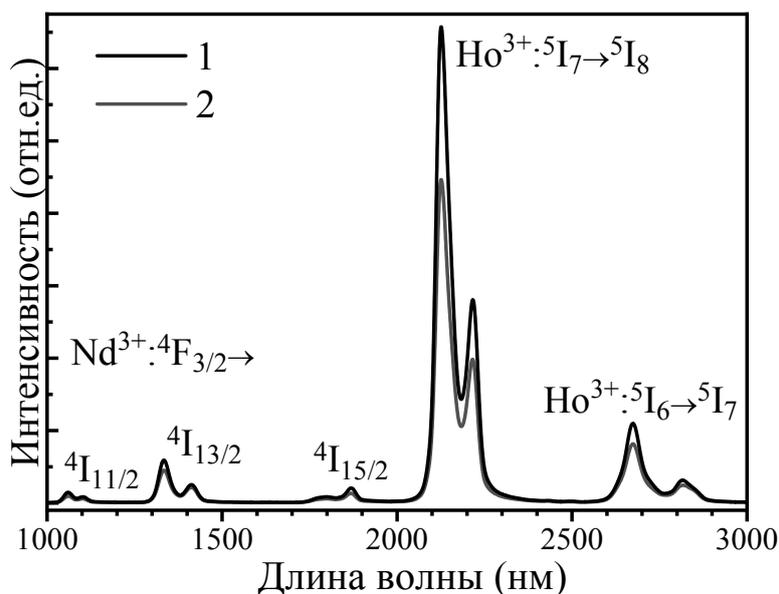


Рис. 2. Спектры люминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 808 \text{ нм}$ )  $\text{Li}_6\text{CaLa}_{1.975}\text{Nd}_{0.025}\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Ho}^{3+}$  (1)  $\text{Li}_6\text{SrLa}_{1.975}\text{Nd}_{0.025}\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Ho}^{3+}$  (2)

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИХТТ УрО РАН. Рентгенографические исследования проведены в ЦКП «Рентгеноструктурный анализ» при ИХТТ УрО РАН. Спектроскопия комбинационного рассеяния выполнена в ЦКП «Состав вещества» при ИВТЭ УрО РАН. Я.В. Бакланова благодарит за поддержку СП-3310.2018.1.

#### ЛИТЕРАТУРА

1  $\text{Nd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ -codoped garnet-related  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}$  phosphor with NIR luminescence / Y.V. Baklanova, O.A. Lipina, L.G. Maksimova, A.P. Tyutyunnik,

I.I. Leonidov, T. A. Denisova, V.G. Zubkov // Spectrochim. Acta, Part A. – 2017. – Vol. 180. – P. 105–109.

2 The luminescence of trigonal bipyramidal  $\text{NbO}_5^{5-}$  and  $\text{TaO}_5^{5-}$  and a comparison with other niobates and tantalates / G. Blasse, M.J.J. Lammers, H.C.G. Verhaar, L.H. Brixner, C.C. Torardi // J. Solid State Chem. – 1985. – Vol. 60. – P. 258–261.

3 Dependence of the Li-Ion conductivity and activation energies on the crystal structure and ionic radii in  $\text{Li}_6\text{MLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  / W.G. Zeier, S. Zhou, B. Lopez-Bermudez, K. Page, B.C. Melot // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2014. – Vol. 6. – P. 10900–10907.

4 Dual effects of  $\text{Nd}^{3+}$  in  $\text{Nd}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ :  $\text{CaLaGa}_3\text{O}_7$  crystal on 2.86  $\mu\text{m}$  emission / Y. Liu, M. Hu, Y. Wan, Z. You, J. Li, Z. Zhu, C. Tu // J. Lumin.– 2018. – Vol. 201. – P. 143–147.

УДК 620.3; 66.0

С.Б. Баллыев, аспирант, Р.Р. Хабиров, аспирант  
Ф.С. Шарифуллин, профессор, д.т.н.  
(КНИТУ, Россия, Казань)

## ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

**Введение.** Согласно национальному законодательству по нанотехнологиям, было определено, что нанотехнология это такая структура частиц с размером не менее 1 нм, используемая для модификации материалов, с новыми свойствами. Нанотехнологию можно охарактеризовать как деятельность на уровне атомов и молекул, которая находит применение в реальном мире. Наночастицы широко используются в коммерческих продуктах в диапазоне от 1 до 100 нм. Нанотехнология привлекает все большее внимание в мире, поскольку широко распространено мнение, что она обладает огромным потенциалом применения новых продуктов. Уникальные и новые свойства наноматериалов привлекли не только ученых и исследователей, но и бизнес-работников, благодаря их огромному экономическому потенциалу. Поэтому интерес использования нанотехнологий в текстильной промышленности на сегодняшний день растет.

Первая работа по нанотехнологиям в текстильной промышленности была проведена Nano-Tech, дочерней американской компанией Burlington Industries. Позже многие текстильные компании начинают вкладывать денежные средства в развитие нанотехнологий. Покрытие

поверхности материала, является распространенным методом нанесения наночастиц на материалы легкой промышленности. Композиции для покрытия, которые могут модифицировать поверхность материала, обычно состоят из наночастиц. Наночастицы могут прикрепляться к материалам с помощью установки, настроенной на соответствующее давление и скорость, с последующей сушкой и отверждением. Свойства, придаваемые материалам в результате использования нанотехнологий, включают такие как, водоотталкивающую, несминаемость, антибактериальную, антистатическую защиту, защиту от ультрафиолетового излучения, окрашивающую способность и т. д.

**Водоотталкивающая способность.** Американская компания Nano-Tech улучшает водоотталкивающие свойства ткани, создавая вещества, представляющие собой углеводороды и 1/1000 размера хлопкового волокна, которые добавляются в материал для создания эффекта прочности в последующем процессе обработки [1].

Помимо Nano-Tech, швейцарская текстильная компания Schoeller разработала нано-вещество для производства водоотталкивающих материалов. Это вещество включает в себя трехмерную структуру поверхности с гелеобразующими добавками, которые отталкивают воду и предотвращают прикрепление частиц влаги на поверхности материала. В результате, поверхность остаётся сухим даже во время тяжелого дождя [2].

С другой стороны, гидрофобное свойство можно придать хлопчатобумажной ткани, покрыв ее тонкой плазменной пленкой из наночастиц. Для нанесения наночастиц гидрофобной пленки на поверхности хлопчатобумажной ткани, применяется плазма с фторуглеродным веществом [3].

**УФ-защита.** Неорганические УФ-блокаторы более предпочтительны, чем органические, поскольку они нетоксичны и химически устойчивы как при воздействии высоких температур, так и при УФ-излучении. Неорганическими УФ-блокаторами обычно являются некоторые полупроводниковые оксиды, такие как  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Среди этих полупроводниковых оксидов обычно используют диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) и оксид цинка ( $\text{ZnO}$ ). Было установлено, что наноразмерный  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  были эффективными в поглощении и рассеянии УФ-излучения. Это связано с тем, что наночастицы имеют большую площадь поверхности на единицу массы и объема, чем обычные материалы, что приводит к повышению эффективности блокировки УФ-излучения. Для малых частиц рассеяние света преобладает примерно на одной десятой длины волны рассеянного света. Теория рассеяния Рэлея

утверждала, что рассеяние сильно зависит от длины волны, где рассеяние обратно пропорционально длине волны четвертой степени. Эта теория предсказывает, что для рассеяния УФ-излучения между 200 и 400 нм, оптимальный размер частиц будет между 20 и 40 нм [4].

**Антибактериальные свойства.** Для придания антибактериальных свойств используются наноразмерные вещества, такие как серебро, диоксид титана и оксид цинка. Ионы металлов и металлические соединения обладают определенной степенью стерилизации. Считается, что часть кислорода в воздухе превращается в активный кислород, в результате ион металла растворяет органическое вещество, тем самым создавая стерилизующий эффект. При использовании наноразмерных частиц количество частиц на единицу площади увеличивается, таким образом, антибактериальные эффекты усиливаются.

Частицы наносеребра имеют чрезвычайно большую относительную площадь поверхности, что увеличивает их контакт с бактериями. Следовательно, наноразмерные частицы серебра широко применяются при производстве носков, перчаток и т.д. Кроме того, частицы наносеребра можно наносить на целый ряд других медицинских материалов [5].

**Вывод.** В данной обзорной статье было рассмотрено преимущество применений нанотехнологий в легкой промышленности. Также в работе было затронута история применения нанотехнологии в легкой промышленности, выделены основные 3 преимущества применений нанотехнологии по отношению легкой промышленности.

Хочется отметить, что в последние десятилетия применение нанотехнологий развивается высокими темпами. Изучаются новые методы применения нанотехнологий в легкой промышленности, новые материалы и свойства частиц.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Russell, E., Nanotechnologies and the shrinking world of textiles, Textile Horizons, 2002. 9/10: p. 7-9.
2. Yeo, S.Y., Lee, H.J., and Jeong, S.H., Preparation of nanocomposite fibers for permanent antibacterial effect, Journal of Materials Science, 2003. 38: p. 2143-2147.
3. Xin, J.H., Daoud, W.A., and Kong, Y.Y., A New Approach to UV-Blocking Treatment for Cotton Fabrics, Textile Research Journal, 2004. 74: p. 97-100.
4. Yeo, S.Y. and Jeong, S.H., Preparation and characterization of polypropylene/silver nanocomposite fibers, Polymer International, 2003. 52: p. 1053-1057.

5. Athinson, W., Hi-ho silver, Industrial Fabric Product Review, 2003. 88: p. 12-17

УДК 666.26

И.О. Беляченков, магистрант  
(РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва)

## **ПРОИЗВОДСТВО СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ**

Впервые ситаллы были получены в 1955 году в Румынии. История создания ситаллов в СССР связана с деятельностью И. И. Китайгородского, руководившего в 50-60-е годы разработкой этого принципиально нового класса неорганических материалов.

В отличие от используемого за рубежом термина «стеклокерамика», И.И. Китайгородский дал новым материалам название, образованное сложением первой буквы слова «стекло» и окончанием слова «кристалл», т.е. ситаллы состоят из кристаллической и остаточной стекловидной фаз. Кристаллы имеют обычно размеры менее 1 мкм, а их объемная концентрация может меняться в большом диапазоне [1].

На протяжении многих этапов развития стеклоделия способность стекла закристаллизовываться вызывала проблемы при производстве стеклянных изделий, так как в данном случае процесс кристаллизации стекла приводил к браку. Но после того, как обнаружилось, что стекла определенных составов при соответствующих режимах термической обработки, превращаются в материалы с повышенными термомеханическими свойствами, начались активные исследования.

Однако особый интерес представляют шлакоситаллы, ситаллы на основе отходов металлургической промышленности – доменных шлаков – с добавкой кварцевого песка и небольшого количества других компонентов. Также в качестве сырья могут использоваться шлаки и золы топливной, отходы фосфорной и серной промышленности [2].

Технология получения шлакоситаллов состоит из двух этапов:

- 1) получение стекла на основе шлака и изготовление из него изделий;
- 2) термическая обработка изделий, приводящая к кристаллизации стекла и переходу его в стеклокристаллический материал (направленная или катализируемая кристаллизация).

Для запуска процесса образования зародышей, которые затем и превратятся в кристаллическую фазу, вводят разнообразные катализаторы кристаллизации, в качестве которых могут выступать оксиды

(TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.), фториды, сульфиды, селениды и различные комбинации компонентов.

В 1959 году благодаря разработанной теоретической базе и накопленному экспериментальному опыту совместная работа кафедры стекла МХТИ им. Д.И. Менделеева (ныне РХТУ им. Д.И. Менделеева) и коллективов заводов «Автостекло» и им. Октябрьской революции в Константиновке Донецкой области привела к созданию первой в мире промышленной технологической линии по производству листового шлакоситалла методом непрерывного проката и пресованных плиток [3]. Это достижение советских стеклоделов стало возможным во многом благодаря плодотворной и многогранной работе выдающихся ученых: И.И. Китайгородского, Н.М. Павлушкина и П.Д. Саркисова.

Таблица 1 – Свойства шлакоситаллов

Параметр	Вид шлакоситалла		
	воластонитовый	пироксеновый	мелилитовый
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2650	2970	2880
Прочность на изгиб, МПа	100 - 120	130 - 150	180
Микротвердость, МПа	6500 - 7500	9200	8900
Истираемость, г/см <sup>2</sup>	0,015 - 0,03	0,004	-
ТКЛР · 10 <sup>7</sup> , К <sup>-1</sup>	85,0	85,0	85,5
Термостойкость, °С	120 - 150	350	200
Температура размягчения, °С	950	1080	1080
Химическая стойкость, %			
в HCl	98,9	-	88,9
в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	99,6	99,7	-
в NaOH	84,0	-	97,5

После освоения технологии производства темно-серого и белого шлакоситаллов были разработаны цветные и мраморовидные шлакоситаллы, например, сигран.

Изделия из шлакоситаллов, ввиду их тонкокристаллической структуры, обладают повышенными физико-химическими и механическими свойствами (таблица 1).

Выпускаемые в промышленных масштабах в 60-70 годы прошлого века шлакоситаллы нашли применение в качестве облицовочных, износостойких и химически устойчивых материалов при строительстве различных зданий, а также при футеровке аппаратов, желобов и других сооружений, которые подвержены воздействию абразивных и агрессивных сред.

В настоящее время актуальность шлакоситаллов возрастает в связи с тем, что производство этого материала позволит решать серьезные экологические проблемы. При выплавке 1 т металла, как готового продукта, образуется около 1 т шлака [4], который накапливается в огромных отвалах. Однако эти отходы могут использоваться достаточно эффективно: на 1 т стекломассы расход гранулированного доменного шлака составляет в среднем 500-650 кг (таблица 2).

Таблица 2 – Показатели производства листового шлакоситалла [3]

На производство 1 т листового шлакоситалла расходуется	
электроэнергия, кВт·ч	170
технологическое топливо (калорийность 7000 ккал/кг), кг	1070
техническая вода, м <sup>3</sup>	24,5
умягченная вода, м <sup>3</sup>	5,5
Расход сырья на 1 т стекломассы, кг	
шлак	500 - 650
песок	300 - 400
сода	60 - 80
кремнефтористый натрий	40 - 50

Ввиду небольшой стоимости исходного сырья, высокой механизации способа получения в сочетании с высокими эксплуатационными характеристиками делают шлакоситалл конкурентоспособным по отношению к традиционным материалам при использовании его в аналогичных целях.

Таким образом, исходя из экологических и экономических соображений возрождение производства шлакоситаллов позволит снизить экологическую нагрузку на многие регионы, а также получать недорогой и качественный строительный материал.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Павлушкин Н. М. Химическая технология стекла и ситаллов // М.: Стройиздат. – 1983. – 432 с.
2. Мелконян Р. Г., Суворова О. В., Макаров Д. В. Опыт и перспективы использования отходов горно-металлургического комплекса для получения стекол и стеклокристаллических материалов // Вестник Кольского научного центра РАН. – 2016. – №. 1 (24).
3. Павлушкин Н.М., Саркисов П.Д., Орлова Л.А. Шлакоситаллы: Учеб. пособие. – М.: МХТИ. – 1977. – 72 с.
4. Шлакоситалл [Электронный ресурс] // ООО "УкрНИИСтекла". – Режим доступа: <http://ukrglass.ru/page1/shlakositall>.

## **ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЛИТИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОТОНИРОВАННЫХ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ**

В условиях современного быстро развивающегося общества литий считается одним из наиболее востребованных материалов для применения в различных областях промышленности, особенно для мобильных источников энергии.

Основными источниками лития выступают отложения соляных озер и горные породы – пегматиты. Почти 60% лития получают из рассола осаждением известковой соды в виде карбоната лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) путем выпаривания. Известно несколько исследований с использованием различных осаждающих агентов и условий данного процесса [1, 2]. Испарение в этом процессе осуществляется за счет солнечного света – основного источника энергии, что делает производство лития из соляных озер более доступным по сравнению с другими методами и источниками. Однако указанный процесс занимает достаточно длительное время от 12 до 18 месяцев. Кроме того, после процесса испарения возникает необходимость отделения ионов других металлов по разнице растворимости, что вызывает трудности по извлечению лития с высокой эффективностью, особенно когда ионы лития отделяются от ионов магния. В дополнение, во время этого процесса образуется большое количество промышленных отходов, приводящих к нежелательному загрязнению окружающей среды.

Другим методом извлечения лития является процесс ионного обмена селективными по отношению к ионам лития адсорбентами [3]. Традиционными материалами, используемыми в данном методе, являются оксиды марганца со структурой шпинели, которые работают как литий ионное сито [4]. Они являются высокоселективными к иону лития и эффективными для его извлечения. Однако регенерация адсорбентов занимает пару недель. Кроме того, ионы марганца в адсорбенте растворяются во время регенерации, ограничивая повторное использование [5].

В данной работе в качестве новых сорбентов для ионов лития предлагается использовать протонированные полититанаты калия (ПТКП). Материалы получены путем обработки рентгеноаморфного

слоистого полтитаната калия, синтезированного в гидроксидно-соле-вом расплаве и характеризующего рН суспензии ~10-11, в растворах серной кислоты при стабильных значениях водородного показателя от 2.0 до 7.0 с шагом 1.0. Процесс протонирования обеспечивает высокую удельную поверхность исследуемых сорбентов и увеличение межслой-ного расстояния, что в совокупности обеспечивает необходимую эф-фективность извлечения ионов лития из водных растворов и дает воз-можность нанесения сорбентов на твердую подложку для их широкого промышленного применения. Различная кислотность среды во время протонирования оказывает влияние на состав и структуру образу-ющихся продуктов, что вызывает дополнительный научный интерес.

Сорбционная способность ПТКП исследована на примере вод-ного раствора LiCl с концентрацией 10 ммоль/л при концентрации сор-бентов 5 г/л. Концентрация ионов лития в растворе определяли потен-циометрическим методом с использованием иономера лабораторного И-160МП, оснащенного литий-селективным электродом ЭЛИС-142Li, через 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240 минут.

Эффективность извлечения ионов лития протонированными полтита-натами калия рассчитывали по формуле:

$$\text{Э, \%} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация ионов лития в растворе, ммоль/л;  $C_t$  – концентрация ионов лития в растворе в момент времени  $t$ , ммоль/л. Эффективность извлечения ионов лития из водного раствора его хло-рида с использованием протонированных полтитанатов калия пред-ставлена в таблице 1.

Таблица 1. Эффективность извлечения ионов лития из водного раствора его хлорида с использованием протонированных полтитана-тов калия

№ п/п	Сорбент	Э, %
1	ПТКП (рН~2.0)	13.7±0.2
2	ПТКП (рН~3.0)	25.0±0.4
3	ПТКП (рН~4.0)	54.1±0.5
4	ПТКП (рН~5.0)	15.4±0.4
5	ПТКП (рН~6.0)	22.0±0.1
6	ПТКП (рН~7.0)	41.5±0.5

Наибольшую эффективность извлечения демонстрируют об-разцы, протонированные при рН ~ 4.0 и 7.0. В первом случае, предпо-ложительно, это связано с оптимальным замещением ионов калия на ионы гидроксония/водорода в процессе протонирования, достаточным

для увеличения удельной поверхности за счет эксфолиации слоистых частиц полититаната калия и недостаточным для начала процесса кристаллизации сорбентов, приводящем к обратному эффекту. Во втором случае – увеличением количества нейтральных и отрицательно заряженных центров сорбции, что благоприятно влияет на связывание катионов щелочного металла.

Установлено, что сорбционное квазиравновесие в системе суспензия ПТКП – водный раствор хлорида лития достигается спустя максимум 60 минут взаимодействия.

Таким образом, полученные полититанаты калия в зависимости от степени протонирования, обусловленной рН модифицирующей суспензии, характеризуются различной эффективностью извлечения ионов лития в диапазоне от 14 до 54 %.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bukowsky H., Uhlemann E., Steinborn D. The recovery of pure lithium chloride from “brines” containing higher contents of calcium chloride and magnesium chloride // Hydrometallurgy. – 1991. – Vol. 27. – № 3. – P. 317-325.
2. An F. P. et al. Observation of electron-antineutrino disappearance at Daya Bay // Physical Review Letters. – 2012. – Vol. 108. – № 17. – P. 171803.
3. Miyai Y., Ooi K., Katoh S. Recovery of lithium from seawater using a new type of ion-sieve adsorbent based on  $MgMn_2O_4$  // Separation Science and Technology. – 1988. – Vol. 23. – № 1-3. – P. 179-191.
4. Chitrakar R. et al. Recovery of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent ( $H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$ ) derived from  $Li_{1.6}Mn_{1.6}O_4$  // Industrial & engineering chemistry research. – 2001. – Vol. 40. – № 9. – P. 2054-2058.
5. Nishihama S., Onishi K., Yoshizuka K. Selective recovery process of lithium from seawater using integrated ion exchange methods // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2011. – Vol. 29. – № 3. – P. 421-431.

Н.А. Бондарева, аспирант,  
П.П.Пурыгин профессор, д.х.н., В.А. Ермохин, к.х.н.  
(Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева)

### **СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ТАУРИНА И АМИНОКАПРОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

В ходе проделанной работы нами были вновь синтезированы таурин и некоторые композиции на основе таурина и аминокaproновой

кислоты, произведена ТСХ в системе спирт/вода – 1/1, сняты ИК спектры. Данные соединения предположительно обладают антиагрегантными и проагрегантными свойствами, что в дальнейшем будет нами исследовано влияния впервые синтезированных соединений и препарата сравнения на показатели коагулограммы в условиях *in vitro* на донорской крови человека.

Таурин является одной из наиболее распространенных аминокислот в ЦНС и играет важную роль в интеграции таких физиологических процессов, как осморегуляция, нейропротекция и нейромодуляция. Сырьем для синтеза таурина является цистеин – аминокислота, которая принимает участие в формировании тканей и запускает в них процессы обезвреживания токсинов. Сам по себе таурин является серосодержащим продуктом, который в естественном виде содержится в желчи и тканях человека, но эти объемы крайне малы. Вещество хорошо растворяется в жидкостях, благодаря чему его нередко включают в состав пищевых добавок и лекарственных препаратов. Чтобы запустить синтез элемента в организме, должны быть выполнены определенные условия. В частности, для осуществления процесса нужны определенные ферменты. После выявления многочисленных положительных свойств таурина, его стали включать в лекарственные препараты внушительного спектра действия.

Получение таурата кальция: интенсивно перемешиваемую суспензию гидроксида кальция (7,4 г, 0,1 моль) в воде (50 мл) кипятят в течение 15 минут. Таурин (25 г, 0,2 моль) добавляли к этой горячей суспензии, и полученную смесь перемешивали в течение еще 15 минут. Полученный мутный раствор таурата кальция фильтруют, а воду удаляли при пониженном давлении. Полученные влажные кристаллы обрабатывали этанолом (50 мл) до полной кристаллизации. таурат кальция собирали фильтрованием, промывали этанолом и сушили под вакуумом. Количество кальция, полученный таурат составил 27,5 г (95% выхода). ИК-спектроскопия подтвердили идентичность соединения [2]. Остальные соли и композиции были синтезированы аналогичным способом.

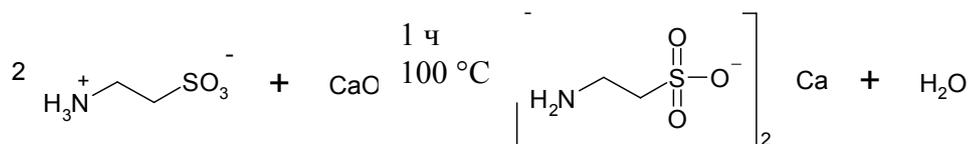
Основываясь, на изложенной выше проблематике вопроса нами было отобрано несколько органических соединений, обладающих различными агрегатными, проагрегантными и противовирусными свойствами. Для использования их в дальнейшем синтезе новых, органических соединений с более сложной молекулярной структурой.

Также данную методику, описанную в предыдущей главе, мы использовали для получения следующих комплексных органических соединений:

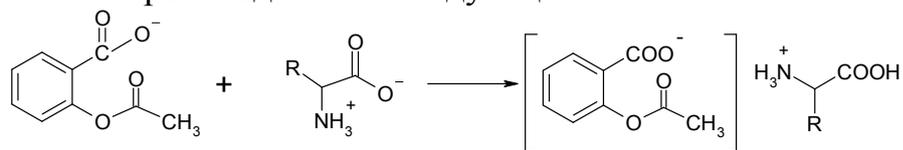
Аминокапроновая кислота (131,173) + таурин (125,14)  
 Аминокапроновая кислота (131,173)+ аспирин (180,157)  
 Аминокапроновая кислота (131,173) + таурат лития (132,08) Ами-  
 нокапроновая кислота (131,173) + таурат кальция (165,188)  
 Аминокапроновая кислота (131,173) + лизин (146,19)

Полученные соединения в дальнейшем планируется протестиро-  
 вать на агрегометре с использованием насыщенной тромбоцитами  
 плазмы крови человека для определения анти - или проагрегантной ак-  
 тивности данных соединений.

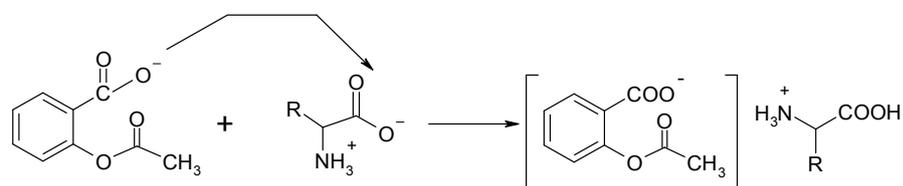
Синтез таурата кальция представлен на схеме:



Соли таурина и композиции были синтезированы из соответствующих  
 производных по следующей схеме:



Предполагаемый механизм реакции:



Индивидуальность всех полученных соединений подтверждена  
 методом ИК-спектром ( приложение 1).

### Выводы

1. В результате проделанной работы были получены следующие  
 композиции на основе таурина: таурат кальция и аминокапроновая кис-  
 лота, аминокапроновая кислота и аспирин, аминокапроновая кислота и  
 лизин, аминокапроновая кислота и таурин, аминокапроновая кислота и  
 лития таурат.

2. Полученные композиции соединений в дальнейшем планируется  
 протестировать на агрегометре с использованием насыщенной тромбо-  
 цитами плазмы крови человека для определения анти - или проагре-  
 гантной активности данных соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 А.А. Желтова Фармакологическая коррекция дисфункции эндотелия ишемии миокарда в условиях экспериментального дефицита магния: автореферат дисс. канд. мед. наук / ВГМУ, Волгоград. 2012. 24 с.
- 2 А.С. Гильмутдинова Действие производных 1-аминокислотыкарбонной кислоты на индуцированную агрегацию тромбоцитов человека *in vitro*: дисс. магист. био. наук / СамГУ, Самара. 2014. 67с.
- 3 Р.Г. Кадырова, Г.Ф. Кабиров, Р.Р. Муллахметов // Ученые записки казанской государственной академии ветеринарной медицины им. Н.Э. Баумана. 2013. №216. С. 157–164.

УДК 665.658

Ю.А. Булавка, доцент, к.т.н.  
С.Ф. Якубовский, доцент, к.х.н.  
(Полоцкий государственный университет, г.Новополоцк)

### **РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НАФТАЛИНА ИЗ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА**

В перспективе, в связи с сокращением добычи нефти и угля острее станет проблема расширения сырьевых ресурсов для производства ароматических углеводородов. В качестве потенциального источника ароматики и продуктов нефтехимии наибольший интерес может представлять тяжелая смола пиролиза углеводородного сырья, которая характеризуется высоким содержанием нафталина.

В настоящее время нафталин является востребованным на рынке продуктом, который используется для синтеза моно- и полисульфокислот, в производстве фталевого ангидрида, красителей и прочих продуктов и полупродуктов. Активно развивается направление получения сулерплатификаторов для бетона из нафталина.

В настоящее время, в странах СНГ нафталин получают в основном из каменноугольной смолы, насыщенной гетероатомными соединениями, что требует дорогостоящих технологических операций, связанных с очисткой смолы от серо-, азот- и кислородсодержащих соединений.

На рисунке 1 приведены основные производители нафталина расположенные в странах СНГ и стоимость выпускаемого ими продукта.

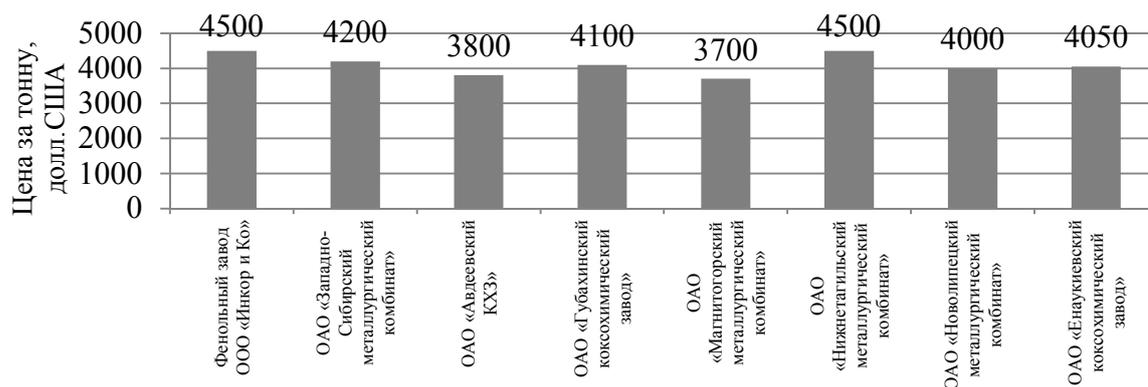


Рисунок 1 -Основные производители нафталина расположенные в странах СНГ

Цена за 1 тонну нафталина колеблется от 3800 долл. США до 4500 долл. США. На территории Беларуси производства по выпуску нафталина отсутствуют. В связи с сокращением добычи угля и производства каменноугольного кокса объемы производства нафталина не удовлетворяют потребностям химической промышленности. В связи с этим, интерес представляет получение нафталина из других сырьевых источников, в том числе из отходов различным производств. В частности, тяжелая смола пиролиза (ТСП) является побочным продуктом пиролиза углеводородного сырья, представляет из себя смесь различных групп углеводородов, преимущественно ароматических с температурой кипения выше  $180^{\circ}\text{C}$ , в которой практически отсутствуют гетероатомные соединения. В настоящее время тяжелая смола пиролиза используется не рационального как компонент котельного топлива. В Беларуси на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан» объемы выработки ТСП составляют около 12 тысяч тонн в год. Вопрос рационального использования ТСП актуален для белорусского предприятия в связи с грядущими планами по увеличению мощности предприятия, что приведет к увеличению количества побочных продуктов и обострению проблем, связанных с их сбытом. Выполненные нами исследования показали [1-5], что в жидком концентрате ТСП содержание нафталина доходит до 18 % масс. Т.е. потенциальный выход нафталина при существующей производительности на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан» может составить более 1000 тонн в год.

В настоящее время предложены различные технологические разработки, не нашедшие широкого промышленного применения, предусматривающие выделение нафталина путем каталитической гидростабилизации, гидрогенизационной очисткой от непредельных углеводородов в присутствии катализатора; полимеризацией в присутствии ка-

тализатора, ректификации в двух вакуумных колоннах и другие способы. Недостатками указанных способов являются высокие энергозатраты, использование водорода и дорогостоящих катализаторов и инициаторов, либо низкая степень чистоты нафталина. Нами запатентован способ получения нафталина из фракции жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья, включающий простую атмосферную и затем вакуумную разгонку ТСП с выделением концентрата нафталина, который подвергают азеотропной ректификации, а затем направляют на стадии кристаллизации и прессования с получением продукта соответствующего требованиям ГОСТ 16106 на «Нафталин-очищенный».

Разработан бизнес-план проекта с горизонтом расчета на 5 лет, инвестиционные затраты составляют около 3,1 млн долл. США, чистый дисконтированный доход 6,9 млн долл. США, внутренняя норма доходности 74 %, динамический срок окупаемости 2,67 года, рентабельность продукции 28%, данные результаты подтверждают целесообразность инвестирования денежных средств в данный проект.

Остаток ТСП, из которой извлечён нафталин предлагается использовать в качестве противосмерзающего средства для транспортировки при низких температурах воздуха нефтяного кокса, полезных ископаемых и других рыхлых вскрышных пород с повышенной влажностью железнодорожным и прочими видами транспорта. Установлено, что предлагаемый продукт не уступает по физико-химическим свойствам промышленному аналогу Ниогрину.

Реализация процесса получения нафталина из ТСП с меньшими затратами и более высокой степенью частоты позволит повысить рентабельность этиленовых производств и получить новый для белорусского рынка продукт.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Инновационный подход к переработке тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья /Булавка Ю.А., Якубовский С.Ф., Хохотов С.С., Ляхович В.А.// Сборник трудов XII Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России». – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2018. –с.23-26.
2. Противосмерзающего средства из отходов нефтехимии для транспортировки топливного кокса /Ляхович В.А., Емельянова В.А., Булавка Ю.А.// Сборник докладов 72-й Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2018» (23-26 апреля 2018 г. Москва). – Том 2.– М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2018. –С.366

3. Современные направления переработки тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья /Ю.А. Булавка, В.А. Ляхович, А.С. Москаленко// Новые технологии– нефтегазовому региону: материалы Международной научно-практической конференции/ отв. ред. П. В. Евтин. – Тюмень: ТИУ, 2018.- С.33-35

4. Получение нового для белорусского рынка продукта нефтехимии – нафталина/ Ю.А. Булавка, С. Ф. Якубовский, С. С. Хохотов//Горизонты и перспективы нефтехимии и органического синтеза: материалы Международной научной конференции-Уфа: Изд-во «Реактив», 2018.- С.138-139.

УДК 661.183.122

Valter K.A., student  
Dontsova T.A., Ph. D., Associate Professor  
("Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine)

### **ACID-BASE PROPERTIES OF TITANIUM (IV) OXIDE MATERIALS**

Titanium (IV) oxide is widely used as a semiconductor photocatalyst due to properties such as corrosion resistance, chemical stable, no toxicity, highly photocatalytically activity and low cost [1]. It is widely used as a photocatalyst for the treatment of organic pollutants, decomposition of solutions of dyes from sewage at room temperature. However, the disadvantages of using unmodified  $TiO_2$  in the field of water purification are the complicacy of its separation after the completion of the photocatalytic process. Therefore, as shown in [2], it is appropriate to modify it by magnetite and study its acid-base properties.

It was studied in [2] the total acidity and difference in the distribution of surface acid-base centers of sorbent based on  $TiO_2$  (Degussa P25) modified by  $Fe_3O_4$  with magnetite content of 1% and pure titanium (IV) oxide. Based on the data it was decided to increase the content of magnetite to 2% and analyze the future direction of change in the acid properties of the surface of titanium (IV) oxide.

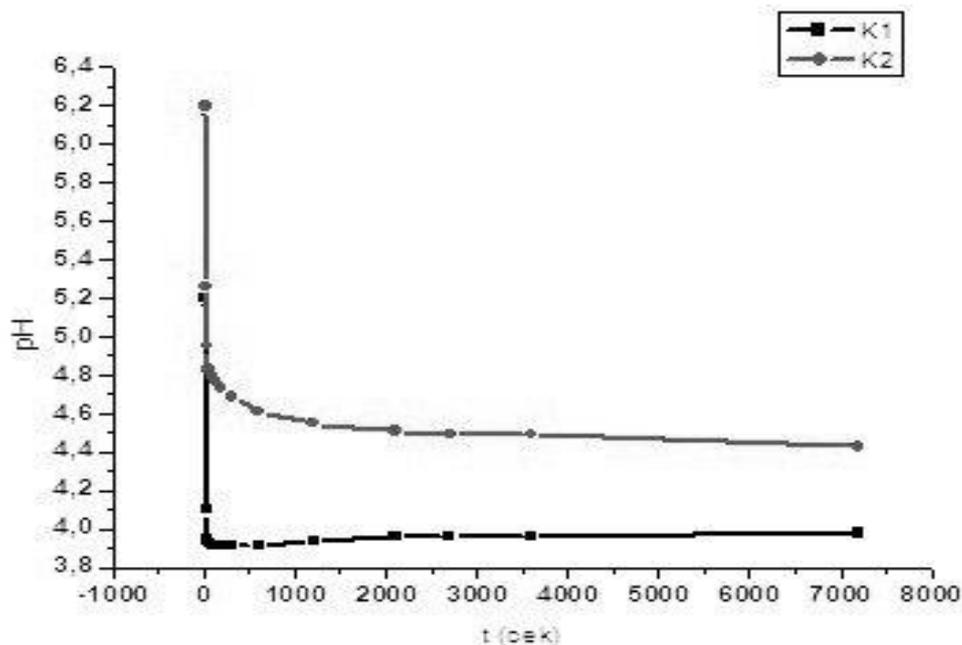


Fig. 1. The change in pH of aqueous suspensions with time for samples: K1 – TiO<sub>2</sub>; K2 – TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (2 %).

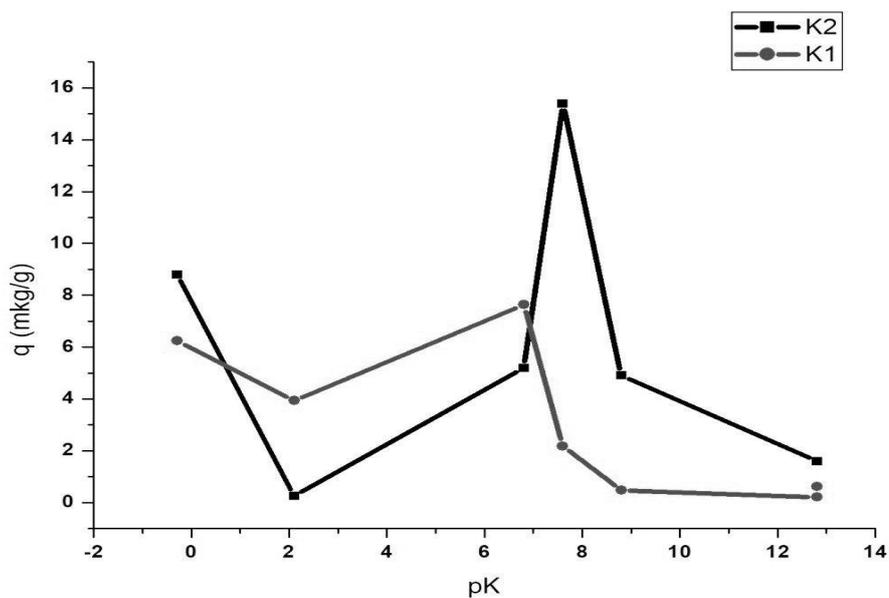


Fig. 2. Acid-base centers on sample surfaces: K1 – TiO<sub>2</sub>; K2 – TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (2 %).

The research showed that TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (2%) exhibits an acidic character, alike pure TiO<sub>2</sub> and the TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite (1%). The modified TiO<sub>2</sub> samples have higher pH of the isoionic point (Fig. 1). It indicates that the modification of pure titanium (IV) oxide leads to the appearance of basic centers. This assumption is confirmed by the distribution of acid-base centers

on the sample surface obtained by the Hammett method. So, in Fig.2 shows the distribution of acid-base centers on the surface of pure  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  composite (2%). According to Fig. 2 the increasing of centers is observed on the surface after magnetic modification (pK of 7.6). This fact, in our opinion, changes the general acidity towards basicity.

After comparing the results of researches using a sorbent with a lower content of magnetite (1%), we can conclude that the increase of the magnetite content in the  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  composite, their acidity decreases, due to an increase of the basic centers on the surface.

#### REFERENCES

1. Wei, J., Leng, C.J., Zhang, X., Synthesis and magnetorheological effect of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$  nanocomposite // Journal of Physics: Conference Series 149, 2009.

2. Вальтер, К.А., Донцова, Т.А. Порівняння кислотно-основних властивостей модифікованого та немодифікованого титану (IV) оксиду P25 // Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво: матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції, м. Шостка, 14-16 листопада 2018 року, 2018.

УДК 547-386

В.С. Васильев, магистрант,  
Ю.Б. Ельчищева, доцент, к.х.н.  
(Пермский государственный национальный исследовательский университет,  
г. Пермь)

### **ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ N-ТРИДЕКАНОИЛ-N'-МЕТАНСУЛЬФОНИЛГИДРАЗИНА С ИОНАМИ $\text{Cu(II)}$ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ РЕАГЕНТА-СОБИРАТЕЛЯ**

Флотация находит применение в различных технологических процессах. Одним из основных способов флотация выступает при обогащении полезных ископаемых, например, руд цветных металлов и редкоземельного сырья. Также следует заметить, что флотационные процессы используются и при очистке водных ресурсов. Изучение и совершенствование флотационных процессов позволит значительно увеличить область их использования: флотация как часть сложного, многостадийного обогатительного процесса; флотация как часть химико-технологической схемы.

Актуальными представляются исследования, направленные на разработку и улучшение реагентных режимов (в том числе их аппаратного обеспечения [1]), реализация которых позволит обеспечить высокую степень извлечения целевых компонентов. В данном случае одним из элементов, обуславливающих возможность расширения сферы применения флотации, является развитие базы применяемых флотореагентов.

В рамках настоящего исследования изучались физико-химические и комплексообразующие свойства N-тридеcanoил-N'-метансульфонилгидразина (ТМСГ) с ионами Cu(II) для оценки возможности применения реагента в качестве собирателя в процессах ионной флотации.

Исследование физико-химических свойств реагента связано с определением растворимости, характеристикой кислотно-основных свойств (в частности, определением констант кислотной диссоциации  $pK_a$  спектрофотометрическим методом), оценкой поверхностно-активных параметров.

Изучение степени осаждения ионов меди(II) с ТМСГ от характера среды показало, что исследуемый реагент извлекает ионы меди(II) в достаточно широком диапазоне pH – от 6,5 до 10,5.

Интерес представляло также исследование молярных соотношений компонентов [Cu(II)]:[ТМСГ] в образующихся в растворе комплексных соединениях. Также были препаративно выделены и идентифицированы (элементный анализ, ИК-спектры) комплексы Cu(II) с ТМСГ, представляющие собой мелкокристаллические осадки тёмно-зеленого цвета.

Флотационное извлечение ионов меди(II) в экспериментально определенных оптимальных условиях проведения процесса на модельных растворах показало высокую степень осаждения более 99,5 %.

Таким образом, исследуемый реагент представляет интерес в качестве потенциального собирателя в процессах флотационного концентрирования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Абрютин Д.В., Стрельцов К.А. Перспективы развития процесса ионной флотации // Известия вузов. Цветная металлургия. 2013. № 3. С. 3-6.

## **ВЛИЯНИЕ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК НА СНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАСТЫВАНИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ**

В нашей Республике существует дефицит зимних сортов дизельных топлив. Для зимних дизельных топлив разработаны особые требования к низкотемпературным свойствам – температуре помутнения, температуре застывания и предельной температуре фильтруемости [1]. Существенным фактором, влияющим на развитие современного рынка дизельных топлив, является рост доли добычи парафиновой нефти в общем объеме мировой нефтедобычи. Высокоплавкие парафиновые углеводороды, содержащиеся в больших количествах в нефти, а при использовании определённых технологических процессов при переработке на НПЗ переходящие в состав дизельных топлив, являются основным компонентом, повышающим температуру застывания этих топлив и снижающим подвижность при низких температурах эксплуатации [2]. Таким образом, увеличение доли добычи парафиновой нефти приводит к постоянному дефициту промышленности в низкозастывающих дизельных топливах [3]. Актуальность решения, существующей проблемы дефицита топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами, продиктована, в первую очередь, вновь появившейся необходимостью освоения северных территорий для разработки, в том числе и шельфовых месторождений, а также все возрастающей активностью в изучении Арктики.

В связи с этим разработка зимних сортов дизельных топлив в настоящее время является актуальной задачей.

Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив может быть достигнуто депарафинизацией, смешением их с керосином, что крайне неэкономично и пожароопасно, либо использованием депрессорных присадок. Последнее является наиболее эффективным и целесообразным с экономической точки зрения.

Целью настоящей работы является получение зимних сортов дизельных топлив с помощью депрессорных присадок.

Использованные нами депрессоры представляют собой высокомолекулярные соединения, синтезированные на основе отходов химических производств.

Для проведения испытаний нами были использованы 4 опытных образца депрессорных присадок П<sub>1</sub>, П<sub>2</sub>, П<sub>3</sub> и П<sub>4</sub>.

При проведении экспериментов в 100 мл дизельного топлива вводились присадки в количестве 100 мг. Для улучшения их растворения дизельное топливо разогревали, затем подвергали охлаждению и отстаиванию.

В зависимости от температуры проведения экспериментов наблюдалась различная их растворимость (рис. 1).

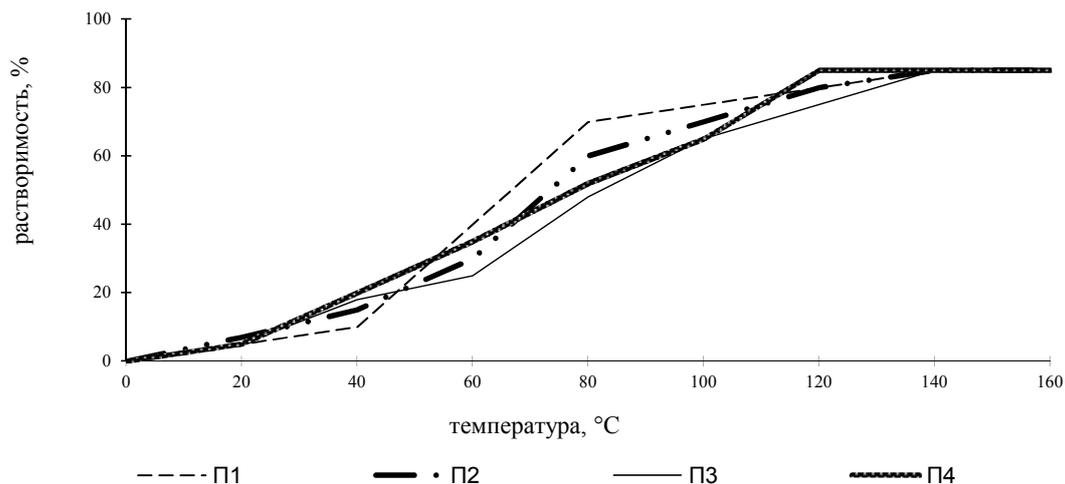


Рис. 1. Влияние температуры на растворимость депрессорных присадок в дизельном топливе

Как видно из рис. 1, с повышением температуры дизельного топлива растворимость присадок увеличивается. Так, при 80 - 90°C наблюдалась максимальная растворимость всех присадок, которая составила 85%, при охлаждении выпал небольшой осадок в виде хлопьев и кристаллов.

При дальнейших исследованиях после отделения осадка мы устанавливали оптимальную концентрацию присадок, при которой достигается наиболее низкая температура застывания дизельного топлива.

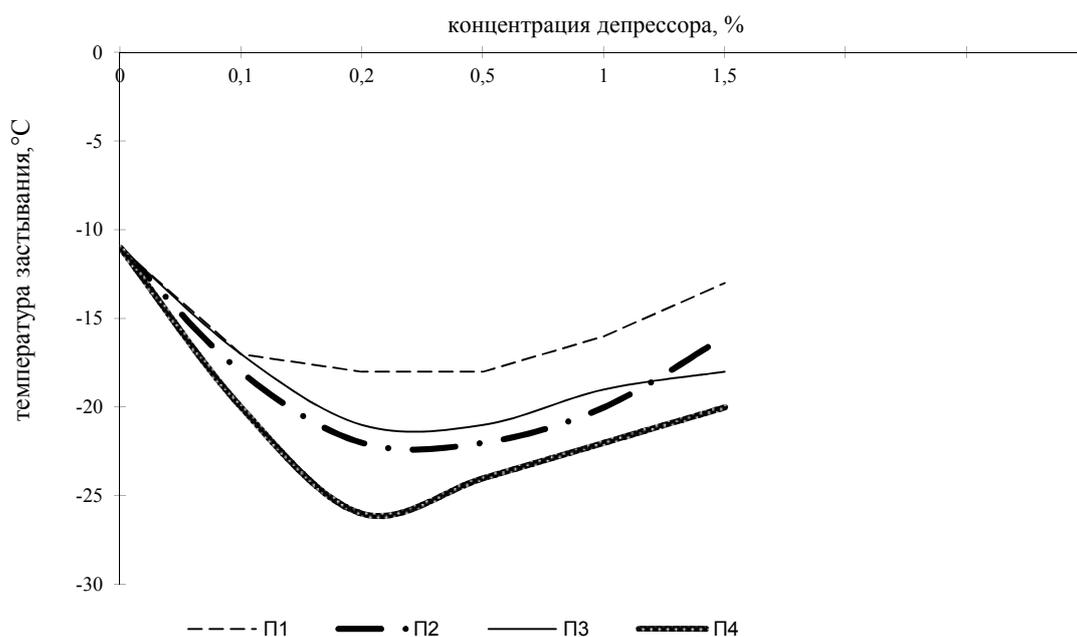


Рис. 2. Влияние концентрации депрессора на температуру застывания дизельного топлива

Как видно из рис. 2, температура застывания базового летнего дизельного топлива составляет  $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а при введении присадки П4 температура застывания топлива значительно снижается. Так при концентрации  $C=0,1\%$  температура застывания дизельного топлива составляет минус  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , при  $0,2\%$  – минус  $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ , при дальнейшем увеличении концентрации депрессора эффективность ее снижается, т.е. температура застывания дизельного топлива повышается.

Влияние концентрации депрессоров на температуру застывания дизельного топлива приведено в таблице 1.

Таблица 1. Влияние концентрации депрессора на температуру застывания дизельного топлива

Депрессор	Концентрация, %					
	0	0,1	0,2	0,5	1	1,5
П <sub>1</sub>	$-11\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-17\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-18\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-18\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-16\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-13\text{ }^{\circ}\text{C}$
П <sub>2</sub>	$-11\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-18\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-22\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-22\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-16\text{ }^{\circ}\text{C}$
П <sub>3</sub>	$-11\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-17\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-21\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-21\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-19\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-18\text{ }^{\circ}\text{C}$
П <sub>4</sub>	$-11\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-26\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-24\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-22\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Результаты проведенных испытаний показали, что синтезированные депрессорные присадки могут быть использованы для снижения температуры застывания летних сортов дизельных топлив.

## ЛИТЕРАТУРА

1. IV Конгресс нефтегазопромышленников России.- Уфа, 2003. - С. 121-122.
2. Митусова, Т.Н Современные дизельные топлива и присадки к ним / Т.Н Митусова, Е.В. Полина, М.В. Калинина. - М.: Техника, 2002. - 64 с.
3. Митусова, Т.Н. Дизельные топлива и присадки, допущенные к применению в 2001-2004 гг. / Т.Н. Митусова, Е.Е. Сафонова, Г.А. Брагина, Л.В. Бармина // Нефтепереработка и нефтехимия, 2006.- М 1.- С. 12-14.

УДК 665.754

О.Ш. Вафаев, З.А. Таджиходжаев, А.Т. Джалилов,  
(ООО Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии  
г.Ташкент)

### **ИЗУЧЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКОЙ**

Парафиновые углеводороды нормального или слабозветвленного строения с числом углеродных атомов более 13 даже при положительных температурах представляют собой твердые вещества. Такие углеводороды содержатся в значительных количествах в дизельных топливах. При их охлаждении часть углеводородов может выпадать в виде твердой фазы. Дальнейшее охлаждение приводит к срачиванию выпавших кристаллов в жесткий каркас и топливо теряет текучесть [1].

Отмеченные явления вызывают большие осложнения при использовании топлив в условиях низких температур, так как кристаллы парафиновых углеводородов забивают топливные фильтры, а потеря топливом подвижности ведет к остановке двигателя или делает его пуск невозможным.

Для улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив используются различные способы, как при их производстве, так и непосредственно перед применением. К первому способу в основном относятся процессы депарафинизации – удаления парафиновых углеводородов нормального строения, облегчения фракционного состава топлив и гидроизомеризация n-алканов. Эти процессы достаточно дорогостоящи и значительно уменьшают получение дизельного топлива из нефти. Иным способом является разбавление дизельного топлива более легкими нефтяными фракциями, что противоречит стратегии рационального использования нефтяных ресурсов, особенно с учетом уси-

лий, прилагаемых для углубления переработки нефти. К тому же используемый для этих целей керосин усиливает износ двигателя, уменьшает цетановое число и увеличивает пожароопасность полученной смеси. [2]

Наиболее эффективным и экономически целесообразным способом улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива является применение депрессорных присадок. Это химические соединения, при введении которых в малых дозах достигается существенное снижение температуры застывания топлива и улучшение текучести при низких температурах. Механизм действия депрессоров окончательно не изучен, однако имеются различные мнения. Согласно им происходит сокристаллизация парафина и депрессора, или при адсорбции депрессора кристаллы приобретают звездообразную форму и не могут слиться в крупные образования. Важно, что и в том и в другом случае предполагается взаимодействие молекулы депрессора (или ее части) с растущим кристаллом. Поэтому пока кристаллы не начали образовываться, действие депрессоров не может проявиться. Это и объясняет отсутствие их влияния на температуру помутнения топлива. Лишь в очень узком интервале условий при малых концентрациях n-парафинов в топливе депрессоры могут влиять на данный показатель. Считается, что для того чтобы депрессорная присадка оказывала такое влияние, она должна выкристаллизовываться из топлива несколько раньше, чем парафина [3].

В проведенных нами ранее работах по получению различных депрессорных присадок были исследованы факторы, влияющие на эффективность их действия, такие как совместимость с дизельным топливом, величина концентрации, температура введения и углеводородный состав топлива, присутствие воды и ряд других показателей [4]. Применяемые депрессоры были синтезированы на основе вторичного полиэтилентерефталата. По результатам исследования получен патент [5].

Исследование эффективности депрессорной присадки проводилось на 4-х образцах дизельного топлива различных партий производства (табл. 1).

Из данных табл. 1 следует, что депрессорная присадка наиболее эффективна в топливе ЛДТ 2. Так, при его введении в количестве 0,045 % масс. температура застывания значительно понизилась с минус 11 оС до минус 27 °С. С увеличением концентрации депрессорная эффективность присадки возрастает и при 0,4 % масс. достигается минимальная температура застывания топлива, равная минус 33 °С.

Таблица 1. Влияние концентрации депрессора на температуру застывания топлива, °С

Топливо	Концентрация присадки, %									
	0	0,045	0,05	0,09	0,1	0,125	0,2	0,3	0,4	0,5
ЛДТ 1	- 15	---	- 26	---	- 28	- 29	- 30	- 31	- 32	-33
ЛДТ 2	- 11	- 27	---	- 28	- 29	---	- 30	- 31	- 33	---
ЛДТ 3	- 12	---	- 24	---	- 25	---	- 27	- 28	- 29	- 29
ЛДТ 4	- 16	- 27	---	- 28	---	---	- 29	- 30	- 31	- 33

На основании полученных результатов получена патент разработанной присадки, “Способ получения депрессорной присадки”. № IAP 05151

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Энглин Б.А. Применение моторных топлив при низких температурах. - М.: Химия. 1969. - 148с.
2. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. М.: «Химия», 1990. стр. 3
3. Васильева Е.Н., Башкатова С.Т., Юдаев А.А., Савина А.Г. Топлива и присадки к ним: Сб. науч. трудов ВНИИ НП. - Москва, 1990. С. 44-52.
4. Вафаев О.Ш., Таджиходжаев З.А., Джалилов А.Т. «Исследование влияния депрессорной присадки на показатели качества дизельного топлива» // Седьмая Международная научная конференция «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА» // г. Великий Новгород, 29 мая – 2 июня 2017 г. 58-59 с.
5. Вафаев О.Ш., и др. Патент UZ. № IAP 05151. «Способ получения депрессорной присадки» // Патент на изобретения.- бюлл № 1.- 2016г. UDC 543.552.054.1

УДК 54.052

Войтко З.О., магистр 1-го курса  
(КПИ им. Игора Сикорского, Киев, Украина)  
Донцова Т.А., к.х.н., доцент  
(КПИ им. Игора Сикорского, Киев, Украина)

### СИНТЕЗ ГИДРОКСИДАПАТИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИЛОНА Б

Гидроксидапатит (ГАП) – минерал  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  из группы апатитов, который используется в медицине, фармацевтике, как сорбент и наполнитель для кости (в травматологии и ортопедии). Исходя

из этого очень важным является синтез чистой фазы ГАП с определенным набором физико-химических свойств.

Для получения гидроксиапатита используют различные методы, такие как: химическое осаждение, гидротермальный метод, алкоксометод т.п. Среди перечисленных методов химического осаждения является простым в реализации и экономически привлекательным. При этом использование дополнительных комплексообразующих агентов может позволить получать более однородные по размерам образцы, чем при обычном химическом осаждении.

Целью данной работы был синтез гидроксиапатита методом химического осаждения с использованием трилона Б.

Синтез ГАП проводили осаждением кальция нитрата гидрофосфатом аммония в щелочной среде в присутствии трилона Б. Синтез проводили в течение часа при 45 °С, далее полученный осадок отделяли, сушили и прокаливали при 700 °С. Полученный таким образом образец исследовали на фазовый состав, соответствующая рентгенограмма приведена на рисунке.

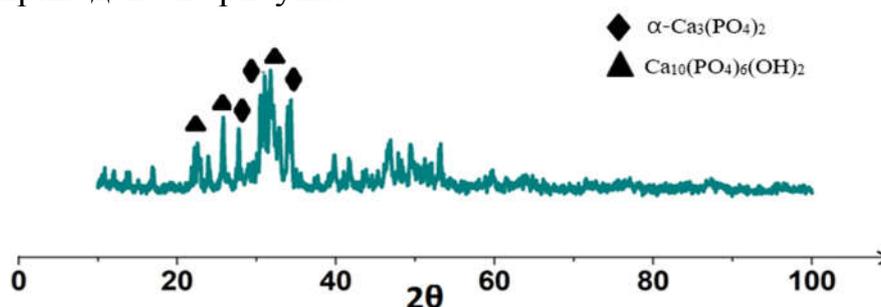


Рисунок – Рентгенограмма образца ГАП.

Как видно из рисунка, данный образец содержит кроме фазы гидроксиапатита также примеси фазы трикальцийфосфата ( $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Хотя данным способом и не было получено чистой фазы ГАП, но, комбинация ГАП и трикальцийфосфата также широко используется в медицине, поэтому данный способ и условия будут полезными при получении двухфазных фосфаткальциевых систем.

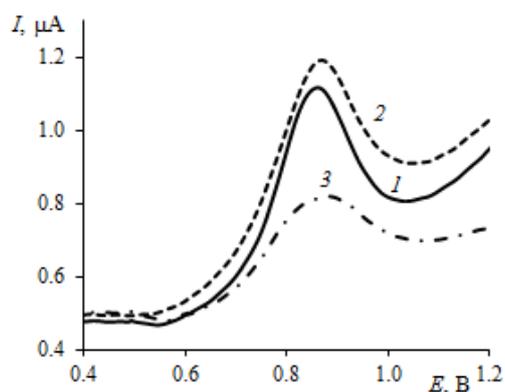
Vinaiko E.V., Yarkaeva Yu.A., Khabletdinova A.I.,  
Provorova Yu.R., Zilberg R.A.  
(Bashkir State University, Ufa, Russia)

## **"SMART" POLYMERS AS MODIFIERS FOR CREATING VOLTAMMETRIC SENSORS AND SENSORY SYSTEMS**

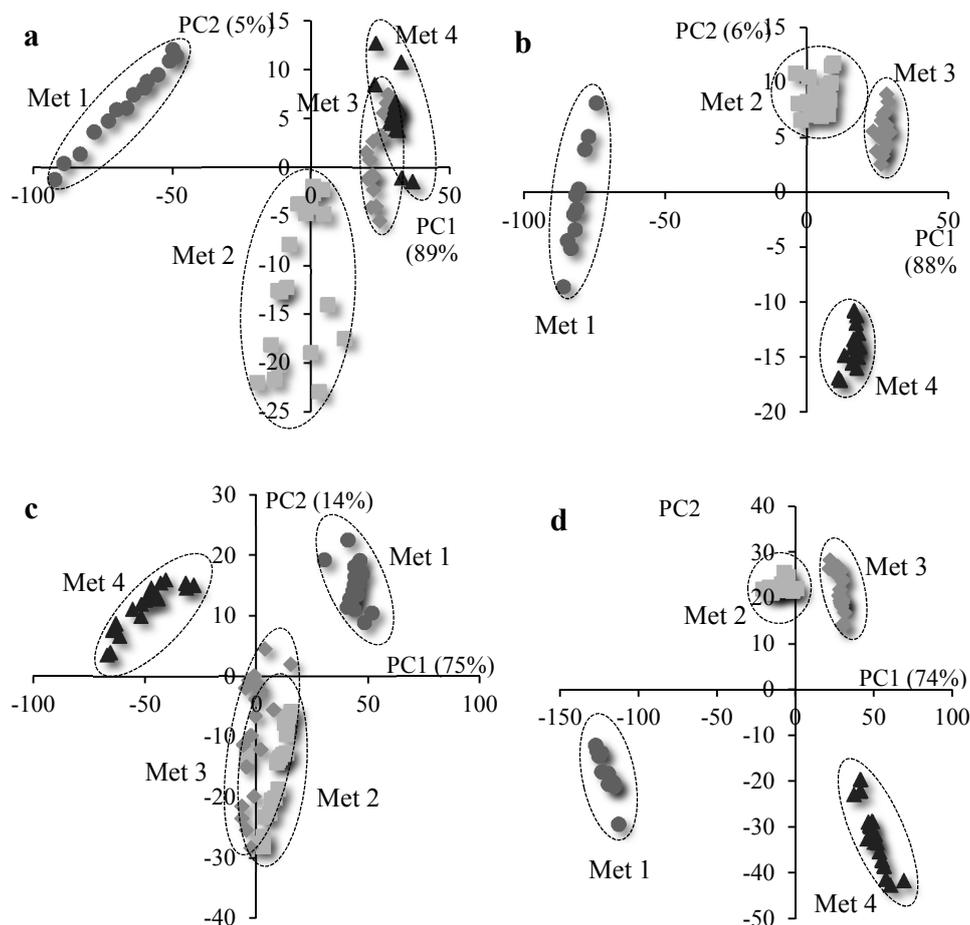
Methionine (Met) - 2-amino-4-methylthiobutanoic acid - one of the essential amino acids, is the main source of sulfur, which is necessary in the human diet for normal metabolism and growth. Its main task in the human body is biological methylation [1]. An important component of electrochemical systems is the indicator electrode, the specificity of which with respect to the drug being determined is achieved by modifying. When determining Met by voltammetric methods, mainly carbon-paste and glassy carbon electrodes modified by metal nanoparticles and metal complexes are used, since Met, being a sulfur-containing amino acid, can bind with metals through strong interaction. This property of Met also makes it possible to use the gold electrode to determine it [2].

In this scientific work, voltammetric sensors and a sensor system based on gold electrodes modified with “smart” polymers have been proposed for recognition of Met containing preparations from various manufacturers. As such polymers, polyphthalidylidene fluorene (PPF) and polyphthalidylidene diphenyls (PPD) containing various functional groups and substituents in the phenylene rings of the main chain and phthalide rings are used. To modify the electrodes used chlorinated (in position 4) poly (phthalidylidene fluorene) (PPF-Cl) and poly (phthalidylidene diphenyl) (PPD-Cl), brominated poly (phthalidylidene diphenyl) (PPD-Br), which is a mixture of brominated products substituted into various phthalide cycle positions. Polymer samples (99%) were obtained at the Ufa Institute of Chemistry, Russian Academy of Sciences (Ufa, Russia) [3].

From the literature [4] it is known that methionine is electrochemically oxidized to methionine sulfone. Fig. 1 shows that the voltammograms of the gold electrode modified with PPD-Cl, PFD-Br, PPP-Cl, in the solution of Met differ in the shape and peak oxidation current. This indicates that the proposed sensors, modified by “smart” polymers, have cross-sensitivity, which allows to use their in sensor system such as “electronic tongue”.



**Fig. 1.** Linear voltammograms of a gold electrode modified with PPD-Cl (1), PPD-Br (2), PPF-Cl (3) in 1 mM Met solution ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$ , pH 6.86, 100 mV / s)



**Fig. 2.** Score plots of PCA modelling of voltammograms for 1 mM solutions of Met using Au/PPD-Cl (a), Au/PPD-Br (b), Au / PPD-Cl (c), and the sensory system (d)

**Table 1.** Results of SIMCA-classification of solutions of real samples containing Met from various manufacturers on modified electrodes and sensor system (n = 5; P = 0.95).

OC \ TS	Met1	Met2	Met3	Met4
	The share of recognized samples, %			
Au/PPD-Cl				
Met1	100	0	0	0
Met2	0	100	<b>52.6</b>	0
Met3	0	0	100	0
Met4	0	<b>5.3</b>	<b>57.9</b>	100
Au/PPD-Br				
Met1	100	0	0	0
Met2	0	100	<b>26.3</b>	0
Met3	0	<b>36.8</b>	100	0
Met4	0	0	0	100
Au/PPF-Cl				
Met1	100	0	0	0
Met2	0	94.7	<b>84.2</b>	0
Met3	0	<b>36.8</b>	100	0
Met4	0	<b>47.4</b>	0	100
Sensor system				
Met1	100	0	0	0
Met2	0	100	0	0
Met3	0	0	100	0
Met4	0	0	0	100

To assess the possibility of recognizing dietary supplements containing Met from various manufacturers, chemometric data processing was performed using the proposed sensors. The voltammograms were transformed by the principal component analysis (PCA) and transferred to a new coordinate system, which is called the principal component system (PC), where each voltammogram is represented by one point (Fig. 2). It can be seen that the voltammograms of real samples belong to different clusters on the graphs of the accounts of PCA-models, while on the Au/PPD-Cl sensor clusters of samples Met 3 and Met 4 (Fig. 3a). As well as on the sensor Au/PPF-Cl clusters of samples Met 2 and Met 3 (Fig. 3c) intersect, that make it difficult to recognize the samples under investigation by manufacturer. From the results of the SIMCA classification, it can be seen that on the Au/PPD-Cl sensor, in about 50% of cases, Met 3 is recognized as Met 2 or Met 4, and on Au/PPF-Cl, samples of Met 2 and Met 3 are mistakenly recognized. Au/PPD-Br (Fig. 3b) sample clusters do not overlap, but the SIMCA classification results show erroneous recognition of Met 2 and Met

3. When using the sensory system, clusters of real samples do not intersect with each other; in 100% of cases, all samples are uniquely recognized.

For a quantitative assessment of the correctness of recognition of methionine preparations from various manufacturers, the soft independent modeling of class analogies (SIMCA) was used. It is shown that the use of the sensory system such as “electronic tongue” significantly increases the percentage of correctly recognized samples compared to the registration of voltammograms on the single sensor.

The authors thank the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 18-03-00537) for the financial support of the study.

#### REFERENCES

- 1 Hoshi T., Heinemann S.H. Regulation of cell function by methionine oxidation and reduction. *J. Physiol.* 2001. Vol.531. No.1. P.1–11.
- 2 Revelsky I.A. The method of comparative physiological evaluation of pharmaceutical substances and preparations based on them. *Vestn. Roszdravnadzor.* 2009. №4. P.48.
- 3 Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V., Machulenko L.N., Gileva N.G., Kraikin V.A., Lachinov A.N. Synthesis of polyarylenephthalides prospective as smart polymers. *Polymer Science, Ser. A.* 2008. Vol.50. No.3. P.243–259.
- 4 Murugavelu M., Karthikeyan B. Synthesis, characterization of Ag-Au core-shell bimetal nanoparticles and its application for electrocatalytic oxidation/sensing of l-methionine. *Materials Science and Engineering.* 2017. Vol.70. P.656–664.

И.С. Долгин, аспирант, П.П. Пурьгин, проф., д-р хим. наук.  
(Самарский национальный исследовательский университет им. С.П. Королёва,  
г.Самара )

### **СИНТЕЗ НОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 4-МЕТИЛСТИРОЛА, 4-МЕТОКСИСТИРОЛА И $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛА МЕТОДОМ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

В настоящее время весьма актуальным является производство материалов на основе высокомолекулярных соединений. Преимущество таких материалов заключается в широкой области применения, небольшом весе, нетоксичности, особым спектром физико-химических и механических свойств. В данной работе представлены новые сополимеры на основе производных стирола и  $\alpha$ -

метилстирола. Данные сополимеры относятся к группе полимеров, которые повышают адгезию синтетических каучуков. Сополимеры стирола и  $\alpha$ -метилстирола могут быть использованы в качестве компонентов горячих покрытий из расплава и клеев. Полученные на основе этих сополимеров клеи, мастики и герметики очень чувствительны к давлению. Их основное применение – придание адгезии в эластомерных блок-сополимерах стирола, изопрена и полихлоропрена – эластомеров для получения клеев. Некоторые, но не все сополимеры, также эффективны, как составляющие для горячих покрытий и клеев-расплавов, где они демонстрируют хорошую совместимость и низкую температуру помутнения при смешивании. Сополимеры также могут быть использованы в качестве добавок к краскам и химическим покрытиям [1].

Целью данной работы является получение сополимеров  $\alpha$ -метилстирола с 4-метилстиролом и 4-метоксистирилом с различным мольным соотношением исходных мономеров.

Исходные мономеры – 4-метилстирол, 4-метоксистирол и  $\alpha$ -метилстирол – перегоняли в вакууме для освобождения от основной части ингибитора, затем полученные дистилляты мономеров непосредственно перед синтезом сополимера отмывались от остатков ингибитора трехкратно 5% раствором NaOH и затем дистиллированной водой до нейтральной реакции в делительной воронке. Инфракрасные спектры синтезированных образцов сополимера регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Perkin Elmer Spectrum 100 (США) с приставкой НПВО.

**Эмульсионная сополимеризация 4-метилстирола и  $\alpha$ -метилстирола.** В четырехгорлую колбу объемом 250 мл помещают 20 мл дистиллированной прокипяченной воды и 0.03 г (1 ммоль) KOH. После растворения щелочи добавляют 0.12 г (0.42 ммоль) стеариновой кислоты. Содержимое колбы перемешивают на водяной бане при 40-45 °С в течение 20 мин, затем проверяют pH среды полученного раствора по универсальной индикаторной бумаге, величина среды должна соответствовать 9. Затем 5 мин продувают медленным током аргона полученный раствор стеарата калия, и далее всю реакционную смесь в течение всего оставшегося времени синтеза сополимера. К образовавшемуся раствору стеарата калия из капельной воронки добавляют смесь 4,8 мл (0.036 ммоль) 4-метилстирола и 1,6 мл (0.012 ммоль)  $\alpha$ -метилстирола и энергично перемешивают до образования эмульсии. В полученную смесь вводят раствор 0.025 г (0.1 ммоль) персульфата аммония в 2,5 мл дистиллированной воды. Далее вместо капельной воронки вставляют термометр и постепенно нагревают

реакционную смесь в течение 30 мин до 60 °С и поддерживают температуру 3 ч. Образовавшийся латекс выливают в химический стакан и разрушают 25% водным раствором хлорида калия (10 мл) при 50 °С. Осадок сополимера отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз горячей водой до отсутствия реакции на хлорид-ион (проба с раствором нитрата серебра) и минимального количества остаточного эмульгатора (отсутствие пены от стеарата калия). Сополимер высушивают в термостате в течение 48 ч до постоянного веса при температуре 65 °С. Выход сополимера – 68% в пересчете на исходные мономеры [2].

**Эмульсионная сополимеризация 4-метоксистирола и  $\alpha$ -метилстирола.** В четырехгорлую колбу объемом 250 мл помещают 20 мл дистиллированной прокипяченной воды и 0.03 г (1 ммоль) КОН. После растворения щелочи добавляют 0.12 г (0.42 ммоль) стеариновой кислоты. Содержимое колбы перемешивают на водяной бане при 40-45 °С в течение 20 мин, затем проверяют рН среды полученного раствора по универсальной индикаторной бумаге, величина среды должна соответствовать 9. Затем 5 мин продувают медленным током аргона полученный раствор стеарата калия, и далее всю реакционную смесь в течение всего оставшегося времени синтеза сополимера. К образовавшемуся раствору стеарата калия из капельной воронки добавляют смесь 5 мл (0.033 ммоль) 4-метоксистирола и 1,5 мл (0.012 ммоль)  $\alpha$ -метилстирола и энергично перемешивают до образования эмульсии. В полученную смесь вводят раствор 0.025 г (0.1 ммоль) персульфата аммония в 2,5 мл дистиллированной воды. Далее вместо капельной воронки вставляют термометр и постепенно нагревают реакционную смесь в течение 30 мин до 60 °С и поддерживают температуру 3 ч. Образовавшийся латекс выливают в химический стакан и разрушают 25% водным раствором хлорида калия (10 мл) при 50 °С. Осадок сополимера отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз горячей водой до отсутствия реакции на хлорид-ион (проба с раствором нитрата серебра) и минимального количества остаточного эмульгатора (отсутствие пены от стеарата калия). Сополимер высушивают в термостате в течение 48 ч до постоянного веса при температуре 65 °С. Выход сополимера – 62% в пересчете на исходные мономеры [2].

**Эмульсионная сополимеризация 4-метоксистирола и 4-метилстирола.** В четырехгорлую колбу объемом 250 мл помещают 20 мл дистиллированной прокипяченной воды и 0.03 г (1 ммоль) КОН. После растворения щелочи добавляют 0.12 г (0.42 ммоль) стеариновой кислоты. Содержимое колбы перемешивают на водяной бане при 40-45

°С в течение 20 мин, затем проверяют рН среды полученного раствора по универсальной индикаторной бумаге, величина среды должна соответствовать 9. Затем 5 мин продувают медленным током аргона полученный раствор стеарата калия, и далее всю реакционную смесь в течение всего оставшегося времени синтеза сополимера. К образовавшемуся раствору стеарата калия из капельной воронки добавляют смесь 2 мл (0.013 ммоль) 4-метоксистирола и 5,3 мл (0.04 ммоль) 4-метилстирола и энергично перемешивают до образования эмульсии. В полученную смесь вводят раствор 0.025 г (0.1 ммоль) персульфата аммония в 2,5 мл дистиллированной воды. Далее вместо капельной воронки вставляют термометр и постепенно нагревают реакционную смесь в течение 30 мин до 60 °С и поддерживают температуру 3 ч. Образовавшийся латекс выливают в химический стакан и разрушают 25% водным раствором хлорида калия (10 мл) при 50 °С. Осадок сополимера отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз горячей водой до отсутствия реакции на хлорид-ион (проба с раствором нитрата серебра) и минимального количества остаточного эмульгатора (отсутствие пены от стеарата калия). Сополимер высушивают в термостате в течение 48 ч до постоянного веса при температуре 65 °С. Выход сополимера – 70% в пересчете на исходные мономеры [2].

Для полученного сополимера 4-метилстирола и  $\alpha$ -метилстирола по данным ИК спектроскопии определены следующие полосы поглощения,  $\text{см}^{-1}$ : 3047-С-Н (Ar); 2920 (vas), 2852 (vs) –  $\text{CH}_3$  ( $\alpha$ -метилстирол) и  $\text{CH}_2$ ; 1512 – (Ar); 1445- $\text{CH}_2$  ( $\delta_{\text{ножн.}}$ ); 1020,5 –  $\nu(\text{C}-\text{NAr})$ ; .

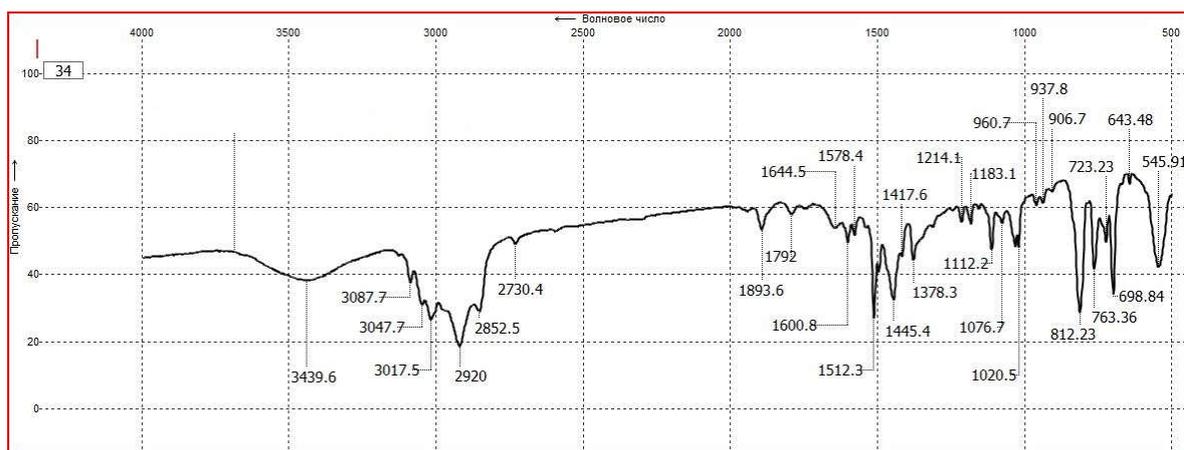


Рис.1. ИК спектр сополимера 4-метилстирола и  $\alpha$ -метилстирола

Для полученного сополимера 4-метоксистирола и  $\alpha$ -метилстирола по данным ИК спектроскопии определены следующие полосы поглощения,  $\text{см}^{-1}$ : 3028-C-H (Ar); 2922 (vas), 2850(vs) –  $\text{CH}_3$  ( $\alpha$ -метилстирол) и  $\text{CH}_2$ ; 1599, 1510 – (Ar); 1458- $\text{CH}_2$  ( $\delta_{\text{ножн.}}$ ); 1109 –  $\text{O}(\text{CH}_3)$ ; 1037 –  $\nu(\text{C}-\text{HAr})$ .

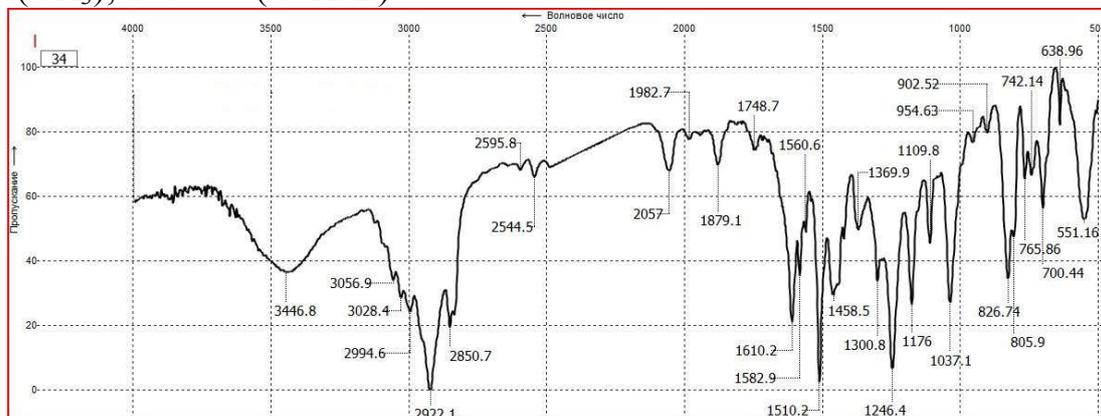


Рис.2. ИК спектр сополимера 4-метоксистирола и  $\alpha$ -метилстирола

Для полученного сополимера 4-метоксистирола и 4-метилстирола по данным ИК спектроскопии определены следующие полосы поглощения,  $\text{см}^{-1}$ : 3024-C-H (Ar); 2850 –  $\text{CH}_3$  (при бензольном кольце) и  $\text{CH}_2$ ; 1471 – (Ar); 1452- $\text{CH}_2$  ( $\delta_{\text{ножн.}}$ ); 1111 –  $\text{O}(\text{CH}_3)$ ; 1039 –  $\nu(\text{C}-\text{HAr})$ .

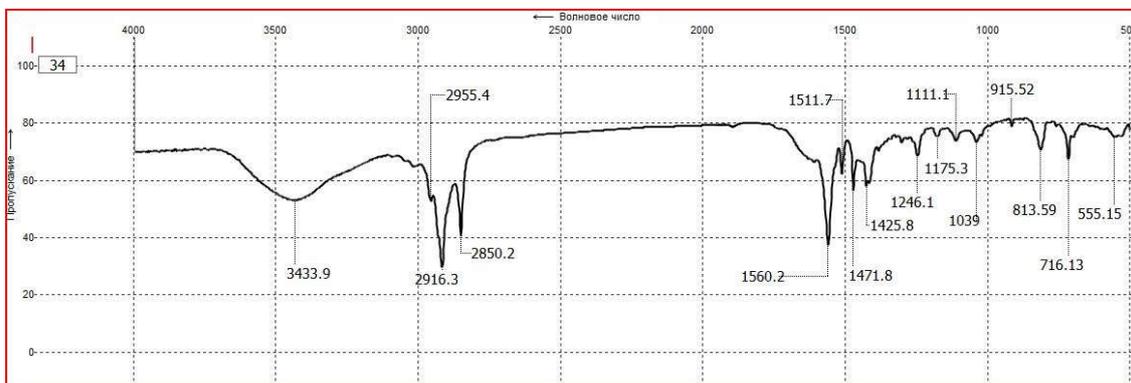


Рис.3. ИК спектр сополимера 4-метоксистирола и 4-метилстирола

### Выводы

1. Методом эмульсионной сополимеризации были получены три новых сополимера на основе 4-метилстирола, 4-метоксистирола и  $\alpha$ -метилстирола. Выход полученных продуктов составляет до 70%. Структура подтверждена методом ИК спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Perkin Elmer Spectrum 100.

2. В рамках дальнейшего исследования планируется провести анализ полученных веществ на значение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers. Edited by John Scheirs and Duane B. Priddy. John Wiley & Sons, Ltd. 2003. 744p.
- 2 Долгин И.С., Пурьгин П.П., Зарубин Ю.П., Получение сополимера стирола и  $\alpha$ -метилстирола с использованием различных анионных и неионогенных эмульгаторов. *Бутлеровские сообщения*. 2017. №11. С.138-142.

УДК 541.183:541.241.5

Е.О. Голуб, преподаватель,  
Н.П. Голуб, доц., канд. хим. наук,  
А.А. Козьма, доц., канд. хим. наук,  
В.И. Гомонай, проф., д-р хим. наук  
(Кафедра физической и коллоидной химии, химический факультет,  
Ужгородский национальный университет», г. Ужгород, Украина)

### КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОКИРНИЦКОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА

Проблема поиска новых эффективных и дешевых катализаторов для двигателей внутреннего сгорания при использовании газообразного топлива для полного окисления компонентов природного газа, а также защите окружающей среды являются особенно актуальными.

Поэтому целью данной работы было исследовать сокирницкий клиноптилолит как катализатор в реакциях глубокого окисления компонентов природного газа  $C_1$ - $C_4$ -углеводородов.

В качестве катализатора использовали естественный клиноптилолит Сокирницкого месторождения (Закарпатье). С целью исследования его стойкости и влияния процесса термообработки на процесс формирования структуры твердой фазы, отмытый и высушенный при комнатной температуре клиноптилолит поддавали термообработке при различных температурах (от 273К до 973 К).

Свойства полученных образцов изучали с помощью современных методов физико-химического анализа: рентгенофазового анализа (РФА), дифференциального термического анализа (ДТА), ИЧ-спектро-

скопии, химического анализа. Измерения величины удельной поверхности и кислотности образцов осуществляли при соответствующих температурах.

Каталитические свойства естественного клиноптилолита изучали в реакциях глубокого окисления компонентов природного газа (метана, этана, пропана и н-бутана) на проточной установке в кварцевом реакторе, дополненном закаляющим устройством в стационарных условиях катализа. Размер зерен катализатора составлял 1–3 мм. Анализ исходной газовой смеси и продуктов реакции осуществляли хроматографическим и химическими методами. Влияние температуры на кинетику превращения C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-углеводородов исследовали в интервале T=473–973 К, время контактирования изменяли в пределах 0,3–31,1 с.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что естественный сокирницкий клиноптилолит предстает собой кристаллический алюмосиликат, который имеет регулярную структуру кремний-алюмо-кислородного каркаса с имеющимися в разных позициях обменными катионами. Его химический состав составляет (масс. %): Na<sub>2</sub>O – 0,4; CaO – 2,6; MgO – 1,2; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,3; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 12,6; SiO<sub>2</sub> – 70. Результаты физико-химического анализа подтверждают его большую химическую и термическую стабильность, наличие активных кислотных центров разной силы, большую развитую поверхность. Это дает возможность использовать естественный сокирницкий клиноптилолит в качестве эффективного катализатора глубокого окисления н-алканов. Исследование каталитических свойств цеолита в реакциях глубокого превращения C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-углеводородов молекулярным кислородом подтвердило влияние разных факторов (температуры, времени контактирования, состав исходной газовой смеси и других) на природу, кинетику и механизм образования разных продуктов. Полученные результаты свидетельствуют, что гомогенная составляющая не усложняет данный процесс до 823 К. В частности, для этана исследование влияния температурного фактора на кинетику окисления осуществляли в интервале температур 473–973 К при времени контактирования 2,25 с. Состав исходной газовой смеси отвечал соотношению [C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>]:[O<sub>2</sub>]=1:1. Установлено, что интенсивное развитие процесса окисления этана наступает уже при 623 К. При этом он направляет процесс превращения этана практически к CO<sub>2</sub>. Исследование влияния времени контактирования в интервале 0,3-2,25 с при оптимальной температуре 773 К свидетельствует, что максимальная концентрация диоксида углерода достигается при времени контактирования 1,5 с и температуре 773 К. При этом селективность по CO<sub>2</sub> на данном катализаторе составляет 89 %, а конверсия этана достигает 99 %.

Таким образом, естественный сокирницкий клиноптилолит, как и в случае окисления других исследованных компонентов природного газа, направляет процесс превращения этана в направлении глубокого окисления к углекислому газу и воде. Это обусловлено наличием сильных кислотных активных центров на поверхности клиноптилолита, которые и способствуют глубокому превращению  $C_1$ - $C_4$ -углеводородов. Следовательно, закарпатский естественный клиноптилолит Сокирницкого месторождения может быть использован в экологическом катализе как эффективный и дешевый катализатор полного окисления отработанных газов двигателей внутреннего сгорания.

УДК 66.07

А.А.Зейнулов, магистрант  
(ПГУ им. С.Торайгырова, г. Павлодар, Республика Казахстан)

### **КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АБСОРБЦИЯ СЕРОВОДОРОДА ПРИ ПОМОЩИ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

В настоящее время значительное количество углеводородного газа содержит кислые компоненты – сероводород.

Сероводород является ядовитым веществом и в присутствии воды образует кислоты, которые вызывают химическую и электрохимическую коррозию металлов. Эти причины привели к разработке и промышленной реализации множества способов очистки углеводородных газов от кислых компонентов.

Самый эффективный способ уменьшения сероводорода в составе нефтезаводских газов – это каталитическая абсорбция углеводородных газов при помощи блочных катализаторов.

Данная технология обеспечивает глубокую и селективную очистку углеводородного газа от сероводорода.

Монолитные блоки – предпочтительные носители катализаторов, используемых для решения проблем связанных с наличием в составе газа сероводорода, обладают развитой поверхностью, имеют большой выбор вариантов конструктивного решения, низкий перепад давления, высокую термическую и механическую устойчивость, низкое газодинамическое сопротивление.

Наиболее эффективным способом снижения концентрации сероводородов в углеводородных газах является каталитическая очистка.

Обезвреживание сероводородных газов с помощью катализаторов осуществляется в устройствах, получивших название каталитических нейтрализаторов, в которых токсичные компоненты углеводородных газов превращаются в нетоксичные, т.е. нейтрализуются. Нейтрализаторы устанавливаются в систему и обеспечивают эффективную очистку основных токсичных компонентов в широком диапазоне температур газов (150–900°C).

Наибольшее распространение для обезвреживания сероводородов получили абсорбционные системы, хорошо зарекомендовавшие себя в условиях длительной эксплуатации.

Характеристика носителей катализаторов, методика приготовления блочных металлических катализаторов. В качестве первичного носителя была использована жаростойкая фольга марки Х23Ю5 толщиной 50 мкм, подвергнутая гофрированию и свернутая в виде цилиндрических блоков диаметром 14, длиной 45 мм для исследования процесса абсорбции молекулы сероводорода. Для исследования процесса абсорбции токсичных компонентов на пилотной установке, цилиндрические блоки имели следующие размеры: диаметр 45 мм, длина 90 мм, толщина листа 0,04 мм, вес 260 г. [1].



Рисунок 1 – а – гладкая фольга; б – гофрированная фольга

На приготовленные таким способом блочные металлические носители с сотовой структурой каналов был нанесен вторичный носитель. Вторичный носитель представляет собой суспензию, содержащую соли алюминия (бемит и нитрат алюминия) и нитрата церия. После этого пропитанные суспензией блочные носители были высушены при температуре до 150°C, а затем прокалены при 500°C в течение 2 часов [2].

Количество вторичного носителя контролировалось весовым методом и составляло около 20% от веса блока, при необходимости процесс нанесения вторичного носителя повторялся.

При разработке металлических блочных носителей получали образцы с разной геометрией. Образец №1 – это гофрированная фольга

с прямолинейными каналами высотой 1,6 мм. При пропускании газового потока через образец №1 образуются вихри с ламинарной структурой, при повышенных скоростях газа может быть проскок непрореагировавшего газа, что приводит к снижению эффективности работы катализатора. Для устранения этого недостатка в отчетный период в лаборатории разработан металлический носитель с каналами «шевронного» типа. Образец фольги с каналами такого типа имеет изгибы на входе, в середине и на выходе газового потока. Такая форма каналов способствует разрушению ламинарного потока газа, образованию турбулентности и приводит к более полному контакту молекул непрореагировавшего газа с катализатором, нанесенным на гофрированную фольгу. У образца №2 общая длина одного канала гофрированной фольги на 5% длиннее, чем у образца №1 (рисунок 1) при одинаковых геометрических размерах. Такой эффект при переходе к полноразмерным блочным катализаторам существенно повышает общую поверхность катализатора, при этом «истинная поверхность» самой фольги незначительная и достигает порядка  $10 \text{ м}^2/\text{г}$  [3].



Рисунок 2 – Лабораторные образцы блочных катализаторов:  
 а – пропитанный вторичным носителем блок; б – готовый  
 нейтрализатор

Для приготовления металлического блочного носителя нарезаются жаростойкая фольга толщиной 50 мкм расчетной длины и ширины. Затем фольгу гофрировали, на гладкую фольгу накладывали гофрированную ленту и сворачивали их в цилиндрический блок. Поверхность холоднокатаной фольги загрязнена смазочными маслами и для их устранения проводилось ее обезжиривание чистым бензином, затем носитель промывался этиловым спиртом и дистиллированной водой. Для устранения оставшейся воды из каналов блока, ведущей к образованию на поверхности фольги гидроксидов железа, блоки устанавливались в вертикальном положении в сушильный шкаф и просу-

шивались в течение 2-х часов при температуре 200 °С. Готовый металлический блок должен быть ровного темно-серого матового цвета, без прогаров и нарушений первоначальной формы (рисунок 2).

Ниже представлены промышленные блочные каталитические нейтрализаторы (рисунок 3).



Рисунок 3 – Промышленные блочные каталитические нейтрализаторы

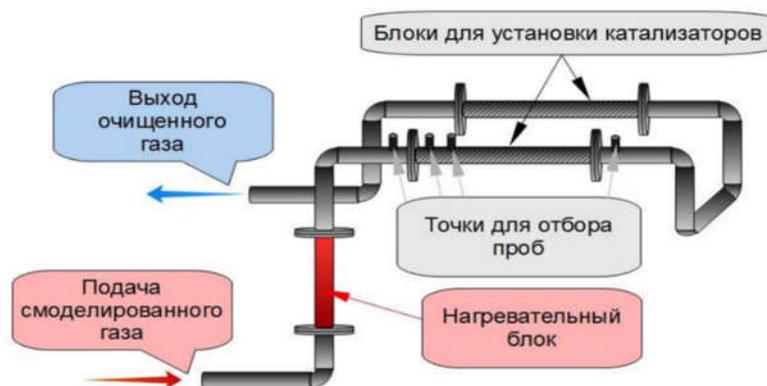


Рисунок 4 – Принципиальная схема установки блочных катализаторов для очистки газов

На вход установки подается смесь углеводородных газов. Поступающий газ очищается и анализируется. Однородная скорость притока газа, при необходимости, также обеспечивается радиальным вентилятором с регулируемой скоростью вращения. Входящий газ проходит через нагретый участок трубы, на которых, при необходимости, нагревается до требуемой рабочей температуры. Температура нагрева регулируется автоматически посредством термопары и терморегулирующего прибора. После нагрева, поступающий газ, анализируется не только на состав, но также замеряется температура и скорость потока

газа до очистки, для отработки режимов работы катализатора. Далее нагретый газ проходит непосредственно через блок катализатора. В конструкции установки предусмотрено использование дополнительного блока для катализаторов, в случае необходимости. Для замены катализатора, подача углеводородного газа прекращается и затем демонтируется часть трубы с катализатором. После замены катализатора, катализаторная часть снова присоединяется к установке. Фланцевое соединение позволяет производить достаточно быструю замену катализатора. После блока очистки газов (как и до) расположены технологические отверстия для забора очищенного газа для анализа. [4].

Производство и внедрение высокоэффективных блочных катализаторов для снижения концентрации сероводорода в составе газа позволит значительно улучшить процесс очистки углеводородных газов от сероводорода на установке газофракционирования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кулаков С.В. Моделирование структуры высокопористых ячеистых материалов. Перспективные материалы. 2000. -№ 3. – 22-26 с.
2. Richardson J.T., Peng Y., Remue D. Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop // Applied Catalysis A: General. -2000.-Vol.204.-No.1.-P.19-32.
3. Лебедев Н.И. Химия и технология.- М.: Наука, 1978. – 365с.
4. Козлов И.А. Промышленная технология блочных высокопористых ячеистых материалов, носителей с регулируемыми свойствами и катализаторов на их основе: диссертация канд. техн. наук. – М, 2009. – 162 с.

УДК 66.07

А.А.Зейнулов, магистрант  
(ПГУ им. С.Торайгырова, г. Павлодар, Республика Казахстан)

### **ОПТИМИЗАЦИЯ ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА ПРИ ПОМОЩИ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

В настоящее время значительное количество углеводородного газа содержит кислые компоненты – сероводород.

Сероводород является ядовитым веществом и в присутствии воды образует кислоты, которые вызывают химическую и электрохимическую коррозию металлов. Эти причины привели к разработке и

промышленной реализации множества способов очистки углеводородных газов от кислых компонентов.

Самый эффективный способ уменьшения сероводорода в составе нефтезаводских газов – это каталитическая абсорбция углеводородных газов при помощи блочных катализаторов.

Данная технология обеспечивает глубокую и селективную очистку углеводородного газа от сероводорода.

Монолитные блоки – предпочтительные носители катализаторов, используемых для решения проблем связанных с наличием в составе газа сероводорода, обладают развитой поверхностью, имеют большой выбор вариантов конструктивного решения, низкий перепад давления, высокую термическую и механическую устойчивость, низкое газодинамическое сопротивление [1].

Каталитическую активность образцов измеряли в реакциях абсорбции сероводорода на установке проточного типа FINETEC - 4100С (Китай) при температурах от 100 до 500оС, объемной скорости 45000 ч<sup>-1</sup>, соотношениях сероводород:воздух=1:15.

Установка FINETEC - 4100С состоит из проточного реактора (R-101), смесителя газа (M-101) с подогревом (H-102), датчиков контроля температуры (TIC-101-105), клапанов регулирования давления (PVC-11, 12, 101), потока газов (FIT-11, 12), а также из конденсатора (E-101) и ловушек (V-102, V-103), которые предназначены для жидких продуктов. Сероводород и воздух через клапаны регулирования потока газов (FIT-11, 12) поступают в смеситель (M-101), где смешиваются, далее газоздушная смесь подогревается (H-102) и уже в горячем виде поступает в реактор (R-101). Проба для анализа реакционной смеси отбирается на выходе из реактора с помощью пробоотборника. Анализ продуктов проводился на газовом хроматографе «Хроматэк Кристалл 2000М» [2].

Для удаления из углеводородных газов H<sub>2</sub>S, CO, C<sub>n</sub>H<sub>x</sub> и NO<sub>x</sub> применяют катализатор на носителе из активного оксида алюминия, пропитанный раствором нитрата палладия. Для пропитки используют раствор с концентрацией палладия 25 г/л. Затем катализатор подвергают сушке при 100°С в течение 1ч. Металлы платиновой группы обладают различной активностью по отношению к компонентам углеводородных газов. Так, например, платина наиболее активна в реакциях окисления этилена, а палладий - в реакциях окисления пропилена. Родиевый катализатор обладает высокой активностью в реакции превращения оксидов азота в азот, а платиновые или палладиевые катализа-

торы активны в реакциях окисления. В связи с этим используют катализаторы, состоящие из нескольких благородных металлов платиновой группы: платины и палладия, платины и родия, палладия и родия, платины, палладия и родия [3].

Углеводородные газы с температурой 250–850°C проходят через слой катализатора для одновременной очистки от H<sub>2</sub>S, CO, NO<sub>x</sub>, содержащий 0,07-0,14% Pt и 0,004-0,035% Rh, или 0,07-0,14% Pt и 0,004-0,29% Rh на термостойком гранулированном носителе.

Использовались катализаторы на основе синтетических цеолитов HZSM-5, ZSM-5 и системы из благородных металлов (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, RhCl<sub>3</sub>). Для определения влияния дополнительных добавок переходных металлов были исследованы катализаторы с предварительно нанесенными на Al-Се-носитель Ni, Co, Mn и их нитратных солей.

В качестве молекулы теста в реакции абсорбции был использован сероводород.

Было изучено влияние температуры реакции на абсорбцию сероводорода. Для эксперимента были выбраны цеолитные катализаторы с силикатным модулем 35. Скорость подачи реакционной смеси 45000 ч<sup>-1</sup>. Исследование проводилось при температуре процесса 50°C – 450°C с интервалом 50 °C и объемном соотношении сероводород: воздух в реакционной смеси равным. 1:15. Экспериментальные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Влияние температуры реакции на абсорбцию сероводорода на цеолитных катализаторах HZSM-5, ZSM-5

Температура, °C	Абсорбция сероводорода, %	
	HZSM-5	ZSM-5
50	0	0
100	17,37	1,62
150	47,00	7,68
200	99,78	14,92
250	99,89	23,72
300	99,98	41,22
350	99,99	84,85
400	100	98,37
450	-	99,85

Таблица 2 - Влияние температуры реакции на абсорбцию сероводорода на цеолитных катализаторах HZSM-5, ZSM и на платиновом катализаторе

Температура, °С	Абсорбция сероводорода, %		
	0,1%Pt	HZSM-5	ZSM-5
50	0	0	0
100	17,37	1,62	15,03
150	47,00	7,68	33,22
200	99,78	14,92	54,77
250	99,89	23,72	99,88
300	99,98	41,22	99,99
350	99,99	84,85	100
400	100	98,37	-
450	-	99,85	-

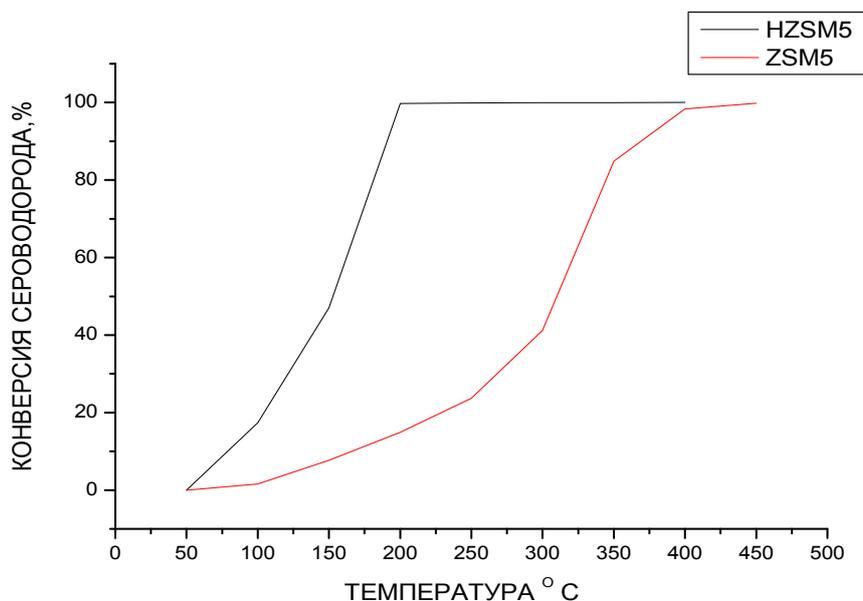


Рисунок 1 – Конверсия водорода на цеолитных катализаторах HZSM-5, ZSM-5

Подобранные блочные металлические катализаторы были испытаны в реакции абсорбции сероводорода в температурном интервале 150–500<sup>0</sup> С.

По результатам испытаний лабораторных образцов выбраны наиболее эффективные составы каталитических систем для абсорбции сероводорода. Производство и внедрение высокоэффективных блоч-

ных катализаторов для снижения концентрации сероводорода в составе газа позволит значительно улучшить процесс очистки углеводородных газов от сероводорода на установке газофракционирования.

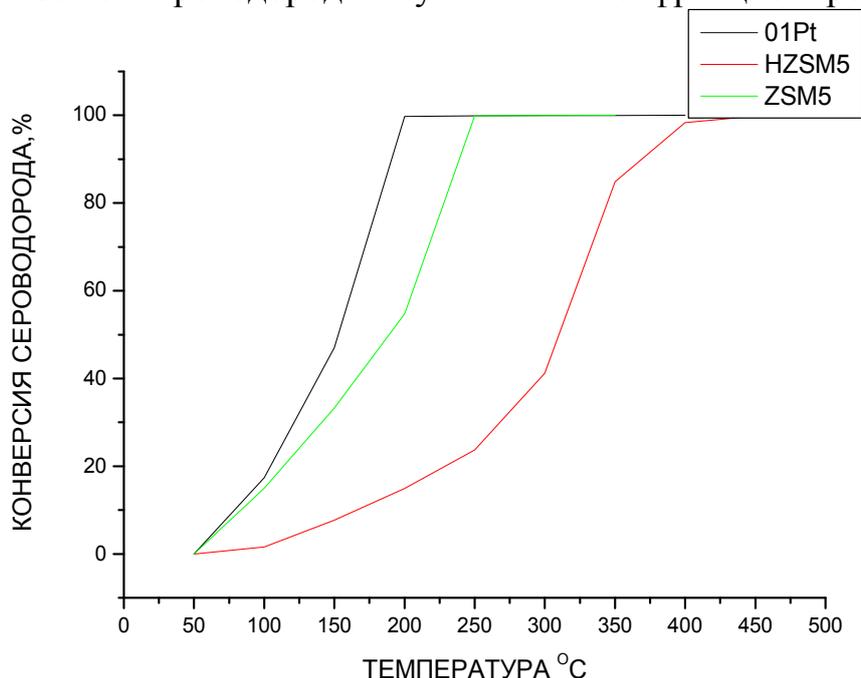


Рисунок 2 – Конверсия водорода на цеолитных катализаторах HZSM-5, ZSM и на платиновом катализаторе

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кулаков С.В. Моделирование структуры высокопористых ячеистых материалов. Перспективные материалы. 2000. -№ 3. – 22-26 с.
2. Richardson J.T., Peng Y., Remue D. Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop // Applied Catalysis A: General. -2000.-Vol.204.-No.1.-P.19-32.
3. Лебедев Н.И. Химия и технология.- М.: Наука, 1978. – 365с.
4. Козлов И.А. Промышленная технология блочных высокопористых ячеистых материалов, носителей с регулируемыми свойствами и катализаторов на их основе: диссертация канд. техн. наук. – М, 2009. – 162 с.

УДК 54.06

Ж.Ж. Калиакбарова, магистрант  
(ПГУ им.С.Торайгырова, г.Павлодар, Казахстан)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА МОТОРНОГО ТОПЛИВА МАРКИ АИ-92 НА АЗС ГОРОДА ПАВЛОДАРА**

К основным показателям определяющим качество бензина, относятся: содержание ароматических углеводородов, бензола и серы. В соответствии с законодательными нормами производитель вместе с партией поставляемого топлива обязан предоставить сертификат, в котором указана степень качества бензина. Но чаще всего к тому моменту, когда бензин доходит по товарной цепочке непосредственно до потребителя, то есть, попадает в бензобаки многих автомобилей, его фактическое качество существенно отличается от тех показателей, которые указаны в сертификате производителя.

С 31 декабря 2012 года в силу вступил Технический регламент Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту». Согласно регламента переход на выпуск автомобильного бензина экологических классов К4 осуществляется на территории Республики Казахстанне позднее 1 января 2018 года.

Этим регламентом были утверждены обязательные требования к экологической безопасности различных типов топлива выпускаемым в обращение на единой таможенной территории Таможенного союза. Техническим регламентом вводились экологические классы бензина — класс 2,3,4,5 устанавливалось предельно допустимое содержание вредных для окружающей среды и человека химических веществ . Ограничения по химическому составу для автомобильных бензинов в соответствии с классами 2, 3, 4, 5. приведены в таблице 1. [1]

Проведение испытаний моторных топлив на соответствие показателям качества особенно актуально сейчас. Исследования даже по нескольким показателям могут дать ответы на многие вопросы, связанные с работой двигателя и автомобиля в целом. В данной работе приведены результаты испытаний автомобильного бензина с города Павлодара с АЗС Гелиос по улице Малая объездная 155/1а, с АЗС VIP по улице Гагарина 76/2, с АЗС Монолит по улице Циолковского 21, с АЗС КазМунайГаз Онимдери по улице Циолковского 22/1 и с АЗС Pegas по улице Камзина 82/2.

По анализу бензинов, есть значительная разница в олефиновых углеводородов на АЗС Гелиос содержание на 9 % больше чем на АЗС

Монолит. Максимальное содержание олефиновых углеводородов в товарных автобензинах не должно превышать 18%, так как они являются основным источником образования смолистых веществ в бензине. Увеличение содержания олефиновых углеводородов влияет на повышение эмиссии в окружающую среду озonoобразующих веществ и токсичных диеновых соединений с отработавшими газами. [2]

Таблица 1 – Требования к характеристикам автомобильного бензина ТР ТС 013/2011

Характеристики автомобильного бензина	Единица измерения	Нормы в отношении экологического класса			
		К2	К3	К4	К5
Массовая доля серы, не более	мг/кг	500	150	50	10
Объемная доля бензола, не более	%	5	1	1	1
Массовая доля кислорода, не более	%	не опред.	2,7	2,7	2,7
Объемная доля углеводородов не более:	%				
ароматических		не опред.	42	35	35
олефиновых		не опред.	18	18	18
Октановое число	—				
по исследовательскому методу, не менее		80	80	80	80
по моторному методу, не менее		76	76	76	76
Давление насыщенных паров	кПа				
в летний период		35-80	35-80	35-80	35-80
в зимний период		35-100	35-100	35-100	35-100

Характеристики автомобильного бензина с АЗС города Павлодара приведен в таблице 2.

Содержание серы на АЗС KMG на 4 единиц больше чем в АЗС Pegas, а ароматических углеводородов меньше в Гелиосе на 2 единицы по сравнению с АЗС VIP и Pegas. Увеличение содержания сернистых соединений в бензине приводит к повышению нагарообразования и износа деталей двигателя, старению моторного масла, а также оказывает существенное влияние на загрязнение окружающей среды как непосредственно - выбросы оксидов серы, твердых частиц, так и косвенно - снижение эффективности работы каталитического нейтрализатора отработавших газов. Снижение доли ароматических углеводо-

родов в бензине приводит к уменьшению содержания токсичных продуктов. Ароматические углеводороды обладают высокой детонационной стойкостью, поэтому являются ценными составляющими автомобильных бензинов. Однако содержание их в товарных бензинах должно быть ограничено вследствие повышения нагарообразования в двигателе. Также ароматические углеводороды способствуют образованию в отработавших газах канцерогенного бензола. Снижение доли ароматических углеводородов в бензине приводит к уменьшению содержания токсичных продуктов. [3]

Таблица 2 - Характеристики автомобильного бензина АЗС города Павлодара

Характеристики автомобильного бензина	Ед. измер	Гелиос АИ-92	VIP АИ-92	Pegas АИ-92	KMG АИ-92	Монолит АИ-92
Массовая доля серы	мг/кг	34	36	33	37	35
Объемная доля бензола	%	0,67	0,84	0,64	0,65	0,62
Объемная доля углеводородов:	%					
Ароматических		29	31	31	30	30
Олефиновых		14	9	7	6	5

Содержание бензола больше в автозаправке VIP на 0,22 единиц по сравнению с АЗС Монолит. Главными опасностями, которые преследуют человека, имеющего дело с бензолом, образование взрывчатой смеси. Так как эта жидкость испаряется практически моментально, она способна быстро смешиваться с кислородом в окружающей среде, превращаясь в угрожающий жизни и здоровью состав отравление. Вызвано тем, что пары бензола значительно тяжелее воздуха, они оседают внизу комнаты, что приводит к интоксикации людей, находящихся там же. Копоть и гарь, несмотря на стереотип о том, что люди погибают на пожарах из-за открытого огня, это не совсем так. Гораздо чаще человек становится жертвой выделения побочных эффектов химического продукта при его горении. Во всех пяти проб не превышает по требованию ТР ТС 013/2011 содержание серы, ароматических углеводородов и бензола. [4]

По проведенным исследованиям, рекомендуем использовать бензин АИ-92, реализуемых на автозаправочных станциях «Монолит», так как этот образец имеет более высокие качественные характеристики. Таким образом, результаты работ имеют социальную значимость. Автоводители смогут правильно выбрать АЗС для того,

чтобы заправлять бензин без угрозы поломки двигателя и выхода из строя других запасных частей в процессе эксплуатации транспорта. А также качество бензина предполагает влияние на вредные выбросы авто (отходы, выхлопные газы и т.д.), которые загрязняют атмосферу города, тем самым создавая угрозу здоровью населения (жителей).

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» Утвержден Решением Комиссии Таможенного союза от 18 октября 2011 года № 826
- 2 Алексеев С.В. Практикум по технологии производства бензина и дизельного топлива/С.В. Алексеев. – 2–е изд. – М.: Санкт-Петербург, 2005.
- 3 Бакалейник А.М. Влияние качества бензинов на величину загрязняющих выбросов автомобилей / А.М. Бакалейник, В.Е. Емельянов // ЭКиП: Экология и промышленность России. — 2006.
- 4 Гоголев В. Экологические проблемы при использовании различных марок бензина / В. Гоголев. – М.: Издательство стандартов, 2000.

УДК 666.3-1(047.31)

В. А. Шелег, магистрант, И.И. Курило, доцент, Ю.А. Климош, доцент.  
(БГТУ, г. Минск)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ АНТИПРИГАРНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АЛЮМОФОСФАТНОГО СВЯЗУЮЩЕГО**

Как известно, создание новых и совершенствование существующих методов изготовления отливок имеет большое значение в современном машиностроении. Качество литых заготовок во многом зависит от используемых антипригарных разделительных покрытий, наносимых на изготавливаемые формы [1]. В данной работе были исследованы химический состав и структуры антипригарного покрытия на основе алюмофосфатного связующего [2] в зависимости от наполнителя. В качестве наполнителей были использовали гранитоидные отсеvy и базальтовое сырье.

Гранитоидные отсеvy представляют собой отходы производства дорожного щебня Микашевичского РУПП «Гранит». Они являются

наиболее доступным и дешевым природным сырьем. Преимуществом данного наполнителя является довольно стабильное постоянство химического состава благодаря существенному усреднению вследствие неоднократного промежуточного дробления. При нагревании до 700 °С гранитоидные отсевы не претерпевают существенных физико-химических превращений.

Базальтовое сырье представляет собой тёмно-серые, чёрные или зеленовато-чёрные породы, обладающие стекловатой, скрытокристаллической афировой или порфировой структурой. Температура начала плавления базальтов составляет 1160 °С. В качестве наполнителя был использован тонкомолотый базальт белорусского месторождения (Пинский участок).

Все порошки наполнителей проходили просеивание через сито № 0063 с целью удаления посторонних включений и достижения достаточной степени измельчения и однородности.

Процесс изготовления покрытий производился в две стадии: вначале изготавливалась алюмофосфатная связка (АФС), затем - разделительное покрытие. Алюмофосфатную связку [3] получали путем нагревания экстракционной фосфорной кислоты (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 85 мас.%) до 100 °С (±5 °С) и введения гидроксида алюминия (III), в расчете на получение мольного соотношения P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3:1. Полнота растворения определялась визуально по прозрачности пробы раствора и отсутствию пены. При растворении гидроксида алюминия протекала реакция с образованием гидро- и дигидрофосфатов алюминия и выделением тепла согласно уравнению:



Разделительные покрытия получали путем нанесения смеси связки АФС и наполнителя (в мольном соотношении 1:2), разбавленных водой до консистенции, удобной для нанесения, на предварительно подготовленные подложки из стали марки Ст 3 (механическая обработка наждачной бумагой, травление азотной кислотой и обезжиривание органическим растворителем и разогрев до 100 °С или 120 °С). Смешивание компонентов перед нанесением проводилось холодным (без нагревания смеси) или горячим (с нагреванием смеси) способом. Толщина покрытия составляла 0,5-1 мм. После нанесения, покрытия подсушивались и закреплялись в течение 1 ч при комнатной температуре.

Было обнаружено, что при нанесении покрытия методом пульверизации на металл разогретый до 120 °С, происходит деформация покрытия (вспучивание). В дальнейшем при этой температуре подложки, покрытие наносилось кистью.

Химический состав полученных антипригарных покрытий определялся методом энергодисперсионной рентгеноסקопии (EDX). Результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1- Элементный состав исследуемых образцов (в масс.%)

Образец	T <sub>подл.</sub> , °C	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Fe
ГОгор	100	2,9	12,5	28,8	30,4	4,8	6,5	14,1
	120	1,6	14,1	27,9	28,2	3,4	6,0	18,8
ГОхол	100	1,9	10,6	19,1	30,5	3,6	6,0	28,3
	120	1,5	11,4	26,2	30,9	4,4	6,4	19,2
БПгор	100	0,7	14,2	30,5	21,7	2,1	8,7	22,1
	120	1,4	14,7	30,1	24,0	3,1	11,1	17,6
БПхол	100	1,1	13,2	33,2	28,2	3,0	10,1	11,2
	120	1,6	13,2	31,5	22,9	2,7	7,2	20,8

Основываясь на результатах определения элементного состава покрытий, было установлено следующее:

- в покрытиях с использованием гранотсева в качестве наполнителя преобладают соединения SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при этом в случае применения холодного способа получения покрытия наблюдается изменение содержания оксида кремния, тогда как при использовании горячего способа, температура не оказывает значительного влияния на оксидный состав.

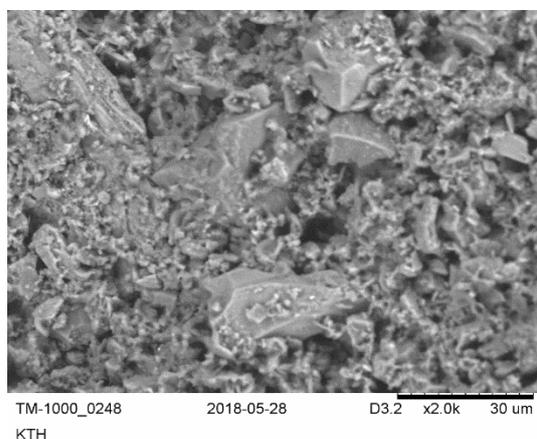
- в покрытиях с использованием базальта в качестве наполнителя преобладают соединения SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO, при этом способ изготовления смеси и температура предварительного нагрева стальной подложки оказывают влияние на количество оксида фосфора (V).

Исследование структуры поверхности покрытий с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показало, что:

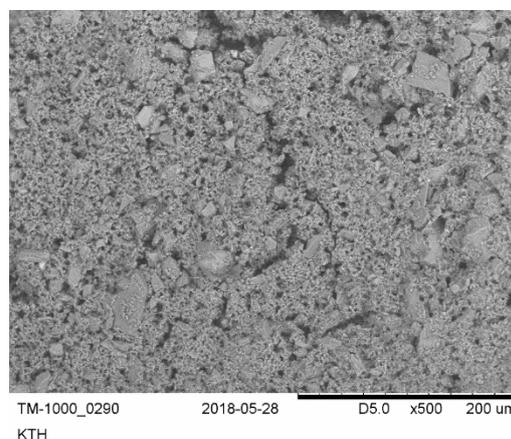
- при использовании в качестве наполнителя гранотсева, структура поверхности неоднородная, с крупными включениями (~30 мкм), при этом нагревание смеси и/или изменение температуры подложки не оказывает влияния на структуру поверхности (рисунок 1а, б);

- при использовании в качестве наполнителя базальта, структура поверхности более однородная (самые крупные включения 10-15 мкм), однако в случае нанесения холодным способом, нагрев подложки до

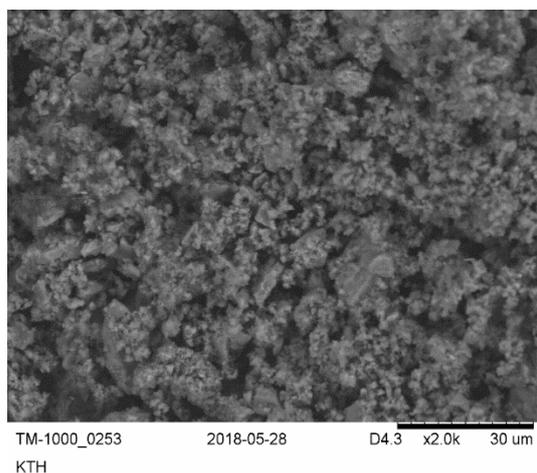
120 °С приводит к образованию крупных включений (отдельные включения до 40 мкм) (рисунок 1в, г).



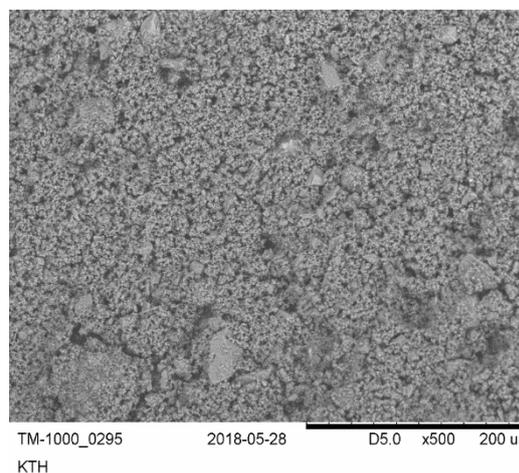
а)



б)



в)



г)

а) ГОгор,  $T_{\text{подл.}}=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , увеличение  $\times 2000$ , б) ГОхол,  $T_{\text{подл.}}=120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , увеличение  $\times 500$ , в) БСгор,  $T_{\text{подл.}}=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , увеличение  $\times 2000$ , г) БСхол,  $T_{\text{подл.}}=120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , увеличение  $\times 500$

Рисунок 1 - Структура поверхности покрытий

Таким образом, были проведены структурные исследования разработанных новых составов антипригарных разделительных покрытий на основе алюмофосфатной связки и горных пород, обладающих улучшенными эксплуатационными свойствами (а именно: покрытие из алюмофосфатного связующего с наполнителем базальтовой породы и покрытие из алюмофосфатного связующего с наполнителем гранитоидного отсева) и показана высокая эффективность использования обоих

составов для формирования разделительного покрытия и защиты от коррозии стальной подложки.

Экспериментально (при помощи EDX и СЭМ) установлено, что температура нагрева подложки, а также способ получения состава (горячий или холодный) не оказывает значительного влияния на структуру поверхности, однако в некоторой мере влияет на оксидный состав покрытия.

Покрытие с базальтовым наполнителем является более однородным, чем покрытие с гранитоидными отсевами, как при холодном, так и при горячем способ получения состава, что обеспечивает высокую способность защитного слоя сохранять сплошность и прочность сцепления с подложкой.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Скамьянова, Т.Ю. Физико-химические основы литейных процессов / Т.Ю. Скамьянова. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2009. – 97 с.
- 2 Chem. Soc. Rev. / J. H. Morris, P. G. Perkins, A. E. A. Rose, W. E. Smith. – 1977. – Vol. 6, №2. – P. 173–194.
- 3 Авт. свид. СССР №231204 / С. Г. Тресвятский, Е. М. Чистова, Ф. Ю. Абзгильдин. – Оpubл. 05.03.1969.

УДК 532.135:531.212

М.С. Новицкая, магистрант  
А.Н. Мурашкевич, доц., д-р техн. наук,  
(БГТУ, Минск)

### **ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОЙ И ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМАХ $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ И $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$**

По разнообразию функциональных свойств оксидных систем наибольший интерес представляют наноксиды кремния, титана, алюминия и композиционные материалы на их основе, причем они характеризуются большим количеством структурных и морфологических разновидностей. Известно использование композитов на основе оксидов титана и кремния в качестве катализаторов синтеза широкого круга органических соединений, фотоиндуцированного разложения красителей и гербицидов, наполнителя электрореологических суспензий [1]. На сегодняшний день проблема улучшения эксплуатационных

свойств композитов на основе нанодисперсных оксидов титана, кремния и алюминия остается актуальной. В частности для композитов, используемых в качестве катализаторов, важны не только структурно-адсорбционные но и поверхностные свойства. Для улучшения функциональных свойств проводится модификация композитов путем введения в процессе синтеза соединений различной природы. Большое влияние на конечные свойства композитов оказывают как объемная модификация, так и поверхностная.

Объектами изучения в данном исследовании являются композиты на основе оксидов в системе  $TiO_2-Al_2O_3$ , используемые как наполнитель электрореологических дисперсий, а также композиты на основе оксидов  $SiO_2-TiO_2$ , используемые в качестве катализаторов.

Для улучшения электрореологических свойств диоксид титана в процессе синтеза модифицируют алюминий- и фосфорсодержащими компонентами, в качестве которых выступают  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  и раствор  $H_3PO_4$  [2]. В процессе эксперимента было изучено влияние количества алюминийсодержащего компонента на фоне модификации композита 1 мол.%  $P_2O_5$ .

Изучение физико-химических свойств показало (рисунок 1), что при увеличении количества вводимого алюминия в композите наблюдается заметный рост значений удельной поверхности и уменьшение величины насыпной плотности, что являются весьма позитивным свойством в отношении седиментационной устойчивости и поверхностной активности наполнителя.

Методика синтеза композитов  $SiO_2-TiO_2$  из алкоксидов включала стадии приготовления раствора А (раствор ТЭОС +  $C_2H_5OH$  + модификатор в виде раствора (в качестве растворителя могут выступать: вода, смесь спиртов, ДМФА) + дистиллированная вода), приготовления раствора В (раствор ТИПТ + изопропиловый спирт), затем раствор В по каплям добавлялся к раствору А, перемешивался в течение 30 мин. на магнитной мешалке, фильтровался, отмывался и сушился при  $60^\circ C$  до постоянной массы.

В качестве модифицирующих компонентов для композитов  $SiO_2-TiO_2$  использовали ряд органических кислот: L-винную, терефталевую, 2-хлор-4-нитробензойную, салициловую, отличающихся строением и наличием разных функциональных групп. Модификаторы в виде растворов вводили либо на начальной стадии при смешении растворов алкоксидов титана и кремния, либо на заключительной. Предполагается, что удаление органических молекул с поверхности композита будет сопровождаться изменением состояния и количества

поверхностных кислотно-основных центров, что в дальнейшем приведет к улучшению каталитических свойств.

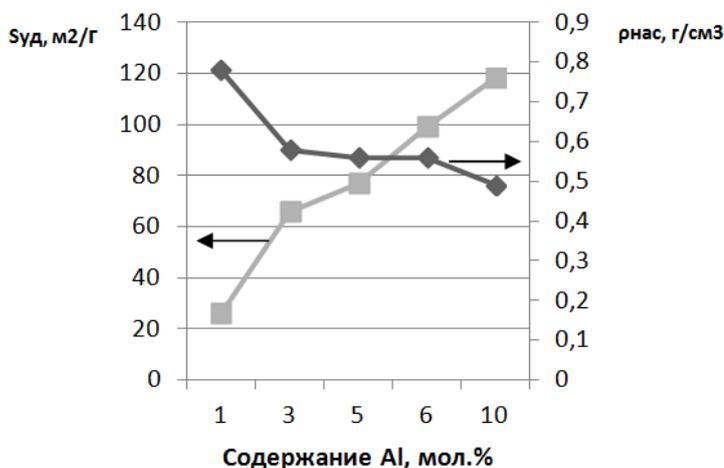


Рисунок 1 – Зависимость величины удельной поверхности и насыпной плотности образцов наполнителя от количества вводимого алюминия при постоянном значении фосфорсодержащего модификатора (1 мол. % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

Таблица 1 – Структурно-адсорбционные характеристики компо

№ образца	Модификатор	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V$ , см <sup>3</sup> /г
1	–	310	0,184
2	–	270	0,157
3	2-хлор-4-нитробензойная кислота	108	0,102
4	Салициловая кислота	22	0,09
5	Терефталевая кислота	14	0,027

При сравнении значений удельной поверхности по исходным композитам и модифицированным можно сделать вывод о том, что терефталевая и салициловая кислоты активно взаимодействуют с поверхностью композита, в связи с чем имеются сложности с их удалением, что приводит к значительному уменьшению значений удельной поверхности и сорбционного объема. Изменяется существенно характер изотерм и форма петли гистерезиса, что подтверждает существенное влияние модификатора на процессы формирования гидрогелей, а затем и ксерогелей композитов.

Кислотно-основные свойства композитов до модификации и после изучали индикаторным методом по адсорбции красителей различного типа из водных и водно-спиртовых растворов, свойства индикаторов приведены в таблице 2 .

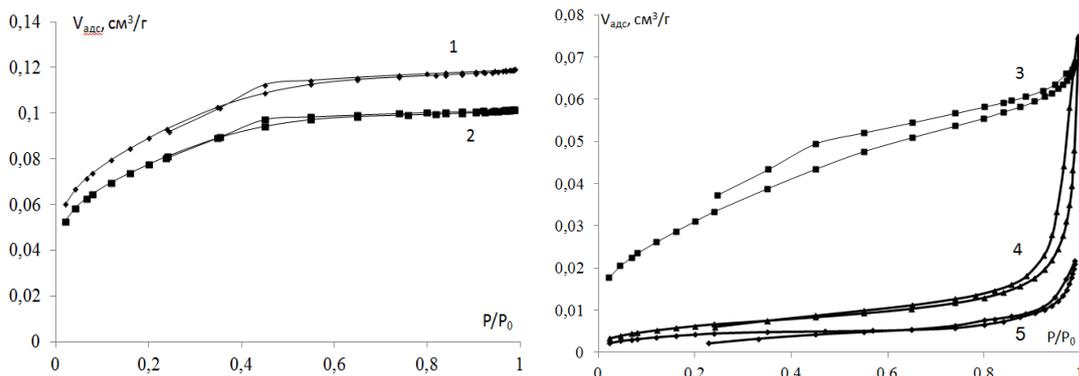


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции-десорбции композитов SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> (номера образцов соответствуют табл. 1)

Таблица 2 – Используемые индикаторы и их кислотно-основные свойства

№	Название	Эмпирическая формула	pK
1	Бриллиантовый зеленый	C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	1,3
2	Фуксин основной	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> Cl*4H <sub>2</sub> O	2,1
3	Метилловый оранжевый	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> SNa	3,46
4	Бромфеноловый синий	C <sub>19</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S	4,1
5	Метилловый красный водорастворимый	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Na	5
6	Бромкрезоловый пурпурный	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> Br <sub>2</sub> SNa	6,4
7	Бромтимоловый синий	C <sub>27</sub> H <sub>28</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	7,3
8	Феноловый красный	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> S	8

В таблице 3 приведены результаты исследования концентрации кислотно-основных центров поверхности композитов, полученных с использованием алкоксидов титана и кремния, до модификации 2-хлор-4-нитробензойной кислотой и после.

В сравнении с образцом 1 композита TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> (таблица 3, номера образцов соответствуют таблице 1), в котором установлено существование широкого спектра кислотно-основных центров, после модификации 2-хлор-4-нитробензойной кислотой и ее удаления промывкой картина распределения кислотно-основных центров существенно изменилась: заметно уменьшилось количество кислотных центров с pK < 5, в тоже время наблюдается тенденция к увеличению основных центров с pK=6,4–8, что может быть связано не только с процессами взаимодействия кислоты с поверхностными группами

композита, а также влиянием используемого растворителя – диметилформамида, которым удаляли кислоту-модификатор.

Таблица 3 – Распределение кислотно-основных центров на поверхности смешанных оксидов в системе  $TiO_2-SiO_2$

№	Композит, модификатор	Т, °С	Концентрация кислотно-основных центров, мкмоль/г								
			рК								
			1,3	2,1	3,46	4,1	5	6,4	7,3	8	Σ
1	$SiO_2-TiO_2$	60	10,04	2,08	0,5	3,86	20,55	9,96	3,23	0,35	50,57
3	$SiO_2-TiO_2 +$ 2-хлор-4-нитробензойная кислота (отпечаток)	60	2,02	0,1	0	2,57	17,99	6,11	10,58	4,88	44,25

Таким образом, показана возможность целенаправленного изменения физико-химических свойств композиционных материалов для улучшения их функциональных свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Корякова О.В., Титова Ю.А., Мурашкевич А.Н., Федорова О.В. ИК-спектроскопическое исследование адсорбции аминазолов на оксидных катализаторах реакции Биджинелли // Кинетика и кат. – 2018. Т.59.– №2. – С. 215–223.
2. Мурашкевич А.Н., Чечура К.М., Новицкая М.С., Алисиенок О.А., Коробко Е.В., Новикова З.А. Синтез, физико-химические и электро-реологические свойства модифицированного нанодисперсного диоксида титана. // Неорг. мат. – 2018. Т. 54. – № 12. – С. 1292 – 1299.

Яскельчик В.В., Леонович П.А., Черник А.А., Жарский И.М.,  
Ковалев В.Е., Линник А.  
(БГТУ, Минск)

## ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Электролиты меднения находят широкое применение в гальванопластике, гальваностегии, декоративных целях, технических целях, при ремонте и восстановлении изделий. В связи с этим они должны обладать высокой рассеивающей способностью, хорошей электропроводностью, должны обеспечивать получение высококачественных мелкокристаллических осадков, имеющих надежное сцепление с большинством металлов и сплавов. Однако при нанесении медных покрытий имеется ряд недостатков, связанных с экологической опасностью, токсичностью, адгезионной прочностью, наличием контактного вытеснения меди на стали и чугуне и пористостью покрытий. Для решения этих задач на кафедре «Химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники» было предложено получать композиционные электрохимические покрытия из цитратного электролита меднения, который удовлетворяет выше приведенным требованиям.

С целью повышения эффективности работы электролита вводятся наноалмазные добавки (ультрадисперсные алмазы (УДА) и алмазная шихта (АШ)), т.к. они обладают твердостью алмазного ядра и наличием периферической оболочки и функциональных групп на поверхности частиц.

Экспериментальный анализ по выбору оптимальных режимов импульсного электролиза с помощью ячейки Хулла и серии испытаний по осаждению покрытий при разных токовых режимах. На основании данных о максимально допустимых плотностях тока были выбраны режимы: время импульса 100 мс и время паузы 10 мс; время импульса 10 мс и время паузы 5 мс; время импульса 10 мс и время паузы 2 мс. Реверсный режим осуществлялся при времени импульса 10 мс и времени реверса 5 мс и отношении плотностей тока импульса к току реверса 5:1, таким образом, чтобы соотношение количества электричества в импульсе к количеству электричества в реверсе было 10:1.

Образцы, полученные в цитратном электролите меднения без добавок, с добавками ультрадисперсных алмазов 1,0 г/л и алмазной шихты 1,0 г/л в стационарных условиях имели следующие значения

адгезионной прочностью медного покрытия к стали 0,29, 0,52 и 0,26 МПа соответственно. При времени импульса 100 мс и времени паузы 10 мс значения адгезии были 0,46, 0,42, 0,48 МПа соответственно. В импульсном режиме, когда время импульса 10 мс и время паузы 5 мс адгезионная прочность уменьшилась и достигла минимальных значений. При соотношении импульса и паузы 10:2 мс сила отрыва покрытия от основы составила 0,50, 0,49, 0,58 МПа соответственно. В реверсном режиме электролиза максимальная адгезия достигнута в цитратном электролите меднения с добавлением ультрадисперсных алмазов, которая установилась при 0,62 МПа. Повышение адгезии при добавлении ультрадисперсных алмазов в цитратный электролит меднения может быть связано с адсорбцией наноуглеродных материалов на стальной поверхности, тем самым вытесняя иные продукты с околоповерхностных слоев (рисунок 1).

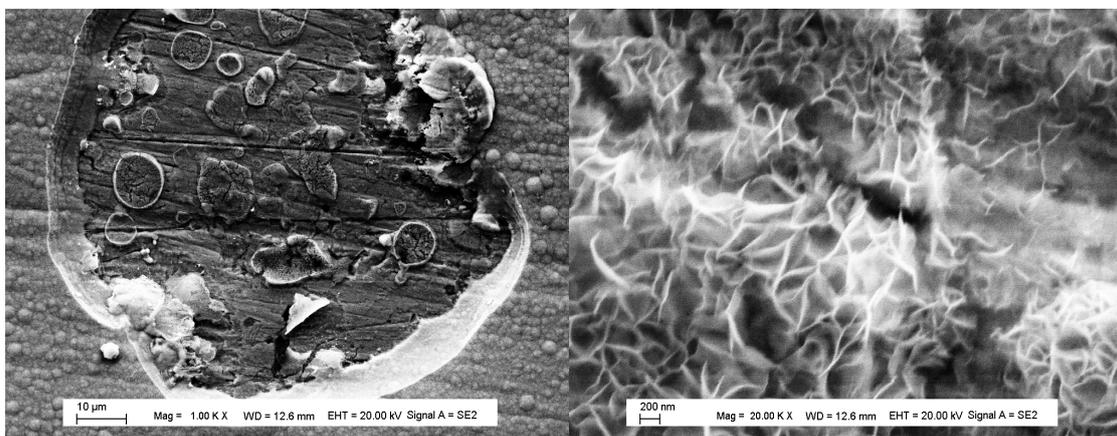


Рисунок 1 – Микрофотографии скола композиционного медного покрытия на стальной основе при импульсном электролизе

Из микрофотографий рисунка 1, полученных на растровом электронном микроскопе, следует, что в месте отрыва покрытия от основы видны частицы ультрадисперсных алмазов, связанных между собой в сеть из протяженных нанометровых агрегатов. Это также может свидетельствовать о формировании направленности и структуры агрегатов ультрадисперсных алмазов в зависимости от токовых режимов.

В стационарном режиме электролиза в цитратном электролите меднения без добавок и с добавками ультрадисперсных алмазов и алмазной шихты рассеивающая способность по току составила 40 – 50 %.

При стационарных условиях ведения электролиза в цитратном электролите меднения с добавлением ультрадисперсных алмазов и алмазной шихты рассеивающая способность выше, чем в электролите без добавок. Это может быть связано с адсорбционными процессами наноматериалов, а также с механическим экранированием взвешенными частицами, в результате чего происходило перераспределение электрического тока по поверхности стального или чугунного образца.

Использование импульсного электролиза незначительно повлияло на рассеивающую способность цитратного электролита меднения без добавок.

Значения рассеивающей способности по току в импульсном режиме при добавлении ультрадисперсных алмазов представлено в таблице 1.

Таблица 1. Рассеивающая способность по току в импульсном режиме в электролите меднения с УДА

Импульс:пауза, мс:мс	Электролит	Рабочая плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Рассеивающая способность, %
10:2	УДА	1,7	55,8
10:1	УДА	1,7	44,05
100:10	УДА	1,7	40,5

Из таблицы 1 видно, что токовые режимы при соотношениях 10:1 и 100:10 мс рассеивающая способность по току снизилась по сравнению с таким же показателем в стационарных условиях. А при соотношении импульса и паузы 100:10 мс рассеивающая способность увеличилась до 55,8 %. Подобную закономерность по распределению тока описывал цитратный электролит меднения с добавлением алмазной шихты (АШ) – таблица 2.

Таблица 2. Рассеивающая способность по току в импульсном режиме в электролите меднения с АШ

Электролит	Импульс : пауза, мс:мс	Рабочая плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Рассеивающая способность, %
АШ	10:2	1,7	50,6
АШ	10:1	1,7	36,6
АШ	100:10	1,7	37,5

Наилучшая рассеивающая способность по металлу достигнута для цитратного электролита меднения с добавкой ультрадисперсных алмазов 1,0 г/л при соотношении импульса и паузы 100:10 мс и составила 46 %. А лучший результат рассеяния металла для суспензии АШ 1,0 г/л и соотношении импульса и паузы 100:10 составил 61 %.

Результаты исследования в реверсном режиме представлены в таблице 3.

Таблица 3. Рассеивающая способность по току и по металлу в реверсном режиме в электролите меднения (токи импульс:реверс 5:1)

Электролит	Импульс : пауза, мс:мс	Раб. пл-ть тока, А/дм <sup>2</sup>	Рассеивающая способность, %	
			по току	по металлу
Без добавок	10:5	1,7	47,8	45,5
АШ	10:5	1,7	44,0	24,3
УДА	10:5	1,7	49,7	38,2

Параметры рассеивающей способности показывают, что применение цитратного электролита меднения с добавкой АШ нерационально, так как рассеяние по поверхности металла низкое. Использование цитратного электролита меднения с добавкой УДА 1,0 г/л позволяет получать приемлемые параметры для электроосаждения композиционных покрытий.

Таким образом, наиболее рациональную технологическую схему электроосаждения композиционного медного покрытия можно представить: цитратный электролит меднения с добавлением 1,0 г/л ультрадисперсных алмазов (УДА) при периодичности между перемешиваниями 10 минут в импульсном режиме при соотношении время импульса и паузы 10:2 мс и рабочей плотности тока 1,7 А/дм<sup>2</sup>. А также в реверсном режиме при соотношении токов импульс:реверс 5:1 и время импульс:реверс 10:5 мс.

Е.Н. Силов, студ.  
В.Г. Матыс, доц., к.х.н.  
(БГТУ, г. Минск)

## ПОЛУЧЕНИЕ ЧЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ЦИНКЕ ИЗ МОЛИБДАТНЫХ РАСТВОРОВ

Черные декоративные покрытия на гальванически оцинкованных деталях приобретают все большую популярность. Однако существующие на рынке композиции для черной пассивации достаточно дорогие, в связи с чем актуальными являются задачи разработки растворов получения черных покрытий.

Цель работы – разработка экологичных составов растворов и условий получения черных защитно-декоративных покрытий на гальваническом цинке. Для получения черных покрытий выбраны растворы соединений на основе молибдата натрия. Соединения молибдена являются одними из наименее экологически опасных соединений переходных металлов, используемых для получения различного рода конверсионных защитно-декоративных покрытий на цинке. Черная окраска покрытий, получаемых из молибдатных растворов, может быть обусловлена образованием оксидов  $\text{MoO}_2$  или  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  [1].

На производстве (ОАО МАЗ) для получения черных покрытий (процесс «тонирование») используют уксуснокислый раствор молибдата состава 20 г/л  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  + 5 мл/л  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (ледяная уксусная кислота). Одной из проблем данного процесса является быстрая «выработка» раствора, приводящая к ухудшению адгезии покрытия вплоть до его осыпания с деталей.

В данной работе для получения черных покрытий использовался раствор молибдата натрия с содержанием 20 и 30 г/л. Для подкисления раствора использовали серную, уксусную и изомасляную кислоты. Также исследовано влияние добавок 1 мМ  $\text{NiSO}_4$  в уксуснокислый раствор на свойства получаемых покрытий. Время получения покрытий, имеющих глубокий черный цвет, было достаточно большим и составляло 20 или 30 мин. Покрытия наносились на гальванический цинк, осажденный на сталь 08кп. Осаждение цинка толщиной 9 мкм производилось из аммикатного электролита цинкования при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup>.

Покрытия, обладающие равномерным глубоким черным цветом с зеленоватым оттенком, получены из уксуснокислых растворов 20 и 30 г/л  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  + 5 мл/л  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (ледяная уксусная кислота). Кислотность растворов характеризовалась величиной  $\text{pH} = 5,6$ . Адгезия покрытий была очень хорошей. Добавки 1 мМ  $\text{NiSO}_4$  в уксуснокислый раствор практически не влияли на внешний вид и адгезию покрытий.

Использование вместо уксусной серной кислоты приводило к сильному ухудшению качества покрытий. Покрытия после высушивания быстро приобретали красную окраску и обладали плохой адгезией вплоть до их осыпания при малейшем воздействии. Покрытие, полученное в растворе с изомаляновой кислотой, сразу после пассивации имело черный цвет с зеленоватым оттенком. Однако со временем оно светлело и приобретало красный оттенок. Адгезия покрытия, полученного в растворе с изомаляновой кислотой, оказалась хуже, чем в уксуснокислом растворе, но лучше, чем в сернокислом.

Морфология поверхности покрытий изучена с использованием металлографического микроскопа «Альтами». Покрытия, полученные в уксуснокислых растворах с 20 г/л  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , имеют трещиноватую микроструктуру с расстоянием между трещинами примерно 100 мкм, а в растворах с 30 г/л  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  – сплошные, без видимых трещин. Введение добавок 1 мМ  $\text{NiSO}_4$  в уксуснокислый раствор приводит к появлению на микрофотографиях поверхности покрытий множества мелких точек размером около 1 мкм, которые можно связать с образованием частиц металлического никеля.

Изучение состава покрытий проводилось методом ИК-спектроскопии с использованием ИК-Фурье спектрометра NEXUS E.S.P. (Thermo Scientific, США). ИК-спектры получены для порошкообразных образцов цинка, на которые наносились покрытия из изучаемых молибдатных растворов. Порошки цинка получали электрохимическим осаждением цинка из стандартного аммиачного электролита при плотности тока 20 А/дм<sup>2</sup> на алюминиевом катоде. Перед получением конверсионных покрытий порошок цинка хорошо промывался на стеклянном фильтре с использованием колбы Бунзена и водоструйного насоса. Затем проводилась обработка порошка раствором азотной кислоты (25 г/л), промывка и обработка раствором для получения конверсионного покрытия с последующей промывкой. Все операции выполнялись на стеклянном фильтре.

ИК-спектры порошков цинка с покрытием и без покрытия в целом оказались почти одинаковыми. На спектрах отмечались полосы поглощения адсорбированной и связанной воды, гидроксильных групп в соединении  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , а также полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей  $\text{Zn}=\text{O}$  в оксиде цинка. Обнаружена только одна слабая полоса поглощения при 885 см<sup>-1</sup>, которую можно приписать колебаниям связей  $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$  в кислородсодержащих соединениях молибдена [2, 3]. Интенсивность этой полосы составляла менее 10% от интенсивности полос поглощения оксида цинка и менее 1% от интенсивности полос поглощения воды. Таким образом, можно за-

ключить что содержание соединений молибдена в покрытии, значительно меньше содержания оксидов и гидроксидов цинка. Также в состав покрытия входит значительное количество воды.

Коррозионная стойкость покрытий определялась методом поляризационных кривых в 3%-ом растворе NaCl. Поляризационные кривые снимались при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. По пересечению анодных и катодных участков поляризационных кривых, построенных в полулогарифмических координатах, были определены плотности тока коррозии образцов. Токи коррозии для покрытий, полученных из раствора с 30 г/л Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, были значительно меньше, чем для покрытий, полученных из раствора с 20 г/л Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, что согласуется с морфологией покрытий. Наибольшие значения токов коррозии найдены для покрытий, полученных в растворе с добавкой 1 мМ NiSO<sub>4</sub>, что согласуется с предположением об образовании в покрытии частиц никеля.

Для определения содержания молибдена в растворе была отработана методика титриметрического анализа. Определение молибдена в растворе проводилось восстановлением его соединений алюминиевой пудрой до Mo (II) с последующим титрованием перманганатом калия в кислой среде в инертной атмосфере азота. На основе определения содержания молибдена в растворе были изучены ресурс работы раствора и его удельные характеристики. В результате исследования установлено что в более концентрированном растворе, содержащем 30 г/л Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, на обработку 1 дм<sup>2</sup> поверхности цинка расходуется 2,1 г молибдата натрия, а в менее концентрированном растворе, содержащем 20 г/л Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> расхода молибдата натрия был почти в 2 раза меньше и составлял 0,95 г на 1 дм<sup>2</sup> обрабатываемой поверхности.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Jahan, F. Characterization of molybdenum black coatings on zinc substrates // *Journal of Materials Science*. 1997. Vol. 32, № 14. P. 3869–3874.
- 2 Jeitschko, W. Infrared and Raman spectra of Hg<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> and Hg<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. 2001. P. 395–398.
- 3 Dukstiene, N. Morphological, structural and optical properties of MoO<sub>2</sub>-films electrodeposited on SnO<sub>2</sub>/glass plate // *Central European Journal of Chemistry*. 2012. Vol. 10, № 4. P. 1106–1118.

Дяденчук А. Ф., Кидалов В. В.  
(Бердянский государственный педагогический университет, 71100  
Украина, Запорожская обл., г. Бердянск, ул. Шмидта, 4)

## НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ СТРУКТУРЫ В ПРИБОРАХ ЭЛЕКТРОНИКИ

Классические гетероструктуры и гетероструктуры с квантовыми точками и нанотрубками применяются при изготовлении приборов силовой, опто-, нано- и СВЧ-электроники, что связано с различиями их свойств и свойств объемных полупроводников [1]. Для формирования качественных полупроводниковых структур с заданными свойствами необходимо установить связь их морфологии и состава с условиями синтеза. Поэтому важное значение приобретает вопрос технологии получения высококачественных полупроводниковых гетероструктур, содержащих низкоразмерные квантовые объекты.

В данной работе рассмотрен процесс формирования нанотрубок ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и квантовых точек GaN на пористых подложках ZnSe, InP и GaAs соответственно.

Для изготовления оксидных нанотрубок использован метод радикало-лучевой геттерирующей эпитаксии [2, 3], который заключается в отжиге пористых полупроводниковых подложек в потоке атомарного кислорода либо атомарного азота.

Эксперимент проводился в два этапа:

- получение пористой поверхности полупроводников методом электрохимического травления;
- отжиг пористых образцов в потоке атомарного газа.

Таблица 1. Параметры пористых подложек

Параметр	Значение		
	n-ZnSe (110)	n-InP (111)	n-GaAs (001)
Глубина пористого слоя h, м	$10 \times 10^{-6}$	$350 \times 10^{-9}$	$100 \times 10^{-6}$
Диаметр поры d, м	$1 \times 10^{-6}$	$50 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-6}$
Расстояние между порами, м	$0,5 \times 10^{-6}$	$0,5 \times 10^{-6}$	$0,5 \times 10^{-6}$
Размер пластины пористого образца, м <sup>2</sup>	$10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$

В качестве подложки для выращивания оксидных нанотрубок использовались образцы пористого ZnSe и пористого InP, квантовые

точки получены на поверхности пористого GaAs. Параметры пористых подложек приведены в таблице 1.

В таблице 2 приведены условия проведения отжига.

Таблица 2. Условия проведения радикало-лучевой геттерирующей эпитаксии

Параметр	Значение
Начальная температура отжига, °C	400
Конечная температура отжига, °C	500
Время отжига, мин	50
Давление газа в камере роста, Па	$10^{-3}$
Поток радикалов газа $J, \text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{17}$

### Одномерные структуры ZnO на пористые поверхности ZnSe

На рис. 1 представлена СЭМ-микрофотография поверхности полученной гетероструктуры ZnO/porous-ZnSe/ZnSe. Длина нанотрубок оксида цинка достигает десяти микрон, при этом внешний диаметр трубок варьирует в пределах от 0,5 до 2 мкм.

Рентгенограмма оксида цинка показывает, что полученное вещество является вюрцитной фазой ZnO. Ярко выраженное выделение пика в направлении [002] говорит о вертикальной упорядоченности полученных нанотрубок.

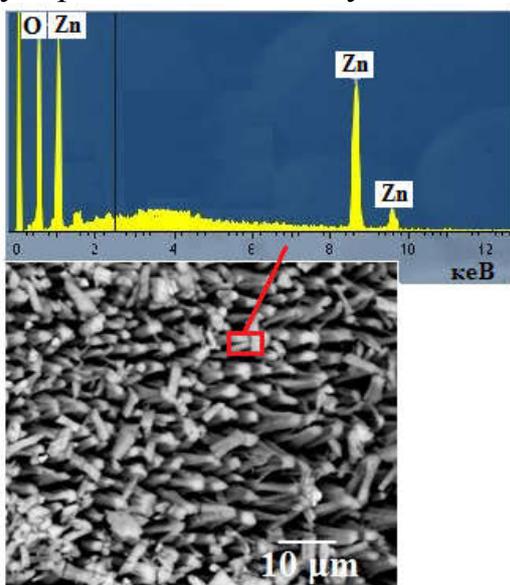


Рис. 1. СЭМ-изображение нанотрубок ZnO, вкладка - химический состав нанотрубок, полученный с помощью EDAX метода

### Нанотрубки оксида индия на пористой поверхности InP

После отжига пористых образцов InP в потоке атомарного кислорода на поверхности и внутри пор формируются встроенные нанотрубки  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Внутренняя поверхность стенок каждой поры покрывается кислородом по всей ее длине от основания (дна столбика) к поверхности образца, образуя кислородосодержащие нанотрубки, повторяющие форму пор.

Анализ спектров

рентгеноструктурного анализа свидетельствует, что кроме дифракционных пиков от плоскости (200) исходного InP наблюдаются пики  $2\theta=36,8, 46,6, 51^\circ$ , соответствующие отражению от плоскостей (400), (431), (440) пленки  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Установлено, что во всех исследованных покрытиях идентифицировалась только фаза  $\text{In}_2\text{O}_3$  кубической модификации.

### ***Нитризация пористых подложек GaAs***

В случае отжига пористого полупроводника n-GaAs (100) в потоке атомарного азота на поверхности обрабатываемого полупроводника происходит образование квантовых точек GaN.

Установлено, что размер квантовых точек GaN составляет примерно 20-30 нм (рис. 2).

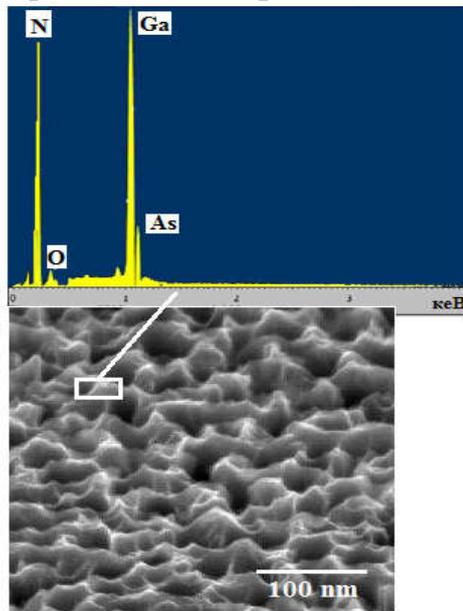


Рис. 2. СЭМ-изображение квантовых точек GaN на поверхности пористых слоев GaAs (100), полученных после отжига в атомарном азоте (вкладка - химический состав квантовых точек, полученный с помощью EDAX метода).

При проведении отжига пористых пластин GaAs в атомарном азоте следует учитывать не только диффузный механизм, но и квазиэпитаксиальный.

Первый проявляется благодаря конвертации вакансий мышьяка атомами азота, благодаря чему приповерхностные слои GaAs трансформируются в GaN. Квазиэпитаксиальный механизм связан с вытягиванием атомов Ga из объема подложки и последующим объединением их с атомами N. Процесс проводится до тех пор, пока не происходит полное замещение собственных атомов (As) на атомы другого

вещества (N), что приводит к полной трансформации GaAs в GaN.

Разработана технология получения оксидных нанотрубок ZnO и  $\text{In}_2\text{O}_3$  на пористой поверхности ZnSe и InP, соответственно, в результате термического отжига в потоке атомарного кислорода при температуре  $400^\circ\text{C}$ . При этом длина нанотрубок оксида цинка достигает 10 мкм, внешний диаметр трубок варьирует в пределах от 0,5 до 2 мкм. После отжига пористого InP внутри пор формируются

встроенные нанотрубки  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Анализ спектров структурного анализа свидетельствует, что в покрытии  $\text{InP}$  идентифицируется только фаза  $\text{In}_2\text{O}_3$  кубической модификации.

Показано, что в результате отжига пористых подложек GaAs после нитридации образуется гетероструктура GaN/porous-GaAs/GaAs с квантовыми точками GaN. Установлено, что во время процесса образования квантовых точек GaN на пористой поверхности GaAs следует учитывать кроме диффузного характера роста также квазиэпитаксиальный (вытягивание атомов Ga из объема подложки и дальнейшее сообщением их с атомами N). Определено, что размер квантовых точек GaN составляет примерно 20-30 нм.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алферов Ж. И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур. Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32, № 1. С. 3-18.

2. Котляревский М. Б., Кидалов В. В., Ревенко А. С. Радиало-лучевая геттерирующая эпитаксия - новый метод в технологии полупроводниковых материалов АЗВ5. Науковий вісник Ужгородського університету. Сер. : Фізика. 2001. Вип. 10. С. 217-220.

3. Кидалов В. В., Сукач Г. А., Ревенко А. С., Потапенко Е. П. Ультрафиолетовая люминесценция тонких пленок GaN, полученных методом радиало-лучевой геттерирующей эпитаксии на пористых подложках GaAs (111). Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37, вып. 11. С. 1303 – 304.

УДК 62-523.8

В.И. Егоренко, Д.В. Ющенко, Д.А. Клюкин, Е.И. Краевский,  
С.Ю Сердюков, А.П Винкельман.  
(Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого)

### **МОДЕРНИЗАЦИЯ УСТАНОВКИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. РЕАЛИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ СЧИТЫВАНИЯ ДАННЫХ.**

ДТА как метод исследования веществ на данный момент является одним из наиболее информативных. У стандартных установок, которые доступны на территории РФ, есть ряд существенных минусов:

– высокая стоимость;

- погрешность при повторных измерениях;
- исследование малого количества образцов за один нагрев.

В работе представлены способ усовершенствования измерительной установки, схема сбора печи для серии из 10 измерений за один нагрев, интерфейс для работы с данными, поступающими с термопар, трехмерная модель печи. В ходе нагрева происходит измерение температур образцов с помощью термопар. Далее происходит сравнение температурных изменений двух образцов таким образом фиксируется изменение теплового эффекта при фазовом переходе исследуемого вещества [1]. Стандартная скорость нагрева для исследования стеклообразных веществ 3 К/мин [2,3], для металлических порошков 10 К/мин

Целью работы является реализация системы считывания данных с тепловых датчиков в процессе термического анализа, обработка и визуализация данных.

Установка ДТА состоит из (рисунок 1):

- печи для нагрева образцов (2) (кварц, тефлон, нихромовая проволока; индуктивный метод нагрева);
- тепловых датчиков (термопары k-типа);
- АЦП (3) (MEGA 2560 86);
- компьютера для обработки данных (4);
- терморегулятора для поддержания необходимого температурного режима (1) (ВАРТА ТП703).

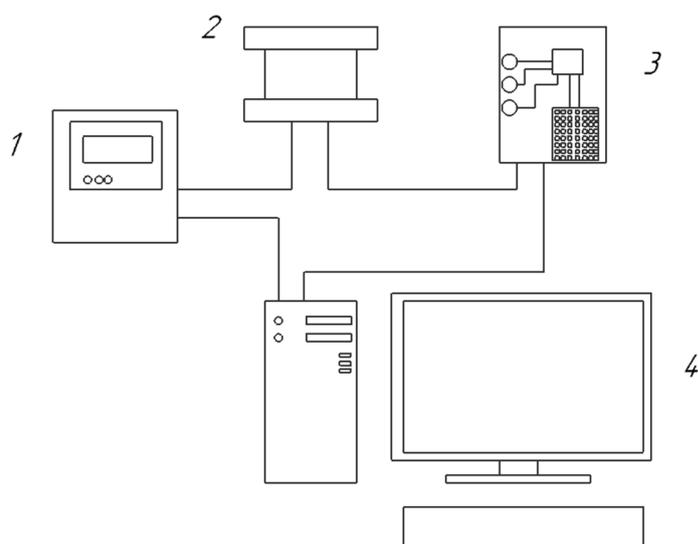


Рисунок 1. Схема установки для ДТА.

Интерфейс предоставляет возможность автоматически обрабатывать данные с АЦП, получая дифференциальный сигнал, и выводит в режиме реального времени с задержкой 2 секунды в виде зависимостей:

$$y = f(T_i - T_{обр})$$

Таблица 1. Средние значения погрешностей при нагреве, скорость нагрева

Температура нагрева, °С	Погрешность термопар, К	Средняя скорость нагрева, К/мин
283 - 323	1 – 3	1.42
323 - 343	1 – 5	1.7
343 - 373	5 – 7	2.2
373 - 413	5 – 8	2.7
413 - 443	7 – 10	2.78
443 - 473	10 – 15	3.0
473 - 533	12 – 20	3.2

На данном графике представлена зависимость температуры от времени для каждой термопары.

Для определения истинности проводимых измерений температуры плавления веществ, на которых проводились измерения, были сравнены с литературными данными. Температура плавления Se равна 220 °С по данным справочников, 217 °С по измерениям на установке. Отклонение от литературных данных – 1,38%.

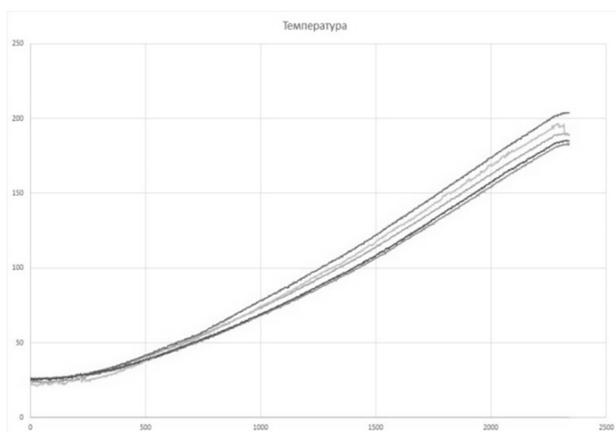
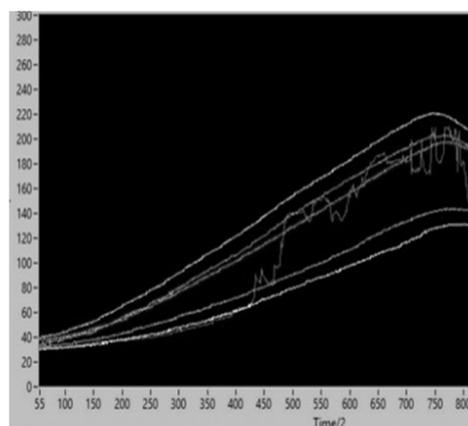


График 1. Зависимость температуры от времени.



$T_{\text{плавления}} = 217$

График 2. Изменение температур во время нагрева.

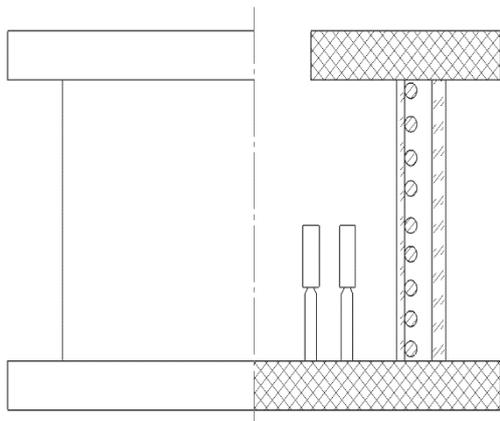


Рисунок 2. Вид печи в разрезе.

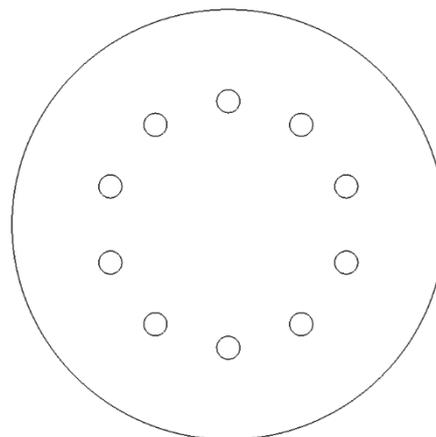


Рисунок 3. Вид печи сверху.

С помощью программы Comsol Multiphysics была построена трёхмерная модель печи для определения подходящих материалов, необходимых для повышения качества будущих прототипов печи.

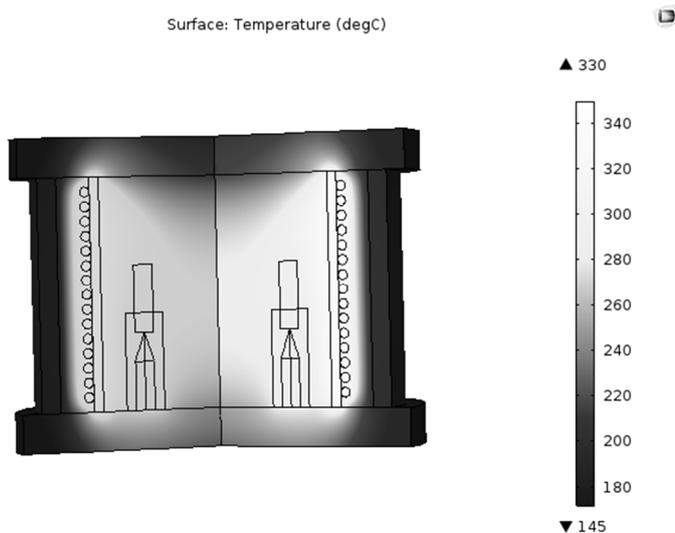


Рисунок 4. Тепловые потоки внутри печи.

В модели, показанной на рисунке 4, так же представлено распределения тепла по печи, что помогает определить оптимальное расположение термопар.

Дальнейшая модернизация установки возможна в нескольких направлениях:

- уменьшение погрешности измерений;
- работа в более высоких температурных режимах;

- уменьшение тепловых потерь;
- выравнивание скорости нагрева;
- усовершенствование трёхмерной модели.

В результате решения поставленных задач:

- создана трёхмерная модель для точного подбора материала, из которого была изготовлена печь.
- собрана работающая установка, позволяющая производить 10 измерений за один нагрев;
- произведены измерения температур плавления Se, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>;
- достигнута стабильная скорость нагрева, равная 3<sup>К</sup>/мин;
- средняя погрешность при измерении температур плавления веществ ±7.79 К.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Ивлев, Н. Е. Фомин, В.А. Юдин [и др.], Термический анализ. Ч. 1: Методы термического анализа – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2017. – 44 с. (дата обращения: 10.10.2018).
2. Markov V.A., Semench A.V at all. Adhesive As-S-Se-I immersion lenses for enhancing radiation characteristics of mid-IR LEDs operating in wide temperature range. Infrared Physics and Technology. Infrared Physics and Technology. 2016, Vol. 78, pp 167–172
3. А. И. Черноуцан. Соросовский образовательный журнал. Том 7. №3. Физика. Физические свойства процесса стеклования – Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, 2003 (дата обращения: 12.10.2018).
4. Лаборатория технологий, систем и инструментов для автоматизированного инжиниринга и промышленного дизайна, Отдел информатизации образования, Томский политехнический университет (дата обращения: 08.10.2018).

Ибрагимова М.Р., ст. науч. сотр., PhD по химическим наукам  
(Институт общей и неорганической химии, Академия Наук Республики  
Узбекистан)

### **СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКОТИНАТА НИКЕЛЯ С ДВУМЯ АМИДАМИ**

Разработка синтеза новых химических соединений, обладающих эффективными свойствами для использования в сельском хозяйстве, является одной из актуальных задач современной химии. Разнолигандные комплексные соединения металлов, обладая рядом

специфических свойств, нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Применение в качестве лигандов веществ, содержащих в своём составе донорные атомы амидов алифатических и карбоновых кислот, способствуют образованию координационных соединений с содержанием макроэлементов.

Синтез координационных соединений никотинатов марганца с амидами проводили механохимическим (твёрдофазным) методом [1]. Механохимическое взаимодействие исходных компонентов осуществлялся путём интенсивного растирания смеси никотинат марганца:амид1:амид2 в мольных соотношениях 1:2:2 и в течение 30 минут при комнатной температуре в шаровой мельнице с рабочим телом (объем мельницы 100 мл). Масса рабочего тела 67 грамм. Число оборотов 150 об/мин. Продолжительность одного перемешивания 30 сек. Три таких перемешиваний составляют один цикл, время между циклами 2-3 секунды. Периодически после каждого цикла отбирались образцы для рентгенофазового и дериватографического анализа. Отбор проб проводили 18-20 раз. После 17-19 повторений не наблюдались изменения в дифрактограммах и дериватограммах образцов, что указывает на индивидуальность полученных соединений.

Все смешанноамидные комплексы марганца (II) с амидами получены по вышеприведенному способу.

Количество металлов в синтезированных соединениях определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре марки повАА 300 фирмы Analytik Jena AG (Германия) [2]. Азот, водород, углерод и серу определяли на элементном анализаторе ЕА-1108 фирмы Карло Эрба [3]. Для установления индивидуальности синтезированных комплексных соединений снимались рентгенограммы на рентгеновском дифрактометре «PanalyticalEmpyrean» оснащенной Cu трубкой ( $K\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ ) [4]. ИК-спектры поглощения записывали в области  $400-4000 \text{ см}^{-1}$  на спектрометре ИК Фурье System-2000 фирмы «Perkin Elmer» с применением методики прессования образцов с KBr.

Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) зарегистрированы на приборе SHIMADZU-2400.

Термический анализ проводили на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей со скоростью 10 град/мин и навеской 0,1 г. на чувствительности гальванометров Т-900, ТГ-100, ДТА-1/10, ДТГ-1/10. Запись вели при атмосферных условиях с постоянным удалением газовой среды с помощью водоструйного насоса. Держателем служил

платиновый тигель с диаметром 7 мм без крышки. В качестве эталона использовали  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Таблица. Результаты элементного анализа смешанноамидных координационных соединений никотината марганца (II)

Соединение	Mn, %		S, %		N, %		C, %		H, %	
	Найдено	вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	вычислено	найденно	вычислено	Найдено	Вычислено
$\text{Mn}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	8,78	8,84	10,26	10,27	17,92	17,98	34,60	35,67	5,18	5,14
$\text{Mn}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8,10	8,10	-	-	16,49	16,49	49,48	49,48	4,70	4,71
$\text{Mn}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,73	7,71	8,94	8,98	19,60	19,64	43,70	43,76	4,25	4,21
$\text{Mn}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,87	7,87	-	-	20,03	20,03	44,64	44,64	4,58	4,58
$\text{Mn}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9,40	9,34	11,06	10,87	24,00	23,77	33,01	32,60	4,42	4,41

Квантовохимические расчеты молекул проведены полуэмпирическим методом PM3 в пакете программ HyperChem с полной оптимизацией.

Термический анализ полученных смешанноамидных координационных соединений показывает, что при нагревании до 80-140°C происходит удаление внешнесферных молекул воды. В ацетамидных и карбамидных координационных соединениях при нагревании до 150-250°C происходит разложение координационных соединений и ступенчатое удаление молекул ацетамида и карбамида. В тиокарбамидных соединениях при нагревании выше 200°C происходит разложение молекулы тиокарбамида до  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{CN}$  и образование сульфидов марганца. Дальнейшее нагревание этих соединений приводит к образованию сульфата марганца, о чем свидетельствуют экзотермические эффекты выше 300°C. А при нагревании до 500-650°C сульфат магния разлагается с образованием оксидов магния. В координационных соединениях никотинамида наблюдаются эндотермические эффекты при 250-300°C, что соответствует декарбоксилированию молекулы никотинамида. Дальнейшее нагревание этих соединений приводит к ступенчатому разложению молекулы никотинамида. Экзотермические эффекты при температурах выше 400°C соответствуют разложению никотината марганца и образованию кислородных соединений марганца.

Эндотермические эффекты, наблюдаемые при нагревании, могут вызываться такими физическими явлениями, как плавление,

испарение, изменение кристаллической структуры, либо химическими реакциями дегидратации, диссоциации. Превращения, которые при нагревании сопровождаются экзотермическими эффектами, встречаются значительно реже: это процессы окисления и некоторые структурные превращения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. -2-е изд.- Новосибирск: Наука, 1986.
2. Жебентяев А.И., Жерносек А.К., Талуть И.Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа. – Минск: Новое Знание; 2011. - 542 с.
3. Баженова Л.Н. Количественный элементный анализ органических соединений. – Екатеринбург: 2008. - 356 с.
4. Кузнецова Г.А. Качественный рентгенофазовый анализ. – Иркутск: 2005. – 28 с.

Кидалов В. В.<sup>1</sup>, Дяденчук А. Ф.<sup>1</sup>, Бачериков Ю. Ю.<sup>2</sup>, Жук А. Г.<sup>2</sup>,  
Батурин В. А.<sup>3</sup>, Рогозин И. В.<sup>1</sup>, Филоненко М. Н.<sup>4</sup>,  
Карпенко О. Ю.<sup>4</sup>, Кидалов В. В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Бердянский государственный педагогический университет, г. Бердянск,  
Украина

<sup>2</sup> Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины,  
г. Киев,

<sup>3</sup> Институт прикладной физики НАН Украины, Украина, г. Суми

<sup>4</sup> Национальный педагогический университет им. М. П. Драгоманова,  
Украина, г. Киев)

#### **ПЛЕНКИ ZnO ПОЛУЧЕННЫЕ НА МЕЗО- И МАКРОПОРИСТЫХ ПОДЛОЖКАХ Si МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ**

Одними из самых перспективных пленочных покрытий являются прозрачные проводящие оксидные покрытия, среди которых особое место занимает оксид цинка. Повышенный интерес вызван уникальной комбинацией оптических и электрофизических свойств оксида цинка. Оксид цинка (ZnO) имеет широкое технологическое применение, в частности, в фотоприемниках, коротковолновых полупроводниковых диодных излучателях (светоизлучающих диодах), тонкопленочных солнечных элементах, сенсорах газа, фотодетекторах и др. [1-2]. На данный момент остается актуальным вопрос о получении пленок оксида цинка с заданными

функциональными характеристиками, способных найти широкое промышленное применение устройств на основе слоев ZnO.

Уже получены пленки оксида цинка разнообразными методами: термическое испарение, химическое газофазное осаждение (CVD) или струйный пиролиз и др. На ряду с перечисленными методами особое место занимает метод магнетронного распыления, который имеет ряд преимуществ.

Для получения пленок ZnO могут быть использованы подложки нитрида галлия (GaN) и карбида кремния (SiC). Однако стоимость данных подложек большого диаметра достаточно высока. С целью удешевления изготавливаемых гетероструктур с пленкой ZnO часто в качестве полупроводниковой подложки используется кремний (Si).

В последнее время ведутся попытки по получению пленок на пористой поверхности полупроводников [3], что связано с возможностью оптимизации условий размера зерна, вакансий кислорода, дефектов и т. д. Широкое применение данные гетероструктуры могут найти при изготовлении источника светодиодных чипов, излучающих белый свет (сочетания синезеленой эмиссии от ZnO с красно-оранжевой эмиссией из пористого кремния) [4]. В связи с этим представляются актуальными дальнейшие исследования процесса формирования пористой структуры в системе ZnO/Si и её влияния на упругие напряжения в системе.

Целью настоящей работы является исследование процессов формирования оксида цинка методом реактивным магнетронным ВЧ распылением на подложках кремния ориентации (100) и (111) с предварительно нанесенной системой макро- и мезопор.

Образцы макропористого кремния были получены с использованием кремниевых пластин n- и p-типа проводимости ориентации (100) и (111) с удельным сопротивлением  $1,0 \div 1,5$  Ом·см методом электрохимического травления. Процесс анодирования проводили с использованием раствора электролита, состоящего из фтористоводородной кислоты (HF) и этанола (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) в соотношении 1: 1. Плотность тока составляла  $J=31,64$  мА/см<sup>2</sup>.

Таблица 1. Параметры пористого Si (100)

Параметр	Значение		
Глубина пористого слоя h, м	$150 \times 10^{-6}$	$1.8 \times 10^{-6}$	$254 \times 10^{-9}$
Диаметр пор d, м	$500 \times 10^{-9}$	$15 \times 10^{-9}$	$20 \times 10^{-9}$
Расстояние между порами, м	$1,4 \times 10^{-6}$	$10 \times 10^{-9}$	$15 \times 10^{-9}$
Размер пластины, м <sup>2</sup>	$10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$

Напыление пленок ZnO выполнено реактивным магнетронным ВЧ распылением цинковой мишени. Подложки закреплялись в устройстве при помощи специальных зажимов, которые осуществляли их перемещение внутри вакуумной камеры. Подложки и мишень размещали параллельно друг другу на расстоянии 0,07 м. Непосредственно перед процессом нанесения пленок вакуумная система откачивалась до уровня  $10^{-3}$  Па. Давление  $O_2$  в камере составляло 0,1 Па.

РЭМ-изображения поверхности и сколов образцов ZnO/porous-Si/Si демонстрируют существенное изменение морфологии поверхности после синтеза (рис. 1). Так, на поверхности образцов наблюдается структура из небольших кристаллитов.

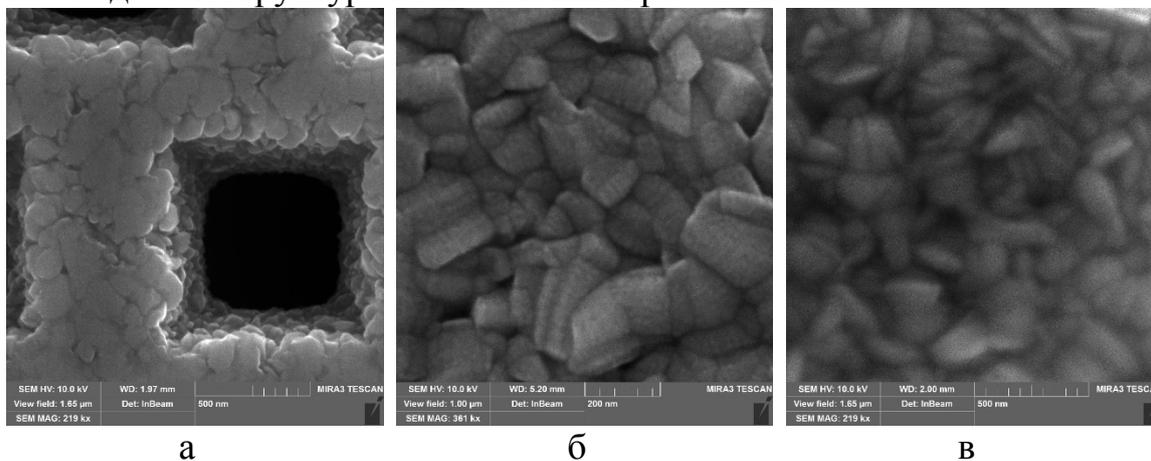


Рис. 1. РЭМ-микротографии поверхности пленок ZnO, полученных на поверхности: а) макропористого Si (100), б) мезопористого Si (100), в) мезопористого Si (111).

Микроэлементный анализ выполнялся в двух различных точках пленки ZnO по поверхности образца. Содержание Zn и O оказалось равным 50 % для каждого элемента со статистической погрешностью менее 5 %, что свидетельствует о высокой стехиометричности пленки ZnO на porous-Si (100).

Пленки ZnO, как в случае использования мезопористых подложек Si ориентации (100) и (111), так и макропористых Si ориентации (100), имеют поликристаллическую структуру вюрцита с предпочтительной ориентацией в направлении [0002]. Рентгенограммы имеют основной дифракционный пик (002), который наблюдается на угле  $2\theta=34,64^\circ$  (рис. 2).

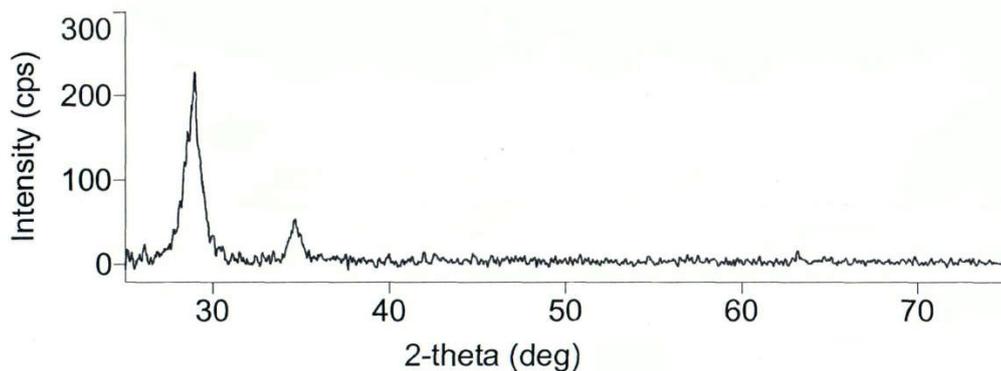


Рис. 2. Дифрактограмма пленки ZnO.

Деформация пленки ZnO, выращенной на пористом кремнии, вдоль с-оси может быть вычислена с помощью следующей формулы:

$$\varepsilon = \frac{c - c_0}{c_0} \cdot 100\%,$$

где  $c$  - постоянная решетки напряженной пленки ZnO, рассчитанная по данным XRD ( $c=5,2260 \text{ \AA}$ ),  $c_0$  представляет собой неустойчивую постоянную решетки для ZnO (константы решетки для гексагональной пленки ZnO приведены в стандартных данных JCPDS  $c_0=5,20661 \text{ \AA}$ ).

Согласно проведенным расчетам деформация пленок ZnO, полученных на мезопористых подложках кремния, составляет -0,36 %. Отрицательное значение связано с деформацией сжатия. Низкое значение деформации сжатия показало, что выращенная пленка ZnO растет вдоль с-оси и свидетельствует о получении высококачественного кристалла.

В настоящей работе методом реактивным магнетронным ВЧ распылением получены пленки ZnO на подложках кремния ориентации (100) и (111) с предварительно нанесенной системой мезо- и макропор. Рентгенографические исследования ZnO показали, что она имеет поликристаллическую природу с гексагональной решеткой типа вюрцита. Средние размеры кристаллитов составили порядка 50-200 нанометров. Микроэлементный анализ выявил практически идеальную стехиометричность ZnO выращенного на porous-Si/Si.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mridha S. and Basak D. Ultraviolet and visible photoresponse properties of nZnO/p-Si heterojunction. // J. Applied Physics. 2007. Vol. 101. P. 08102
2. Structural, optical, and LED characteristics of ZnO and Al doped ZnO thin films / K. M. Sandeep, ShreeshaBhat, S. M.

Dharmaprakash // Journal of Physics and Chemistry of Solids. Volume 104, May 2017, Pages 36-44

3. ZnO-porous silicon nanocomposite for possible memristive device fabrication / LizethMartínez, Oscar Ocampo, Yogesh Kumar, and VivechanaAgarwal // Nanoscale Res Lett. 2014; 9(1): 437

4. Blue–green and red luminescence from ZnO/porous silicon and ZnO:Cu/porous silicon nanocomposite films / Fuchao Yang, Shuyi Ma, Xiaolei Zhang, Meng Zhang, Faming Li, Jing Liu, Qiang Zhao // Superlattices and Microstructures. – Volume 52, Issue 2, August 2012, Pages 210-220.

УДК 546.03; 544.778.4

К.Р. Ерагер<sup>1</sup>, Д.В. Попова<sup>2</sup>, С.И. Саунина<sup>1</sup>,  
М. А. Викулова<sup>2</sup>, Е.В. Третьяченко<sup>2</sup>,  
А.В. Гороховский<sup>2</sup>, Ш.Ш. Ягафаров<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Челябинский государственный университет,  
Челябинск, Россия, [eragerk@rambler.ru](mailto:eragerk@rambler.ru)

<sup>2</sup>Саратовский государственный технический университет  
имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия, [algo54@mail.ru](mailto:algo54@mail.ru))

### **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО РАСТВОРАМИ НИТРАТА ХРОМА (III)**

В работе исследовалось влияние условий термообработки на фазовый состав и морфологию полититаната калия, модифицированного растворами нитрата хрома (III), при различных значениях водородного показателя (рН = 3,5,7,9). Термообработка образцов проводилась при температурах 500 и 900°С при атмосферном давлении и в условиях вакуума.

Фазовый состав образцов определялся методом рентгенофазового анализа (CuK $\alpha$ -излучение) с применением программного обеспечения «EVA» и картотеки PDF-2. Анализ морфологии образцов проводился по изображениям, полученным на сканирующем электронном микроскопе (JEOLJSM-6510), термогравиметрические исследования при атмосферном давлении и в атмосфере аргона с использованием совмещенного синхронного термического анализа (STA 449 F5 *Jupiter*). Термообработка образцов в условиях вакуума проводилась при давлении  $2 \cdot 10^{-1}$  Па.

По данным рентгенофазового анализа для всех исследованных образцов полтитаната калия, модифицированных в растворах нитрата хрома (III), pH = 3,5,7,9, термообработанных при 500°C при атмосферном давлении, на рентгенограммах наблюдаются узкие дифракционные максимумы: TiO<sub>2</sub> – модификации анатаз и широкие дифракционные максимумы K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (рис. 1).

На рентгенограммах образцов после термообработки при 500°C в условиях вакуума узкие дифракционные максимумы TiO<sub>2</sub> – модификации анатаз наблюдаются только у образца с pH=3, у образцов с pH = 5,7,9 в области углов 2θ ~ 23 – 26 и 29 – 32 наблюдаются широкие дифракционные максимумы (рис. 2).

Термогравиметрические исследования при атмосферном давлении показали, что максимальное значение экзотермического эффекта (ДСК) кристаллизации рентгеноаморфного анатаза в образце pH = 3 наблюдается при T~437°C. Для образцов с pH = 5,7,9 этот эффект смещен в сторону высоких температур ~ на 30 градусов (табл. 1).

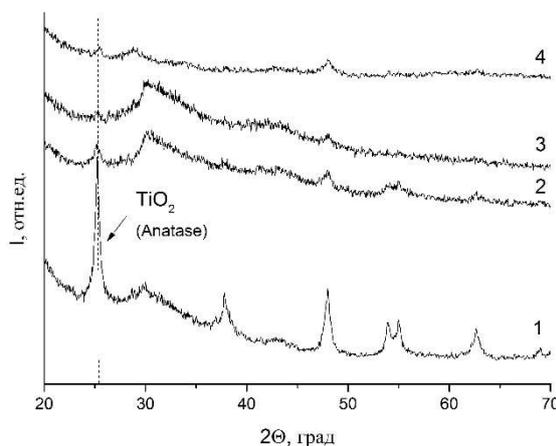
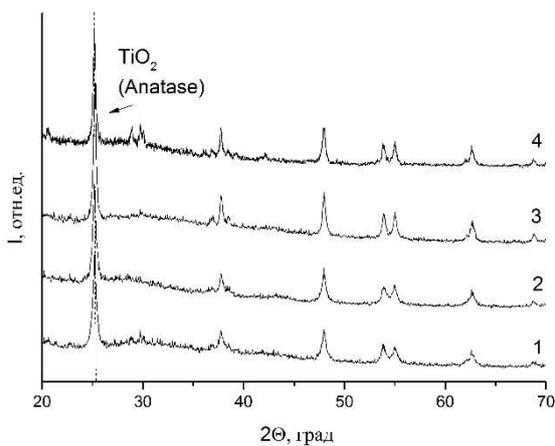


Рис. 1. Рентгенограммы ПТК, модифицированного в растворах нитрата хрома (III), T=500°C при атмосферном давлении: 1 – pH= 3; 2 – pH = 5; 3 – pH = 7; 4 – pH = 9

Рис. 2. Рентгенограммы ПТК, модифицированного в растворах нитрата хрома (III), T=500°C в условиях вакуума: 1 – pH = 3; 2 – pH = 5; 3 – pH = 7; 4 – pH = 9

Термогравиметрические исследования, проведенные в атмосфере аргона, показали, что фазовые превращения в образце с pH = 3 находятся в том же температурном интервале, что и при атмосферном давлении (табл. 1). В образцах с pH = 5,7,9 максимальное значение экзотермического эффекта (ДСК) смещается в сторону высоких температур ещё ~ на 30 градусов по сравнению с термообработкой при атмосферном давлении. Сдвиг температуры кристаллизации в сторону высоких температур в условиях вакуума,

как и в атмосфере аргона, возможно, связан с малым количеством кислорода в условиях вакуума (Ar), из-за чего процессы фазообразования  $\text{TiO}_2$  – модификации анатаз начинаются выше  $500^\circ\text{C}$ , что подтверждается данными рентгенофазового анализа (табл. 1, рис. 2). Низкий интервал температур кристаллизации рентгеноаморфного анатаза у образца  $\text{pH} = 3$ , видимо, связан с высокой степенью протонирования образца [2].

Таблица 1. Максимальное значение экзотермического эффекта (ДСК) кристаллизации рентгеноаморфного анатаза при атмосферном давлении и в атмосфере аргона

Образец	Воздух, $T^\circ\text{C}$	Аргон, $T^\circ\text{C}$
$\text{pH} 3$	$\sim 437$	$\sim 442$
$\text{pH} 5$	$\sim 469$	$\sim 482$
$\text{pH} 7$	$\sim 478$	$\sim 506$
$\text{pH} 9$	$\sim 480$	$\sim 535$

После термообработки при  $900^\circ\text{C}$  в условиях вакуума на рентгенограммах образцов дифракционные максимумы, характерные фазам  $\text{TiO}_2$  – рутил, (образец  $\text{pH} = 3$ ) и  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (образец  $\text{pH} = 9$ ), отсутствуют по сравнению с термообработкой при атмосферном давлении (рис. 3, 4). Основной фазой в образце с  $\text{pH} = 5$  в условиях вакуума является  $\text{TiO}_2$  – анатаз. Фазовый состав образца  $\text{pH} = 7$  при различных условиях термообработки не изменился.

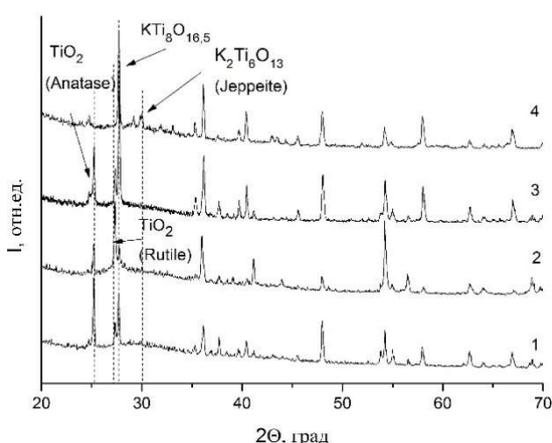


Рис. 3. Рентгенограммы ПТК, модифицированного в растворах нитрата хрома (III),  $T=900^\circ\text{C}$  при атмосферном давлении: 1 –  $\text{pH}=3$ ; 2 –  $\text{pH}=5$ ; 3 –  $\text{pH}=7$ ; 4 –  $\text{pH}=9$

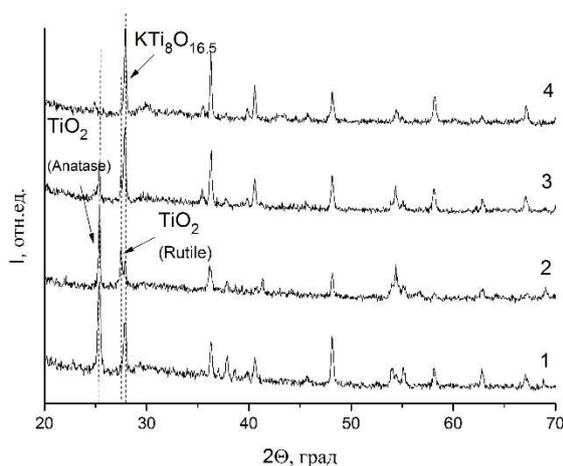


Рис. 4. Рентгенограммы ПТК, модифицированного в растворах нитрата хрома (III),  $T=900^\circ\text{C}$  в условиях вакуума: 1 –  $\text{pH}=3$ ; 2 –  $\text{pH}=5$ ; 3 –  $\text{pH}=7$ ; 4 –  $\text{pH}=9$

По данным растровой электронной микроскопии изменение условий термообработки приводит и к изменению морфологии образующихся частиц. Так, для образцов с  $\text{pH} = 7,9$   $T = 900^\circ\text{C}$  при атмосферном давлении, в основном, наблюдаются гладкие частицы волокнистой формы (рис. 5 а, б). При термообработке в условиях вакуума на изображениях образцов наблюдаются частицы в виде мелких округлых гранул, имеющих размеры  $\sim 0,09 \div 0,3$  мкм и рыхлые волокнистые частицы (рис. 5, в, г). Появление частиц в виде мелких округлых гранул может быть связано с присутствием в образце с  $\text{pH} = 9$  фазы  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ( $T_{\text{пл.}}=968^\circ\text{C}$ ). При пониженном давлении оплавление частиц  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  происходит при более низкой температуре, чем при атмосферном давлении [3] и, как следствие, может происходить коалесценция частиц  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Возможно, в условиях вакуума происходит увеличение числа кислородных вакансий, что влияет на морфологию образующихся частиц.

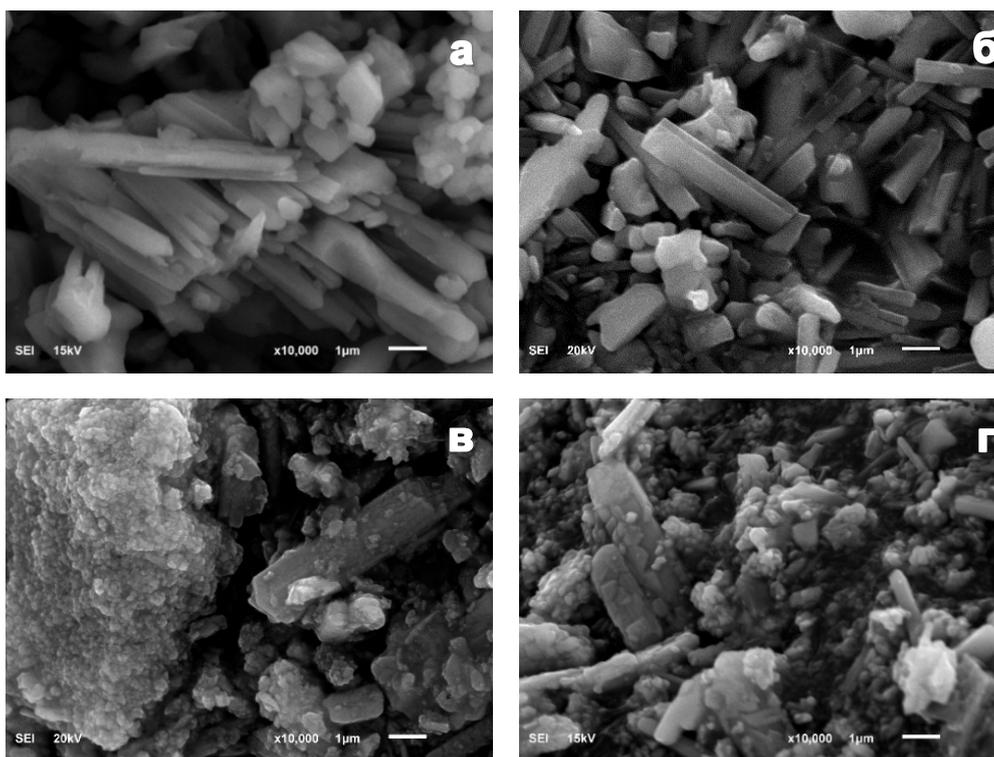


Рисунок 5 - Микроструктура ПТК, модифицированного в растворах нитрата хрома (III),  $T=900^\circ\text{C}$ : при атмосферном давлении: а –  $\text{pH} = 7$ ; б –  $\text{pH} = 9$ ; в условиях вакуума: в –  $\text{pH} = 7$ ; г –  $\text{pH} = 9$

## ЛИТЕРАТУРА

1. Sanchez-Monjaras, T. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied  $TiO_2/K_2O$  molar ratio / T. Sanchez-Monjaras, A. V Gorokhovskiy, J. I. Escalante-Garcia // J. Am. Ceram. Soc. –2008. – Vol. 91, № 9. - P. 3058-3065.

2. Гороховский А.В. Сорбционная и фотокаталитическая активность нанопорошков полтитаната калия с различной степенью протонирования / А.В. Гороховский, Е.В. Третьяченко, Д.С. Ковалева, Л.А. Максимова, И.С. Милещенко, И.А. Ильиных // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2016. - № 1. – С. 29-37.

3. Остапенко Г.Т. Влияние физико-химических условий на гидротермальный синтез магнитных кристаллов диоксида хрома / Г.Т. Остапенко, Б.М. Мицюк, Н.В. Гузь, В.А. Куц // Минералогический журнал –2008- № 2. С. 75-79.

УДК 544.723

К.Е. Ермекова, А.А. Агатаева,  
Р.А. Кайынбаева, Р.М. Чернякова,  
У.Ж. Джусипбеков  
(АО «Институт химических наук  
им. А.Б. Бектурова», г. Алматы,  
Республика Казахстан)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ КАТИОНОВ СЕРЕБРА (I) И ИНДИЯ (III) ПРИРОДНЫМ ЦЕОЛИТОМ В ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ**

В Республике Казахстан достаточно развита фосфорная промышленность, базирующаяся на фосфоритах Каратау, которые являются мощной сырьевой базой производства фосфора, фосфорных солей и удобрений, не только в Казахстане, но и во всем Средне-Азиатском регионе. Однако постепенное ухудшение качества фосфоритов привело к поставкам на производство руды с содержанием не более 24,5%  $P_2O_5$ . В связи с этим производство элементного фосфора электротермической переработкой фосфатов сопряжено с образованием различных техногенных фосфорсодержащих отходов, среди которых к многотоннажным отходам относится котельное «молоко», которое является трудно разрушаемой эмульсией переменного состава. Его переработка затруднена по ряду причин. Вследствие этого жидкие фосфорные отходы складировываются в отстойниках. Наличие в котельном «молоке»

фосфорных заводов, работающих на агломерационном сырье редких и благородных металлов, в частности Ag, In, Ga, позволяет рассматривать его как дешевый сырьевой источник их получения.

Из существующих способов выделения серебра, галлия и индия адсорбционные методы с использованием ионообменных смол являются наиболее простыми, доступными и эффективными. Однако синтетические аниониты, катиониты относятся к дорогостоящим ионообменникам. Основные требования, предъявляемые к ионитам и катионитам, состоят в том, что они должны обладать высокой обменной емкостью, химической стойкостью к растворам кислот и щелочей и механической прочностью. Таким требованиям отвечает природный цеолит. Уникальная совокупность его свойств – устойчивость к действию высоких температур и агрессивных сред, селективность по отношению к крупным катионам щелочных, редкоземельных и тяжелых металлов, высокая поглощающая способность, а также доступность и дешевизна обуславливают широкий диапазон их использования в качестве адсорбентов. Среди цеолитов, разведанных в Казахстане, выделяется высококремнистый цеолит Шанканайского месторождения. Крупный массив месторождения и его расположение на юге республики делают возможным использование такого сырья в процессах извлечения полезных компонентов из техногенных отходов.

В связи с изложенным исследован процесс сорбции катионов серебра (I) и индия (III) в их совместном присутствии природным цеолитом на модельной системе «цеолит–Ag<sup>+</sup>–In<sup>3+</sup>–H<sub>2</sub>O» при постоянной концентрации ионов Ag<sup>+</sup> и In<sup>3+</sup> (100 мг/л), которую создавали введением в раствор расчетного количества AgNO<sub>3</sub> и In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, марки х.ч., и pH 4. Методом математического моделирования процесса [1, 2] изучено влияние нормы цеолита X<sub>1</sub> (Т:Ж=0,5-3:100, масс.ч.), температуры (25 - 60°C) X<sub>2</sub> и времени X<sub>3</sub> (5 - 60 мин) на сорбционную способность цеолита. Получены уравнения регрессии 1 и 2, адекватно описывающие процесс сорбции катионов Ag<sup>+</sup> ( $F < F_{1-p}(f_1, f_2) = Y_{Ag} 3,841 < 4,699$ ) и In<sup>3+</sup> ( $F < F_{1-p}(f_1, f_2) = Y_{In} 4,294 < 4,699$ ).

$$Y_{Ag} = 91,762 - 6,732X_1 - 6,158X_2^2 \quad (1)$$

$$Y_{In} = 62,811 + 12,704X_3 \quad (2)$$

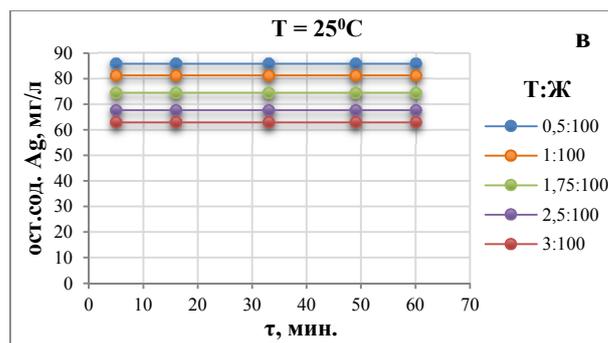
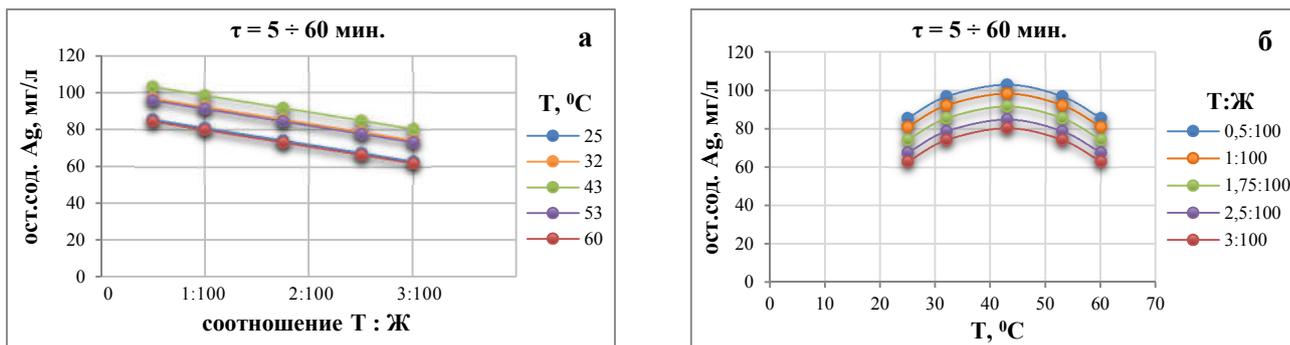
Анализ уравнения регрессии сорбции катионов Ag<sup>+</sup> (уравнение 1) показал, что норма цеолита взаимосвязана с температурой. Коэффициенты в уравнении имеют практически равнозначное влияние, но отрицательны. Выявлено, что увеличение нагрузки

сорбента уменьшает остаточное содержание катионов  $\text{Ag}^+$  (рисунок 1а), т.е. повышает степень их сорбции. Это является следствием роста массы цеолита. Сорбционные кривые в зависимости от температуры носят экстремальный характер с выраженным *max* при 43 °С (рисунок 1б). Одну и ту же степень сорбции катионов  $\text{Ag}^+$  (27-37%) для всех соотношений Т:Ж можно получить при 25 и 60°С. Появление *max* на кривых сорбции катионов  $\text{Ag}^+$  от температуры обусловлено процессом их десорбции, т.е. переходом сорбированных катионов из цеолита обратно в раствор. Наибольшая степень сорбции катионов  $\text{Ag}^+$  имеет место при Т:Ж = 3:100 (20-37 %), 25 и 60 °С.

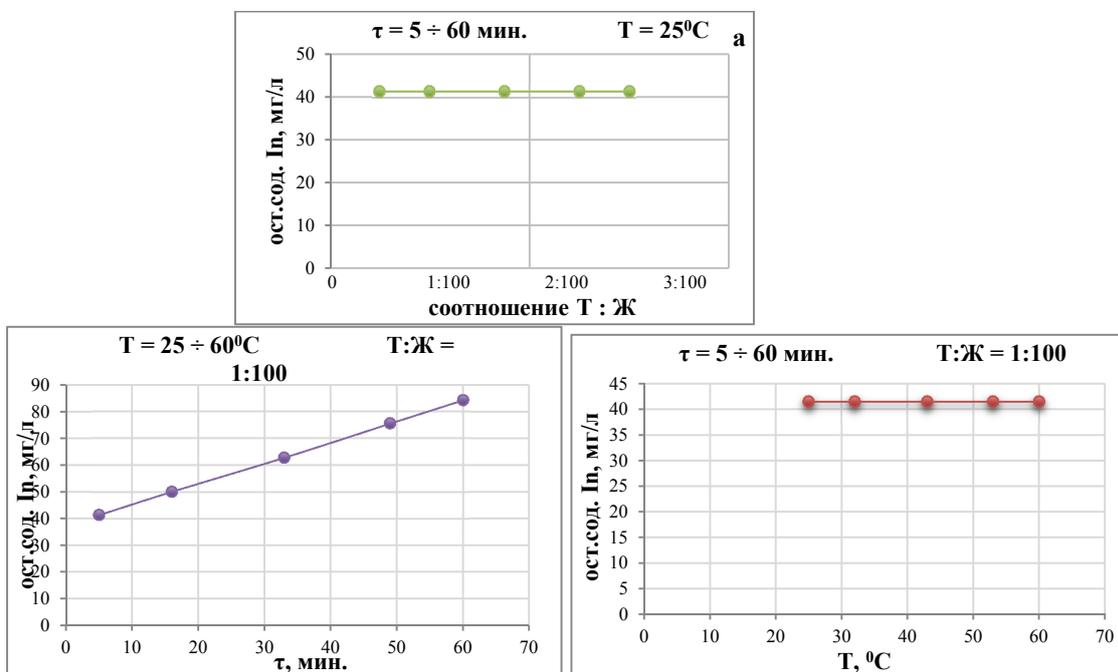
Кривые сорбции катионов серебра (I) от времени имеют прямолинейный характер (рисунок 1в). Во всем исследуемом интервале температур и расхода цеолита остаточное содержание катионов Ag (I) остается постоянным. Продолжительность процесса не влияет на сорбцию ионов серебра (I).

Что же касается сорбции катионов  $\text{In}^{3+}$ , то процесс не зависит от нормы цеолита и температуры, что отражается на рисунке 2 единой зависимостью для любого соотношения Т:Ж и температуры во всем исследуемом интервале времени. Причем, с ростом нагрузки сорбента и температуры остаточное содержание ионов  $\text{In}^{3+}$  остается постоянным (рисунок 2 а, б). Наибольшая степень сорбции достигается при Т:Ж=0,5:100 и 25°С и с ростом данных факторов процесса не изменяется.

Сорбция катионов In (III) определяется одним фактором – временем (уравнение 2, рисунок 2 в). С увеличением времени остаточное содержание катионов  $\text{In}^{3+}$  в жидкой фазе системы возрастает, т.е. степень сорбции снижается (рисунок 2 в). Высокая степень сорбции ионов  $\text{In}^{3+}$  достигается в течении 10 мин и составляет 58,6%. Дальнейшее повышение времени оказывает отрицательное влияние – увеличивает остаточное содержание ионов  $\text{In}^{3+}$  в жидкой фазе системы, т.е. уменьшает степень их сорбции. Это является следствием десорбции поглощенного катиона индия (III) из цеолита в жидкую фазу системы. Процесс их десорбции с увеличением времени с одной стороны, возможно, обусловлен физической адсорбцией небольшой части катионов  $\text{In}^{3+}$  на цеолите, а с другой стороны – стремлением системы к равновесию, т.к. процесс протекает в неравновесных условиях.



а - норма цеолита (Т:Ж); б – температура, °С; в – время, мин.  
 Рисунок 1 – Влияние исследуемых факторов на остаточное содержание катионов Ag (I) в жидкой фазе системы



а - норма цеолита (Т:Ж); б – температура, °С; в – время, мин.  
 Рисунок 2 – Влияние исследуемых факторов на остаточное содержание катионов In (III) в жидкой фазе системы

Процесс десорбции катионов Ag (I), наблюдаемый в условиях увеличения температуры (рисунок 1б), вероятно, связан с предпочтительным поглощением катионов  $\text{In}^{3+}$  по сравнению с катионами  $\text{Ag}^+$ . Это обусловлено меньшим радиусом катиона  $\text{In}^{3+}$  (0,92 Å) по сравнению с катионом  $\text{Ag}^+$  (1,13 Å).

Таким образом полученные данные по одновременной сорбции катионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{In}^{3+}$  природным цеолитом показали, что при 43°C и норме сорбента 0,5г на 100г можно практически полностью исключить сорбцию катионов  $\text{Ag}^+$ , а сорбцию катионов  $\text{In}^{3+}$  можно регулировать временем процесса, чем длительнее процесс тем меньше его сорбируется природным цеолитом.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ахназарова С.Л., Драздова В.И., Коновалова Н.В., Кафаров В.В. Математическое моделирование азотнокислотного разложения котрельного молока / Химическая промышленность. - 1984. - №7. – С. 428-430.
- 2 Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М., Высшая школа, 1985. - 327 с.

УДК 543.054

А.С. Карсункина, Лебедев А.Н., магистранты,  
Е.А. Новикова, к.х.н.  
(Самарский университет, г. Самара)

### **АНАЛИЗ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ**

Вопрос анализа воздушной среды является актуальным, так как воздух постоянно загрязняется различными токсичными веществами от автомобилей, промышленных предприятий. Необходимо контролировать качественный и количественный состав компонентов, попадающих в атмосферный воздух.

Методики для осуществления контроля атмосферного воздуха являются эффективными и надежными, но они в полной мере не соответствуют актуальным потребностям в чувствительности и достоверности [1]. Создание таких методик и их модернизация представляет собой ответственную и сложную задачу из-за строгих требований, которые к ним предъявляются [2].

Существует множество инструментальных методов в аналитической химии для определения токсичных веществ в

воздушной среде, такие как физические, химические физико-химические, с помощью которых можно проводить качественный и количественный анализ. Физико-химические методы позволяют обнаружить загрязняющие компоненты на уровне микроконцентраций, также они высокочувствительны и время, необходимое для анализа невелико, что является немаловажным достоинством [3]. Одним из наиболее применяемых методов является абсорбционное улавливание компонентов из воздуха с последующей оценкой их количества.

Исходя из этого, целью работы является сравнение изучение сорбционной способности новых сорбционных систем (СС) на примере анализа гексана в воздухе.

Новые сорбционные системы представляют собой материал с варьируемой порозностью («металлорезина»), полученный прессованием проволочной спирали определенного диаметра и высоты. Был создан адсорбционный слой на поверхности материала путем травления в растворе соляной кислоты в воде и оксидированием при температуре 350<sup>0</sup>С. Последним этапом было нанесение полимерной пленки полиметилсилоксана (ПМС).

Для проведения сорбционного концентрирования необходимо получить газовую смесь, которая содержит микропримеси летучего органического соединения - гексана. Для этого был использован гравиметрический метод, который заключается в дозировании определенного количества летучего компонента в контейнер, объем которого известен.

Гравиметрический метод получения газовой смеси летучего соединения в воздухе основан на использовании тедларового пакета с помещенным в него гексаном известной массы (2 мкл). Тедларовый пакет соединен с системой концентрирования, представляющей собой пластмассовую трубку с помещенным в неё ЭО, на который осуществляется сорбция. Отбор пробы по 3 мл осуществляется после образца до выравнивания остаточной и начальной концентраций. Для извлечения сконцентрированного гексана была применена термическая десорбция.

Была проведена сравнительная оценка сорбционных свойств полученных образцов и широко используемого в аналитической практике сорбента – активированного угля БАУ (таблица 1).

Установлено, что при трехкратном использовании ЭО не наблюдается снижения массы сконцентрированного гексана, что говорит о возможности их неоднократного использования.

Одним из ключевых факторов при выборе сорбента для решения практических аналитических задач является возможность быстрой и эффективной десорбции. Показано, что при аналогичных условиях степень извлечения гексана при десорбции с ЭО примерно в 3 раз больше, чем при использовании активированного угля, что может быть объяснено существенным увеличением порозности у ЭО по сравнению с активированным углем, приводящей к более активному протеканию массообменных процессов.

Таблица 1 – Сравнительная оценка сорбционных характеристик образцов и активированного угля БАУ

Вид ЭО	№	Концентрирование		Десорбция	
		Масса сконцентрированного гексана, мкг	Степень извлечения при концентрировании, %	Масса десорбированного гексана, мкг	Степень извлечения при десорбции, %
Акт. уголь	1	10,7	100	0,11	1,2
	2	10,7		0,13	
	3	10,7		0,13	
	Среднее	10,7		0,12	
СС	1	9,63	99	0,39	3,4
	2	9,60		0,35	
	3	9,63		0,24	
	Среднее	9,62		0,33	

Получены экспериментальные образцы нового типа сорбционных систем путем модифицирования поверхности блочного материала с варьируемой порозностью МР полимерной пленкой ПМС.

Установлено, что при аналогичных условиях проведения концентрирования полученные экспериментальные образцы характеризуются более высокими значениями степени извлечения при десорбции по сравнению с активированным углем БАУ.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Богдановский, Г.А. Химическая экология / Г.А. Богдановский. М.: – Издательство МГУ, 1994.
- 2 Витенберг, А.Г. Газохроматографическое определение летучих серосодержащих примесей в промышленных выбросах и водных средах / А.Г. Витеберг, О.Г. Коваленко, В.И. Тома // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62, № 9.
- 3 Егорова, О.С. Методическое обеспечение контроля выброса газов / О.С. Егорова, Ю.А. Тунакова, Э.В. Гоголь // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т.11, № 9.

## **VOLTAMMETRIC SENSORS BASED ON GOLD ELECTRODES MODIFIED BY “SMART POLYMERS” FOR IDENTIFICATION AND RECOGNITION OF CYSTEINE**

Voltammetric sensors and sensor systems based on modified conductive polymer electrodes are widely used for analytical tasks such as detection of counterfeit medicines, beverages, automotive fluids, etc.<sup>1-2</sup> In addition to the determination of active components is currently an urgent task is to reliably establish the authenticity of the recognized substances, especially drugs and dietary supplements.

L-cysteine ( $\alpha$ -amino- $\beta$ -thiopropionic acid) (Cys) plays an important role in metabolism and cellular homeostasis. Cys is not synthesized in the human body, so it is necessary to use products or drugs, therefore, it is often used in dietary supplements and pharmaceuticals.<sup>3</sup>

In the present work investigated the electrochemical behavior of Cys on gold electrodes modified with "smart polymers"<sup>4</sup>. To modify the electrodes used chlorinated (in position 4) poly (phthalidylidene fluorene) (PPF-Cl) and poly (phthalidylidene diphenyl) (PPD-Cl), brominated poly (phthalidylidene diphenyl) (PPD-Br), which is a mixture of brominated products. These films contain various functional groups and substituents in the phenylene rings of the main chain and phthalide rings. Using the complex of voltammetric and impedancemetric methods, the electrochemical properties of the sensors modified by these polymers were studied. The analytical characteristics of the proposed sensors were evaluated, the optimal parameters for the registration of the analytical signal, the nature of electrode processes were established. The results of recognition of manufacturers of drugs containing cysteine using the proposed sensors and sensory system are given.

Voltammograms were recorded on the potentiostat / galvanostat AUTOLAB PGSTAT 204 (Metrohm AUTOLAB, Netherlands). Measurements were carried out in a standard three – electrode electrochemical cell thermostated at 25 ° C with a modified by PPF and PPD gold electrode with a diameter of 1 mm, the reference electrode was a silver chloride electrode; the auxiliary electrode was a platinum electrode.

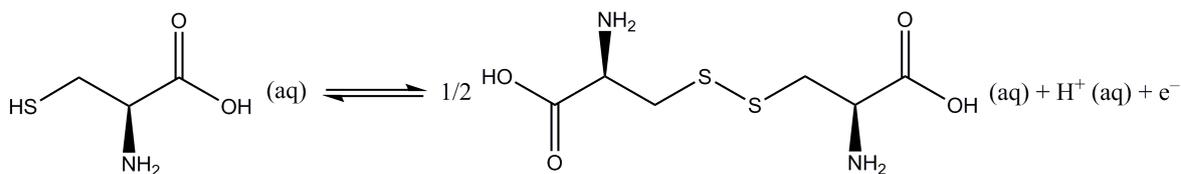
To modify the gold electrode, a solution of 20 mg polymer in 2 ml DMF was used. The resulting solution with a volume of 3  $\mu$ l was applied to

the thoroughly cleaned surface of the gold electrode and dried at 80 C° in the rays of the IR lamp. For polishing the surface of the glass-carbon electrode, GOI paste based on 0.1-0.3 μm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was used.

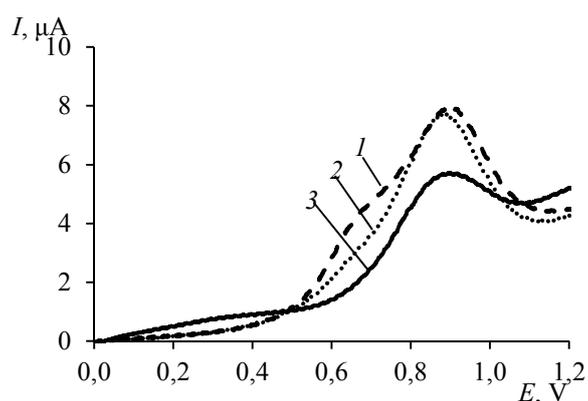
Solutions of Cys and real samples containing Cys were prepared by dissolving the exact attachments of the corresponding samples in the volumetric flasks of 50 ml against phosphate buffer solution (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>+KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) with pH 6.86. Solutions with lower concentrations were obtained by successive dilution of the initial solutions with phosphate buffer solution just before measurements.

An array of data for each sample was formed from 5 parallel measurements with registration of 10 voltammograms, including 140 values of instantaneous currents (with a step of 5 mV) at different potentials.

It is known that cysteine is oxidized on the gold electrode with the formation of one peak on the voltammogram in the range from 0.7 to 1.0 V with the formation of cystine (scheme 1) and a weakly expressed second peak in the range from 1.4 to 1.6 with the formation of cysteic acid. The first peak is more pronounced, so voltammograms were recorded in the range from 0 to 1.2 V.

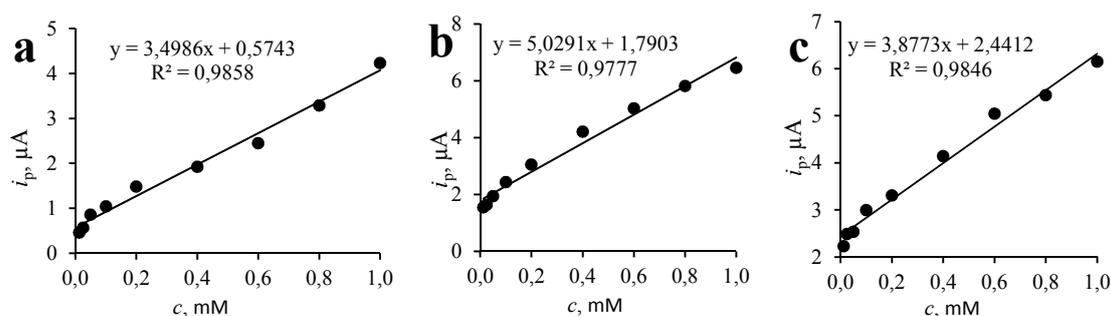


**Scheme. 1.** Oxidation of cysteine to cystine



**Fig. 1.** . Linear voltammograms of gold electrode modified by PFD-Cl(1), PFD-Br(2), PFF-Cl(3), in 0.6 m CYS solution (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>+KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, pH 6.86, 100 mV/s).

Figure 2 shows linear voltammograms of oxidation of successively diluted Cys solutions and the corresponding calibration graphs on a gold electrode modified with PPD-Cl, PPD-Br, PPP-Cl. The linear nature of the dependence of the peak of the oxidation current of Cys on its content in the solution is maintained in the concentration range from  $0.125 \times 10^{-6}$  to  $1 \times 10^{-3}$  M. Characteristics of the peaks of the current of oxidation are given in Table 1.



**Fig. 2.** Dependence of the oxidation peak current of CYS on the concentration on the gold electrode modified by PFD-Cl (a), PFD-Br (b), PFF-Cl (c); 1 → 9: 0.0125, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 mM ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$ , pH 6.86, 100 mV/s).

**Table 1.** Characteristics of CYS oxidation current peaks on linear voltammograms ( $c = 0.6$  mM,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$ , pH 6.86, 100 mV/s).

Sensor	$E_p$ , V	$I_p$ , $\mu\text{A}$	$\Delta i_p / \Delta c$ , $\mu\text{A} / \mu\text{m}$	Detection limit, $\mu\text{M}$
Au/PFD-Cl	0.897	7.962	5.03	3.69
Au/PFD-Br	0.891	7.712	3.88	4.68
Au/PFF-Cl	0.900	5.725	3.50	5.38

The results of the voltammetric determination of Cys on the proposed sensors are presented in Table 3. It can be seen from it that in all cases, Cys is determined with high accuracy, the relative standard deviation does not exceed 9.3% in all cases.

The possibilities of recognizing dietary supplements containing Cys from different manufacturers (Table 3) using the proposed sensors were considered. To assess the possibility of recognizing dietary supplements containing Cys from various manufacturers, chemometric data processing was carried out using the proposed sensors. Voltammograms were converted by the principal component analysis (PCA). PCA allows to divide the data into a meaningful component and noise, compress and transfer them to a new coordinate system, which is called the principal component system (PC), where each voltammogram will be represented by one point. These points (voltammograms), depending on their similarities

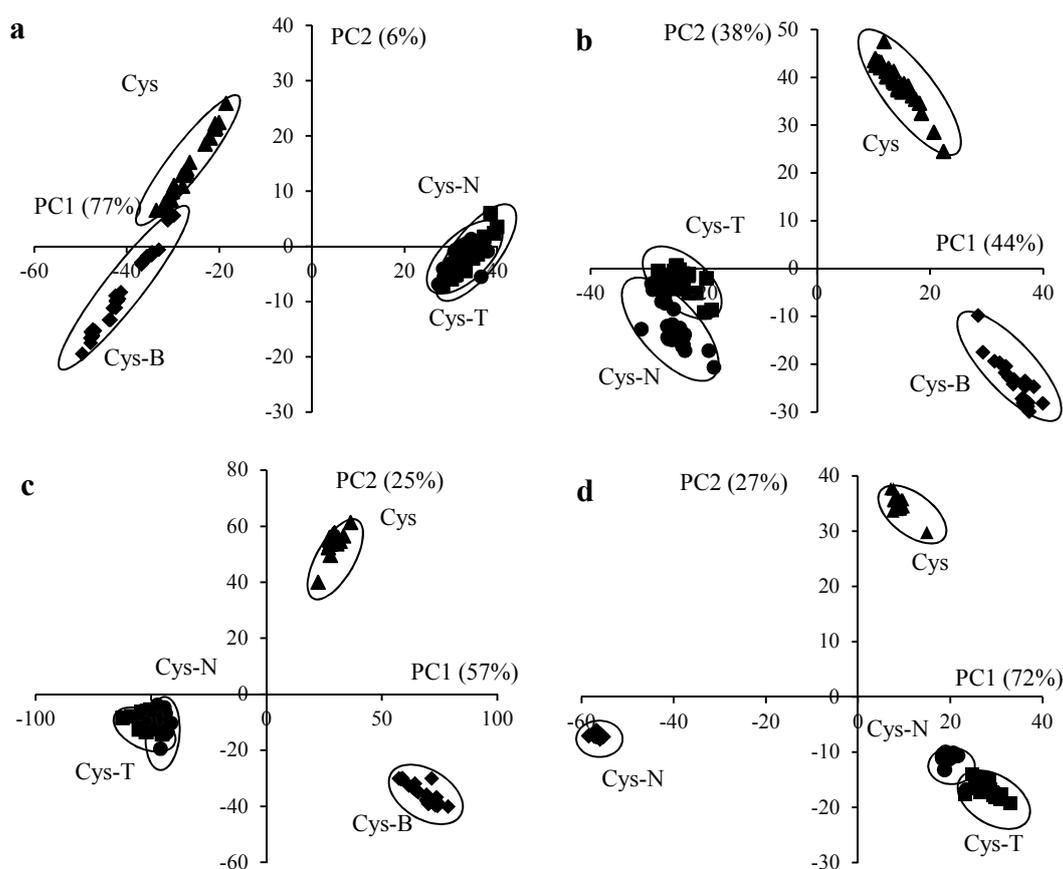
and differences, can be grouped into spheres or ellipsoids. (Fig. 3). Fig. 3 shows that voltammograms of real samples belong to different clusters on the score plots of the PCA-models, while the clusters of samples Cys-N and Cys-T intersect with each other, which indicates their similarity. The proportion of explained dispersion for individual sensors in the first two GCs is 81-82%. When using a sensor system based on the proposed electrodes, clusters of real samples do not intersect with each other, and the proportion of explained dispersion in the first two PCs reaches 99%. Thus, using the sensor system based on Au electrodes modified by proposed polymers, it is possible to recognize unambiguously manufacturers of preparations containing Cys.

**Table 2.** Results of voltammetric determination of Cys on gold electrode modified by PPD-Cl, PPD-Br, PPF-Cl ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$ , pH 6.86, 100 mV/s,  $n = 5$ ,  $P = 0.95$ ).

	Introduced, c, $\mu\text{M}$	Found, ( $x \pm \Delta x$ ), $\mu\text{M}$	$S_r$
Au/PPD-Cl	0.15	$0.14 \pm 0.01$	0.080
	0.30	$0.30 \pm 0.03$	0.072
	0.50	$0.49 \pm 0.02$	0.036
	0.040	$0.039 \pm 0.005$	0.098
Au/PPD-Br	0.15	$0.14 \pm 0.01$	0.064
	0.30	$0.31 \pm 0.02$	0.055
	0.50	$0.48 \pm 0.02$	0.032
	0.040	$0.040 \pm 0.004$	0.081
Au/PPF-Cl	0.15	$0.14 \pm 0.02$	0.093
	0.30	$0.28 \pm 0.02$	0.052
	0.50	$0.48 \pm 0.02$	0.038
	0.040	$0.040 \pm 0.004$	0.075

**Table 3.** The composition of the studied real samples of cysteine

No	Sample name, designation	Manufacturer	The composition of the drug (mg/caps.)
1	L-Cysteine CYS-N	Now (USA)	l-cysteine hydrochloride, ascorbic acid, pyridoxine hydrochloride, cellulose, silica, magnesium stearate, citric acid
2	L-Cysteine CYS-T	Twinlab (USA)	l-cysteine hydrochloride, cellulose, magnesium stearate, medium chain triglycerides, silica
3	L-Cysteine CYS-B	Bluebonnet (USA)	l-cysteine hydrochloride, cellulose, magnesium stearate, silica



**Fig. 3.** Score plots of PCA modelling of voltammograms for 0.6 mM solutions of Cys using Au/PPD-Cl (a), Au/PPD-Br (b), Au / PPD-Cl (c), and the sensory system (d)

The authors thank the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 18-03-00537) for the financial support of the study.

#### REFERENCES:

1. G.K. Budnikov, G.A. Evtugyn, V.N. Maystrenko, Modified electrodes for voltammetry in chemistry, biology and medicine, MOSCOW: BINOM, knowledge Laboratory, 2010, pp. 416.
2. V. N. Maistrenko, G. A. Evtugyn, A. V. Sidelnikov, Voltammetric electronic tongue/ Problems of analytical chemistry. Vol. 14. Chemical sensors, M.: Science, 2011, pp. 285.
3. Prediction of Protein Structure and the Principles of Protein Conformation, ISBN 0-306-43131-9 / Ed. Fasman G.B. N. Y.: Plenum, 1989.
4. S.N. Salazkin, and G. Sh. Chelidze, Synthesis of MethylidenePhthalide, Its Polymerization, and Properties of Poly(methylidenephthalide), Polymer Science, Ser. C, 2009, Vol. 51, N. 1, pp. 126.

УДК 678.03

Ш.Н. Киёмов; Э.С. Соттикулов;  
А.Т. Джалилов, акад. АНРУз, проф., д-р хим. наук.  
(Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии)

## ПОЛУЧЕНИЕ ДИОЛА, СОДЕРЖАЩЕГО УРЕТАНОВУЮ ГРУППУ

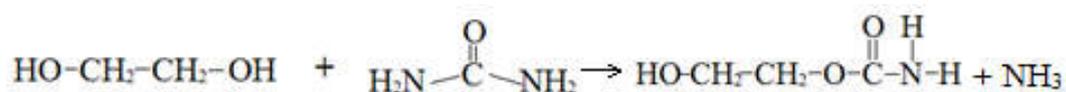
В тезисе написана суть эксперимента по синтезу уретансодержащего диола на основе мочевины, этиленгликоля и формальдегида. Несмотря на огромное количество полимерных материалов, их характеристики не всегда соответствуют требованиям современной техники. Поэтому получение композитных материалов, обладающих улучшенными показателями, имеет важное научно-техническое значение. Совместимость разных высокомолекулярных соединений в одном полимерном материале зависит не только от их химических связей, но и не мало важную роль играют физические связи между макромолекул. Именно такими свойствами обладают уретаны. Основные свойства полиуретана определяются наличием в них именно уретановых групп, обладающих высокими значениями энергии физических взаимодействий. Поэтому в полиуретане наряду с химической сеткой существует и физическая, способная под влиянием внешних воздействий (температуры, деформации) к перестроениям и определяющая специфику свойств полиуретана (износостойкость, теплостойкость, деформационно-прочностные свойства и другие) [1].

Полиуретаны относятся к полимерным материалам, имеющим большое промышленное значение. На их основе получают синтетические волокна, эластомеры, пеноматериалы, пластические массы, герметики, резины, клеи, лакокрасочные материалы [1, 2].

Распространенные на сегодняшний день методы получения полиуретана, основанные на применении диизоцианатов, являются вредным для здоровья человека. Этот отрицательный показатель ограничивает область ее применения [3, 4]. В последнее время проводятся исследования неизоцианатных способов синтеза полиуретанов.

Получение уретанового олигомера начинается с синтеза уретанового спирта, путем взаимодействия мочевины и этиленгликоля. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром помещают один моль мочевины, нагревают до 65 - 70 °С. При перемешивании добавляют один моль этиленгликоля, с избытком 10% от теоретически необходимого, с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы была не

ниже 65 °С. При такой температуре реакцию проводят 30 мин. Далее поднимают температуру с 70 °С до 145 °С в течение одного часа. При повышении температуры начинает выделяться аммиак. Выделение аммиака можно определить с помощью влажной лакмусовой бумаги. При достигнутой температуре реакция протекает в течение 2,5 – 3 часов, до прекращения выделения аммиака. После завершения реакции, медленно снижают температуру до 70 °С и осуществляют выдержку тёмно-коричневой массы при температуре 60 - 70 °С в течение 30 – 40 минут. Не прореагировавший этиленгликоль из реакционной массы удаляют в вакууме при 150 °С. Реакция протекает по нижеследующей схеме: В результате реакции образуется уретановый спирт – 2-гидроксиэтил карбамат [5].



2-гидроксиэтил карбамат представляет собой вязкую коричневую жидкость [5]. На рисунке.1 показано влияние температуры протекания реакции на выход продукта. Реакции проводились при температурах 120, 130, 140 и 150 °С. Видно, что наилучший выход реакции происходит при температурном интервале 140-150 °С.

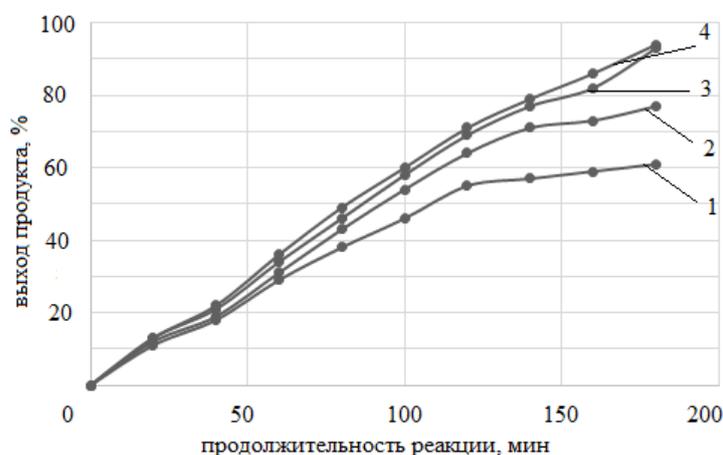
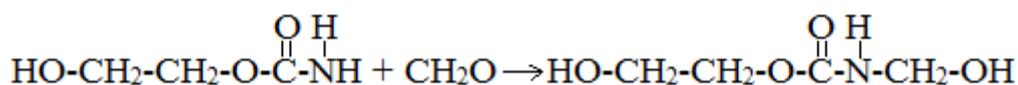


Рис.1. Влияние длительности проведения реакции на выход продукта. Реакция протекает при: 1 – 120 °С; 2 – 130 °С; 3 – 140 °С; 4 – 150 °С

Далее проводится реакция, ранее полученного уретанового спирта с формальдегидом.



Правильный выбор условий реакции дает возможность отщеплению 2-гидроксиэтил-N-метилол карбамат [5]. Приготавливают 8-10 % раствор формальдегида в воде. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, помещают ранее полученный уретановый спирт и нагревают до 60 °С. Затем при перемешивании вливают раствор формальдегида по каплям. Молярное соотношение формальдегида и уретанового спирта в колбу должно быть 1:1. Чтобы довести рН реакционной среды до 11 использован 0,1 Н раствор гидроокиси натрия. После доливания раствора формальдегида в колбу, медленно поднимают температуру реакционной среды от 60 °С до 85 °С, в течение 3 часов. Реакционную смесь выдерживают 3 часа при достигнутой температуре. Продукт реакции выделяют нейтрализацией реакционной массы с последующей отгонкой воды в вакууме. Полученный уретангликоль представляет высоковязкую жидкость коричневого цвета. Хорошо растворяется в полярных растворителях.

В результате исследования получен новый моноуретан, который содержит гидроксильные группы по краям молекулы, экологически безопасным и экономически эффективным методом на основе местных сырьевых ресурсов:

На сегодняшний день полученные уретановый спирт и диол, содержащий уретановую группу, используются как органические модификаторы для модифицирования жидкого стекла. Модифицированное жидкое стекло используется как вяжущий для получения геополимерного бетона. Такой геополимерный бетон показывает хорошие физико-химические и деформационно-прочностные свойства.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Омельченко С.И. Модифицированные полиуретаны / С.И. Омельченко, Т.И. Кадурина. - Киев: Наукова думка. - 1983. - 228 с.
2. Коренкова П. Исследование некоторых гликолькарбоматов / П. Коренкова, Р.М. Панич, С.И. Штукатор // Журн. Всесоюз. хим. обобщества. – 1966. - №3. –С.346-348.
3. Берлин А.А. О синтезе и полимеризации глицидилуретанов / А.А. Берлин, А.К. Дабагова // Высокомолекуляр. соед.— 1959. Т. 1. - № 7. - С. 946-950.
4. Михеев В.В. Синтез уретансодержащих эпоксидных олигомеров / В.В. Михеев, Р.Р. Иванова // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т. 79. -№ 2.

5. Farrissey W.J. The rearrangement of flycidyl-N-phnylcarbamate / W.J. Farrissey, Jr. Nashu, A. Mumin // J. Heterocicl. Chem. – 1970. – T. 7. - №4. – P.33-334.

UDC 628.17:658.26:681.5

A. Shakhnovsky, associate professor, PhD,  
O. Kvitka, associate professor, PhD,  
D. Klimenko,  
(Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kiev)

### **INDUSTRIAL WATER USAGE NETWORK SYNTHESIS: SUPERSTRUCTURE METHOD**

A significant problem of post-Soviet industrial production facilities is the excessive resource and energy intensity that causes additional environmental damage, affecting the cost of production.

As part of a set of problems solved at the stage of industrial enterprise reconstruction, there is a rational organization of the enterprise's water management. A number of studies are devoted to the optimization of pure water and wastewater treatment subsystems under production-line conditions.

It is practically assured that the water usage subsystem is a key component of industrial water economy. Nonetheless the problem of optimal organization of the water usage subsystem is not traditionally considered in water economy optimization projects. Instead of this the issue of optimal water usage is taken into account when calculating the heat and mass balances of an enterprise.

An approach that implements the principles of process integration in area of industrial water economy is the so-called Water pinch analysis method [1]. Along with a number of undoubted advantages, this concept has some drawbacks, not least of which is a weak formalizability.

This work presents the part of research program related to the mathematical optimization of water economy networks in alternative to Water pinch analysis. Optimization approach to the synthesis of industrial water usage networks involves the following steps:

1. Preparation of the input data [2].
2. Compilation of a generalized water consumption network (superstructure), that takes into account all possible options for the distribution of fresh and reused water flows.

3. Composition of a mathematical programming model based on the superstructure [3].

4. Solution of the model by one of the methods followed by the interpretation of the results.

It should be noted that the methodology in the proposed form is a variation of the well-known generalized process flowsheet method (also known as structural parameters method). The proposed superstructure differs from traditional generalized process flowsheets primarily by the type of structural parameters.

Typically, the flow separation parameters that characterize the branching of flows in splitters are coefficients (relative values) that are in the interval [0; 1]. Such an approach is justified in the general case, when the values of different flows of the network are widely diverging. Then to calculate the optimality criterion, one needs to bring them into a consistent system. In our case, the spread of flowrates is slight. So, it is advisable to use the representation of structural parameters in the form of not relative, but absolute values.

As a goal function, a linear fractional expression is proposed that minimizes the fresh water consumption and increases water reuse, which is the design goal. The goal function also takes into account the impact of fresh water streams on reused water streams. Mathematical model constrains are based on water network mass balances and ensure model adequacy.

The resulting model is a constrained nonlinear programming problem, which contains both equality constraints and inequalities. The number of model variables (structural parameters) is proportional to the number of water usage units squared.

Table 1. Water usage balance data

Unit/ process	Nominal water flowrate, tons/hour	Contam inant	Maximum contaminant inlet concentration, ppm	Maximum contaminant outlet concentration, ppm	Mass load, kg/ hour
1.	35	A	80	240	5,6
		B	30	90	2,1
2.	400	A	0	100	4
		B	25	75	20
Σ	435				

The case study presented below illustrates described methodology. The water usage network includes two users and contains two groups of contaminants (labeled as A and B in Table 1).

The values of structural parameters obtained by optimization of water usage network (Fig 1.) are shown in table 2.

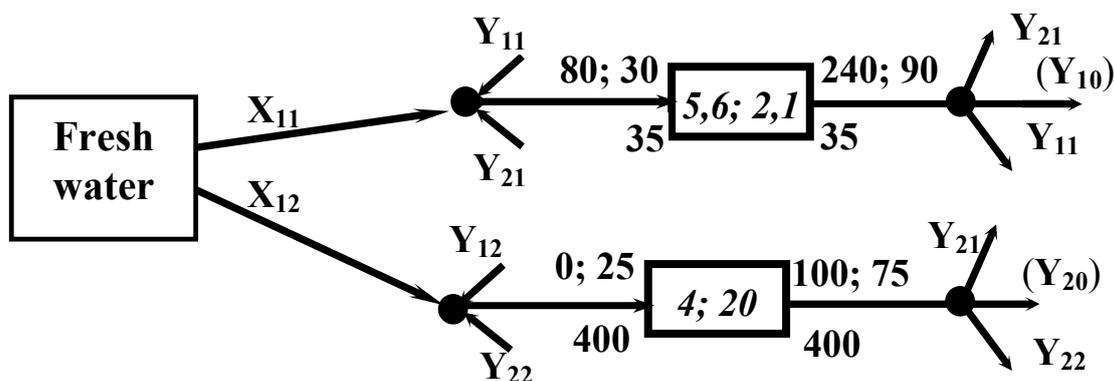


Fig 1. The superstructure of water use network:  
Xij - fresh water flows; Yij- reuse water streams flows

Table 2. Structural parameters, tons/hour

X <sub>11</sub>	X <sub>12</sub>	Y <sub>11</sub>	Y <sub>12</sub>	Y <sub>21</sub>	Y <sub>22</sub>
10.70	201.80	1.83	41.40	22.50	179.30

It can be observed that the total usage of fresh water after optimization is 212.5 tons/hour, which suggests a significant water saving.

The method of mathematical optimization can be used both independently (as an alternative to Water pinch analysis) and within the framework of the integrated methodology former suggested by the authors [4]. In the latter case, the reliability of the obtained solution increases, since the obtained optimum is invariant to optimization method used.

The paper presented is part of an ongoing research project “Development of sustainable industrial water networks” (state registration No 0117U005297).

This paper is dedicated to the memory of Prof. Jacek Jeżowski (Rzeszów University of Technology) and Prof. Gennady Statyukha (National Technical University of Ukraine, “Kyiv Polytechnic Institute, elder friends and respected colleagues.

#### REFERENCES

1. Wang Y.P., Smith R. Wastewater minimisation. // Chem Eng Sci. 1994. – V. 49. –No. 7. – p. 981-1006.

2. Shakhnovsky A., Kvitka A., Statyukha G., Jeżowski J., Jeżowska A. On the statistical analysis of data for the water usage network design. // Chemical and process engineering. – 2007. – v. 28. – p. 493-503.

3. Jeżowski J., Walczyk K., Szachnowskij A., Jeżowska A. Systematic methods for calculation minimum flowrate and cost of water in industrial plants. // Chemical and Process Engineering. – 2006. – No 27, p. 1137-1154.

4. Statyukha G., Shakhnovsky A., Jeżowski J., Jeżowska A., Kvitka A. A methodology for designing industrial water networks. // Chemical Engineering Transactions. – 2009. – No 18, pp. 189-194

УДК 539.3

Ю.В. Клунникова, доц., к-т техн. наук,  
А.В. Саенко, доц., к-т техн. наук,  
С.П. Малюков, проф., д-р техн. наук  
(Южный федеральный университет, г. Таганрог)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА НА САПФИРОВОЙ ПОДЛОЖКЕ**

Возможность формирования тонких пленок на диэлектрических и полупроводниковых подложках открывает широкие возможности для конструирования функциональных устройств (фотоэлектрических преобразователей и чувствительных элементов газовых датчиков). Одной из важных особенностей газовых датчиков на основе тонких пленок диоксида титана ( $TiO_2$ ) является возможность их работы при высоких температурах из-за химической стабильности пленки [1].

Для получения пленки диоксида титана на сапфировой подложке использовался метод центрифугирования с последующим отжигом в муфельной печи. Слой диоксида титана наносили из 0,3 М раствора диизопропоксид титана бис (ацетилацетонат) (75 % вес. в изопропанол) в 1-бутаноле (99,8%, Sigma-Aldrich) на сапфировую подложку толщиной 0,43 мм методом центрифугирования (центрифуга SPIN NXG-P1, скорость вращения ротора 4000 об./мин., время нанесения 40 сек.). Сушка пленки диоксида титана осуществлялась в термошкафу при температуре 125 °С в течение 5 мин., а затем подвергалась отжигу при 500 °С в муфельной печи в течение 30 мин.

Проведены исследования пленки диоксида титана на сапфировой подложке методом атомно-силовой микроскопии,

которые показали, что полученные пленки диоксида титана однородны, при этом значения диаметра кристаллов находятся в диапазоне до 200 – 250 нм.

Проведены исследования термоупругих напряжений в тонких пленках  $\text{TiO}_2$  на сапфировой подложке, возникающих в связи с различием значений коэффициентов термического расширения пленки и подложки. Экспериментальные исследования для измерения термоупругих напряжений в тонких пленках  $\text{TiO}_2$  были проведены на установке Tencor FLX-2320 (Япония) в лаборатории НКТБ «Пьезоприбор» (Россия, г. Ростов-на-Дону). Результаты исследования термоупругих напряжений в пленках диоксида титана толщиной порядка 100 нм на сапфировой подложке приведены на рисунке 1.

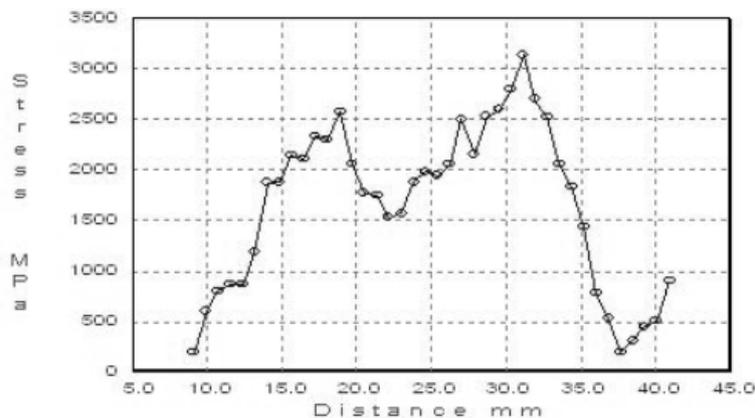


Рисунок 1 – Исследование термоупругих напряжений в пленках диоксида титана толщиной порядка 100 нм на сапфировой подложке (толщиной 0,43 мкм)

Теоретические и экспериментальные исследования показали, что при формировании пленки диоксида титана на сапфировой подложке образуются растягивающие термические напряжения. Исследовано влияние температурных полей на термоупругие напряжения в пленках диоксида титана. Определено, что при температуре нагрева структуры до 30 – 40 °С термоупругие напряжения находятся на одном уровне и составляют порядка 1,1 ГПа.

Представленные результаты экспериментальных исследований термоупругих напряжений в пленках диоксида титана на сапфировой подложке хорошо согласуются с проведенными теоретическими расчетами для толщины пленки порядка 100 нм.

Работа поддержана Минобрнауки России и Германской службой академических обменов (DAAD) в рамках совместной программы "Михаил Ломоносов".

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Seo, M.-H., Yuasa, M., Kida, T., Huh, J.-S., Yamazoe, N., Shimano, K. Detection of organic gases using TiO<sub>2</sub> nanotube-based gas sensors / M.-H. Seo. Procedia Chemistry, 2009.

УДК 541.138/546.56-121:539.2

А.Л. Козловский<sup>1,2</sup>, М. Алин<sup>2</sup>, К.К. Кадыржанов<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>Институт ядерной физики, Астана, Казахстан  
<sup>2</sup>ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан)

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ- НИКЕЛЯ

Одним из наиболее перспективных методов получения тонких пленок и защитных покрытий является метод электрохимического осаждения, который обладает рядом преимуществ над другими методами синтеза, такими как высокая точность контроля толщины покрытий, однородность получения покрытий по толщине и составу, масштабируемость процесса от получения лабораторных образцов до полупромышленного и промышленного производства. При этом данный метод прост и эффективен с точки зрения экономических затрат [1-3].

Для получения тонкопленочных покрытий на основе меди и никеля был выбран следующий электролит: CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (238г/л) Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (15г/л), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (21г/л). Выход металлов по току из сернокислых растворов электролитов составляет 100%. Контроль за процессом формирования пленок осуществлялся методом хроноамперометрии мультиметром «Agilent 34410A». Выбор данных металлов для получения тонкопленочных покрытий обусловлен их физико-химическими, магнитными и проводящими свойствами, а также кристаллической структурой и возможностью получения твердых растворов замещения и внедрения путем изменения условий синтеза.

Для определения физико-химических свойств, изменение кристаллографических характеристик и фазового состава

исследуемых тонкопленочных покрытий были применены методы рентгеноструктурного анализа энергодисперсионного анализа.

Рентгеноструктурный анализ (XRD) проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) при использовании излучения  $\text{CuK}\alpha$ . Для идентификации фаз и исследования кристаллической структуры использовалось программное обеспечение Bruker AXSDIFFRAC.EVA v.4.2 и международная база данных ICDD PDF-2.

На рисунке 1 представлена динамика изменения рентгеновских дифрактограмм в процессе синтеза тонкопленочных покрытий на основе меди и никеля. Характер и форма рентгеновских дифрактограмм свидетельствует о поликристаллической структуре синтезированных покрытий.

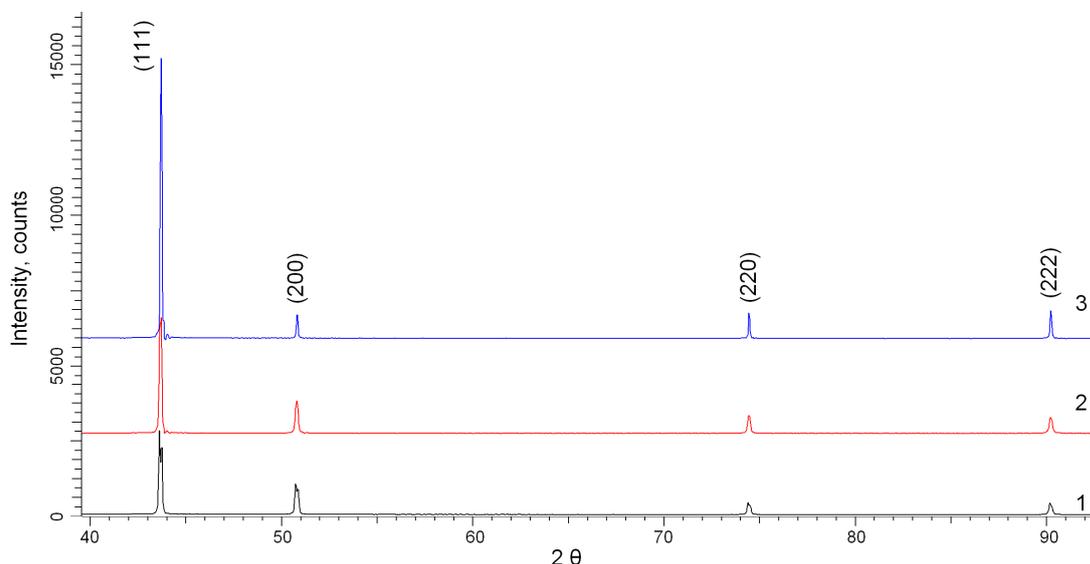
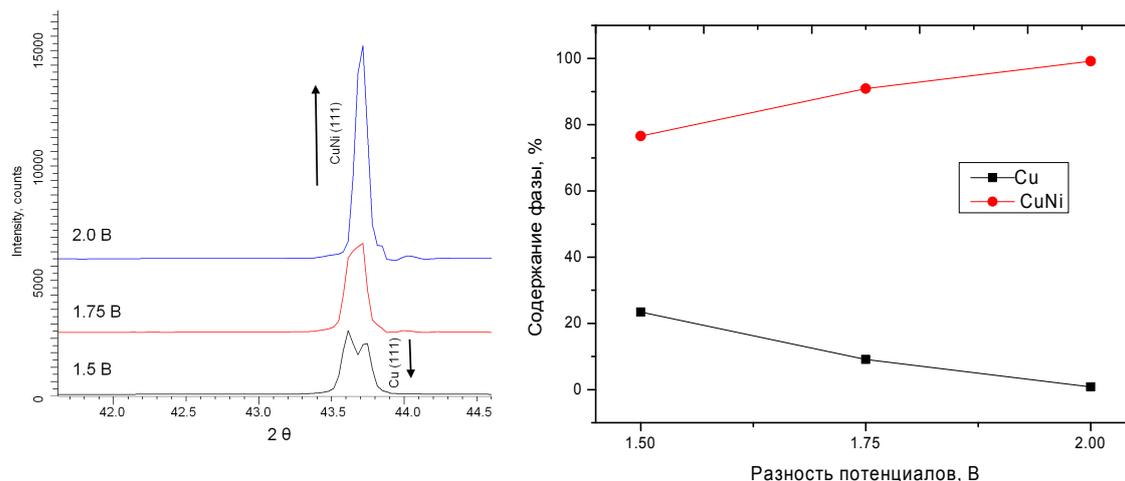


Рисунок 1. Рентгеновская дифрактограмма исследуемых образцов:  
1) 1.5 В; 2) 1.75 В; 3) 2.0 В

Как видно из представленных дифрактограмм увеличение разности потенциалов приводит к увеличению интенсивности дифракционных максимумов и преобладанию текстурного направления расположения кристаллитов в плоскости (111). Согласно полученным дифрактограмм, при разности потенциалов 1.5 В в структуре пленок наблюдается наличие двух кубических фаз характерных для меди и сплава  $\text{CuNi}$  (рисунок 2а). При этом увеличение разности прикладываемых потенциалов приводит к увеличению вклада фазы  $\text{CuNi}$  в структуре синтезированных пленок (рисунок 2б).



а) б)

Рисунок 2. а) Динамика изменения дифракционных пиков в результате увеличения разности потенциалов; б) График изменения фазового состава исследуемых образцов в зависимости от разности потенциалов при синтезе

Анализ формы дифракционных пиков на дифрактограммах показал, что с увеличением разности потенциалов наблюдается изменение формы пиков, что свидетельствует об изменении вкладов в уширение пиков от искажений и дефектов. При этом изменение параметров кристаллической решетки приводит к незначительному снижению плотности пленок, что обусловлено возникновением в структуре аморфных или примесных включений в процессе синтеза. При высоких разностях потенциалов в процессе синтеза наблюдается большое выделение водорода в растворе электролита, который может внедряться в междоузлие кристаллической решетки, тем самым искажая ее.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ding R. et al. Mixed Ni–Cu-oxide nanowire array on conductive substrate and its application as enzyme-free glucose sensor. / *Analytical Methods*. 2012. Vol. 4(12). P. 4003-4008.
2. Tong S. et al. Dendritic bimetallic nanostructures supported on self-assembled titanate films for sensor application. / *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010. Vol. 114. P. 20925-20931.
3. Tan Q. et al. Hollow MO<sub>x</sub>-RuO<sub>2</sub> (M= Co, Cu, Fe, Ni, CuNi) nanostructures as highly efficient electrodes for supercapacitors. / *Science China Materials*. 2016. Vol. 59. P. 323-336.

А.Л. Козловский<sup>1,2</sup>, А. Алина<sup>2</sup>, К.К. Кадыржанов<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>Институт ядерной физики, Астана, Казахстан  
<sup>2</sup>ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан)

## **ВЛИЯНИЕ РАЗНОСТИ ПРИКЛАДЫВАЕМЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА CoZnO НАНОТРУБОК**

Металлические наноструктуры на основе d - металлов привлекают внимание многих ученых на протяжении долгих лет. Это связано, в первую очередь с их уникальными физическими свойствами, отличающимися от соответствующих объемных форм, вследствие размерного эффекта. [1] Второй фактор, объясняющий актуальность исследования данных структур является широкий потенциал их применения в нанoeлектронике [2], в качестве электронных блоков, датчиков [3] и устройств с ультра-высокой плотностью памяти т. д. [4]. Стоит отметить, что наноструктуры на основе металлов и их сплавов так же нашли свое применение в органическом катализе. Поэтому важно исследовать их свойства и изучить, как различные факторы влияют на физико – химические характеристики синтезируемых структур. В связи с чем, CoZnO нанотрубки имеют широкие возможности применения в микро- и оптоэлектронике, электротехнике, биомедицине и др., что делает актуальным задачу исследовать данную систему с различными атомными соотношениями.

Метод электрохимического осаждения, применимый в данной работе для синтеза системы CoZnO, дает возможность осуществлять контроль над морфологией и физическими свойствами синтезируемых структур благодаря использованию темплата с заданной геометрией.

Синтез наноструктур в поры темплатных матриц проводился методом электрохимического осаждения в потенциостатическом режиме при разности потенциалов от 1.5 до 2.0 В с шагом 0.25 В при температуре электролита 25°C. Состав раствора электролита: CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (167 g/l), ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (58 g/l), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (45 g/l), аскорбиновая кислота (1.5 g/l). Контроль за процессом роста наноструктур осуществлялся методом хроноамперометрии мультиметром «Agilent 34410A».

На рисунке 1 представлены РЭМ изображения CoZnO нанотрубок, полученных при разных условиях синтеза. Анализ электронных снимков синтезированных образцов, показал, что синтезированные наноструктуры представляют собой полые

нанотрубки, высота которых совпадает с толщиной шаблонной матрицы – 12 мкм, диаметр нанотрубок соответствуют диаметрам пор  $380 \pm 10$  нм.

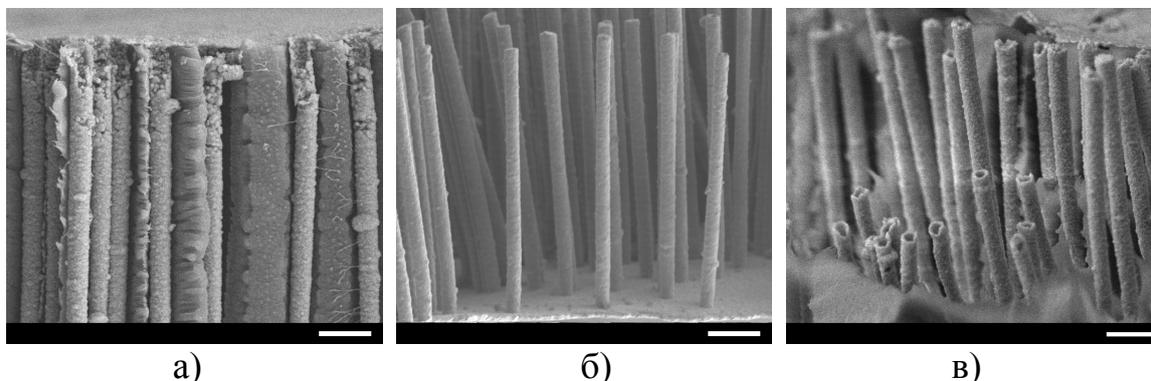


Рисунок 1. РЭМ изображения CoZnO нанотрубок, полученных при разных условиях синтеза: а) 1.5 В; б) 1.75 В; в) 2.0 В

Как видно из представленных данных РЭМ изображений при разности потенциалов 1.5 В в структуре нанотрубок наблюдаются пористые включения, которые могут быть обусловлены низкой степенью кристалличности наноструктур и аморфными включениями в кристаллической решетке. Аморфные включения могут быть вызваны большим содержанием кислорода в структуре. Для определения данного предположения были применены методы энергодисперсионного и рентгенофазового анализа. В таблице 1 представлены данные элементного состава полученных образцов нанотрубок при различных условиях осаждения. Достоверность результатов подтверждалось снятием спектров с пяти точек по поверхности исследуемого образца, а также снятием карт распределения элементов в структуре при помощи метода картирования (mapping).

Таблица 1. Данные элементного анализа синтезированных образцов

Образец	Co	Zn	O
CoZn – 1.5 В	6.64	61.08	32.18
CoZn – 1.75 В	18.96	59.73	21.31
CoZn – 2.0 В	26.03	58.87	15.10

Как видно из представленных данных полученные образцы состоят из трех компонент кобальта, цинка и кислорода в разном стехиометрическом соотношении. Увеличение разности

прикладываемых потенциалов приводит к уменьшению содержания кислорода в структуре, а также увеличению кобальта. Анализ дифрактограмм исследуемых нанотрубок позволил установить, что исследуемые образцы обладают поликристаллической структурой. Увеличение разности прикладываемых потенциалов приводит к изменению формы пиков и изменению положения дифракционных максимумов, что может быть обусловлено изменением фазового состава нанотрубок и перестройки кристаллической структуры. На основании полученных данных рентгеновских дифрактограмм была проведена оценка фазового состава нанотрубок. Результаты представлены на рисунке 2.

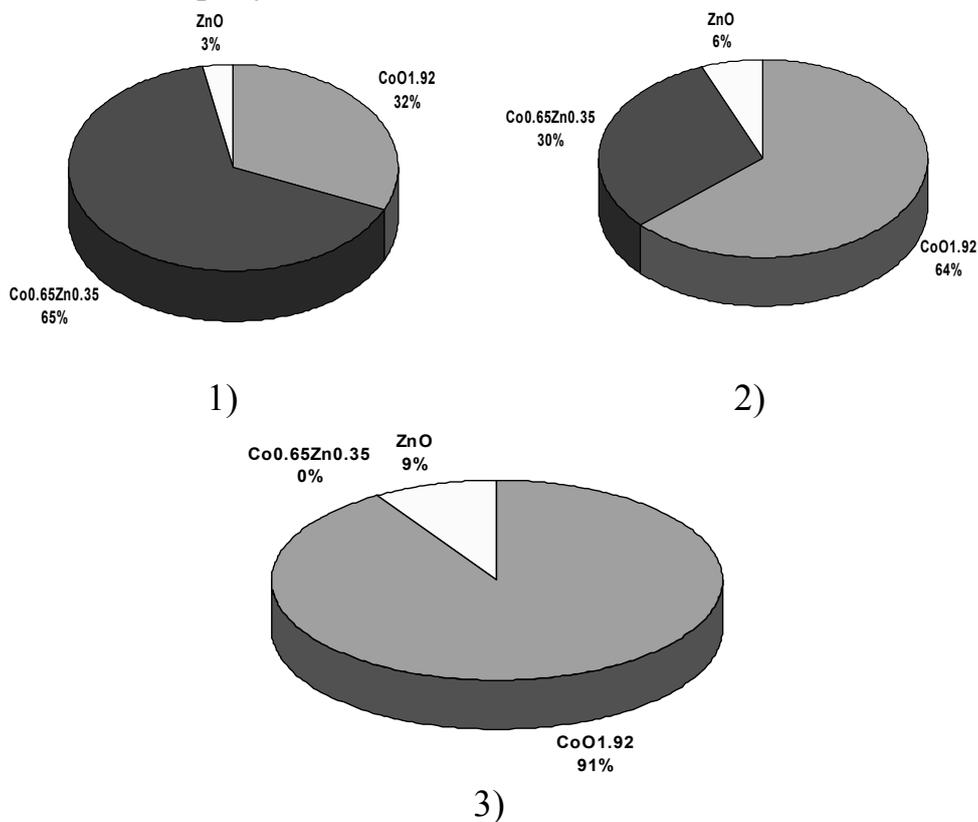


Рисунок 2. Диаграммы фазового состава исследуемых образцов CoZnO нанотрубок полученных при различных разностях потенциалов: 1) - 1.5 В; 2) - 1.75 В; 3) - 2.0 В

Как видно из представленных данных на диаграммах, образцы синтезированные при разности прикладываемых потенциалов 1.5 и 1.75 В представляют собой трехкомпонентные системы, состоящие из двух оксидных фаз ZnO и CoO<sub>1.92</sub> кубической сингонии и фазы твердого раствора замещения Co<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub> гексагонального типа. При этом увеличение разности потенциалов приводит к увеличению

вкладов оксидных фаз и при разности потенциалов 2.0 В в кристаллической структуре отсутствует фаза  $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}$  в результате чего, синтезированные наноструктуры представляют сплав двух оксидных фаз  $\text{ZnO}$  и  $\text{CoO}_{1.92}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. LI J. et al. Controllable synthesis of  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  nanowires and nanotubes by electrophoretic deposition method //Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2012. Vol. 22. P. s95-s99.
2. Godlewski M. et al. Optical and magnetic properties of  $\text{ZnCoO}$  layers //Optical Materials. 2012. Vol. 34. P. 2045-2049.
3. Zhang L. et al. Fabrication and properties of Li-doped  $\text{ZnCoO}$  diluted magnetic semiconductor thin films //Superlattices and Microstructures. 2011. Vol. 50. P. 261-268.
4. Palms D., Norwig J., Wegner G. Electrochemically induced growth of zinc oxide //ChemPhysChem. 2007. Vol. 8. P. 2260-2264.

УДК 541.138/546.56-121:539.2

А.Л. Козловский<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>Институт ядерной физики, Астана, Казахстан  
<sup>2</sup>ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан)

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗНЫХ НАНОТРУБОК

Массивы магнитных наноструктур имеют потенциал для проведения записи до 100 раз больше, чем на существующие запоминающие устройства [1-3]. Датчики на основе наноструктур имеют более лучшее разрешение и чувствительность, высокую эффективность улавливания и быстрое время отклика, из-за их большой поверхности для адсорбции и малого времени диффузии [4]. Среди разнообразия наноструктурных материалов, наноструктуры на основе Fe являются привлекательными из-за их превосходных ферромагнитных свойств, высокого уровня намагниченности и возможности управления магнитной текстурой, которая является одной из важных характеристик для потенциального применения наноструктур.

В работе представлены исследования влияния условий синтеза на структурные свойства железных нанотрубок, полученных методом электрохимического синтеза. Электрохимическое осаждение в

нанопоры ПЭТФ темплата проводилось в потенциостатическом режиме при разности потенциалов от 1.25 до 2.0 В, с шагом 0.25 В. Выбор диапазона разности потенциалов обусловлен полупотенциалами восстановления ионов железа из сернокислых растворов электролитов. Состав раствора электролита для получения железных наноструктур: 7-водный сульфат железа –  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ , борная ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) и аскорбиновая ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) кислоты. Все использованные химические реактивы имели чистоту ч.д.а или х.ч. Контроль за процессом роста наноструктур осуществлялся методом хроноамперометрии с использованием мультиметра Agilent 34410А.

На рисунке 1 представлены РЭМ изображения полученных наноструктур в зависимости от разности прикладываемых потенциалов.

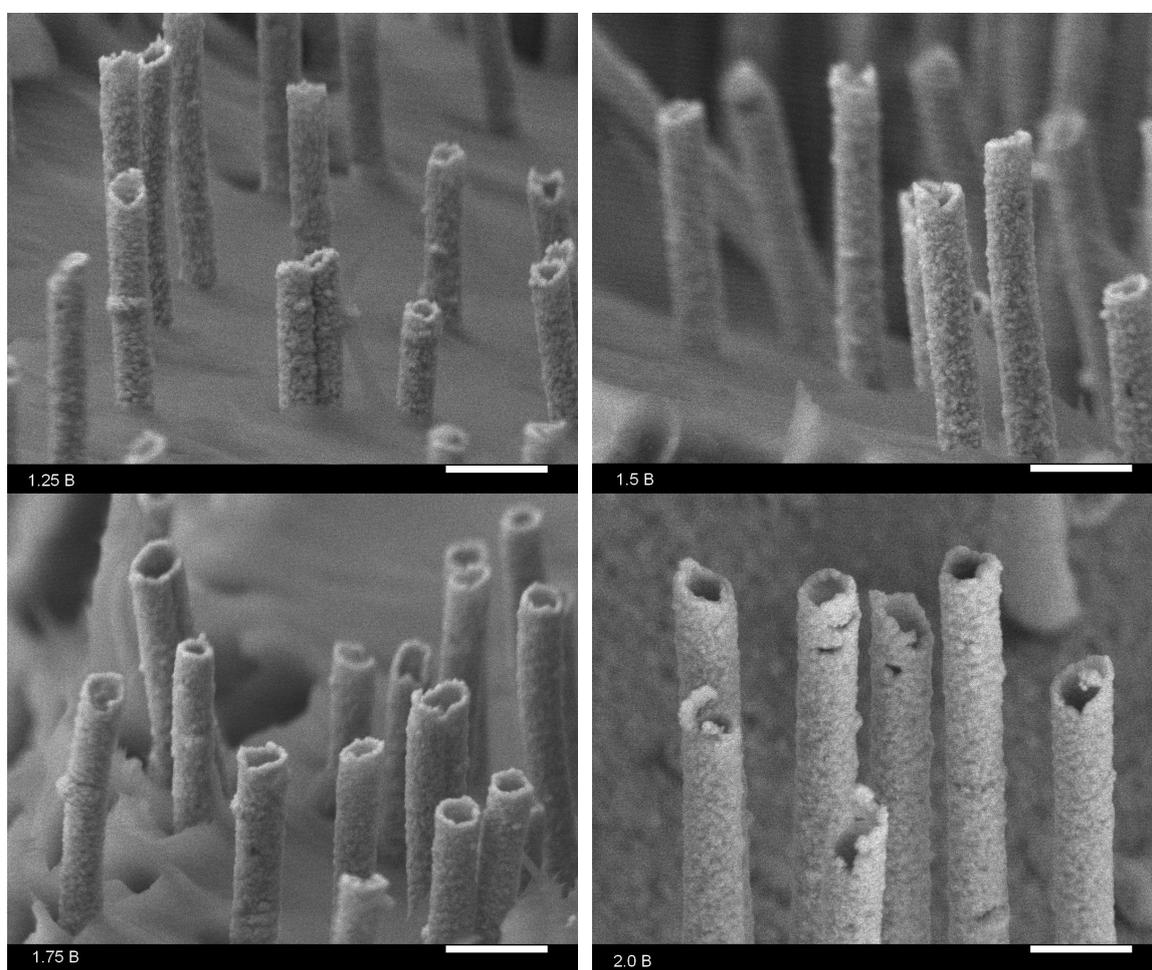


Рисунок 1. РЭМ изображения синтезированных наноструктур при различных условиях синтеза

Как видно из представленных данных, исследуемые структуры представляют собой полые нанотрубки, внешний диаметр которых составляет 380 нм, что соответствует диаметру пор шаблонных матриц. Внутренний диаметр варьируется от 200-250 нм в зависимости от условий синтеза. При этом для образцов полученных при разности потенциалов 1.25 В и 2.0 наблюдается наличие небольших включений в структуре нанотрубок, что может быть обусловлено внедрением примесных включений в структуру нанотрубок.

Для оценки влияния условий облучения на структурные характеристики, а также определение фазового состава синтезированных наноструктур был применен метод рентгеноструктурного анализа. На рисунке 2 представлены рентгеновские дифрактограммы исследуемых Fe нанотрубок.

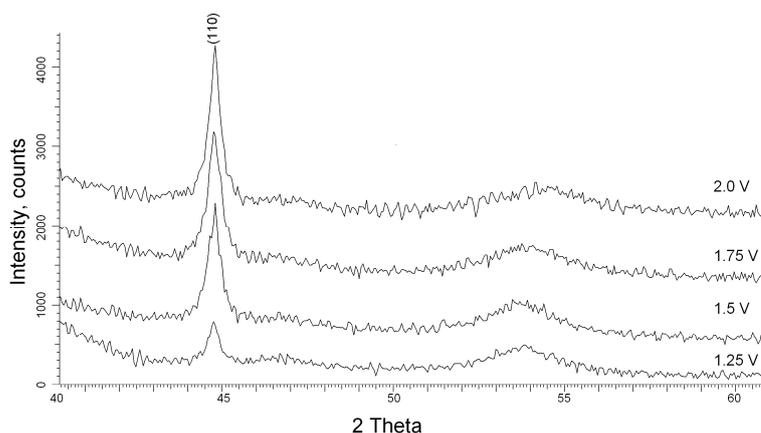


Рисунок 2. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов Fe нанотрубок

Исследуемые образцы представляют собой вискероподобные структуры с текстурным направлением роста кристаллитов (110), объемно-центрированной кубической решеткой характерной для фазы железа пространственной сингонии  $Im-3m(229)$ . Малоинтенсивный пик в области 54-55° соответствует полимерной матрице, так как дифрактограммы снимались с массива нанотрубок в матрице. Как видно из представленных данных увеличение разности прикладываемых потенциалов приводит к изменению формы и интенсивности дифракционного пика (110), что свидетельствует об изменении концентрации напряжений в структуре.

Размер кристаллитов был рассчитан с учетом вклада от искажений решетки в изменение формы дифракционного пика с применением метода Вильямсона-Холла. Согласно полученным

данным, уменьшение параметра кристаллической решетки свидетельствует об упорядочении структуры, при этом также наблюдается уменьшение размеров кристаллитов. Увеличение кристаллографических параметров при разности потенциалов 2.0 В подтверждает высказанное ранее предположение о возникновении в структуре дополнительных искажений в структуре, наличие которых может быть объяснено большими плотностями тока в процессе синтеза и внедрению в структуре примесных катионов солей, способных привести к искажению кристаллической решетки и образованию аморфноподобных включений в структуре.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Wulfhekel W. et al. Growth and magnetism of Fe nanostructures on W (001) / *Physical Review B*. 2003. Vol. 68. P. 144416.
- 2 Osterloh F. E. Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting / *Chemical Society Reviews*. 2013. Vol. 42. P. 2294-2320.
- 3 Kipferl W. et al. Thermal spin excitations in epitaxial Fe nanostructures on GaAs (001) / *Journal of applied physics*. 2003. Vol. 93. №. 10. P. 7601-7603.
- 4 Oster J. et al. Crystallography, morphology, and magnetic properties of Fe nanostructures on faceted  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> m plane / *Journal of applied physics*. 2005. Vol. 97. P. 014303.

УДК 544.31:546.742'185-383

А.А. Козьма, доц., канд. хим. наук,  
Н.П. Голуб, доц., канд. хим. наук,  
Е.О. Голуб, преподаватель,  
Н.Б. Вашкеба, студентка,  
В.И. Гомонай, проф., д-р хим. наук  
(Кафедра физической и коллоидной химии, химический факультет,  
Ужгородский национальный университет», г. Ужгород, Украина)

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> В ИЗОБАРНЫХ УСЛОВИЯХ

В данной работе впервые для никель (II) ортофосфата Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, в широком интервале 298–1618 К (от комнатной температуры до точки плавления), получены величины ряда термодинамических функций: соотношения изобарной теплоемкости к постоянной

Ридберга  $C_p^\circ / R$ , изменения энтальпии  $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ , энтропии  $S_T^\circ - S_{298}^\circ$  и энергии Гиббса  $G_T^\circ - G_{298}^\circ$ .

Изобарную теплоемкость  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  определяли методом Келлога-Кубашевского [1]. На основании ранее полученных результатов [2], для данного фосфата предложено уравнение Майера–Келли в следующем виде:

$$C_p^\circ / R = 35.01 + 7.79 \cdot 10^{-3} T - 0.66 \cdot 10^{-6} T^{-2} \quad (1),$$

где  $T$  – абсолютная температура.

По формуле (1) построена температурная зависимость (рис. 1).

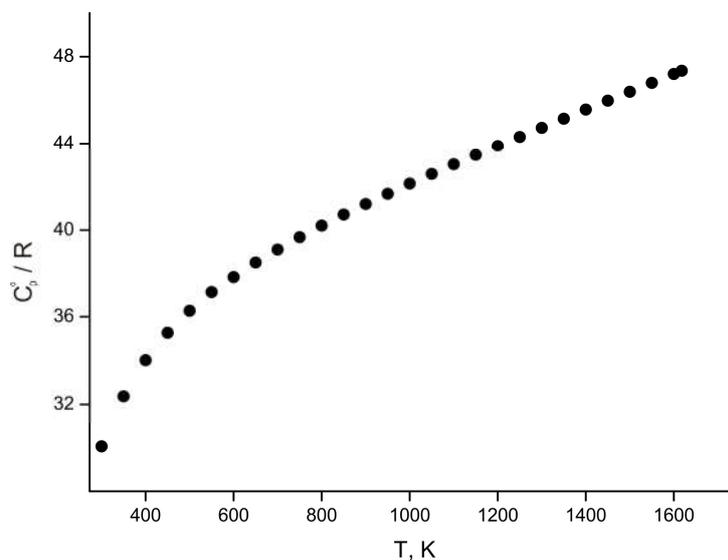


Рис. 1. Температурная зависимость  $C_p^\circ / R$  для  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Соотношение (1) также использовали для расчета функций энтальпии  $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ , энтропии  $S_T^\circ - S_{298}^\circ$  и энергии Гиббса  $G_T^\circ - G_{298}^\circ$ . Необходимые вычисления проводили аналогично работам [3-5]. Соответствующие результаты представлены в таблице.

Как видно из данной таблицы,  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  характеризуется достаточно высокой термодинамической стабильностью. Для исследованного фосфата уже при температуре 700 К достигается предел Дюлонга–Пти.

Полученные в данной работе результаты могут использоваться при последующих термодинамических расчетах, при разработке новых способов синтеза или термической обработки  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ , при моделировании фазовых равновесий в многокомпонентных системах с участием никель (II) ортофосфата.

**Таблица.** Термодинамические свойства  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  при постоянном давлении в температурном интервале 298–1618 К.

$T, \text{K}$	$C_p^\circ / R,$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ,$ кДж/моль	$S_T^\circ - S_{298}^\circ,$ Дж/(моль×К)	$G_T^\circ - G_{298}^\circ,$ кДж/моль
298	30.00	–	–	–
300	30.05	0.50	1.67	-0.002
350	32.37	13.50	41.72	-1.10
400	34.02	27.32	78.60	-4.12
450	35.27	41.73	112.54	-8.91
500	36.27	56.61	143.88	-15.33
550	37.12	71.87	172.96	-23.26
600	37.85	87.45	200.08	-32.60
650	38.51	103.33	225.49	-43.24
700	39.12	119.47	249.40	-55.12
750	39.68	135.84	272.00	-68.16
800	40.21	152.45	293.44	-82.30
850	40.72	169.27	313.83	-97.49
900	41.20	186.30	333.29	-113.66
950	41.68	203.53	351.92	-130.80
1000	42.14	220.95	369.79	-148.84
1050	42.59	238.56	386.97	-167.76
1100	43.03	256.35	403.53	-187.53
1150	43.46	274.33	419.51	-208.11
1200	43.89	292.49	434.97	-229.48
1250	44.32	310.82	449.94	-251.60
1300	44.74	329.33	464.46	-274.47
1350	45.16	348.02	478.56	-298.04
1400	45.57	366.88	492.28	-322.32
1450	45.98	385.91	505.63	-347.26
1500	46.39	405.11	518.65	-372.87
1550	46.80	424.48	531.35	-399.12
1600	47.21	444.02	543.76	-426.00
1618	47.35	451.09	548.16	-435.83

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Estimation of heat capacities of solid mixed oxides / J. Leitner, P. Chuchvalec, D. Sedmidubský [et al.] // *Thermochimica Acta.* – 2002. – Vol. 395, № 1-2. – P. 27–46.

2. Estimation of isobaric heat capacity of  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  / A. Kozma, N. Golub, E. Golub [et al.] // *Naukowy i innowacyjny potencjał prezentacji:*

Kolekcja prac naukowych «ΛΟΓΟΣ» z materiałami Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji, 18 listopada 2018 r., Opole, Polska. – 2018. – Tom 6. – S. 87–89.

3. Козьма А.А. Рівняння високотемпературної ізохорної теплоємності  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  / А.А. Козьма // Перспективні напрямки наукової думки: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, 18 квітня 2018 р., м. Тернопіль, Україна: збірник наукових праць «ΛΟΓΟΣ». – Обухів: Друкарня «Друкарник» (ФОП Гуляєва В.М.), 2018. – Т.6. – С. 103–104.

4. Козьма А.А. Моделювання температурних залежностей термодинамічних властивостей ортофосфату двовалентного кобальту  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  / А.А. Козьма // Сучасні проблеми експериментальної, теоретичної фізики та методики навчання фізики (СПЕТФМНФ-2018): Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених з міжнародною участю, присвяченої 100-річчю Національної академії наук України, м. Суми, 24-25 квітня 2018 р. – Суми: СумДПУ, 2018. – С. 26–28.

5. Козьма А.А. Оцінка енергії Гіббса ортофосфату двовалентного кобальту  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  в температурному інтервалі 298–1428 К / А.А. Козьма // Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів: Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції, 23-27 квітня 2018 р., м. Рубіжне, Україна. – Рубіжне: видавець О. Зень, 2018. – С. 34–36.

УДК 543.55+612.111

А.И. Колесникова<sup>1,2</sup>, лаб.-исслед.;

А.К. Евсеев<sup>1</sup>, в.н.с., д.х.н.;

И.В. Горончаровская<sup>1</sup>, н.с., к.х.н.;

К.В. Николенко<sup>1,2</sup>, лаб.-исслед.

(<sup>1</sup>ГБУЗ «НИИ СП им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», г. Москва

<sup>2</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва)

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ТЕНЕЙ ЭРИТРОЦИТОВ НА ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Исследования взаимодействия живых клеток с чужеродными электропроводными материалами позволяет получить новые знания об электрохимических свойствах клеток, что может быть использовано для разработки физико-химических методов анализа биологических объектов [1]. Особое внимание привлекают

электрохимические методы исследования клеток с использованием оптически прозрачных электродов (например, ИТО) [1,2].

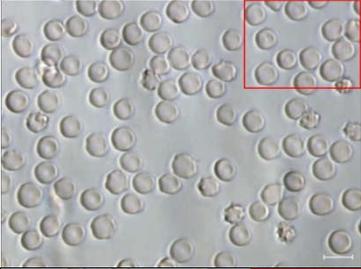
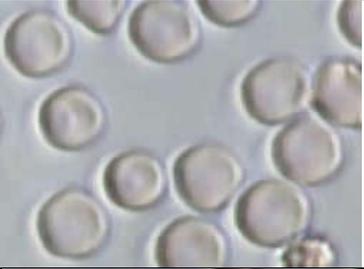
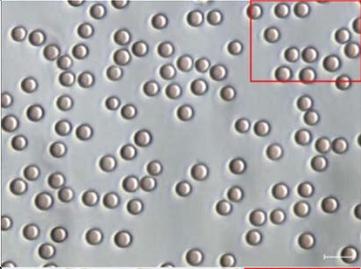
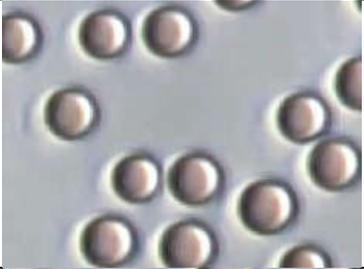
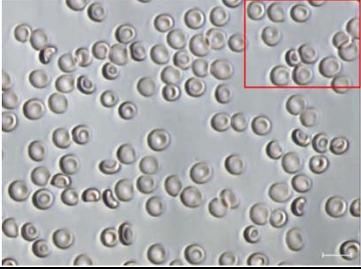
Одним из объектов, привлекающих внимание исследователей, являются эритроциты, выполняющие ряд жизненно важных функций в организме. Характерной особенностью эритроцитов является способность изменять свою форму при изменении температуры, концентрации электролита, величины рН, добавлении специфических агентов и др. С электрохимической точки зрения существенным является обнаружение взаимосвязи морфологии эритроцитов с изменением трансмембранного потенциала [3]. Однако в литературе представлены только единичные работы [4], посвященные исследованию влияния внешних параметров на морфологические изменения теней эритроцитов (оболочек эритроцитов без внутреннего содержимого), позволяющие изучить функционирование цитоскелета.

Целью настоящей работы являлось исследование взаимодействия теней эритроцитов с оптически прозрачным электродом.

В работе использовали отмытую суспензию эритроцитов, полученную из эритроцитарной массы практически здоровых людей, и суспензию теней эритроцитов. Суспензию теней эритроцитов получали путем гипотонического лизиса в 0,0375 М растворе NaCl. Исследование суспензий клеток проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке [2], где в качестве рабочего электрода использовали стекло с покрытием оксидами индия и олова (ИТО) (Sigma-Aldrich, США), хлорсеребряный электрод сравнения и платиновый вспомогательный электрод. Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата IPC Pro MF (Кронас, Россия). Морфологические исследования производили в проходящем свете на инвертированном микроскопе Eclipse TS100 (Nikon, Япония) с использованием объектива S Plan Fluor ELWD 60x/0.70 (Nikon, Япония) с видеозаписью в режиме реального времени.

При проведении электрохимических измерений в суспензии эритроцитов наблюдали изменение морфологии клеток, а именно, переход из дискоцитов в сфероэхиноциты в катодной области потенциалов и переход из дискоцитов в стоматоциты в анодной области потенциалов. Данные морфологические формы соответствуют значениям индекса изменения формы эритроцита [5] - 1,0 и 0,6÷0,8 для катодной и анодной областей потенциалов, соответственно (Таблица 1).

Таблица 1. Микрофотографии суспензии эритроцитов.

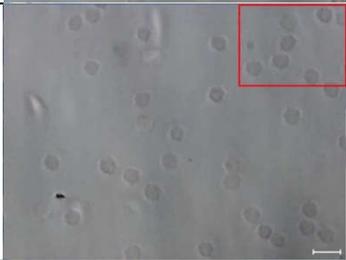
Потенциал	Микрофотография, x600	Увеличенный фрагмент
$\sim 0,15$ В (Е <sub>ст.</sub> )		
-0,5 В		
1,2 В		

Исследования в суспензии теней эритроцитов показали, что разрушенные клетки также реагируют на изменение потенциала электрода, хотя степень изменения морфологии значительно ниже, чем в случае неразрушенных эритроцитов. Так, индекс изменения формы эритроцита в катодной области составил  $-0,6$ , а в анодной  $0,4 \div 0,6$  (Таблица 2).

С нашей точки зрения, данное наблюдение является весьма важным, поскольку показывает, что, несмотря на достаточно сильное повреждение клетки, приводящее к потере функциональной активности эритроцита, компоненты мембраны клетки, поддерживающие ее форму, продолжают функционировать и отвечать на электрохимическое воздействие.

Таким образом, изучение живых клеток с использованием оптически прозрачных электродов позволяет получить дополнительную информацию, в частности о функционировании их цитоскелета.

Таблица 2. Микрофотографии суспензии теней эритроцитов.

Потенциал	Микрофотография, х600	Увеличенный фрагмент
~0,15 В (Е <sub>ст.</sub> )		
-0,5 В		
1,2 В		

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tsivadze A.Yu., Khubutiya M.Sh., Goroncharovskaya I.V., Evseev A.K. et al. // *Mendeleev Communications*. 2017. Vol. 27, N 2. P. 183-185.
2. Цивадзе А.Ю., Хубутия М.Ш., Евсеев А.К., Горончаровская И.В. и др. // *Доклады Академии наук*. 2017. Т. 477, № 2. С. 190-193.
3. Tachev K.D., Danov K.D., Kralchevsky P.A. // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2004. Vol. 34, N 2. P. 123-140.
4. Johnson R.M., Taylor G., Meyer D.B. // *The Journal of Cell Biology*. 1980. Vol. 86, N 2. P. 371-376.
5. Kaushansky K., Lichtman M., Beutler E., Kipps T. et al. *Williams Hematology (8 Edition)*. New York: McGraw-Hill Education, 2010.

Коржов А.Н., Лоза С.А., Романюк Н.А., Бондаренко И.Д.,  
Заболоцкий В.И.  
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» (г. Краснодар, Россия)  
e-mail: [shtrih\\_ooo@mail.ru](mailto:shtrih_ooo@mail.ru)

## **ЭЛЕКТРОМЕМБРАННАЯ ПЕРЕРАБОТКА СТОЧНЫХ ВОД МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

Проблемы накопления промышленных отходов, а также большого количества сбрасываемых сточных вод металлургических предприятий, содержащих кислоты и другие токсичные компоненты (например, тяжёлые металлы), в настоящее время наиболее актуальны. Металлургическая промышленность по степени негативного влияния на жизнедеятельность человека и окружающую среду находится на лидирующих местах [1]. Решениями таких задач на металлургических предприятиях являются: рациональное использование, переработка, оптимизация, извлечение ценных компонентов, разработка и внедрение новых безреагентных систем очистки, применение современных экологичных и экономичных, энерго-ресурсосберегающих технологий и методов, создание замкнутых систем водоснабжения.

Сложности переработки промышленных сточных вод металлургических предприятий связаны с большими объёмами и ежегодным приростом (на одну тонну товарного продукта приходится более 100 м<sup>3</sup> сточных вод при производстве никеля, ванадия, хрома, кобальта и др.) [2], а также достаточно высокой концентрацией тяжёлых металлов, кислот и других компонентов. Существуют различные технологии и методы переработки, утилизации и возврата ценных компонентов в производство из стоков. Классические: физико-химические (флотация, озонирование, ионный обмен и т.д.), реагентные методы, механические [3]. К современным методам очистки относятся нанофильтрация, обратный осмос, биохимические методы и электрохимические (электрокоагуляция, электродиализ, биполярный электродиализ и т.д.).

В данной работе мы использовали электромембранный метод [4] переработки сточных вод (электродиализ). Исследования проводили на 5-ти камерной электродиализной установке (электродиализаторе-ЭД), собранном по классической схеме с монополярными гетерогенными ионообменными мембранами (производства РФ: МА-41, МК-40 и производства Чехия Ralex:

АМН/СМН-Mega), а так же (электродиализаторе-синтезаторе-ЭДС) на основе выше упомянутых монополярных мембран и биполярной мембраны производства РФ МБ-3. Объектом исследования был выбран раствор, моделирующий сточные воды ванадиевого производства (в составе которого присутствуют: магний, ванадий, марганец, железо, кальций, сульфат ионы).

На лабораторной электромембранной установке был проведен процесс электродиализной переработки сточной воды. Таким образом, при электродиализной переработке ванадийсодержащего раствора удалось извлечь большую часть серной кислоты и ионов металлов из исходного раствора. Обессоленный раствор можно подвергнуть дальнейшей переработке с целью полного извлечения серной кислоты и тяжелых металлов, что позволяет использовать его для технических целей. Содержание пентоксида ванадия  $V_2O_5$  в исходных и обработанных растворах показаны на рисунке 1.

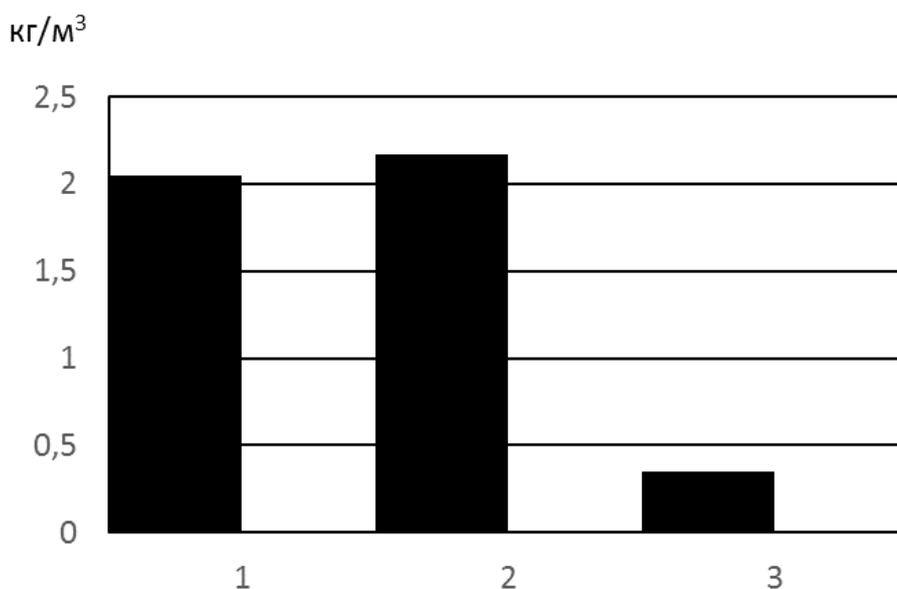


Рисунок 1 – Содержание пентоксида ванадия  $V_2O_5$  в растворах до и после электродиализной переработки:

- 1 – содержание  $V_2O_5$  в исходном растворе 2,05 кг/м<sup>3</sup>,
- 2 – содержание  $V_2O_5$  в камере концентрирования 2,17 кг/м<sup>3</sup>,
- 3 – содержание  $V_2O_5$  в камере обессоливания 0,35 кг/м<sup>3</sup>

По данным исследования с экологической и экономической стороны, электромембранные методы и технологии с биполярными мембранами могут достаточно эффективно очищать сточные воды металлургических производств, а в перспективе перерабатывать и возвращать ценные компоненты в производственный цикл.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ: проект Госзадание 10.3091.2017/ПЧ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Старостина И. В., Пендюрин Е. А., Толитченко А. В. Исследование физико-химических свойств шламовых отходов производства феррованадия. Белгород: Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, №1 (2013), с129-132.
2. Большая Е.П. Экология металлургического производства. Новотроицк: НФ НИТУ «МИСиС», 2012, 155 с.
3. Сидорова. Л.П., Методы очистки промышленных сточных вод. Екатеринбург: ФГАОУ ВПО УрФУ, 2015, 114 с.
4. V. Zabolotskii, N. Sheldeshov, S. Melnikov, Heterogeneous bipolar membranes and their application in electrodialysis, *Desalination*, 342 (2014) 183–203.

УДК 541.64:662.728

Е.М. Коротких<sup>1</sup>, И.В. Полякова<sup>2</sup>, Л.Н. Боровикова<sup>2</sup>,  
А.И. Киппер<sup>2</sup>, О.А. Писарев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Кафедра медицинской физики ИБСиТ, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН)

### **ТРОЙНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВИСМУТА С β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ ДЛЯ СИНТЕЗА СОРБЕНТОВ С АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТЬЮ**

Применение нанобиотехнологий для создания сорбционных материалов для лечения раневых инфекций нацелено на преодоление антибиотикорезистентности микроорганизмов путем эксплуатации специфических свойств наночастиц металлов и позволяет достигать необходимые терапевтические эффекты. В качестве антибактериальных агентов наиболее перспективными являются висмут (Bi) и его соединения, проявляющие высокую антибактериальную активность в отношении *Helicobacter pylori*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* и *Staphylococcus sp.*. Также показано отсутствие цитотоксичности наночастиц нуль-валентного Bi на эпителиальных клетках и клетках крови человека [1, 2].

Введение в полимерные матрицы Bi (НЧ-Bi) требует разработки метода их стабилизации. При этом должны достигаться две цели: 1 – сохранение функциональности липофильных наночастиц; 2 – создание композитных комплексов, выполняющих функцию лиганда.

В этой связи были разработаны методы стабилизации НЧ-Vi в смеси β-циклодекстрина (β-ЦД) и поливинилпирролидона (ПВП).

Синтез НЧ-Vi осуществлялся при комнатной температуре путем окислительно-восстановительной реакции (ОВР):



Реакцию проводили непосредственно в среде стабилизирующей смеси β-ЦД-ПВП при 1% концентрации стабилизирующей системы в реакционной смеси. Концентрационное соотношение β-ЦД / ПВП (мас% / мас%) варьировалось для установления наиболее оптимальных условий стабилизации наночастиц. Количество реагентов ОВР рассчитывалось таким образом, чтобы конечная концентрация синтезированных НЧ-Vi составляла 0.008 мас%. Последняя соответствовала величине, при которой ранее осуществлялась наиболее оптимальная стерическая стабилизация НЧ-Vi молекулами ПВП [3].

На основании анализа кривых УФ- и видимой спектроскопии, динамического светорассеяния (ДСР) (рис. 1), а также трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) (рис. 2) было установлено, что формирование тройных комплексов липофильных НЧ-Vi с β-ЦД и ПВП могло осуществляться как путем стерической стабилизации при распределении молекул ПВП на поверхности наночастиц, так и при включении наночастиц в гидрофобные полости молекул олигосахарида в зависимости от концентрационного соотношения β-ЦД / ПВП в тройных комплексах Vi-β-ЦД-ПВП.

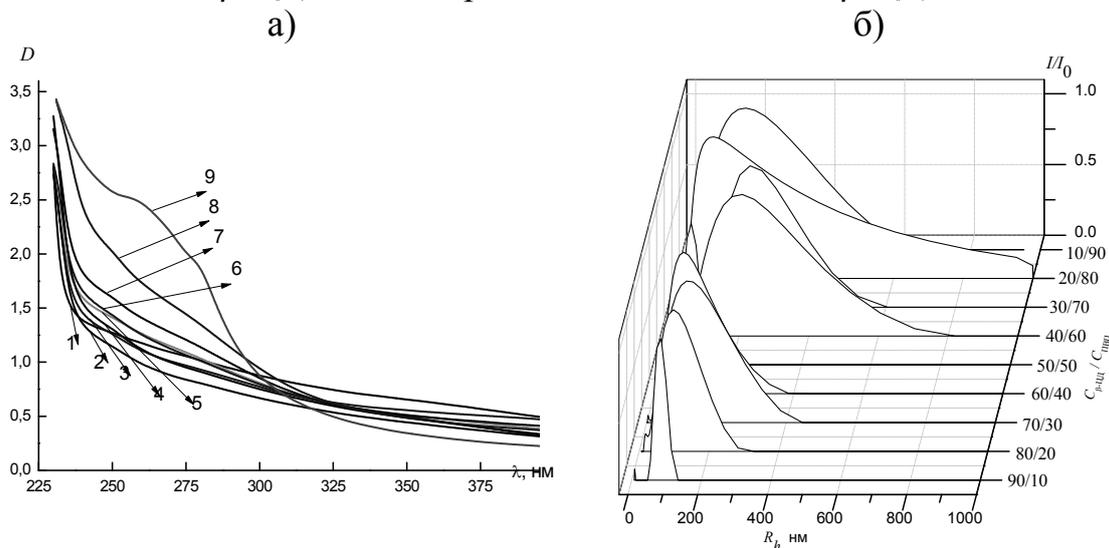


Рис. 1. Влияние концентрационного соотношения β-ЦД / ПВП на спектры поглощения (а): 1 – 90 / 10; 2 – 80 / 20; 3 – 70 / 30; 4 – 60 / 40; 5 – 50 / 50; 6 – 40 / 60; 7 – 30 / 70; 8 – 20 / 80; 9 – 10 / 90 мас% / мас% и интенсивность ДСР коллоидных частиц Vi-β-ЦД-ПВП.

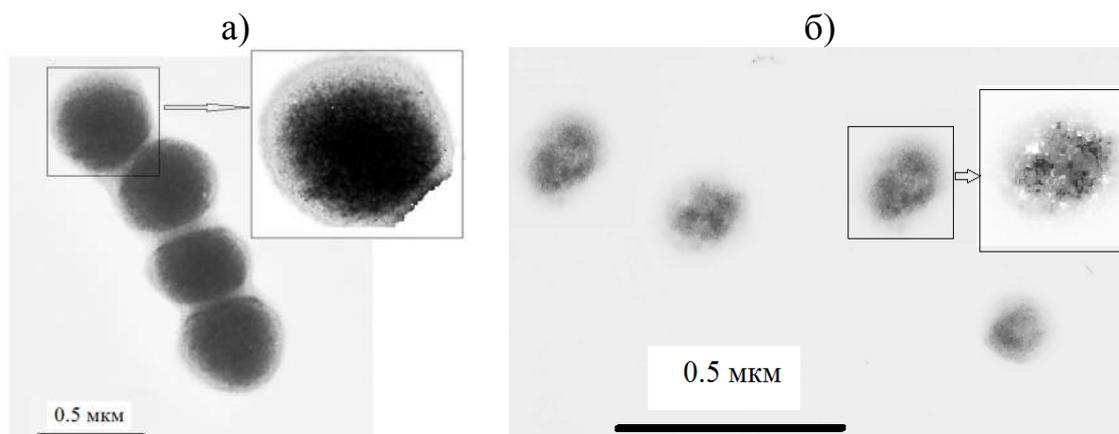


Рис. 2. ТЭМ изображения тройных комплексов Vi-β-ЦД-ПВП при концентрационных соотношениях β-ЦД / ПВП, равных 10 / 90 (а) и 90 / 10 (б) мас%.

Введение тройных наноккомплексов Vi-β-ЦД-ПВП в полимеризационную среду позволило не только модифицировать сорбционную поверхность комплексным лигандом, но также создать условия для протекания реакции сополимеризации в эмульсиях Пикеринга, в которых наноккомплексы выполняли функцию стабилизатора фаз [4].

Для синтеза были использованы комплексы, проявляющие наибольшую агрегативную стабильность и синтезированные при концентрационных соотношениях β-ЦД / ПВП, равных 90 / 10 и 10 / 90 мас% / мас%. Реакция полимеризации осуществлялась непосредственно в водных растворах тройных комплексов в условиях формирования простых эмульсий Пикеринга, в которых мономеры формировали масляную фазу, стабилизируемую тройными комплексами Vi-β-ЦД-ПВП.

При варьировании природы сомономеров (диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) и гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА)) были синтезированы сорбенты в различной форме – от мелкодисперсного порошка до гелевой, переходящей в стеклообразную при высыхании, структуры.

В виду отсутствия у ДМЭГ функциональных групп, участвующих в реакции поликонденсации, закрепление тройных комплексов в полимерной матрице могло осуществляться либо в результате физических взаимодействий комплексов с ДМЭГ, либо в результате радикальной сополимеризации между акрилатными группами ДМЭГ и винильными концевыми группами мономерных звеньев ПВП. Было установлено, что в ходе полимеризации ДМЭГ в

среде тройных комплексов с  $\beta$ -ЦД / ПВП = 90 / 10 мас% / мас% синтез протекает с образованием мелкодисперсного пудрообразного порошка при выходе сорбента ДМЭГ@ Vi- $\beta$ -ЦД-ПВП ~ 75 %. В среде тройных комплексов с  $\beta$ -ЦД / ПВП = 10 / 90 мас% / мас% полимеризация ДМЭГ практически не осуществлялась. По всей видимости, при  $\beta$ -ЦД / ПВП = 10 / 90 мас% / мас% амфифильные свойства тройных комплексов значительно понижались, что ухудшало их эмульгирующую способность и препятствовало полимеризации гидрофобного ДМЭГ в водной среде.

Введение тройных комплексов в полимерную матрицу ГЭМА осуществлялось при радикальной сополимеризации мономеров ГЭМА с винильными радикалами концевых звеньев ПВП и одновременно путем поликонденсации с гидроксильными группами  $\beta$ -ЦД. В отличие от ДМЭГ, синтез композитных матриц на основе ГЭМА протекал в среде обоих тройных комплексов. При этом сорбенты формировались в виде тонкодисперсного эластичного латекса, затвердевающего при высыхании. Выход полимеров при  $\beta$ -ЦД / ПВП = 90 / 10 мас% / мас% и  $\beta$ -ЦД / ПВП = 10 / 90 мас% / мас% составил, ~ 35 % и ~ 22 %, соответственно.

Методами рентгеноструктурного анализа было установлено наличие Vi и Vi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в композитных матрицах. Тройной комплекс, синтезированный при  $\beta$ -ЦД / ПВП = 10 / 90 мас% / мас%, формировал лиганд с наночастицами нуль-валентного Vi, а при  $\beta$ -ЦД / ПВП = 90 / 10 мас% / мас% – с наночастицами Vi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таким образом, факт присутствия в матрицах ДМЭГ@Vi- $\beta$ -ЦД-ПВП и ГЭМА@ Vi- $\beta$ -ЦД-ПВП соединений висмута, проявляющих высокую антибактериальную активность, делает эти сорбенты потенциальным материалом для лечения раневых инфекций. Кроме того, этот способ введения позволяет ввести в матрицы сорбентов  $\beta$ -ЦД в качестве группового специфического лиганда для компонентов экссудата.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-03-00835).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hernandez-Delgadillo, R. Effect of bismuth lipophilic nanoparticles (BisBAL NPs) on Erythrocytes / R. Hernandez-Delgadillo, A.R. Badireddy, V. Zaragoza-Magaña, R.I. Sánchez-Nájera, S. Chellam, C. Cabral-Romero // J. Nanomater. 2015. V. 2015. V. 1–15.
2. Hernandez-Delgadillo, R. Cytotoxic effect of lipophilic bismuth dimercaptopropanol nanoparticles on epithelial cells / R. Hernandez-

Delgadillo, A.R. Badireddy, J.J. Martínez-Sanmiguel, J.F. Contreras-Cordero, G.I. Martinez-Gonzalez, R.I. Sánchez-Nájera, S. Chellam, C. Cabral-Romero // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. V. 16. P. 203–209.

3. Боровикова, Л.Н. Синтез и стабилизация наночастиц висмута в водных растворах / Л.Н. Боровикова, И.В. Полякова, Е.М. Коротких, В.К. Лаврентьев, А.И. Киппер, О.А. Писарев // *Ж. физ. хим.* 2018. Т. 92. № 11. С. 1760–1764.

4. Polyakova, I. Surface molecularly imprinted organic-inorganic polymers having affinity sites for cholesterol / I. Polyakova, L. Borovikova, A. Osipenko, E. Vlasova, B. Volchek, O. Pisarev // *React. and Funct. Polym.* 2016. V. 109. P. 88–98.

УДК 661.832

О.А. Кудина, О.В. Сметанина,  
Т. Н. Поткина, В. В. Шевчук  
(ИОНХ НАН Беларуси, г.Минск)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ КАРНАЛЛИТА В ПОЛИМИНЕРАЛЬНОЙ РУДЕ**

Ранее было изучено растворение карналлитовой руды водой с целью получения хлорида калия [1]. В природе карналлит чаще встречается в составе полиминеральных руд совместно с другими калийно-магниевыми минералами, такими как каинит и кизерит.

Все существующие способы переработки карналлита основаны на большей растворимости хлорида магния по сравнению с растворимостью хлорида калия. Комплексная переработка полиминеральных руд, содержащих хлоридно-сульфатные соли калия, магния и натрия, с целью получения бесхлорного калийного удобрения – сульфата калия, включает стадию разложения карналлита, содержащегося в полиминеральной руде, для удаления хлорида магния.

Получаемый при этом раствор хлорида магния используется для получения металлического магния, а очищенный от хлорида магния хлорид калия с калийно-магниевыми минералами, содержащимися в руде, используется для получения сульфата калия через стадию получения шенита [2].

В связи с этим был изучен процесс разложения карналлитовой составляющей в полиминеральной руде с различным минералогическим составом, с целью получения хлорида калия и

снижения содержания хлорида магния в сырье, подаваемом на стадию получения шенита. Исследования проводили по методу холодного разложения карналлита. При холодном разложении карналлит обрабатывается водой или обратным щелоком без нагревания, в результате чего хлорид магния, входящий в состав карналлита, переходит в раствор, а хлорид калия с калийно-магниевыми минералами из руды выделяется в твердую фазу.

При разложении карналлита из экономических соображений необходимо получать по возможности более концентрированные щелоки, и, следовательно, в процессе разложения стараются приблизиться к наиболее идеальным растворам, в которых содержание хлорида магния составляет 25% [3].

Таким образом, основными технологическими требованиями к процессу растворения являются следующие: конечный щелок должен быть насыщенным по хлориду магния и содержание остаточного карналлита в осадке должно быть минимальным. Содержание других солей в осадке и растворе зависит как от состава исходного сырья, так и от условий растворения.

При определении оптимальных условий разложения необходимо контролировать ряд параметров процесса: температуру, время, расход растворяющего щелока, а также массу образовавшегося осадка (выход продукта) и массу полученного раствора (выход конечного щелока), необходимо иметь полный химический анализ исходного сырья (руды и растворяющего щелока) и конечных продуктов (солевой шлам, насыщенный щелок). Так как солевой состав не обеспечивает реальной картины процесса, необходимо определение минералогического состава разлагаемого сырья и получаемых продуктов.

Минералогический состав полиминеральной руды, поступающей на переработку, представлен каинитом, галитом, карналлитом, кизеритом, а также небольшими примесями сульфата кальция.

Так как в полиминеральной руде содержится каинит, который растворяется в воде, то с целью уменьшения его растворимости при растворении полиминеральных руд используют вторичные хлормagneвые щелоки, разбавленные водой.

Изучено влияние исходной концентрации и расхода растворяющего щелока на процесс выщелачивания карналлита из полиминеральной руды. Расход разлагающего щелока зависит от содержания карналлита в поступающем на переработку сырье.

Разложение осуществляется путем добавления к руде определенного количества 10–20% хлормagneйных щелоков. В отличие от использования воды для разложения карналлита в этом случае происходит более медленное растворение карналлита, и образуются более крупные кристаллы хлорида калия. Количество добавляемого щелока рассчитывается исходя из требования полного перехода хлорида магния в раствор с учетом выделяющейся воды из карналлита и с учетом исходной влажности поступающего на разложение сырья.

Как видно из таблицы, при использовании растворяющего щелока в количествах, рассчитанных по стехиометрии, независимо от исходной концентрации, степень разложения карналлита составляет ~95%, при этом остаточное содержание его в осадке – более 9%. Для полного разложения карналлита требуется использование больших расходов выщелачивающего щелока. При этом степень разложения карналлита составляет 98–99%, а содержание его в осадке – 2–3%.

Увеличение расхода выщелачивающего щелока не позволяет получать конечные щелоки с 25%-ным содержанием хлорида магния. Также при этом увеличивается количество хлорида калия, переходящее в раствор, что уменьшает степень извлечения полезного компонента в целевой продукт. С увеличением расхода растворяющего щелока происходит растворение каинита, в фильтрат переходит около 8% исходного каинита, тогда как при использовании теоретически необходимого количества потери каинита составляют лишь 3,5%.

Таблица – Влияние расхода щелока на разложение карналлита в полиминеральной руде (время растворения – 30мин)

Расход рассола, г/100 г руды	Выход осадка, %	Минералогический состав твердой фазы, %				
		CaSO <sub>4</sub>	Галит	Каинит	Карналлит	KCl
<i>исходная руда</i>		<i>0,41</i>	<i>1,42</i>	<i>17,09</i>	<i>78,51</i>	<i>2,57</i>
10 % по MgCl <sub>2</sub> ; ρ=1118 кг/м <sup>3</sup>						
<b>84*</b>	40,35	1,01	0,38	38,40	9,25	50,96
94	38,60	1,06	0,51	40,96	1,55	55,92
15 % по MgCl <sub>2</sub> ; ρ=1175 кг/м <sup>3</sup>						
<b>126*</b>	40,61	1,00	0,41	38,99	9,40	50,20
138	39,20	1,04	0,66	40,03	2,59	55,69
20 % по MgCl <sub>2</sub> ; ρ=1240 кг/м <sup>3</sup>						
<b>251*</b>	40,49	1,01	0,31	39,63	9,02	49,44
270	38,12	1,07	0,56	40,88	1,41	56,08

\* - рассчитанный по стехиометрии

Показано, что при выщелачивании карналлита растворами различной концентрации при одинаковой скорости перемешивания прирост концентрации выше при использовании разбавленных растворов (10%-ных по  $MgCl_2$ ), однако конечная степень насыщения этих растворов, достигаемая в течение 30 мин, практически одинаковая при использовании высоко- и среднеконцентрированных растворов (20 и 15%-ных по  $MgCl_2$  соответственно). Это связано с тем, что соли входящие в состав разлагаемых концентратов, относятся к диффузно растворимым солям. У таких солей коэффициент скорости растворения обратно пропорционален толщине пограничного слоя, а вследствие большой вязкости и плотности концентрированных растворов скорость обтекания раствором частицы замедлена, поэтому требуется большее время для полного разложения карналлита. Увеличение времени разложения (более 30 мин) не приводит к большей степени разложения карналлита, при одинаковых остальных условиях процесса. На содержание ионов магния в конечном щелоке увеличение времени перемешивания сказывается даже отрицательно. Возможно, идет высаливание магнийсодержащих солей из раствора.

Температура является важным фактором, определяющим процесс растворения. От нее зависит концентрация насыщения, вязкость и плотность полученных растворов. С повышением температуры содержание магния в конечном щелоке увеличивается, но охлаждение в процессе фильтрации растворов, полученных после выщелачивания, до температуры окружающей среды сопровождается кристаллизацией карналлита. Это наблюдалось в растворах, полученных при использовании для выщелачивания раствора, содержащего 20% хлорида магния. При охлаждении растворов, ненасыщенных по хлориду магния, кристаллизуется хлорид калия с примесью хлорида натрия.

Конечный щелок требуемой концентрации (25% по хлориду магния) получается лишь в случае избытка соли или недостатка растворяющего щелока по отношению к теоретическому количеству. Степень разложения карналлита в этом случае составляет 90-95%.

Время взаимодействия компонентов в процессе разложения 30 минут является оптимальным, т.к. при меньшем времени растворения не происходит полного перехода хлорида магния в раствор, а при большем времени возрастают тепловые и эксплуатационные расходы, не приводя к существенному улучшению технологических показателей процесса.

Проведение процесса разложения при повышенной температуре не целесообразно, так как это не приводит к улучшению

технологических показателей процесса. Преимуществом холодного разложения карналлитовой составляющей является простота и легкость поддержания равномерного режима на производстве.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Крутько, Н.П. Холодное разложение карналлитовых руд / Н.П. Крутько, В.В., Шевчук, Т.Н. Поткина // Известия НАН Беларуси. Сер. хим. наук. –2018 . – № 2. – С. 231–237.
2. Гончарик, И.И. Получение сульфата калия путем конверсии хлорида калия и сульфата магния / И.И.Гончарик и др. / ЖПХ 2014. Т.87. Вып.12. с. 1719–1722
3. Переработка природных солей и растворов. Справочник. Под ред. И.Д. Соколова. Л.: Химия. 1985. – 208 с.

УДК 543.544.43.

И.С. Куликова, В.М. Пожидаев, Е.Б. Яцишина.  
(НИЦ КИ, г. Москва)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ БАЛЬЗАМИРУЮЩИХ СМОЛ ДРЕВНЕЕГИПЕТСКИХ МУМИЙ НА НАЛИЧИЕ БИТУМА В ИХ СОСТАВЕ МЕТОДОМ ГХ-МС**

Обряд мумифицирования покойного был известен в Египте с очень древних времён. Наиболее ранние искусственно мумифицированные тела – это находки из раннединастических (около 3000 г до н. э.) некрополей Абидоса, Саккара и Тархана.

В современной литературе представлено достаточно примеров исследования составов, применяемых в процессах мумифицирования, идентифицированных с помощью инструментальных методов физико-химического анализа, подтверждающих использование веществ, которые упоминались в древних описаниях. В разные периоды Древнего Египта для бальзамирующих составов использовали большое число веществ органической природы: пчелиный воск, природный битум, деготь, смолы хвойных пород деревьев, животные жиры, растительные масла, а также ароматические масла некоторых растений.

Одним из ключевых моментов в изучении смоляных покрытий древних Египетских мумий является разработка методов идентификации использования битума в составах для бальзамирования и определение его географического происхождения.

Биомаркерами наличия и происхождения битума могут служить ископаемые углеводороды: профили n-алканов, пристан, фитан, производные гопана и изомерные терпаны. Для большинства нефтей характерно содержание ванадия и никеля. В дополнение к этому, идентификация в смолах молибдена, может служить характеристикой использования битума Мертвого моря.

Определение наличия ванадия, никеля и молибдена в смоле мумии обеспечивают наиболее достоверную идентификацию использования битума в бальзамах для мумификации, а количественные соотношения этих элементов могут оказаться полезными для определения географического происхождения.

Цель настоящей работы является идентификация наличия битума в бальзамирующих смолах 10 древнеегипетских мумий из коллекции Государственного музея изобразительных искусств им. А.С. Пушкина и определение его происхождения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-29-04100. При проведении исследований использовалось оборудование Ресурсного центра молекулярной и клеточной биологии НИЦ КИ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Łucejko J. et al. Chemical analyses of Egyptian mummification balms and organic residues from storage jars dated from the Old Kingdom to the Copto-Byzantine period //Journal of Archaeological Science. – 2017. – Vol. 85. – P.1-12.
2. Harrell J. A., Lewan M. D. Sources of mummy bitumen in ancient Egypt and Palestine //Archaeometry. – 2002. – Vol. 44, №. 2. – P. 285-293.
3. Proefke M. L., Rinehart K. L. Analysis of an Egyptian mummy resin by mass spectrometry //Journal of the American Society for Mass Spectrometry. – 1992. – Vol. 3, №. 5. – P. 582-589.
4. Łucejko J. J. et al. An analytical approach based on X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and gas chromatography/mass spectrometry to characterize Egyptian embalming materials //Microchemical journal. – 2012. – Vol. 103. – P. 110-118.

О.Н. Лабкович, науч. сотр;  
Л.В. Дихтиевская, ст. науч. сотр, канд. хим. наук;  
В.В. Шевчук, д-р хим. наук, чл.-корр. НАН.  
(ИОНХ НАН Беларуси, г. Минск)

## **ИССЛЕДОВАНИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ БИШОФИТА ОСОБОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОГИДРОЛИЗНЫХ ОКСИДА МАГНИЯ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ**

Бишофитовые растворы образуются в качестве побочных продуктов в процессе получения калийсодержащих удобрений. Они содержат хлорид магния в большом количестве, а также хлориды натрия и калия, сульфат магния, сульфат кальция, примеси железа и других тяжелых металлов. Бишофит широко используются в медицине, косметологии, пищевой промышленности и др, но для его использования в этих областях необходимым условием является химическая чистота.

В лабораторной практике и химической промышленности самым распространенным и простым методом очистки растворов от нежелательных примесей является перевод примесей в нерастворимую форму с отделением осадка от основного раствора. Таким способом очищают растворы от тяжелых металлов, железа и сульфат-иона [1,2]. Очистка от ионов натрия и калия, которые практически не образуют нерастворимых солей, представляет значительные трудности.

Предлагаемый нами метод получения бишофита особой степени чистоты заключается в переводе бишофита, предварительно очищенного от тяжелых металлов, железа и сульфат-иона, в нерастворимую форму (оксид магния) методом термогидролиза, отмывка из термогидролизного продукта ионов калия, натрия, кальция и синтез чистого бишофита из термогидролизного продукта и соляной кислоты.

Синтез бишофита из оксида магния и соляной кислоты, проводится в соответствии с химической реакцией:



Для того чтобы увеличить скорость и полноту реакции, необходимо использовать химически активный оксид магния высокой степени дисперсности. Получение такого продукта возможно методом термического гидролиза. Суть метода заключается в том, что раствор

бишофита сначала обезвоживают, а затем разлагают. Процесс разложения описывается реакцией:



Нагревание гидратов хлорида магния сопровождается гидролизом. Вначале, после частичного обезвоживания  $\text{MgCl}_2$  образуется  $\text{MgO} \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а затем в интервале температур 300-350 °С интенсивно протекает гидролиз с образованием соляной кислоты и гидроксидхлорида магния  $\text{MgOHCl}$ , последний разлагается при температуре выше 550 °С на  $\text{MgO}$  и хлористый водород. [3]

Так как нам необходимо получить высокодисперсный химический активный оксид магния, то процесс термогидролиза необходимо проводить в «мягких условиях» при температуре около 600 °С. При более высоких температурах получаемый продукт сплавляется, удельная поверхность значительно снижается и падает его химическая активность. Кроме того, при температуре около 600 °С разложение гидроксидхлорида магния протекает с максимальной скоростью.

Как видно из реакций (2), термогидролизный оксид магния может содержать примеси основной соли магния  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$  в результате неполного гидролиза (при температуре ниже 550 °С и высоком давлении паров хлороводорода), что допускается, так как в конечном итоге приводит к образованию хлорида магния и бишофита.

Из уравнений реакций синтеза бишофита (1) видно, что для получения бишофита, содержащего 6 молекул воды, требуется ввести в реакционную смесь 5 молекул воды. С соляной кислотой с концентрацией  $C = 36$  мас. % вносится 7,2 молекул воды, что вполне достаточно для получения бишофита. Кроме того, термогидролизный продукт ( $\text{MgO} + \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ ) после отмывки водой от растворимых примесей и последующей фильтрации имеет влажность 30-40 %. Таким образом, дополнительного введения воды на проведение реакции не потребуется.

Реакция взаимодействия оксида магния с соляной кислотой экзотермична, поэтому может осуществляться без подвода тепла извне. Температура реакционной составляет 80-90 °С.

Расход соляной кислоты рассчитывается исходя из 100 %  $\text{MgO}$ . Стехиометрическое количество кислоты принимать не рекомендуется, так как ввиду летучести хлороводорода и экзотермичности реакции часть хлороводорода удалится из системы и полученный хлорид магния будет содержать некоторое количество непрореагировавшего оксида магния. Недостаток соляной кислоты также недопустим из-за неполной нейтрализации оксида магния кислотой с образованием

основной соли  $Mg(OH)Cl$ . Необходимо отметить, что основная соль частично растворяется в хлориде магния, образуя твердый раствор [3].

Из вышеизложенного следует, что для синтеза бишофита необходимо использовать 5-10 % избыток соляной кислоты от стехиометрии.

Таким образом, теоретически установлены условия синтеза бишофита особой степени чистоты из оксида магния и соляной кислоты: использование предварительно очищенного бишофитового рассола от ионов натрия, калия, кальция, тяжелых металлов, сульфат ионов; проведение термогидролиза рассола при температуре не выше  $600^{\circ}$ ; использование для синтеза бишофита химически чистой соляной кислоты; использование избытка кислоты (5-10 %).

Важным с технологической и экономической точки зрения является то, что для этого синтеза не требуется дополнительного введения воды и подвода тепла извне.

Таблица 1 - Химический анализ бишофитового щелока, продуктов термогидролиза и полученного бишофита

Содержание ионов в продукте, %						Содержание солей в продукте, %					
$Mg^{2+}$	$Na^{+}$	$K^{+}$	$Ca^{2+}$	$SO_4^{2-}$	$Cl^{-}$	$MgO$	$NaCl$	$KCl$	$CaSO_4$	$CaCl_2$	$MgCl_2$
Бишофитовый щелок, очищенный от тяжелых металлов, железа и сульфат-иона											
8,01	0,11	0,06	0,12	0,009	24,93	-	0,28	0,11	0,013	0,32	31,38
Термогидролизный продукт, полученный из очищенного бишофитового щелока											
57,20	0,79	0,41	0,86	0,064	3,05	94,87	2,01	0,78	0,09	2,31	-
Термогидролизный продукт, отмытый от водорастворимых солей при Ж: Т = 3 и выпаренный при $90^{\circ}C$											
60,12	0,06	0,03	0,021	0,05	0,12	99,69	0,15	0,06	0,07	-	-
Бишофит, полученный из отмытого от водорастворимых солей при Ж:Т = 3 с влажностью 35 % термогидролизного продукта и соляной кислоты											
11,95	0,012	0,006	0,004	0,010	34,88	-	0,03	0,012	0,014	-	46,81
Термогидролизный продукт, отмытый от водорастворимых солей при Ж:Т = 6 и выпаренный при $90^{\circ}C$											
60,21	0,040	0,02	-	-	0,08	99,84	0,10	0,04	-	-	-
Бишофит, полученный из отмытого от водорастворимых солей при Ж:Т = 6 с влажностью 35 % термогидролизного продукта и соляной кислоты											
11,96	0,008	0,004	-	-	34,91	-	0,02	0,008	-	-	46,85

В лабораторных условиях наработана партия оксида магния, полученная термогидролизом бишофитового щелока, очищенного от тяжелых металлов, железа, а также сульфат-ионов. Термогидролиз проводили в муфельной печи. Рассол бишофита предварительно обезвоживали ( $t$  не выше  $100^{\circ}C$ ) до состояния, при котором его

можно было нанести очень тонким слоем на высокопрочную тугоплавкую плитку (метлахскую). Затем при 600 °С в течение 60 минут выдерживали в муфельной печи для проведения процесса термогидролиза. Далее охлаждали полученный термогидролизный продукт и проводили отмывку от водорастворимых примесей (хлоридов калия, натрия, кальция). Промывку вели небольшими порциями горячей дистиллированной водой в несколько этапов до отрицательной реакции на хлор-ион, а также ионы натрия и калия. После отмывки термогидролизный продукт отфильтровывали, а затем обрабатывали соляной кислотой марки х.ч. Обработку вели в герметичном реакционном сосуде с магнитной мешалкой и термометром, куда вносили определенное количество термогидролизного оксида магния. Соляную кислоту в сосуд добавляли небольшими порциями с небольшой скоростью во избежание бурной реакции с выделением тепла и выноса хлороводорода.

Интенсивное взаимодействие компонентов приводит с течением времени к переходу смеси в прозрачную жидкость, что говорит о завершении реакции.

Далее полученный раствор бишофита подвергался выпарке при температуре 80-90 °С (учитывалось, что бишофит начинает плавиться в своей кристаллизационной воде при температуре около 105 °С [3]). Контроль процесса осуществлялся по плотности раствора  $\rho=1350$  кг/м<sup>3</sup>.

Охлаждение (кристаллизацию) бишофита проводили естественным путем (более длительно) или в кристаллизаторах до 40-45 °С, охлаждаемых водой.

С соблюдением указанных условий получен бишофит с содержанием ионов Mg – 11,96 %, Na – 0,008 %, K – 0,004 % (таблица 1). Состав полученного продукта соответствует СТП ТУ КОМП 2-448-11.

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность получения бишофита особой степени чистоты. В лабораторных условиях изучены и отработаны условия синтеза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Способ очистки водных растворов хлоридов металлов от сульфат-ионов: пат. 2334678 РФ, МПК С01В3/16, С01F11/46 / А. М. Митрохин, Е.П. Гордон, С.А. Сергеев, Н.И. Левченко, Н.С. Поддубный, В.Н. Фомина; заявитель Каустик, - № 2006131785/15; заявл. 04.09.06; опубл. 27.09.08.

2. Способ локальной реагентной очистки отработанных концентрированных растворов от ионов тяжелых металлов, марганца: пат. 2299866 РФ, МПК C02F9/04 / В.Р. Легошина, А.В. Степанов, В.П. Лебедев, С.И. Бушланова, Р.Р. Мухамеджанов: заявитель ОАО Элеконд. - № 2005104780/15; заявл. 21.02.05; опубл. 27.05.2007.

3. Фурман, А.А. Неорганические хлориды (химия и технология) / А.А. Фурман. М.: Химия, 1980. – 416 с.

УДК 678

Т.П. Говорун, доцент, к.ф.-м. наук

Е.А. Белоус, доцент, к.ф.-м. наук

Д.С. Лаврик, студент

Сумский государственный университет, г. Сумы, Украина

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

Современные полимеры и композиционные структуры на их основе широко используются в машиностроении в качестве материалов, превосходящих по некоторым своим характеристикам конструкционные стали и сплавы [1-3].

Целью работы является исследование и установление оптимальных технологических характеристик процесса механической активации политетрафторэтилена (ПТФЭ) методами математического моделирования и оптимизации [4, 5]. Исследования зависимости деформационных характеристик матрицы от параметров процесса активации выполняли методом ортогонального планирования эксперимента. С помощью двухфакторного регрессионного анализа были определены оптимальные уровни основных факторов и их взаимодействия. Функцией отклика (параметром оптимизации) была деформационная характеристика – относительное удлинение ( $\delta$ ).

Факторами технологического процесса активации ПТФЭ-матрицы выступали:  $x_1$  – число оборотов измельчителя (n, мин.<sup>-1</sup>);  $x_2$  – время активации ( $\tau$ , мин.). Для проведения моделирования была сформирована область факторного пространства, представленная в таблице 1.

Для моделирования двухфакторного эксперимента уравнение регрессии рассматривалось в виде:

$$Y = b_0 x_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2, \quad (1)$$

где  $b_i$  – коэффициент регрессии;  $x_0$  – фиктивная переменная;  $y$  – параметр оптимизации.

Результатом моделирования стала зависимость

$$\delta(n, \tau) = -434,15 + 0,012 \cdot n + 289 \cdot \tau - 27,9 \cdot \tau^2. \quad (2)$$

Таблица 1 – Матрица факторного пространства

Уровни и интервалы варьирования	Кодовое значение	Факторы	
		$x_1$	$x_2$
Верхний уровень	+1	9000	7
Нулевой уровень	0	7000	5
Нижний уровень	-1	5000	3
Интервал варьирования	$\varepsilon$	2000	2

На рисунке 1 представлен график поверхности отклика зависимости относительного удлинения  $\delta$  (%) от числа оборотов рабочих органов измельчителя  $n$  и времени активации  $\tau$ .

Проведена проверка результатов опытов на однородность, исследована значимость коэффициентов модели, рассмотрена гипотеза об адекватности полученной модели, а также выполнен анализ модели на информативность.

Полученная зависимость была оптимизирована, а затем, по результатам оптимизации, рассчитано теоретическое значение максимального относительного удлинения активированной ПТФЭ-матрицы. Анализ показывает, что теоретические расчеты подтверждают экспериментальное значение при оптимальных режимах работы измельчителя.

Таким образом, проведенные исследования и полученные зависимости позволяют теоретически предсказать относительное удлинение ПТФЭ-матрицы в зависимости от технологических характеристик процесса механической активации (число оборотов рабочих органов измельчителя, время активации). Кроме этого, полученная зависимость деформационной характеристики от технологических параметров процесса активации может быть заложена в алгоритм выбора технологического режима, обеспечивающего выпуск продукции с заданными качественными показателями, и достижения при этом экстремального значения некоторого критерия эффективности.

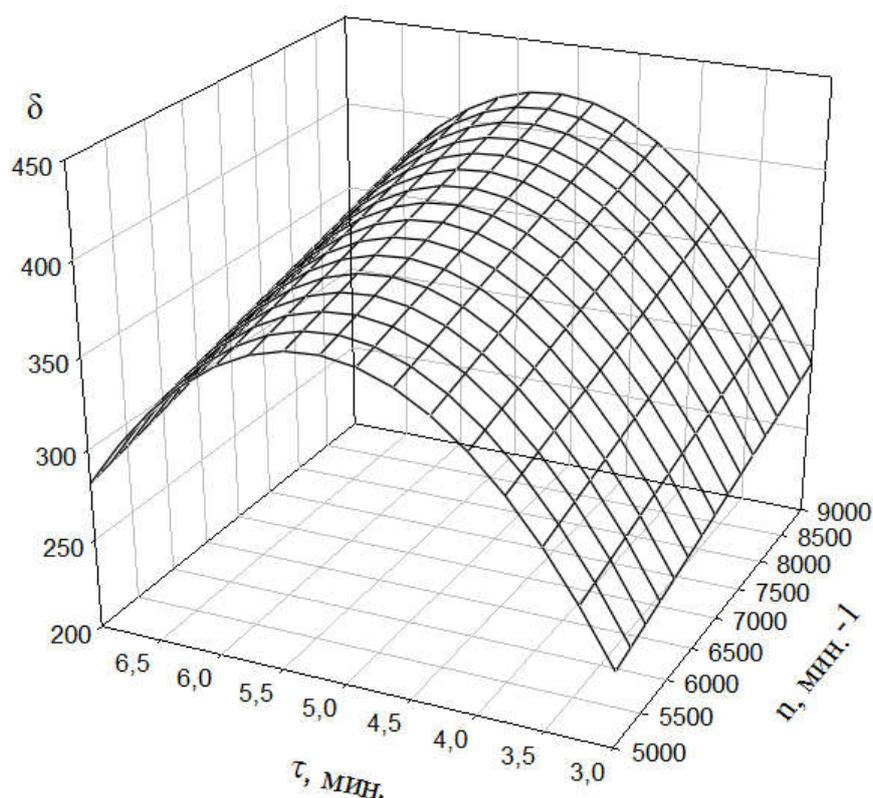


Рисунок 1 – Поверхность отклика зависимости относительного удлинения ПТФЭ-матрицы от параметров технологического процесса

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Smith D.W., Iacono S.T., Iyer S.S. Handbook of fluoropolymer science and technology. – Hoboken: Wiley, 2014. – 670 p.
2. Негров Д.А., Путинцев В.Ю., Передельская О.А., Наумова А.В. Технология изготовления деталей узлов трения из полимерных композиционных материалов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Машиностроение». – 2015. – Т. 15, № 2. – С.13-19.
3. Venkateswarlu G., Sharada R., Bhagvanth Rao M. Polytetrafluoroethylene (PTFE) based composites // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. – 2014. – Volume 6, Issue 10. – pp. 508-517.
4. Струк В.А., Цветников А.К., Антонов А.С., Авдейчик С.В., Овчинников Е.В., Горбацевич Г.Н., Щерба В.Я. Механохимические аспекты технологии формирования и применения фторопластовых композитов // Известия НАН Беларуси. Серия Физико-технических наук. – 2009. – № 3. – С. 28-35.
5. Гайдадин А.Н., Ефремова С.А. Использование метода композиционного планирования эксперимента для описания технологических процессов – Волгоград: ВолгГТУ, 2008. – 16 с.

Ларкина А. А.<sup>1</sup>, Татауров М. В.<sup>1</sup>, Полоцкая Г.А.<sup>1,2</sup>,  
Пулялина А. Ю.<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
г. Санкт-Петербург, Россия)

## **ПЕРВАПОРАЦИОННЫЕ ГИБРИДНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СПИРТОВ**

Диффузионные мембранные методы имеют ряд преимуществ перед стандартными методами разделения: экологичность, малая энергоемкость, возможность проведения процесса при температуре окружающей среды, легкость внедрения в производство, а также возможность автоматизации. Первапорация (или испарение через мембрану) пришла на смену таким классическим методам как ректификация и дистилляция, благодаря возможности разделения азеотропных и термически неустойчивых смесей и высококипящих жидкостей. Данный метод стал незаменим в процессах, где возникает потребность в очистки целевых органических растворителей от примесных компонентов. Кроме того, первапорация обладает малой энергоемкостью и компактным оборудованием, которое может быть масштабировано, что делает ее практически значимой для промышленности.

Одной из основных задач в области мембранных процессов остается создание и изучение новых материалов. Перспективным направлением является модификация промышленных полимеров. Внедрение модификатора в полимерную матрицу может приводить к улучшению механических и транспортных свойств у гибридных мембран.

В настоящей работе представлено исследование первапорационных мембран на основе промышленного полимера полифениленизофталамида (коммерческое название - фенилон, номекс). Гибридные звездообразные макромолекулы с центром фуллереном C<sub>60</sub>, содержащие 6 лучей полистирола (ПС) и 6 лучей политретбутилметакрилата (ПТБМА) (Рис. 1), были использованы в качестве модификатора полимерной матрицы.

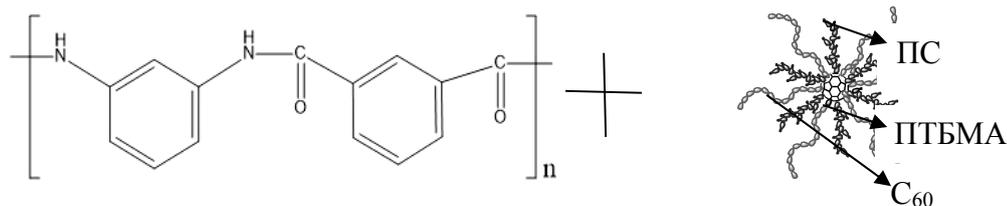


Рисунок 1 - Структура фенилона и гибридной макромолекулы

Фенилон является коммерчески доступным ароматическим полиамидом. Его активно используют в качестве материала для различных мембранных методов благодаря высокой термической, химической стойкости и механической прочности.

Структура полученных мембран, содержащих модификатор, была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), термические характеристики были получены в ходе термогравиметрического анализа (ТГА) и методом дифференцирующей сканирующей калориметрии (ДСК). Для оценки транспортных свойств мембран были проведены первапорационные эксперименты по дегидратации н-бутанола. Были отмечены эффективные показатели массопереноса при разделении водно-спиртовых смесей для извлечения примесей воды и концентрирования спиртов (в том числе н-бутанола как потенциального биотоплива).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, грант 18-79-10116. Также было использовано оборудование Ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета, а именно РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», РЦ «Методы анализа состава веществ», Междисциплинарного РЦ по направления «Нанотехнологии».

УДК 628.334+628.315+628.349.08

А.В. Лапинский, А.В. Кузьминчук  
(Национальный технический Университет Украины  
«Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского», г.Киев)

## **ТЕХНОЛОГИЯ ЛОКАЛЬНОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ДОБЫЧИ ЯНТАРЯ В СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ УКРАИНЫ**

Одной из актуальных природоохранных проблем на территории северо-западной части Украины на сегодняшний день являются уже сформировавшиеся и прогнозируемые экологические последствия

добычи янтаря, как лицензированной, так и нелегальной. Основным негативным элементом является масштабное уничтожение лесных массивов и плодородных земель на территории Ровенской, Житомирской и Волынской областей. Прямые отрицательные последствия очевидны, достаточно полно исследованы и смоделированы и касаются, в целом, необратимой потери биоты в местах добычи (в первую очередь, нелегальной) янтаря. Однако полный спектр последствий является многоуровневым. И помимо проблем лежащих на первом плане, имеются и скрытые, не имеющие явных внешних проявлений проблемы. Факторы, обуславливающие эти проблемы носят химический характер. Они нами были выявлены в ходе химического мониторинга поверхностных вод на территории Ровенского природного заповедника и прилегающих к ней местах «дикой» добычи янтаря.

Одной из основных перспективных угроз является нарушение солевого баланса водоемов северо-западной части Украины, поскольку вода, используемая при крупной и мелкой добыче янтаря, возвращается в водоемы с повышенным содержанием, а это может быть критичным для биологического разнообразия низкоминерализованных водоемов. Основными объектами исследований были озеро Белое Владимирецкого района и другие водоемы Ровенского природного заповедника.

На сегодняшний день в Украине существует три пути добычи янтаря-сукцинита. Методы выемки янтаря из недр земли несут разную техногенную нагрузку и оказывают различное неблагоприятное воздействие на окружающую среду. Первые два метода в настоящее время юридически лицензированы.

1. Скважинная разработка месторождений происходит путем шнекового бурения - на породу оказывают действие гидравлическим давлением. В результате происходит выносы пород, содержащей янтарь на поверхность в виде водной пульпы. Используется государственным предприятием «Янтарь Украины» с 2008 года [1].

2. Карьерная разработка. Исторически первый метод выемки янтаря вручную или механически с глубины не более пяти метров. Наименее обременительный для окружающей среды метод добычи любых минералов.

3. Нелицензированный метод добычи янтаря это «вымывание». Способ заключается в том, что мотопомпами воду из ближайшего открытого водоема под высоким давлением закачивают в почву с целью вертикального размыва. Таким образом создаются «скважины» глубиной не более десяти метров. В результате янтарь перемещается с

движущейся водой к поверхности, где его вручную улавливают мелкоячеистыми сетками, или «сачками». На этапе разделения собственно янтаря-сукцинита и вскрышных пород используется исключительно ручной труд. Данный метод является наиболее дешевым и, с целью экономии, вообще не предусматривает никаких природоохранных и лесозащитных мероприятий. Метод является нелегальным. Однако в связи с его распространенностью единственным направлением к нормализации ситуации, является лицензирование со стороны государства подобного вида добычи янтаря частными лицами при условии обязательного включения в технологию добычи хотя бы минимального, научно-обоснованного перечня мероприятий природоохранной направленности.

Сравнительный анализ природных поверхностных вод и вод, которые накапливаются в скважинах, образующихся при «дикой» добыче янтаря. Особенностью химического состава поверхностных вод на территории Ровенского природного заповедника является их очень низкий уровень минерализации и практически полное отсутствие в них биогенных минеральных элементов (макро-, полумикро-, микро-). Например, такой показатель, как общая кальциевая жесткость находится в пределах 0,05-0,3 ммоль·экв/дм<sup>3</sup>.

Этому составу вод отвечает сложившийся состав микрофлоры и фауны в водоемах, а также состав прибрежной растительности. Изменение же существующего состава поверхностных вод может повлечь необратимое нарушение химического и биологического равновесия в водоемах, что для заповедных территорий изначально неприемлемо.

При проведении серии анализов воды в скважинах на местах «дикой» добычи янтаря нами было обнаружено, что после контакта со вскрышными породами (внутри скважин) общая жесткость воды существенно возрастает, в пределах 0,7-2,0 ммоль·экв/дм<sup>3</sup>.

При таком способе добычи янтаря не проводятся абсолютно никакие мероприятия, связанные с невозможность попадания сточных вод из скважин в природные водоемы. Кальциевые соли, кооторые обуславливают жесткость воды являются биогенными.

Таким образом, нами выявлена скрытая проблема экологического характера. Смешивание поверхностных вод с вскрышными породами при размывании скважин добычи янтаря может приводить к переходу катионов и анионов (в том числе, содержащих биогенные элементы) в водоемы и изменять в них сложившийся химический состав воды. В свою очередь, изменение химического состава воды, особенно при бесконтрольном попадании

в нее биогенных элементов будет приводить к изменению и установлению нового биологического равновесия, что для заповедника является неприемлемым. В связи с выявлением этой неочевидной проблемы требуется разработка мер по защите водного бассейна. Такие меры должны быть как законодательного характера, так и сугубо технологического, на уровне разработок в области локальной очистки воды по месту применения.

Для решения задачи утилизации и обезвреживания сточных вод были проведены прикладные научные исследования.

1. Исследования проб песчаного грунта из скважин Владимирецкого района, окрестности озера Белое.

Микроскопический, элементный и рентгенофазовый анализы проводились в профильных лабораториях инженерно-физического факультета НТУУ «КПИ». Особое внимание стоит уделить результатам рентгенофазового анализа, который показывает высокое содержание в пробах кальцита (около 11%), что подтверждает наличие растворимых кальциевых минералов в “вымытой” породе.

Также было проведено определение растворимости примесей породы в воде, который подтвердил повышение общего солесодержания в семь раз.

2. Исследования образцов воды из источников, откуда ведется забор и водоемов, в которые сбрасываются сточные воды, результаты которых подтвердили низкое солесодержание (усредненное значение - 158 мг/дм<sup>3</sup>) водоемов Ровенского природного заповедника[2].

3. Исследования общего солесодержания и карбонатной жесткости образцов сточных вод. Результаты значительно превышают значения полученные ранее при исследовании поверхностных источников.

На основании экспериментальных исследований и критического анализа литературных источников разработано специальные водоочистных технологий с ориентацией на следующие показатели:

- для ГП «Янтарь Украины» высокой мощности (около 1000 м<sup>3</sup>/час);

- для мелкой добычи с учетом неопределенности и мобильности мест добычи, сложности в поиске высококвалифицированного технологического персонала, а соответственно максимальной простоты и безопасности установки мощностью от 25 м<sup>3</sup>/час, нерегулярно.

Для очистки сточных вод ГП “Янтарь Украины” предложено использовать традиционную для технологии водоподготовки схему, которая включает коагуляцию, механическое фильтрование и мембранные технологии. Такое решение, не смотря на его высокую

стоимость, выбрано с учетом максимально возможной экологичности данных процессов. Также очищенные сточные воды могут использоваться для питьевого водоснабжения близлежащих населенных пунктов.

Для мелкой добычи была предложена нетрадиционная схема с использованием рукавных фильтров и торфа, как ионообменного агента.

Преимущества торфа:

- на территории северо-западной части Украины есть большие его залежи;
- отходы очистки воды полностью экологичны и могут использоваться в промышленности;
- согласно проведенных в процессе работы исследований торф позволяет снизить солесодержание на 30 - 80%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Как добывают янтарь [Электронный ресурс]. – 2012. – Режим доступа к ресурсу: <http://ukrburshtyn.com/blog/kak-dobyvayut-yan-tar.html>.
2. Отчет о выполнении научно-исследовательской работы «Определение химического состава водных объектов Ровенского природного заповедника» / [А. Лапинский, Г. Кримец, А. Костоглод и др.]. - Киев: "Киевский политехнический институт" Химико-технологический факультет, 2014. – 32 с.

УДК 543.34+ 543.422.7

M. Litynska

(National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, Ukraine)

A. Gusak

(Junior Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine)

### **PHOTOMETRIC DETERMINATION OF PHOSPHATE-IONS CONCENTRATION BY ZIRCONIUM-ARSENATO I COMPLEX**

Increasing of nutrients (nitrogen, phosphorus) level in natural waters is the reason of eutrophication [1]. It results in hypoxia of water bodies, water poisoning by algae toxins, death of the fish and other aquatic organisms. Fields runoff (leaching of fertilizers from soils) and ineffectively treated wastewater are the main sources of nutrients. A lot of water softeners and washing powders contain phosphates. Thus, new

method of simple, quick and effective determination of phosphates in samples of water, soils and detergents is very important.

Principle of determination was based on reaction of Arsenazo I and zirconium-ions with formation stable violet complex and high stability of zirconium phosphate. Presence of phosphate-ions changed purple colour of complex to the salmon colour of free Arsenazo I, as a result of the complex destruction, binding ions Zirconium and release of Arsenazo I. That is, the overall Arsenazo I-Zr had purple, that turns to a salmon colour of free Arsenazo I in the presence phosphate-ions, as a result of the destruction system, binding of zirconium-ions and release of Arsenazo I.

For experiments we selected solutions of Arsenazo I with concentration 0.6 mM and  $ZrOCl_2$  with concentration 0.2 mM. 1 mL of Arsenazo I solution, 2 mL of 0.1 M HCl solution and different volumes of zirconium-containing solution were placed in a volumetric flasks (50 mL) and diluted to 50 mL by distilled water.

Different Arsenazo I:Zr ratios were discovered. At the ratio 1:1 on the spectrum maximum at 500 nm disappeared and new maximum (540 nm) became the main (Figure 1). With increasing of Zr content intensity of colour change was reduced. So, proportion in the middle of range (1.5:1-3:1) could be effective for obtaining of calibration graphs.

Decreasing of Zr content led to increasing of method sensitivity but also to diminishing of phosphate determination range. Therefore for analysis of materials with low concentration of phosphates it was better to use indication system with significantly imbalanced ratio like 6:1-4:1, but in cases of high phosphate concentration 2:1-1:1 would be better.

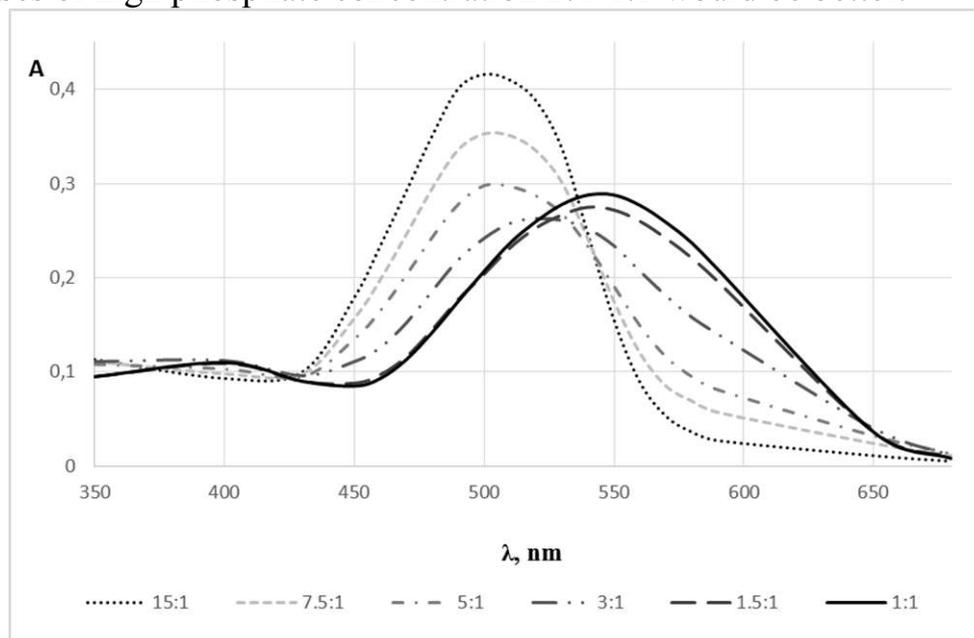


Figure 1 – Influence of Arsenazo I-Zr ratios on spectrums.

Sensitivity could be varied not only by ratio, but also by concentration of components.

For simplification of usage it was possible to apply complex Arsenazo I-Zr on materials like silica gel, aerosil and thin-layered silicon plates. These materials could adsorb Arsenazo I-Zr complex and became light violet. But for higher colour intensity silica materials could be modified by quaternary ammonium salt. It made possible the chemisorption of Arsenazo I-Zr on the surface of silicon-containing substances due to reaction between ammonium-groups of modified material and sulfo-groups of Arsenazo I.

Thus, novel method of phosphate determination is effective, simple, quick and useful for phosphate indication in the samples of water, washing powders (after dissolving) and soils (in acid extract).

N. Tolstopalova and I. Astrelin were the research advisors of this study.

#### REFERENCES

1. Walter K. Dodds and Val H. Smith. Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in streams // *Inland Waters*. 2016. Vol. 6. No 2. pp. 155-164, DOI: 10.5268/IW-6.2.909.

2. S. Kundu et al. Phosphates from detergents and eutrophication of surface water ecosystem in India // *Current Science*. 2015. Vol. 105. No. 7. pp. 1320-1326.

УДК: 547.816

В.И. Малай студент

И.В. Ожогин канд.хим.наук, н.с.

Б.С. Лукьянов канд.хим.наук, в.н.с.

М.Б. Лукьянова канд.хим.наук, н.с.

(НИИ ФОХ ЮФУ, г. Ростов-на-Дону)

Васильюк Г.Т. к.ф.-м.н.

(ГрГУ имени Янки Купалы, г. Минск)

### **ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ИНДОЛИНОВЫХ СПИРОПИРАНОВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРИ УПРАВЛЕНИИ ВЫНУЖДЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЕЙ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК**

Создание гибридных материалов, объединяющих в себе неорганическую наночастицу и фотохромные лиганды открывает значительные перспективы для контроля вынужденной

флуоресценции полупроводниковых квантовых точек. Способность квантовых точек, проявлять флуорисценцию при облучении в ИК диапазоне, позволяет говорить о расширении возможностей применения индолиновых спиропиранов, как гибридных лиганд-неорганических наночастиц в электронике при записи и воспроизведении информации. При таком объединении флуорисцентной наночастицы с органическим фотохромом, возможно проводить манипуляции с материалом в комфортном для этого ИК диапазоне, не добиваясь значительного батхромного сдвига фотохимической кривой поглощения лиганда.

Для индолиновых спиропиранов свойственно состояние динамического равновесия между своими изомерными формами, закрытой спироциклической (1) и открытой мероцианиновой (1.1), чем и обусловлена их способность изменять свои свойства (схема 3).

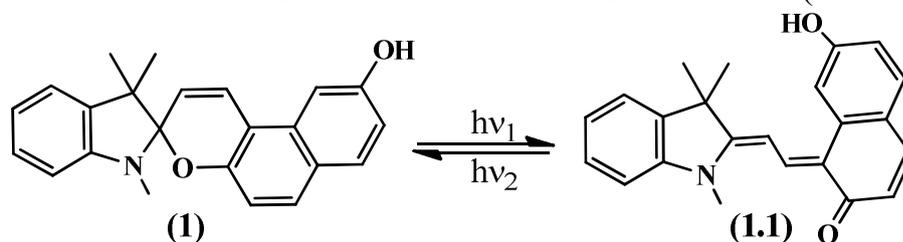


Схема 1. Схема изомерных переходов соединения (1)

Смещение равновесия возможно контролировать внешними стимулами (такими как свет, температура, pH-среды) [1].

Основные трудности при создании фотоактивных материалов заключаются в сложности выделения исходных субстратов и низкие выходы целевых фотохромных соединений. Однако спиропираны на основе альдегида (2), как и он сам, показали высокие выходы, что позволяет говорить о возможности их получения в промышленных масштабах.

Соединение (1) было получено кипячением альдегида (2) и основания фишера (3) в изопропиловом спирте (схема 2).

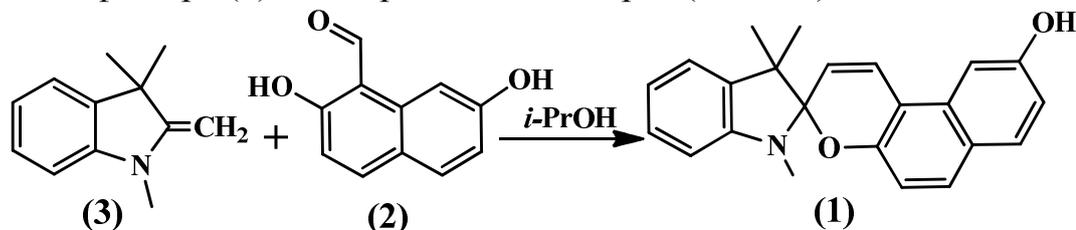


Схема 2. Схема синтеза соединения (1)

Введение остатка липоевой кислоты в гетареновый фрагмент соединения (1), осуществлялось взаимодействием кислоты (2) и спиропирана (3) в присутствии водоотнимающего агента (схема 3). Дитиоловый фрагмент, содержащийся в структуре липоевой кислоты, представляет собой якорную группу для нанесения спиропиранов на поверхность неорганических наночастиц (золота, сульфидов и селенидов переходных металлов).

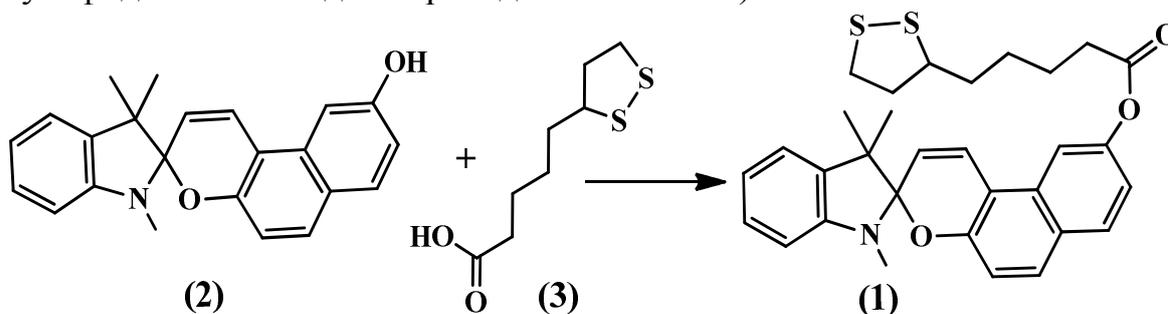


Схема 3. Схема синтеза соединения (4)

Строение полученных соединений было полностью подтверждено методом ЯМР спектроскопии.

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре соединения (3) присутствует 11 однопротонных сигналов в ароматической части. Синглетный сигнал гидроксильной группы расположен на 4,97 м.д. (рис. 1).

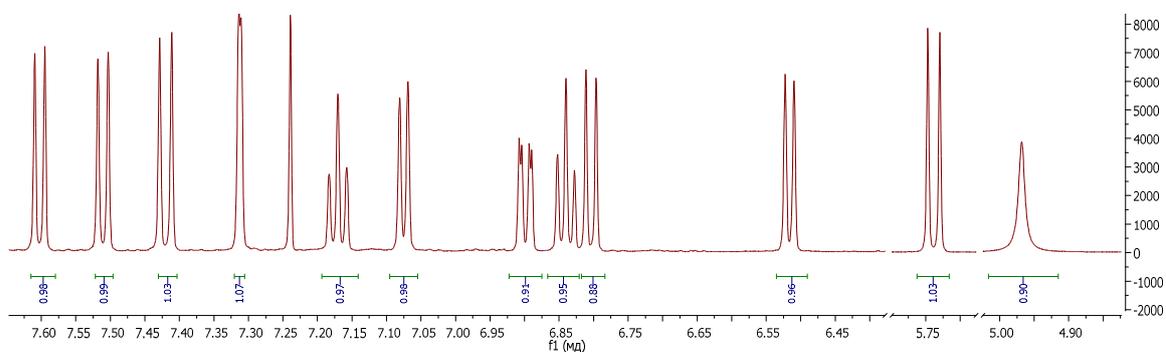


Рисунок 1 – Область ароматических протонов ЯМР  $^1\text{H}$  соединения (3)

Наличие двух синглетных сигналов  $\text{CCH}_3$  с трехпротонной интенсивностью на 1,20 и 1,32 м.д. также подтверждает анизотропию окружения протонов, что свидетельствует о спироциклической форме полученного соединения в растворе хлороформа. Сигнал протонов метильной группы при индолиновом атоме азоте расположен в более слабом поле относительно протонов  $\text{CCH}_3$  групп на 2,72 м.д.

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре соединения (4) присутствовали все характерные сигналы, предполагаемой структуре полученного соединения.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Tomasulo M., Yildiz I., Raymo F. M. //Australian journal of chemistry. 2006. Т. 59. №. 3. С. 175-178.

УДК 546.96.661

М.Р.Микаилова, научный сотрудник  
(АГНПУ, Азербайджан)

### КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Среди комплексов данного типа особое место занимают производные рутения, обладающие высокой каталитической активностью в процессах органического синтеза. Указанная активность обусловлена уникальными свойствами рутения как химического элемента, который способен образовывать устойчивые соединения в широком диапазоне степеней окисления. Важно и то обстоятельство, что переход рутения из одной степени окисления в другую происходит достаточно легко и обратимо. Для проведения полимеризации по указанному механизму используются системы на основе галогенпроизводных углеводородов и металлоорганических соединений. При этом комплексы металлов переменной валентности с различным сочетанием лигандов проявляют наибольшую эффективность в направленном синтезе узко дисперсных полимеров, а также блок-сополимеров.

Современные методы синтетической химии полимеров и металл комплексного катализа, а также широкий набор инструментальных физико-химических методов исследования и квантово-химического моделирования. Добавок алифатических аминов к каталитической системе на основе рутенакарборанов позволяет существенно увеличить скорость полимеризации при сохранении высокой степени контроля в сравнительно мягких температурных условиях. Новых эффективных каталитических систем для контролируемого синтеза полимеров в качестве объектов исследования нами были выбраны карборановые комплексы рутения экзо-нидо и клозо-строения, а также ионное соединение, содержащее в своем составе как незамещенный орто-карборановый лиганд, так и его 1,2-диметилзамещенный аналог. Атом металла в приведенных выше

комплексах способен достаточно легко изменять степень окисления. Кроме того, они содержат атом галогена, связанный с металлом, что характерно для металл комплексных катализаторов, которые применяются в процессах полимеризации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Q. Feng, D. Chen, D. Feng, L. Jiao, Z. Peng, L. Pei Vinyl polymerizations of norbornene catalyzed by nickel complexes with acetoacetamide ligands // Applied Organometallic Chemistry, 2014, V. 28, p. 32–37.
2. A. Sachse, S. Demeshko, S. Dechert, V. Daebel, A. Lange, F. Meyer Highly preorganized pyrazolate-bridged palladium(II) and nickel(II) complexes in bimetallic norbornene polymerization // Dalton Transactions. 2010, V. 39, № 16, p. 3903–3914

УДК 546.96.661

М.Р.Микаилова, научный сотрудник  
(АГНПУ, Азербайджан)

### **ПОЛИПРИДИЛИЧЕСКИХ ФУНКЦИИ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ**

Разработка новых функциональных материалов с люминесцентными свойствами и расширенными возможностями обработки представляет собой основную тему значение в текущих исследований, из-за их воздействия в области материаловедения и технологии полимеров. В частности, комплексы хелатирующие лиганды с ионами переходных металлов  $d^6$ , такого как рутений (II) тщательно исследованы возможности их применения в технологии устройства в результате фотофизический и электрохимической подходят их свойства [1]. Включения, путем координации взаимодействие комплексов металлов в основной цепи полимера, представляет собой наиболее удобный синтетический подход. Таким образом, конструкция материалов с улучшенными свойствами, в основном для функциональных тонких пленочных применений, например, светоизлучающих устройств или солнечных батарей, становится возможной. Еще более важно то, что свойства материалов могут быть разработаны по выбору ионов металлов, хелатирующих лиганда, а также основной цепи полимера. Ковалентная связь комплекса к полимерным материалам, что приводит выявить преимущество предотвращения агрегации комплексов металлов в

полимерных смесях, как наблюдается, при сохранении возможности переработки полимера основной цепи. Таким образом, производственные преимущества полимерных устройств на основе более мелких молекулы становятся очень привлекательными из них: просто технологичности по низкой стоимости техники мокрого осаждения, такие как струйная печать или нанесения покрытия центрифугирования. Кроме того, путем использования этой концепции быстрой деградации на поверхности электрода из световых излучателей может быть предотвращено. Прикрепление функциональных групп к бипиридиновым лигандам предлагает универсальный способ объединения нескольких компонентов для определенной функции путем координации вокруг ионов металлов [2]. Более того, 2,2'-бипиридиновые лиганды хорошо подходят для введения сайтов связывания металлов в полимеры. Эти полимерные комплексы металлов могут быть получены либо из небольших функционализированных комплексов, либо от макролигандов. Кроме того, применяют различные способы полимеризации (при этом полипиридилные соединения могут действовать как мономеры или инициаторы) или могут применяться процедуры связывания концевых групп. Наконец, природа полученных полимеров может быть доработана путем использования различной комбинации мономеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gabriele Albertin, Stefano Antoniutti, Marco Bortoluzzi, Jesús Castr, Mauro Trevisan“Ruthenium (II) pentamethylcyclopentadienyl half-sandwich carbene complexes with polypyridyl ligands” // Journal of Organometallic Chemistry ,**2017**, 848, p.1-9.
2. Lanarck C. M. Souza, Thiago A. Santos, Cássio R. A. Do Prado, Benedicto A.V. Lima, Rodrigo S. Corrêa, Alzir A. Batista, Larissa Otubo, Javier Ellena, Leonardo T. Ueno, Luís R. Dinelli, André L. Bogado RSC Adv. “Influence of gold nanoparticles applied to catalytic hydrogenation of acetophenone with cationic complexes containing ruthenium” **2016** 6 (58), 53130-53139

УДК 546.824; 544.778.4

329М.Д. Михайлов<sup>1</sup>, Л.А. Максимова<sup>2</sup>, С.И. Саунина<sup>1</sup>,  
Е.В. Третьяченко<sup>2</sup>, А.В. Гороховский<sup>2</sup>,  
Ш.Ш. Ягафаров<sup>1</sup>, М.О. Дробосюк<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия,

<sup>2</sup>Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.,  
Саратов, Россия,

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ**

Полититанат калия (ПТК) представляет собой слоистые нанокристаллы чешуйчатой формы, имеющие толщину 20–50 нм и эффективный диаметр 200–800 нм. Модифицирование ПТК позволяет варьировать свойства конечных продуктов при изменении условий обработки. В настоящей работе получены полититанаты калия, модифицированные Mn(II) при различном pH среды и исследовано влияния термообработки на их структуру.

Исходный ПТК готовили по методике работы [1]. Модифицирование проводилось в водных растворах MnSO<sub>4</sub> при различных значениях водородного показателя pH=4,0; 6,0; 7,56; 10,0. Полученный продукт промывали дистиллированной водой для удаления растворимых примесей, высушивали при температуре 40–60°C. В последующем, модифицированный ПТК (pH = 4, 6, 7,56, 10) подвергали термообработке при 900°C.

Фазовый состав образцов проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Scientific) (Cu K<sub>α</sub> - излучение). Информация о химическом составе продуктов получена с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра СПЕКТРОСКАН МАКС-GV. Гранулометрический состав модифицированных ПТК определяли на лазерном анализаторе размера частиц Analysette 22.

Элементный состав полученных материалов в пересчете на оксид приведен в таблице 1. Результаты исследования показали, что массовое содержание марганца в пересчете на оксид в образующихся продуктах, в зависимости от pH модифицирующего раствора, варьируется в пределах 5,03 – 23,53 масс.%. С ростом значения pH модифицирующего раствора увеличивается количество марганца и одновременно снижается содержание калия в составе марганецсодержащих полититанатов калия. В кислых растворах резкое уменьшение содержания калия в составе полученных

продуктов может быть связано с процессом протонирования ( $K^+ \rightarrow H_3O^+$ ) [2]. Данный факт может служить подтверждением предположения о вымывании ионов калия в раствор и встраивании на их место ионов переходного металла или ионов гидроксония в случае  $pH = 4,0$ . В щелочных растворах на поверхности полтитаната калия возможно формирование множественных хаотично расположенных включений наноразмерных частиц  $MnO / Mn(OH)_2$ , что подтверждается изменением цвета получаемых продуктов, а также результатами исследование морфологии частиц.

Таблица 1. Химический состав продуктов взаимодействия полтитаната калия с раствором сульфата марганца (II), полученного при различных значениях водородного показателя

pH	Содержание оксидов в продукте, масс. %				
	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	SiO <sub>2</sub>	CuO
pH=4,0	0,76	94,16	5,03	0,03	0,02
pH=6,0	1,30	86,60	12,08	0,01	0,01
pH=7,56	1,64	80,13	18,21	0,01	0,01-
pH=10,0	3,35	73,12	23,53	-	-

Результаты рентгенофазового анализа показали, что исходные образцы ПТК модифицированные сульфатом марганца (II) имеют рентгеноаморфную структуру.

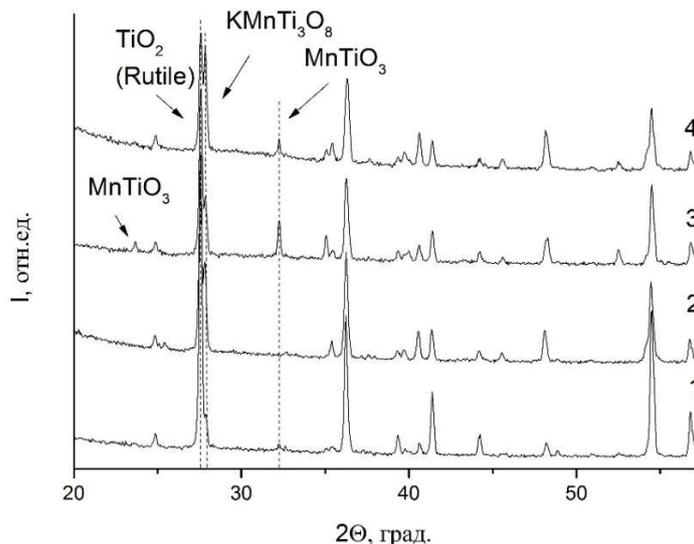


Рис. 1. Рентгенограммы ПТК, модифицированного в растворах сульфата марганца (II), термообработанного при 900°C, 1 – pH=4, 2 – pH=6, 3 – pH=7,56, 4 – pH=10.

После термической обработки при 900°C на рентгенограммах образцов наблюдаются узкие дифракционные максимумы (рис. 1). В образцах с рН = 4, 6 образуются фазы TiO<sub>2</sub> – модификации рутил, KMnTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. В образцах с рН = 7, 10 образуются фазы TiO<sub>2</sub> – модификации рутил, KMnTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и MnTiO<sub>3</sub>.

Результаты распределения частиц по размерам показали, что в исходном модифицированном полтитанате калия можно выделить три типа частиц: субмикроразмерные частицы со средним размером менее 1 мкм, частицы с размером 1-10 мкм, и частицы, размер которых более 10 мкм (рис. 2 а). После термообработки при 900°C наблюдается одномодальное распределение частиц по размерам. Размер частиц в основном находится в диапазоне от ~ 1 до 60 мкм (рис. 2 б).

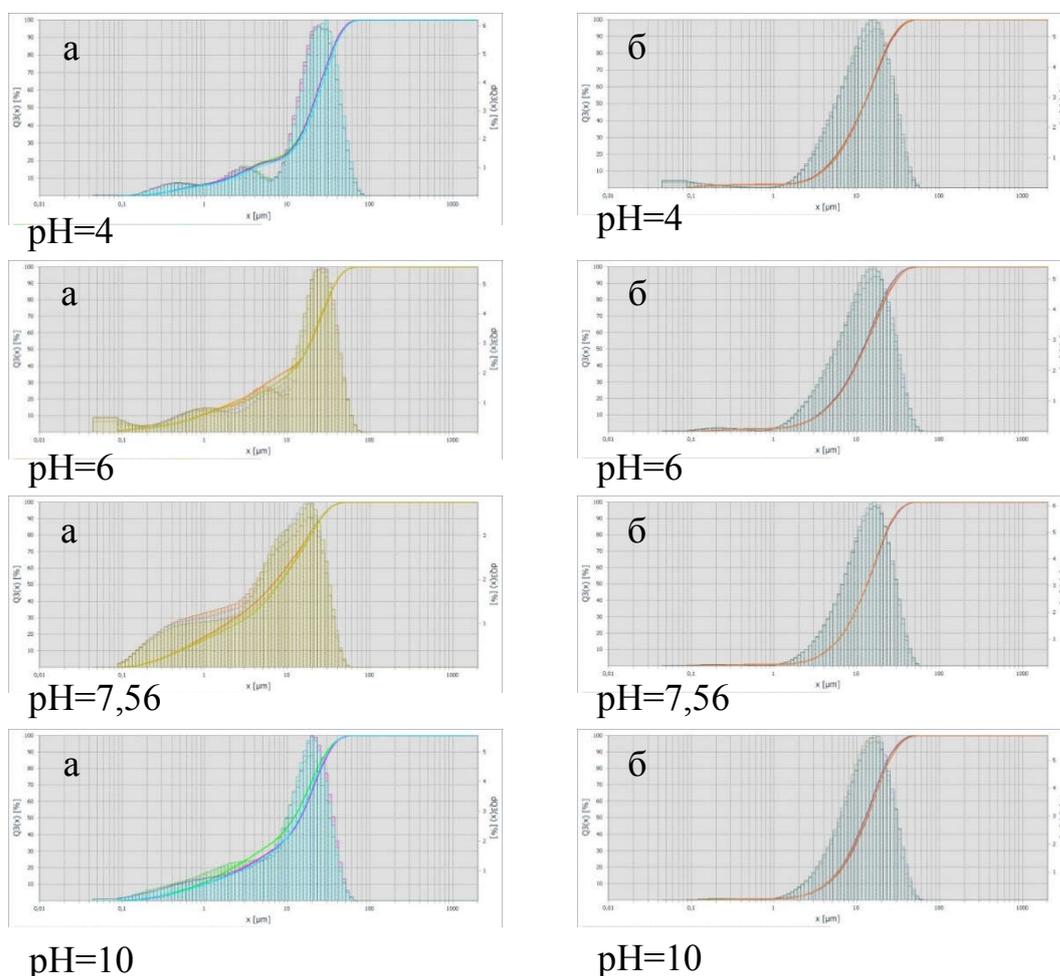


Рис. 2. Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам ПТК, модифицированных в растворах сульфата марганца (II), а – исходные образцы, б – термообработанных при 900°C

Таким образом, варьируя значение pH в процессе модификации и температуру термообработки, можно получать керамические материалы с различной структурой и составом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sanchez-Monjaras, T. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied TiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O molar ratio / T. Sanchez-Monjaras, A. V Gorokhovskiy, J. I. Escalante-Garcia // J. Am. Ceram. Soc. –2008. – Vol. 91, № 9. - P. 3058-3065.

2. Третьяченко Е.В., Взаимодействие наноразмерных полититанатов калия с растворами солей переходных металлов / Е.В. Третьяченко, О.А. Смирнова, Т.В. Никитюк, М.А. Викулова, Д.С. Ковалева // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т.19. №1. – С. 38-41.

М.Р.Микаилова, научный сотрудник  
(АГНПУ, Азербайджан)

### КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РУТЕНИЯ С БИПИРИДИНОВЫМ ЛИГАНДОМ

Комплексы рутения (II) на основе бипиридиновых лигандов очень интересны из-за их фотофизических и окислительно-восстановительных свойств. Ион металла рутения (II) предлагает ряд преимуществ: (а) благодаря октаэдрической комплексной геометрии, специфические лиганды могут вводиться контролируемым образом; (б) фотофизические, фотохимические и электрохимические свойства этих комплексов могут быть настроены предсказуемым образом; (с) ион металла рутения обладает стабильными и доступными состояниями окисления от I до III. Рутений (II) образует кинетически стабильные связи с бипиридином, что делает возможным синтез гетеролептических соединений [1].

Два первичных  $\sigma$ -дательных взаимодействия дополнительно усиливаются возможностями перекрытия между ароматической  $\pi$ -системой и d-орбиталями координированных ионов металлов. Комплексообразование одного, двух или трех 2,2'-бипиридиновых лигандов может привести к образованию металла комплексов в октаэдрической геометрии, в результате чего в основном изучаются комплексы триспипиридина рутения(II). Интерес проявляется благодаря их электролюминесцентным свойствам с эмиссией красного излучения около 620 нм. Они могут приводить к двум

различным конформациям, то есть и меридиональным стереоизомерам вокруг октаэдрического иона металла, что нелегко контролировать. Например, при типичном синтезе с использованием трех несимметричных лигандов статистическое распределение трех частей меризомера будет производиться на одном из фазоизомеров из-за ориентации лигандов [2]. Это наблюдение подтверждалось спектроскопией ядерного магнитного резонанса H, C и даже Ru.

Первый моно-2,2'-бипиридиновый вид  $[\text{Ru}(\text{bpy})\text{L}_4]^{3+}$  был идентифицирован в растворе в 1955 году и был продуктом реакции между коммерческим  $\text{RuCl}_3$  и 2,2'-бипиридином в серной кислоте, тогда как получение первого бис-бипиридина  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$  была достигнута путем прямой реакции  $\text{RuCl}_3 \times x \text{H}_2\text{O}$  с бипиридином в диметилформамиде в условиях кипячения с обратным холодильником. Коммерческий хлорид рутения (III) обрабатывали избытком 2,2'-бипиридина при  $250^\circ \text{C}$  в течение нескольких часов и охлажденный расплав затем экстрагировали бензолом (для удаления органических остатков).

Затем желто-коричневый порошок дважды перекристаллизовывали из воды с получением красных кристаллов  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ .

Содержащие рутений (II) полипиридилные комплексы имеют большое значение для разработки многокомпонентных систем, способных выполнять функции света или окислительно-восстановительного процесса. [3] Прямое комплексообразование предварительно сформированных предшественников рутения (II) к бипиридиновым лигандам, несущим функциональные группы, представляет собой мощный метод образования таких комплексов. В этом разделе синтез и характеристика модельных комплексов триспиридинового рутения (II), объединяющих нефункционализированные бипиридины или фенантролины, и бипиридинов с различными функциональными возможностями, представлены в соответствии с маршрутом предшественника, о котором сообщает Lindner и др. Пять модифицированных триспиридинов рутения (II) были получены с использованием 4 (3-гидроксипропил) -4'-метил-2,2'-бипиридина (6-II) и трех различных комплексов-предшественников бис-хлор-бис-пиридинового рутения (II).

Полипиридилные комплексы с интересными фотофизическими и электрохимическими свойствами, а также соответствующие концевые группы были получены с использованием хелатирующих свойств 2,2'-бипиридина и 2,2':6',2"-терпиридина в отношении рутения (II). [4] Включение функциональных групп открывает

возможность использования этих комплексов металлов в различных областях, таких как аналитические науки, биомедицинская химия, асимметричный катализ и электронные устройства. Использование различных методов полимеризации (например, свободно радикальная полимеризация (FRP), радикальная полимеризация с переносом атомов (ATRP), полимеризация с использованием катионного кольца. [5] Позволяет дополнительно модифицировать комплексы для получения металлосодержащих функциональных полимеров для потенциала приложения, например, в молекулярной электронике и различных тонкопленочных устройствах (таких как датчики, транзисторы, светоизлучающие электрохимические ячейки или солнечные элементы).

Для точной настройки систем с определенной целью был использован большой диапазон замещенных 2,2'-бипиридинов бис, а также 2,2':6',2''-терпиридинов трис, что привело к возбуждению развития в таких областях, как фото катализ и люминесцентные молекулярные датчики. В частности, эмиссионные и окислительно-восстановительные комплексы переходных металлов обладают увлекательными свойствами, которые могут использоваться в различных применениях, таких как люминесцентные и электрохемилюминесцентные метки для биологических субстратов, а также как датчики или электронные устройства

Полипиридилные комплексы рутения (II) были использованы в нанокристаллических солнечных элементах на основе  $\text{TiO}_2$  (солнечные элементы типа Гретцеля), биосенсора и молекулярных проводах. С другой стороны, комплексы заряженного рутения (II) на основе хелатирующих лигандов такие как системы бис и трис, были успешно применены в светоизлучающих электрохимических ячейках (LEC) и сенсорах высоких квантовых выходов люминесценции и электролюминесценции, стабильности, цветоустойчивости и их универсальности для образования гомо- и гетеролептических комплексов. Конструкция «умных» лигандов и модифицированных комплексов лигандов металлов (MLC), вводящих новые подходящие функциональные возможности, позволяет применять широкий спектр реакций полимеризации и, таким образом, открывает путь к новым функциональным материалам.

Путем перемешивания предшественника рутения (II) с солью серебра в ацетоне при комнатной температуре происходит дегалогенирование и ацетоновые лиганды координируются с металлической сферой для образования синтона красного рутения (II). После тщательной фильтрации образовавшегося  $\text{AgCl}$  промежуточное

соединение подвергают взаимодействию на второй стадии с другим хелатирующим бипиридиновым лигандом. Здесь для получения соответствующих синтонов использовались две различные соли серебра (гексафторантимонат серебра и тетрафторборат серебра) ( $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OCMe}_2)_2]^{2+} 2\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{SbF}_6$  или  $\text{BF}_4$ ),  $[\text{Ru}(\text{dM bpy})_2(\text{OCMe}_2)_2]^{2+} 2\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{SbF}_6$  или  $\text{BF}_4$ ) и  $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{OCMe}_2)_2]^{2+} 2 \text{SbF}_6$ ) (с  $\text{bpy} = 2,2'$ -бипиридин,  $\text{dM bpy} = 4, 4'$ -диметил-2,2'-бипиридин и  $\text{фен} = 1,10$ -фенантролин). Затем фильтраты добавляли к суспензии лиганда 6-II в ацетоне в соотношении 1: 1. После 24 ч кипячения с обратным холодильником реакционные смеси фильтровали, концентрировали и очищали колоночной хроматографией на оксиде алюминия с последующим осаждением в диэтиловом эфире и последующей промывкой гексаном, получая красновато-оранжевые порошки. Наличие различных противоионов на заряженных комплексах рутения (II) 2 и 4 (т. е.  $\text{BF}_4^-$  по сравнению с  $\text{SbF}_6^-$  для комплексов 1, 3 и 5) не требовало различных реакционных процедур. Все комплексы легко растворялись в органических растворителях средней полярности.

Успешное комплексообразование комплексов предшественников рутения с бипиридиновым лигандом можно легко проверить с помощью ультрафиолетовой спектроскопии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Holder, O. Trapp, G. Trapp, V. Marin, R. Hoogenboom and U. S. Schubert Synthesis, complete characterization and enantioselective electrokinetic separation of functionalized ruthenium complex enantiomers *Chirality* 2004, 16, 363-368.
2. V. Marin, E. Holder, M. A. R. Meier, R. Hoogenboom and U. S. Schubert A mixed ruthenium polypyridyl complex containing a PEG-bipyridine macroligand *Macromol. Rapid Commun.* 2004, 25, 793-798.
3. V. Marin, E. Holder and U. S. Schubert Polymeric ruthenium bipyridine complexes: New potential materials for polymer solar cells *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 2004, 42, 374-385.
4. Synthesis, structures, and norbornene polymerization behavior of bis(aryloxide-N-heterocyclic carbene) nickel complexes / Y. Kong, M. Cheng, H. Ren, S. Xu, H. Song, M. Yang, B. Liu, B. Wang // *Organometallics*. — 2011. — V. 30, № 6. — P. 1677–1681
5. Vinyl polymerization of norbornene with bispyrazolyimine dinickel(II)/methylaluminumoxane catalytic system / Y.Y. Wang, B.X. Li, F.M. Zhu, H.Y. Gao, Q. Wu // *Polym. Bull.* — 2013. — V. 70, № 2. — P. 681– 690.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДА СЕРЕБРА (I) НА Ag-Zn СПЛАВАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

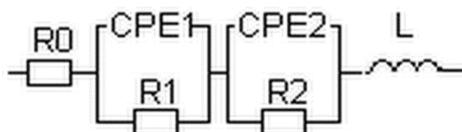
Оксиды металлов являются перспективными материалами для ряда современных полупроводниковых технологий. Один из возможных вариантов управления свойствами оксидной фазы – использование в качестве подложки бинарных металлических сплавов. Сплавы системы Ag-Zn содержат от 5 до 30 ат. % цинка (альфа-фаза). Формирование оксида осуществлялось потенциостатически в 0,1 М КОН при соответствующей развертке частоты и снятия импедансных характеристик.

Весьма информативным методом исследования строения межфазной границы и кинетики, протекающих на ней процессов является импедансная спектроскопия. Для получения зависимостей полного сопротивления границы раздела электрод/раствор от частоты переменного тока выбрано несколько значений  $E$  вблизи пика  $A1$  (Табл. 1.), но не превышающих это значение.

**Таблица 1.** Потенциалы максимумов  $E_m$  на вольтамперограммах серебра и его сплавах с цинком в 0,1 М КОН при скоростях сканирования 1 мВ/с

Электрод	Ag	Ag5Zn	Ag10Zn	Ag15Zn	Ag20Zn	Ag30Zn
$E_{A1}$	0,56	0,55	0,53	0,51	0,49	0,47

Полученные результаты обработаны в программе Dummy Circuit Solver и представлены в виде годографов. Для численной обработки результатов спектроскопии выбрана эквивалентная электрическая схема, отражающая наличие электролита, прилегающего к нему растущего оксида, а также границы оксида с металлом (рис. 1) и использованная в [1] для характеристики электрохимического окисления серебра в щелочном растворе.



**Рис. 1.** Эквивалентная электрическая схема для границы раздела Ag, Zn-сплав/щелочной раствор.

Здесь  $R_0$  – сопротивление раствора,  $R_1$  – сопротивление растущего оксида,  $CPE_1$  – элемент постоянной фазы оксида,  $C_1$  – емкость оксида,  $R_2$  – сопротивление двойного электрического слоя (ДЭС),  $CPE_1$  – элемент постоянной фазы ДЭС,  $C_2$  – емкость ДЭС,  $L$  – индуктивность.

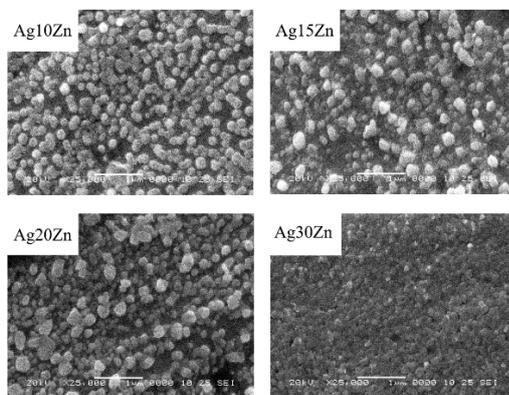
**Таблица 2.** Параметры эквивалентной схемы, моделирующей анодное окисление в щелочном растворе серебра и сплавов.

Электрод	$E$ , В	$R_0$ , Ом	$R_1$ , Ом	$C_1$ , $\mu F$	$R_2$ , Ом	$C_2$ , $\mu F$	$L \cdot 10^{14}$ , Гн
Ag	0,40	40,29	909	15,92	0,0074	1,02	5,44
	0,46	60,32	753,6	10,82	142,64	1,31	4,76
	0,48	34,83	1302,6	30,69	517,33	3,87	8,66
	0,52	23,05	94941,3	60,51	1494,66	6,15	5,44
	0,56	26,57	7734,68	91,67	160,47	23,02	6,95
Ag5Zn	0,39	30,96	7272,2	115,86	447,341	8,01	5,77
	0,45	30,54	16672,4	174,87	146,219	69,21	1,26
	0,47	25,41	1034,5	127,54	86,84	60,87	4,71
	0,51	35,61	3018,1	167,79	268,05	84,57	6,47
	0,55	28,39	4540	164,30	48,28	154,78	7,88
Ag10Zn	0,37	33,62	4488,94	126,15	210,65	54,13	8,65
	0,43	31,95	2279,97	164,18	197,88	50,11	3,06
	0,45	30,82	2573,81	229,84	189,91	51,98	6,65
	0,49	36,52	1084,81	211,17	104,39	86,36	9,96
	0,53	25,42	1244,48	234,11	71,79	106,94	1,1
Ag15Zn	0,37	30,56	2002,52	195,15	164,07	46,94	5,82
	0,43	37,13	1351,68	252,48	127,08	47,75	7,82
	0,45	30,69	716,07	273,4	112,46	53,22	9,86
	0,49	32,82	1235,9	336,319	97,97	49,49	1,01
	0,51	30,46	460,47	333,35	116,8	60,77	8,91
Ag20Zn	0,35	29,74	1024,87	112,66	353,314	36,05	9,95
	0,41	31,06	1658,45	144,47	172,19	40,27	6,21
	0,43	31,13	1279,41	142,97	192,04	40,78	4,62
	0,47	32,23	1193,1	146,69	129,03	53,66	8,11
	0,49	29,14	1358,94	165,75	173,25	51,96	3,96
Ag30Zn	0,33	36,19	2436	169,62	80,61	74,47	2,45
	0,39	35,14	2351,01	213,83	68,80	88,18	8,05
	0,41	36,99	809,47	243,33	107,69	89,91	3,11
	0,45	33,03	4748,27	285,26	49,09	122,46	2,40
	0,47	35,11	631,7	443,5	31,72	190,01	9,99

Элемент СРЕ обычно связывают с поверхностной неоднородностью, шероховатостью или фрактальной геометрией, пористостью электродов, и распределениями тока и потенциала, связанными с геометрией электродов.

Результаты расчетов представлены для всех изученных электродов и потенциалов (табл.2.). Сопротивление раствора  $R_0$  составляет в среднем 30 Ом. Индуктивность  $L$  крайне мала, порядка  $10^{-14}$  Гн, и не зависит ни от материала, ни от потенциала электрода. Сопротивление ДЭС на всех электродах при любых потенциалах гораздо ниже сопротивления растущего оксидного слоя. По мере увеличения потенциала сопротивление повышается, скорее всего, за счет утолщения оксидной пленки. Значения емкости элемента постоянной фазы, характеризующего оксидный слой, в целом согласуются с результатами, полученными в [2] для серебра. Абсолютные значения емкости оксидной пленки, полученные разными методами, – это величины одного порядка. Емкость оксидного слоя, а также ДЭС, немного увеличивается с ростом  $E$  в выбранном диапазоне потенциалов.

Дополнительную информацию о морфологических особенностях формирующихся анодных пленок можно получить из результатов сканирующей электронной микроскопии, представленных на рис. 2. Хорошо видно, что оксид серебра представлен частицами сферической формы.



**Рис. 2.** СЭМ-изображения оксида  $Ag(I)$ , анодно сформированного на  $Ag-Zn$  при разных потенциалах.

Диаметр отдельных частиц составляет  $10\div 25$  нм, что меньше по сравнению с частицами, сформированными на чистом серебре (35 нм). С увеличением концентрации цинка в сплаве диаметр частиц оксида и их общее количество уменьшаются.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Grden M. Impedance study on the capacitance of silver electrode oxidised in alkaline electrolyte / M. Grden. Journal of Solid State Electrochem, 2017 – P. 1-12.
2. Химическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. Н.С. Зефирова. – Т. 4 : Большая Российская энциклопедия. – М., 1995. – 639 с.

УДК 678.762.3

Мустафаева Р.Э.

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности. Адрес: Азербайджан, Баку, AZ 1010, пр. Азадлыг, 20;

## **ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

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

Таким образом, в настоящее время имеется множество разнообразных концепций и теорий адгезии полимеров, в которых заключены дополняющие друг друга подходы к пониманию сути этого явления. Знание этих подходов, а также влияния рассмотренных выше факторов, прежде всего, молекулярного строения полимерной основы, на прочность адгезионного соединения, должно помочь найти убедительные аргументы в разъяснении адгезионных и других свойств, исследуемых в данной работе полимеров. [1-3].

При совместной переработке полимеров, например, эластомеров общего и специального назначения, добавлением в эти смеси полимеров и олигомеров, содержащих функциональные группы можно улучшить основные эксплуатационные свойства используемых на практике композиционных материалов, на основе смесей полимеров.

Новый качественный уровень свойств смеси полимеров конкретного назначения может быть достигнут при меньших затратах

в сравнении с производством известных материалов аналогичного применения. Особенное значение приобретают совместимость компонентов и фазовое равновесие в полимер-олигомерных смесях.

Химическая модификация бутадиен-стирольного каучука (БСК) осуществлена эпихлоргидрином (ЭХГ), совмещением процесса олигомеризации и взаимодействия эластомера с олигомером в растворе. При химической модификации БСК, после экстракции, для удаления минерального масла из состава каучука, использовалась:  $TiCl_4$ -катализатор и  $C_6H_5CH_2Cl$ -сокатализатор для олигомеризации ЭХГ.

Сополимеризацией бутадиен-стирольного каучука с эпихлоргидрином получены модифицированные производные этого каучука. Содержание в макромолекуле БСКХ функциональной группы значительно улучшает совместимость БСК с другими синтетическими каучуками.

Сополимеризацией бутадиен-стирольного каучука с эпихлоргидрином получены модифицированные производные этого каучука. Содержание в макромолекуле БСКХ функциональной группы значительно улучшает совместимость БСК с другими синтетическими каучуками.

Содержание в макромолекуле модифицированного БСК такой активной группы, как хлор, в основной цепи и на конце макромолекулы, придает огнестойкость, улучшает ряд свойств исходного бутадиен-стирольного каучука, что, безусловно, должно сказаться на расширении традиционных областей его применения. С целью изучения возможных областей применения, модифицированного БСК были приготовлены резиновые смеси на основе БСКХ и осуществлена их вулканизация. Установлено, что у вулканизатов на основе химически модифицированного БСК увеличивается степень структурирования, улучшается сопротивление раздиру, бензо- и маслостойкость, адгезионная прочность.

Вязкость расплава полимеров является очень чувствительной характеристикой их структуры. Модификация полимера приводит к значительным изменениям комплекса реологических свойств, имеющих большое значение для их переработки в изделия. С этой точки зрения представляет интерес изучение реологических свойств, модифицированных образцов БСК. Реологические свойства расплавов БСК, модифицированного олигоэпихлоргидрином, определялись методом капиллярной вискозиметрии на приборе ИИРТ-2.

Величину напряжения сдвига  $\tau$  рассчитывали по формуле:

$$\tau = \frac{Pr}{2\ell} \quad (1)$$

где:  $P$ —удельное давление в цилиндре вискозиметра, Па;  $\ell$  и  $r$  длина и радиус капилляра, мм.

Величину скорости сдвига рассчитывали по формуле:

$$\dot{\gamma} = \frac{(3+n)Q}{Pr^3} \quad (2)$$

где:  $Q$ —объемная скорость расплава через капилляр, см<sup>3</sup>/с;

$r$ —радиус капилляра, мм;

$n$  —показатель аномального течения расплава полимера, равный.

$$n = d(\lg \bar{\dot{\gamma}}) / d(\lg \tau) \quad (3)$$

определяемый как тангенс угла наклона экспериментальной кривой течения  $\lg \bar{\dot{\gamma}} - \lg \tau$ , где  $\bar{\dot{\gamma}}$  среднее значение скорости сдвига в капилляре.

Истинную кривую течения определяли корректировкой усредненной кривой течения. Корректировку проводят путем поднятия экспериментальных точек на величину

$$\lg(n+3), \text{ поскольку } \lg \bar{\dot{\gamma}}_{\text{эк}} = \lg \bar{\dot{\gamma}} + \lg(n+3).$$

Полученные кривые течения исходного БСК и БСКМ представлены на рис.1.

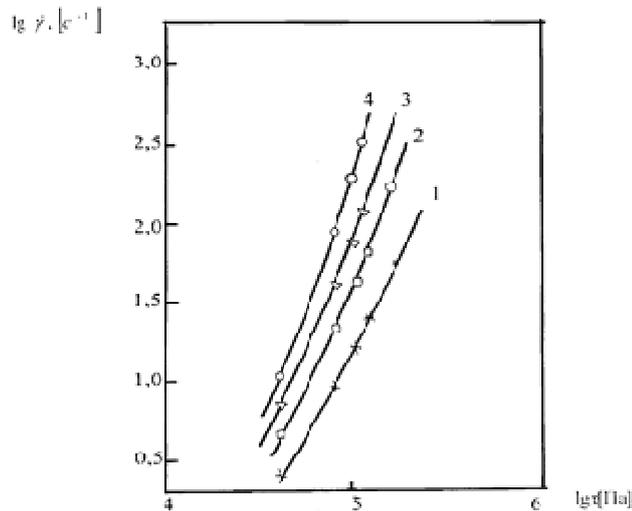


Рис.1.Кривые течения БСК (1) и БСКМ (содержание ОЭХГ (масс.ч.)): 2-5; 3-10; 4- 15

Как видно из полученных данных, характер течения рассматриваемых систем неньютоновский, при этом величина показателя аномалии вязкости « $n$ », изменяется с изменением режима эксперимента (табл.1).

Таблица 1. Значение аномального течения модифицированного БСК

№	Исследуемые продукты	$n = d(\lg \bar{\gamma}) / d(\lg \tau), \text{ Па}$			
		$\tau=0,4555 \cdot 10^5$	$T=0,935 \cdot 10^5$	$T=1,14 \cdot 10^5$	$\tau=1,99 \cdot 10^5$
1.	БСК исходный	1,6	2,0	2,6	4,0
2.	БСК+олигоэпихлоргидрин, 95:5	1,6	2,2	2,8	5,4
3.	БСК+олигоэпихлоргидрин, 90:10	2,8	3,2	3,4	3,6
4.	БСК+олигоэпихлоргидрин, 85:15	2,4	3,0	3,3	4,4

Значение эффективной вязкости расплава композиций рассчитывали по формуле:

$$\eta_y = \tau / \bar{j} \quad (4)$$

Полученные зависимости  $\lg \eta_y - \tau$  представлены на рис.2.

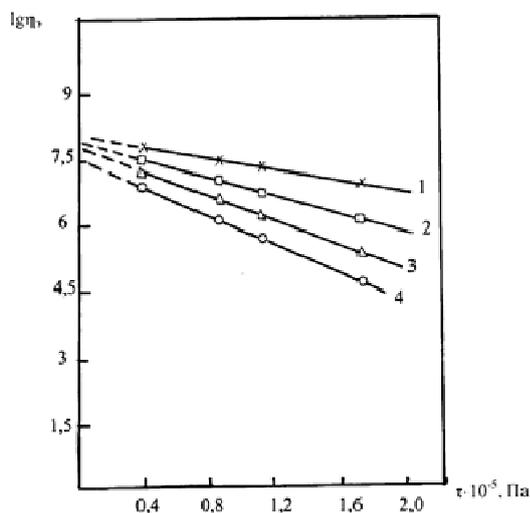


Рис.2. Кривые зависимости эффективной вязкости расплава БСК и БСКМ от величины напряжения сдвига: БСК (1) и БСКМ (содержание ОЭХГ (масс.ч.)): 2-5; 3-10; 4 -15

Как видно из рис. 2 все экспериментальные данные расположились на прямые линии, поэтому экстраполяцией зависимости  $\lg \eta_y - \tau$  к значению  $\tau \rightarrow 0$  определяли значение наибольшей неньютоновской вязкости  $\eta_{н.в.}$ . Определенные таким способом  $\eta_{н.в.}$  приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значение наибольшей неньютоновской вязкости смеси БСК/ОЭХГ

№	Композиционные системы	$\eta_{н.в.}$	$\lg \eta_{н.в.}, \text{Па}\cdot\text{с}$
1.	БСК исходный	8,2	0,914
2.	БСК+олигоэпихлоргидрин, 95:5	8,0	0,903
3.	БСК+олигоэпихлоргидрин, 90:10	7,9	0,898
4.	БСК+олигоэпихлоргидрин, 85:15	7,6	0,880

Из таблицы 2 следует, что с увеличением содержания олигоэпихлоргидрина значение  $\eta_{н.в.}$  не аддитивно уменьшается.

Таким образом, показано, что введение олигоэпихлоргидрина в количестве от 5 до 15% (масс.) в БСК приводит к уменьшению величины эффективной вязкости расплава БСК, что может оказать существенное влияние на процесс его переработки.

Введение олигоэпихлоргидрина в бутадиен-стирольный каучук, приводит к получению неоднородных композиций, плотность которых ниже величины плотности, определенной по аддитивной, что также свидетельствует о взаимодействии каучука с олигоэпихлоргидрином в процессе их совмещения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Онищенко З.В. Модификация эластомеров соединениями с эпоксидными, гидроксильными и аминогруппами. Тем.обзор. М.ЦНИИтэнефтехим, 1984.-72с.
2. Донцов А.А., Канаузова А.А., Литвинова Т.В. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. М.: Химия, 1986.-216с.
3. Мустафаева Р.Э. Получение и исследование резиновой смеси на основе изопренового и модифицированного бутадиен-стирольного каучуков. Каучук и резина. Москва 2015 №3, с.18-20.

Нарзуллаев А.Х., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Нуркулов Э.Н.  
(ООО Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии)

## **ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ АЗОТ И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ**

Срок службы металлических конструкций в естественных условиях окружающей среды часто относительно короткий. Продлить его можно в основном четырьмя способами, которые широко используются в практике [1].

Целью данной работы является получение новых высокоэффективных высокомолекулярных ингибиторов коррозии, содержащих фосфорноокислые и аминные группы и изучение процесса ингибирования коррозии. Учитывая полное импортирование в настоящее время дорогостоящих ингибиторов коррозии, представляется целесообразным проведение исследований по созданию и применению новых олигомерных ингибиторов коррозии [2].

Высокая эффективность синтезированных ингибиторов коррозии характеризуется образованием фосфор и азотсодержащего высокомолекулярного соединения. Ингибиторы синтетического происхождения (ИК-8, ИК-91 и ИК-90) имеют очень тонкую пленку на металлической поверхности, которая защищает металлы от коррозии путем растворения в топливе, воде или других органических растворителях. Эти ингибиторы адаптированы к использованию современных промышленных и производственных предприятий, сельскохозяйственных предприятий, предприятий, специализирующихся на нефтегазовой промышленности.

Ингибирующие свойства синтезированных олигомерных ингибиторов коррозии изучали в водном растворе, как с добавкой, так и без добавки. Коррозионные испытания провели потенциостатическим методом на приборе ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8, путем снятия катодных и анодных поляризационных кривых на стальных электродах в водной, кислой и солевых средах. Исходную водную дисперсию исследуемого олигомера очищали методом диализа [3].

Для выявления процесса ингибирования коррозии от концентрации стальные пластинки погружали в ячейку для измерения

потенциалов, где находились водные растворы исследуемого олигомера.

Удельную скорость коррозии стали  $\alpha$ , в (г/м<sup>2</sup> •ч), вычисляли по формуле

$$\alpha = \frac{m - m_1}{S \cdot t}$$

где  $m$  — масса пластины до начала испытания, г;  $m_1$  — масса пластины после испытания, г;  $S$  — площадь поверхности пластины, м<sup>2</sup>. В качестве результата измерений принимали среднее арифметическое результатов трех параллельных измерений, абсолютное значение расхождения между которыми не превышало значения допуссаемого расхождения, равного 0,04 г/м<sup>2</sup>ч [3]. Сравнение ингибирующих свойств изучаемых систем приведено в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение свойств ингибиторов коррозии.

Добавки	К-во добавок, %	$m$ , г	$m_1$ , г	$S$ , м <sup>2</sup>	$\alpha$ , г/м <sup>2</sup> •ч	Степень защиты $Z$	
Без добавок	-	4,5256	4,1436	10 <sup>-2</sup>	0,0120	--	
Ингибиторы коррозии	АИК- 8	0,001	4,5256	4,4828	10 <sup>-2</sup>	0,00136	88,6 %
	АИК- 91	0,001	4,5256	4,4822	10 <sup>-2</sup>	0,00138	88,5 %
	ИК- 90	0,001	4,5256	4,4799	10 <sup>-2</sup>	0,00145	87,9 %

Данные экспериментов по изучению скорости коррозии стальных пластин в водных растворах ИК-90 как с добавкой, так и без добавки показали, что при изменении концентрации происходит сдвиг стационарного потенциала электрода в положительную область, обусловленную образованием барьерного типа защиты от коррозии. Это действие значительно усиливается с увеличением концентрации олигомерного ингибитора в водной дисперсии.

Поляризационные измерения дают основание считать, что водная дисперсия исследуемого олигомера как поверхностно-активного вещества первоначально адсорбируется на поверхности стального электрода с последующим образованием пленки, препятствующей дальнейшему коррозионному разрушению металла.

Таким образом, при переходе к другому условию ведения процесса изменяется структура покрытий или стационарный потенциал металла. За счет изменения состава раствора или наложения внешней поляризации может изменяться характер адсорбции и следовательно эффективность действия ингибиторов на основе триазиновых олигомеров. В целом синтезированные нами новые олигомерные ингибиторы коррозии обладают достаточно высокой эффективностью антикоррозионного действия [4].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Юсупов Д., Кадиров Х.И., Ярбобоев Т.Н., Турсунов М.А. Разработка и исследование свойств новых ингибиторов коррозии и солеотложения. //Актуальные проблемы современных технологий и технологий. Сборник информационно-технического контента, Жиззах, 2008, 2Т., С.125

2. Тошев М.Э., Умаров А.Н., Кадиров Х.И. Применение ингибиторов солеотложения ИОМС-экстра их в водах УДП «Мубарекнефтегаз». Международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефте-газовой и пищевой промышленности». 2016 г. ,С..272

3. Тошев М.Э., Умаров А.Н., Кадиров Х.И. Ингибиторы солеотложения для водогрейных котлов и систем теплоснабжения. Международная научно-техническая конференция, “Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефте-газовой и пищевой промышленности” 2016 г. С.237

4. Ким Ф.О., Кадиров Х.И., Мухитдинов Х.Д. Конденсация мочевины и тиомочевины с формальдегидом. Доклады академии наук республики Узбекистан, 2003, №3, - С. 56-59.(02.00.00.№8).

УДК 661.13.54.056

К.В. Нефедова, н.с., В.Д. Журавлев, зав. лаб., к.х.н.  
(ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург)

### **РАЗРАБОТКА РОССИЙСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИА**

В последние годы в РФ остро стоит вопрос импортозамещения во всех областях промышленности. В ИХТТ УрО РАН совместно с

ПАО «Сатурн» г. Краснодар ведутся работы по созданию российской технологии производства материала положительного электрода ЛИА. Совместными усилиями с нашими коллегами на настоящий момент создано 4 технологии синтеза, основанных на реакциях горения или solution combustion synthesis (SCS) катодных материалов:  $\text{Li}_3\text{NiMnCoO}_6$  (NMC),  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) и т.п., защищенных патентами РФ [1-3]. В 2010-2013 гг. были зарегистрированы в Госстандарте первые российские ТУ 2123-005-04683390-2010 на литий кобальт марганец никель оксид (3:1:1:6), 2123-007-04683390-2013 на литий-никель-кобальт-алюминий оксид (1:0,8:0,15:0,05:2) и получен паспорт безопасности химической продукции.

Электрохимические характеристики материалов положительного электрода сильно зависят от таких параметров, как размер частиц, форма частиц, удельная поверхность и насыпная масса. На рис. 1 представлена микрофотография NMC, полученного методом SCS, проявляющего отличные электрохимические характеристики на зарядно-разрядных стендах ПАО Сатурн. Из седиментационной кривой распределения частиц (рис. 2) видно, что средний размер частиц составляет порядка 8 мкм, что соответствует требованиям ТУ 2123-005-04683390-2010 и мировым стандартам. На рис. 3 представлены электрохимические испытания NMC, синтезированного по усовершенствованной технологии. Удельная емкость NMC составляет порядка 170 мАч/г. На рис. 4 представлены сравнительные результаты продолжительного циклирования, выполненного в 2013 г в ПАО Сатурн с катодом из NMC, полученного в ИХТТ УрО РАН, в составе ЛИА и LCO (производство КНР). Катод из NMC проявляет отличное сохранение емкости тока при 1200 циклов зарядки-разрядки.

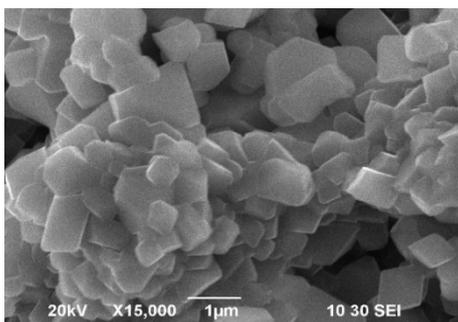


Рис. 1 – Микрофотография NMC

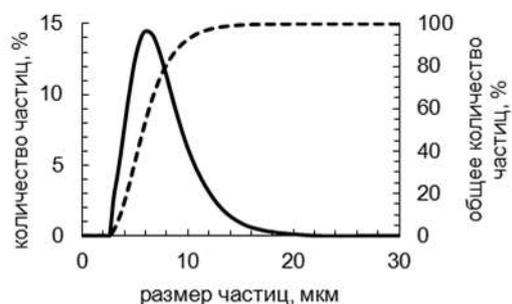


Рис. 2 – Распределение частиц NMC по размеру

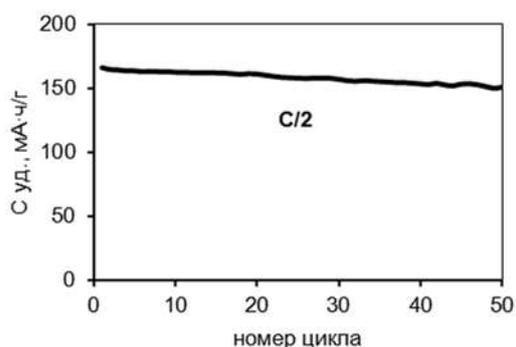


Рис. 3 – Удельная емкость NMC при скорости циклирования C/2

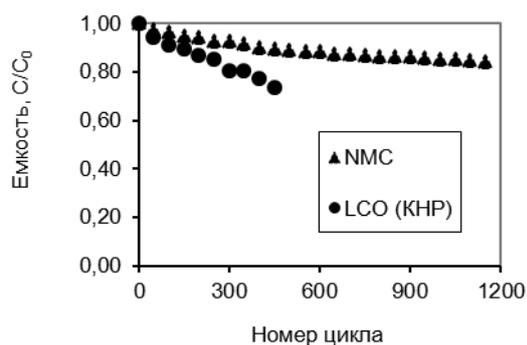


Рис. 4 – Изменение емкости в процессе циклирования NMC (ИХТТ) и LCO (КНР)

Синтез в реакциях горения или solution combustion synthesis (SCS) является перспективным способом производства и позволяет получать всю линейку материалов  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$  с широко меняющимися характеристиками. Преимуществами данного метода синтеза являются: возможность получения как нано, так и микронных порошков, смешение катионов на молекулярном уровне, минимальные затраты энергии на единицу продукции, отсутствие жидких стоков, технологическая простота.

Работа выполнена в соответствии госзаданием ИХТТ УрО РАН.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Журавлев В. Д., Щеколдин С. И., Нефедова К. В. Патент РФ 2010152641/07.
2. Журавлев В. Д., Нефедова К. В., Щеколдин С. И., Пачуев А. В. Патент РФ 2017100562.
3. Журавлев В.Д., Ермакова Л.В. Патент РФ № 2016116415.

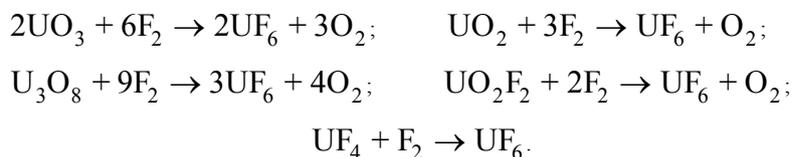
УДК 661.879.1.04-52

А.В. Николаев, Н.С. Криницын, канд. техн. наук  
В.Ф. Дядик, канд. техн. наук  
(Томский политехнический университет, г. Томск)

### МОДЕРНИЗАЦИЯ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ УЗЛОМ ДЕСУБЛИМАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА ГЕКСАФТОРИДА УРАНА

Основной промышленный способ получения гексафторида урана (ГФУ) – непосредственное воздействие элементного фтора на различные соединения урана. Наибольшее применение нашли методы,

требующие минимальное количество фтора, так как по стоимости он занимает второе место после урана. Современное промышленное производство ГФУ в России основано на взаимодействии газообразного фтора с оксидами и фторидами урана согласно уравнениям:



Технологическая схема переработки исходного сырья включает три основных стадии (рисунок 2): высокотемпературное фторирование урансодержащих соединений, десублимацию ГФУ и улавливание ценных фторсодержащих газовых компонентов ( $\text{F}_2$ ,  $\text{HF}$  и  $\text{UF}_6$ ) на исходном сырье.

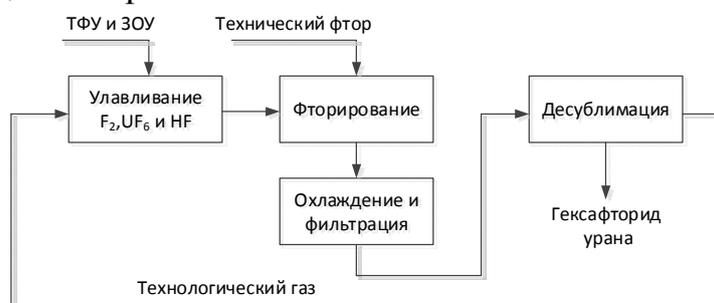


Рисунок 2 - Структурная схема производства ГФУ

### Узел десублимации

Высокотемпературное фторирование загружаемого сырья выполняется в пламенном реакторе, на выходе которого получается многокомпонентный технологический газ ( $\text{F}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{UF}_6$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ). Выделение ГФУ в виде твёрдого продукта из состава газа осуществляется посредством процесса десублимации. Для выделения максимального количества ГФУ применяется каскад из 3 последовательно соединённых аппаратов десублимации (рисунок 2).

Аппараты 1-ой и 2-ой ступени узла десублимации характеризуются непрерывным режимом работы. Достигается это путем последовательной подачи в каждую секцию хладагента и теплоносителя, исключая одновременного сброса десублимата со всех секций. Во время подачи хладагента осуществляется накопление десублимата на поверхности трубочки. Во время подачи теплоносителя – его сброс. Работа аппаратов первых двух ступеней различается только длительностью интервалов захолаживания. Это обусловлено тем, что на 2-ой ступени объёмная доля ГФУ в составе поступающего технологического газа значительно ниже. В качестве

хладагента на первых двух ступенях используется вода, теплоносителя – насыщенный пар.

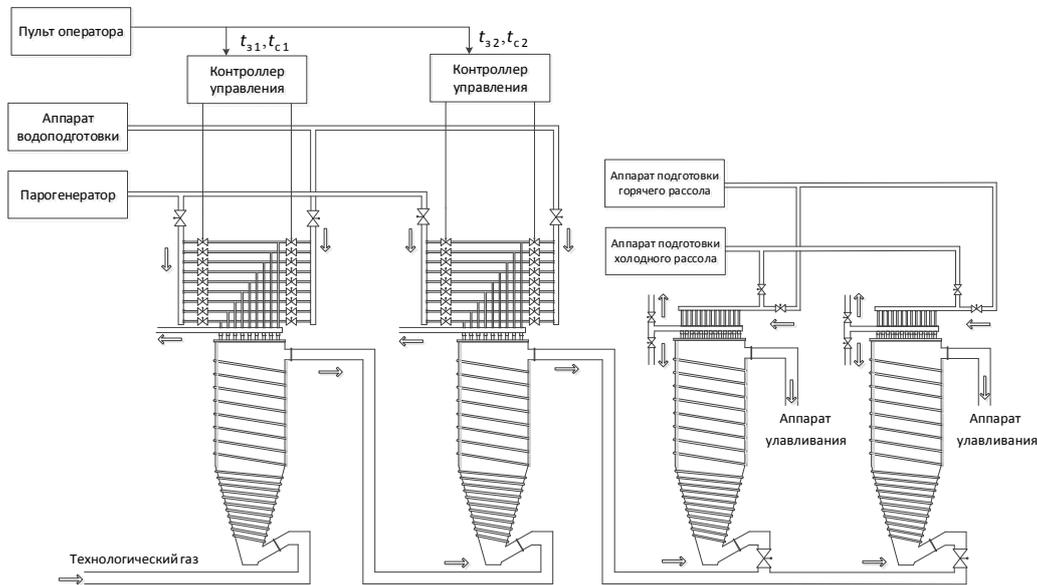


Рисунок 2 – Каскад аппаратов узла десублимации

На аппаратах 3-ей ступени узла десублимации обвязка трубчатки аппарата реализована таким образом, что хладагент или теплоноситель подаётся одновременно во все секции. Захлаживание осуществляется при использовании в качестве хладагента рассол отрицательных температур. Благодаря этому достигаются более низкие температуры. Для сброса используется горячий рассол.

### Стабилизация насыпной плотности

Одним из требований, предъявляемых к качеству ГФУ, является накопление одинакового его количества в транспортных ёмкостях по массе и по объёму. На текущий момент накопление происходит по объёму. Масса ёмкостей является нестабильной. Переменный состав исходного сырья, фторируемого в пламенном реакторе и фиксированный цикл работы аппаратов десублимации, приводит к накоплению десублимата на поверхности трубчатки различной толщины. Это является причиной формирования десублимата различной плотности[1].

Модернизированная автоматизированная система управления (АСУ) узлом десублимации обеспечивает накопление десублимата требуемой толщины слоя ГФУ на поверхности трубчатки в условиях переменного состава перерабатываемого сырья. Достижение накопления требуемой толщины слоя выполняется путём расчёта длительности захлаживания трубчатки аппарата  $t_3$  и длительности

сброса  $t_c$  [2]. При расчёте учитываются влияющие на процесс десублимации технологические переменные: расход  $Q_{v\text{тг}}$ , концентрация  $C_{v\text{тг}}$  и температура  $T_{\text{тг}}$  технологического газа на входе в аппарат, температура хладагента  $T_{\text{хл}}$ , температура корпуса  $T_{\text{к}}$ .

### Снижение себестоимости ГФУ

С целью снижения себестоимости ГФУ разрабатываемая АСУ обеспечивает регулирование расхода хладагента и теплоносителя. На сегодняшний день данная величина никак не контролируется. Увеличение расхода хладагента и теплоносителя более определённых величин не приводит к улучшению качества процесса десублимации. Задачей АСУ является удержание расхода на заданном уровне, исключая возникающий перерасход ресурсов и повышение энергозатрат при сохранении текущей производительности.[3]

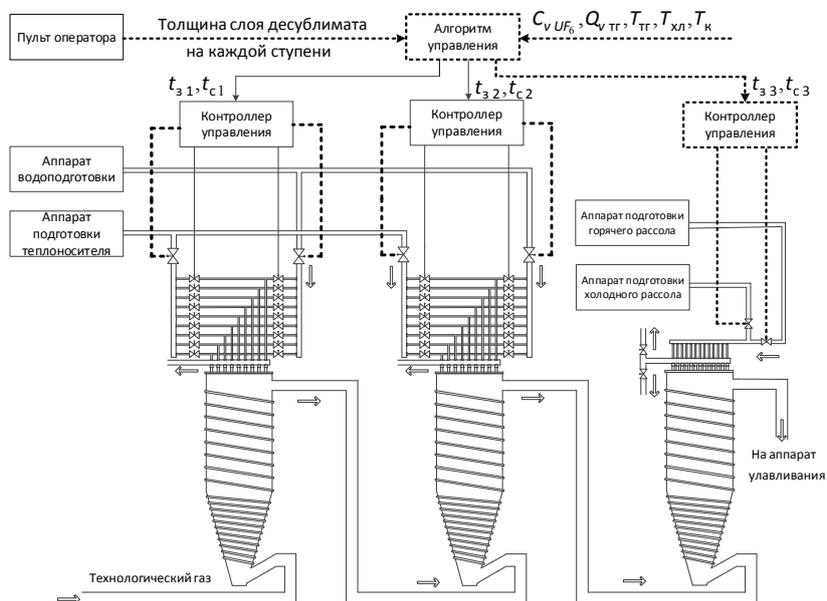


Рисунок 3 – Модернизированная АСУ узлом десублимации

### Повышение живучести узла десублимации

Зачастую задачу бесперебойной работы производства решают либо проведением плановых проверок и настройкой оборудования, либо наличием резервирования, с возможностью замены вышедшего из строя оборудования. Анализ аппаратной части и наличия производственных площадей позволил сформировать технические предложения по проведению автоматизации аппаратов десублимации 3-ей ступени путем установки регулирующих клапанов. Реализация циклического принципа работы позволит перевести аппараты в непрерывный режим и вывести один из них в резерв.[4]

### **Заключение**

Модернизированная АСУ узлом десублимации чувствительна к составу и расходу технологического газа, обеспечивает регулирование расхода хладагента и теплоносителя, а также решает вопрос резервирования 3-ей ступени (Рисунок 3).

### **ЛИТЕРАТУРА**

1 Lee, J., Lee, K.-S. The behavior of frost layer growth under conditions favorable for desublimation. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, vol. 120.

2 Николаев А.В., Криницын Н.С., Дядик В.Ф. Алгоритм автоматизированного управления узлом десублимации производства гексафторида урана // Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине : сборник тезисов докладов VII Международной конференции, г. Томск, 3-6 июня 2015 г. – 2015.

3 Николаев А.В., Криницын Н.С., Дядик В.Ф. Расчёт распределения потока жидкости в трубчатке кожухотрубного теплообменного аппарата // Известия вузов. Физика. – 2017. – Т. 60. – № 11/2.

4 Николаев А.В., Криницын Н.С., Дядик В.Ф. Алгоритм автоматизированного управления контрольной ступенью десублимации производства гексафторида урана // Актуальные проблемы инновационного развития ядерных технологий. Проект "Прорыв" : материалы конференции в рамках Научной сессии НИЯУ МИФИ, 24-28 февраля 2015 г., г. Северск – 2015.

УДК 543.552+612.111.1

<sup>1,2</sup>К.В. Николенко, лаб.-исслед.;

<sup>1</sup>И.В. Горончаровская, н.с., канд. хим. наук;

<sup>1</sup>А.К. Евсеев, в.н.с., д-р хим. наук;

<sup>1,2</sup>А.И. Колесникова, лаб.-исслед.

(<sup>1</sup>НИИ СП им. Н.В. Склифосовского, Москва, Россия

<sup>2</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ В СУСПЕНЗИИ ЭРИТРОЦИТОВ**

В настоящее время электрохимические методы анализа находят широкое применение в медицине и биологии. Электрохимическая природа многих жизненно важных процессов позволяет применять

электрохимический подход для изучения поведения живых систем и получать, таким образом, новую информацию об их свойствах. Так, исследования взаимодействий при контакте эритроцитов с чужеродными электропроводными материалами на примере платинового и оптически прозрачного ИТО электродов, показали, что при указанном взаимодействии происходит перенос электронов и изменение морфологической формы клетки в зависимости от потенциала электрода [1].

Помимо исследования взаимодействия клеток с металлическими или оксидными электродами представляет интерес изучение процессов протекающих при контакте клеток с неметаллическими электродами, например, на основе углеродных материалов.

Целью настоящей работы являлось исследование взаимодействия суспензии эритроцитов со стеклоуглеродным электродом в катодной области потенциалов.

Электрохимические исследования проводили в трехэлектродной ячейке на стеклоуглеродном электроде ( $S=1,77 \text{ см}^2$ ). В качестве электрода сравнения использовали серебряную проволоку, покрытую  $\text{AgCl}$ , а в качестве вспомогательного электрода – сетку из платинированного титана. Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата IPC-Pro L (ЗАО «Кронас», Россия) в диапазоне потенциалов от 0 мВ до -1500 мВ со скоростью развертки потенциала 10 мВ/с.

В качестве фонового электролита использовали физиологический раствор (изотонический раствор 0,15 М  $\text{NaCl}$ ). Растворенный кислород из фонового электролита удаляли путем введения раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  до его конечной концентрации 0,02 моль/л.

Суспензию эритроцитов в виде эритроцитной взвеси, получали от практически здоровых доноров. Эритроцитную взвесь трижды отмывали от остатков консервирующего раствора путем центрифугирования с 0,15М  $\text{NaCl}$  в центрифуге CR 3.12 (Jouan, Франция) в течение 10 минут при температуре 4°C. Исследования проводили в суспензии клеток в диапазоне концентраций от  $8 \cdot 10^9$  до  $4 \cdot 10^{12}$  кл/л.

Концентрацию клеток в полученных суспензиях определяли с помощью автоматического гематологического анализатора Advia 2120i (Siemens, Германия).

Первоначально нами были проведены исследования в суспензии эритроцитов в присутствии кислорода (Рис. 1а).

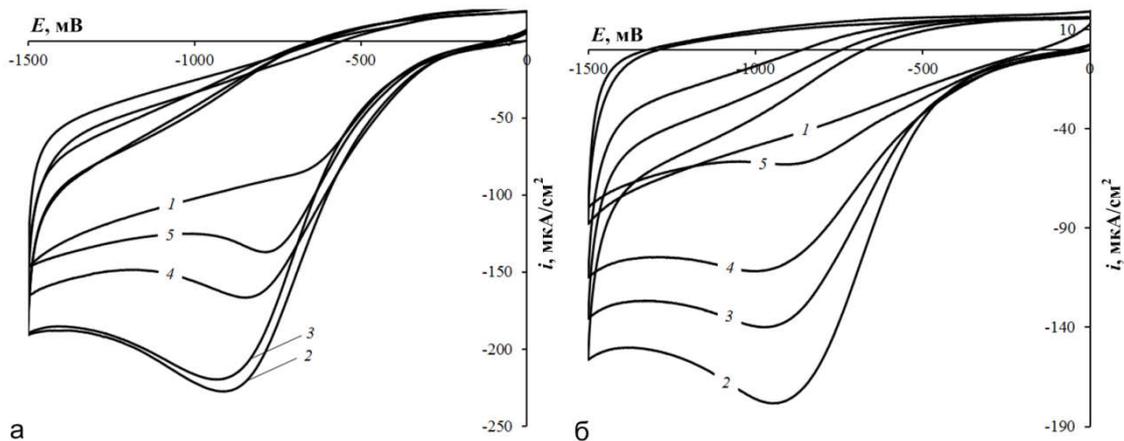


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые на стеклоуглеродном электроде в суспензии эритроцитов в 0,15М NaCl в присутствии (а) и отсутствии (б) кислорода: 1- фон, 2-  $4 \cdot 10^{12}$  кл/л, 3-  $4 \cdot 10^{11}$  кл/л, 4-  $2 \cdot 10^{11}$  кл/л, 5-  $8 \cdot 10^9$  кл/л.

Было обнаружено, что при добавлении суспензии эритроцитов в фоновый раствор, на поляризационной кривой имеется волна с максимумом, которая, вероятно, отвечает суммарному процессу электровосстановления как растворенного кислорода, так и суспензии эритроцитов. При этом высота волны электровосстановления зависела от концентрации клеток в диапазоне концентраций от  $8 \cdot 10^9$  до  $4 \cdot 10^{11}$  кл/л. В то же время, в диапазоне концентраций от  $4 \cdot 10^{11}$  кл/л до  $4 \cdot 10^{12}$  кл/л величина плотности тока в максимуме электровосстановления оставалась практически неизменной, что, вероятно, могло быть связано со значительным влиянием кислорода на процесс электровосстановления.

Исследования в суспензии эритроцитов в обескислороженном фоновом электролите (Рис. 1б) показали, что на кривой также имеется волна электровосстановления с максимумом. Поскольку в фоновом электролите отсутствовал растворенный кислород, то протекающий процесс можно отнести к электрохимическому восстановлению суспензии клеток. Высота волны электровосстановления в суспензии клеток в обескислороженном фоновом электролите зависела от концентрации клеток в более широком диапазоне концентраций – от  $8 \cdot 10^9$  до  $4 \cdot 10^{12}$  кл/л. Таким образом, было предположено, что снятие поляризационных кривых в суспензии эритроцитов в катодной области потенциалов может быть использовано для оценки концентрации клеток в суспензии. В связи с этим, нами были проведены дополнительные измерения в суспензии эритроцитов, полученных из цельной крови 6 доноров различного пола и возраста (Рис.2).

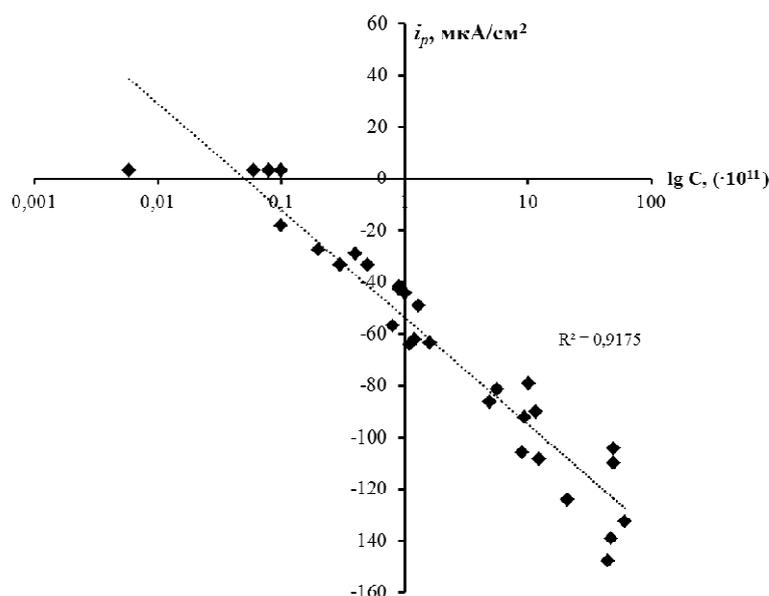


Рис. 2. Зависимость высоты волны электровосстановления суспензии эритроцитов в обескислороженном 0,15 М NaCl в зависимости от концентрации эритроцитов.

Из представленной зависимости можно видеть, величина тока в максимуме электровосстановления суспензии эритроцитов зависит от концентрации клеток в диапазоне концентраций от  $6 \cdot 10^8$  до  $6 \cdot 10^{12}$  кл/л и носит логарифмический характер. Таким образом, предложенный метод действительно может быть использован для оценки концентрации клеток в суспензии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А.Yu. Tsivadze, M.Sh. Khubutiya, I.V. Goroncharovskaya, A.K. Evseev [et al.] // Mendeleev Commun. – 2017. – V. 27(2). – P. 183.

УДК 54.061:615.099

А.В. Оберенко, аспирант  
(СФУ, г. Красноярск)

### ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СОСТАВЕ ПЛАСТИЧНЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАННАБИНОИДЫ

Наполнители - это вещества, используемые для разбавления наркотических, психотропных и сильнодействующих веществ,

находящихся в незаконном обороте. Определение качественного и количественного состава наполнителя существенно имеет высокую криминалистическую значимость как для оценки потенциального риска для здоровья потребителей, так и для установления общности источника изготовления образцов, содержащих наркотические средства, особенно в том случае если основное активное вещество имеет низкую концентрацию примесей (1, 2). Появление нового класса психоактивных веществ – синтетических каннабиноидов (СК) привело к существенным изменениям в составе используемых наполнителей. С 2011 года в различных регионах России начали распространяться смеси, содержащие СК, в форме твердых, пластичных или мажеобразных веществ темно-коричневого цвета, получивших уличные названия «шоколад», «твердый», «ТВ», «синтетический гашиш». Подобная форма более удобна для скрытого хранения, так как является более компактной по сравнению с растительной массой, и в настоящее время доминирует в незаконном обороте во многих регионах России.

Имеющиеся данные свидетельствуют о возможном присутствии в наполнителях сахаров и глицерина (3). Среди используемых методик пробоподготовки объектов, содержащих сахара, методом ГХ-МС (4), оптимальным для смесей является метод дериватизации с превращением восстанавливающих сахаров в их оксимы и последующим силилированием.

#### **Методика эксперимента**

Образцы, состоящие из метанольного раствора и осадка (10 мг вещества содержащего СК на 1 мл метанола), помещали в виалы и высушивали в термостате при температуре 70 °С. После чего сухие остатки заливали 1,0 мл дистиллированной воды, встряхивали для диспергирования осадка и выдерживали в течении 30 минут для перехода водорастворимых веществ в водную фазу. Затем виалы центрифугировали для отделения раствора от нерастворимого осадка. От полученных растворов отобрали аликвоты по 0,2 мл, которые перенесли в стеклянные виалы и высушили в термостате досуха при температуре 70°С. Сухой остаток водорастворимых веществ обработали дериватизирующими реагентами: к сухому остатку добавили 0,2 мл раствора пиридина содержащего гидроксиламин солянокислый в концентрации 25 мг/мл после чего выдержали в сушильном шкафу при температуре 70°С до полного растворения осадка. Затем к раствору добавили 10 мкл BSTFA (NO-бис(триметилсилил)-трифторацетамид) и смесь выдерживалась в сушильном шкафу при температуре 70°С в течении 30 минут.

### Оборудование и условия анализа:

Хроматограф «Кристалл 5000.2» (Россия), с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором «ISQ»; ионизация электронным ударом (энергия 70 эВ); колонка кварцевая капиллярная длиной 20 м и диаметром 0,25 мм, с метилсиликоновой фазой, содержащей 5 % фенильных групп (типа HP-5MS); температура испарителя – 280°C; температура интерфейса детектора – 280°C; начальная температура колонки – 100°C; конечная температура колонки – 300°C; скорость подъёма температуры колонки – 15°C/мин; время выдержки при конечной температуре 10 мин; газ-носитель – гелий; скорость потока газа-носителя – 1,0 мл/мин; режим ввод пробы – с делением потока (Split 40:1), объем вводимой пробы 1 мкл. Идентификация пиков производилась на основании сравнения их масс-спектров с данными масс-спектров библиотеки NIST14, времен удерживания и порядка выхода компонентов со стандартными образцами и данными, приведёнными в статье (5). Проанализировано 15 образцов. На рис. 1. представлена типичная хроматограмма образца экстракта наполнителя.

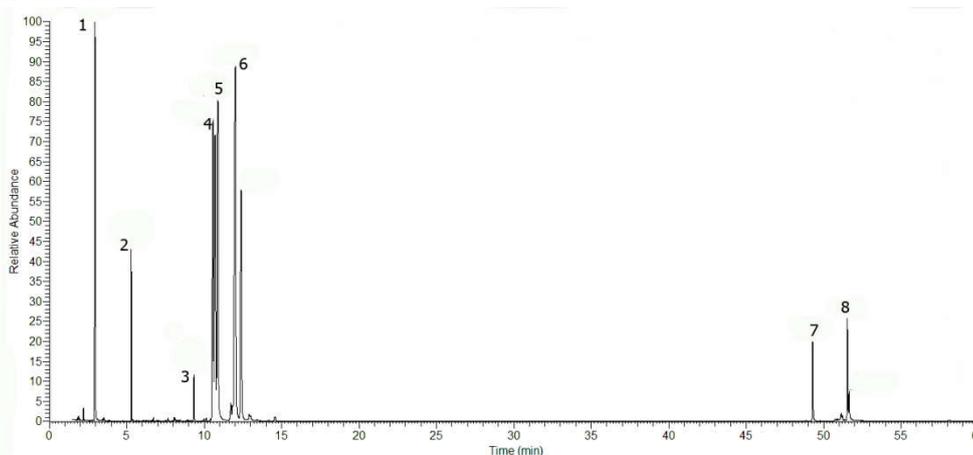


Рис. 1. Типичная хроматограмма по полному ионному току (TIC) образца наполнителя. Соответствующие триметилсильные эфиры: 1 – глицерина, 2 - малеиновой кислоты, 3 – хинной кислоты, 4 - сорбитола, 5- оксима фруктозы, 6- оксима глюкозы, 7 – сахарозы, 8 – мальтозы.

**Выводы:** Применение водной экстракции, дериватизации высушенного экстракта раствором гидроксилamina и BSTFA (NO-бис (триметилсилил)-трифторацетамид) и последующее исследование методом ГХ-МС позволяет установить качественный состав водорастворимой фракции наполнителя пластичных курительных смесей, содержащих СК.

В большинстве образцов водорастворимой фракции пластичного наполнителя курительных смесей обнаружены полиолы, моносахариды, дисахариды и оксикислоты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Drug characterization/impurity profiling background and concepts. manual for use by national law enforcement authorities and drug testing laboratories, 2001. [Электронный ресурс]: United Nations Office on Drugs and Crime // URL: <https://www.unodc.org/pdf/publications/st-nar-32-rev1.pdf> (дата обращения 10.09.2018)

2. Scientific and technical cooperation in the control of drug abuse and illicit trafficking; development of drug profiling/signature analysis in support of a scientific approach to law enforcement, [Resolution 39/1](#), 1999. [Электронный ресурс]: United Nations Office on Drugs and Crime // URL:

[https://www.unodc.org/unodc/en/commissions/CND/Resolutions\\_Decisions/Resolutions-Decisions\\_1990-1999.html](https://www.unodc.org/unodc/en/commissions/CND/Resolutions_Decisions/Resolutions-Decisions_1990-1999.html) (дата обращения 10.09.2018).

3. A.V. Oberenko, S.V. Kachin, S.A. Sagalakov Profiling of impurities in samples of synthetic cannabinoids seized from illegal circulation in the Siberian region of the Russian Federation // Journal of Siberian Federal University. – 2018. – Т. 11. - № 3. – С. 310-322.

4. Ruiz-Matute A. I. et al. Derivatization of carbohydrates for GC and GC–MS analyses // Journal of Chromatography B. – 2011. – Т. 879. – №. 17-18. – С. 1226-1240.

5. Molnár-Perl I., Horváth K. Simultaneous quantitation of mono-, di-and trisaccharides as their TMS ether oxime derivatives by GC-MS: I. In model solutions //Chromatographia. – 1997. – Т. 45. – №. 1. – С. 321-327.

УДК 541.135.541.64

А.А. Осипенко<sup>1</sup>, И.В. Полякова<sup>1</sup>,  
Л.Н. Боровикова<sup>1</sup>, О.А. Писарев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

<sup>2</sup> Кафедра медицинской физики ИФНиТ, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

### **ГРАНУЛЬНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ Se- СОДЕРЖАЩИЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ ХОЛЕСТЕРИНА**

Создание и исследование свойств сорбентов для селективной сорбции холестерина (ХС) является актуальной междисциплинарной задачей химии и физической химии полимеров, а также медицинского

материаловедения. Накопление ХС в организме и его уровень в крови человека более 6 ммоль/л способствует развитию атеросклероза, который является одной из основных причин заболеваемости и смертности в развитых странах. Для решения задачи селективной сорбции ХС из крови или плазмы крови очень перспективна разработка методов получения молекулярно импринтированных полимеров (МИП), имитирующих природные рецепторы [1]. Такие полимеры синтезируются в присутствии целевой биологически активной молекулы и обладают «молекулярной памятью» о ней.

В последнее время интерес к эмульсиям Пикеринга для синтеза сорбентов значительно возрос, так как они открывают новые возможности для стабилизации эмульсий и представляются перспективными для широкого практического применения, в том числе для создания нанокompозитных сорбционных материалов с поверхностно сорбирующим слоем [2].

С целью создания новых гемосорбентов для эфферентной терапии семейной гиперхолестеринемии разработан метод синтеза гранульных гибридных органо-неорганических полимеров типа «оболочка-ядро» в эмульсиях Пикеринга с применением стабилизированных поливинилпирролидоном (ПВП) наночастиц Se в качестве эмульгатора [3].

На первом этапе формировалась простая эмульсия Пикеринга при введении в водный коллоидный раствор Se/ПВП смеси сомономеров. В эмульсионной среде композитные наночастицы Se/ПВП одновременно выполняли роль стабилизатора фаз и «ядра», на котором сополимеризовались 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) и диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ) с формированием поверхностно сорбирующего слоя («оболочка»). Двойная эмульсия Пикеринга формировалась при введении в простую эмульсию бутанола в качестве поробразователя в момент, когда реакция сополимеризации ГЭМА с ДМЭГ в водных каплях уже была инициирована.

При введении темплатов холестерина в количестве 2; 4 и 6 моль % по отношению к массе сомономеров. В результате были синтезированы сорбенты: МИП-2, МИП-4 и МИП-6. Полимер сравнения – КП был синтезирован аналогично МИПам, но без введения темплатов холестерина.

Структура сорбентов была исследована методами ИК-спектроскопии. Основные различия наблюдались в области колебаний, характерных для карбонильных ( $>C=O$ ) групп, взаимодействующих с другими группами внутри полимерной сетки с образованием водородных связей. При этом наиболее существенные

различия наблюдались между спектрами контрольных и импринтированных полимеров с наибольшим количеством импринт-сайтов.

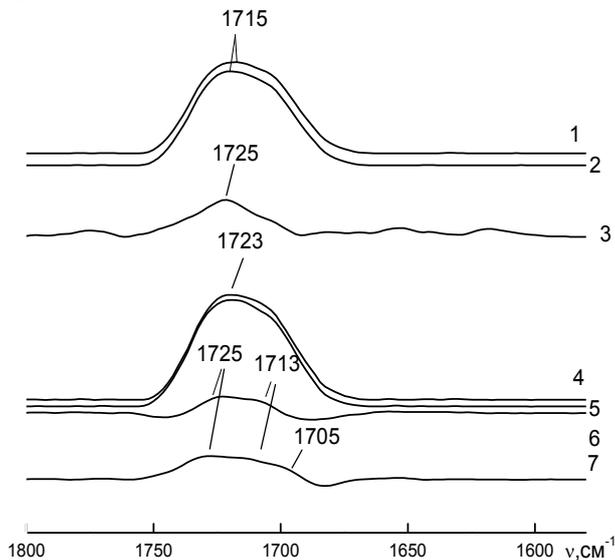


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров в области валентных колебаний  $>C=O$  групп гибридных сополимеров ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП

На рисунке 1 представлены фрагменты ИК-спектров в области поглощения  $>C=O$  групп. Спектры 1 и 2, относящиеся соответственно к КП и МИП-6 после синтеза, имели близкие максимумы поглощения. Для детализации различий между ними был получен разностный спектр 3 методом прямого вычитания спектра 1 из спектра 2,

который показал появление другого максимума в полосе поглощения  $>C=O$  групп и свидетельствовал о присутствии в импринтированных матрицах дополнительных пор, а именно комплементарных полостей с жесткой структурой и зафиксированной  $>C=O$  группой. После сорбции холестерина были получены спектры 4 и 5 соответствующих сорбентов. Для детализации процесса сорбции были получены разностные спектры 6 и 7 путем вычитания спектров 1 и 2 из спектров 4 и 5, соответственно. Разностный спектр 6 свидетельствовал об ослаблении водородных связей в результате экранирования  $>C=O$  групп в порах при неспецифичной сорбции холестерина. При этом для гибридной матрицы спектр 6 имел два максимума и свидетельствовал о двух типах неспецифичных водородных связей: первый тип – с  $>C=O$  группой в структуре сополимера ГЭМА-ДМЭГ, второй – с  $>C=O$  группой в структуре ПВП. На разностном спектре 7, наряду с максимумами, относящимися к неспецифичной сорбции, появлялся дополнительный максимум, свидетельствующий о более сильном специфичном связывании холестерина в импринт-сайтах в результате комплементарного соответствия  $>C=O$  группы в полости с гидроксильной группой холестерина.

На гранульных гибридных органо-неорганических сорбентах изотерма с максимумом формировалась при сорбции холестерина на КП при 293 К. Во всех остальных случаях матрица была проницаема для широкого диапазона концентраций сорбтива в растворе (рис. 2). Этому способствовала более высокая набухаемость гибридных матриц.

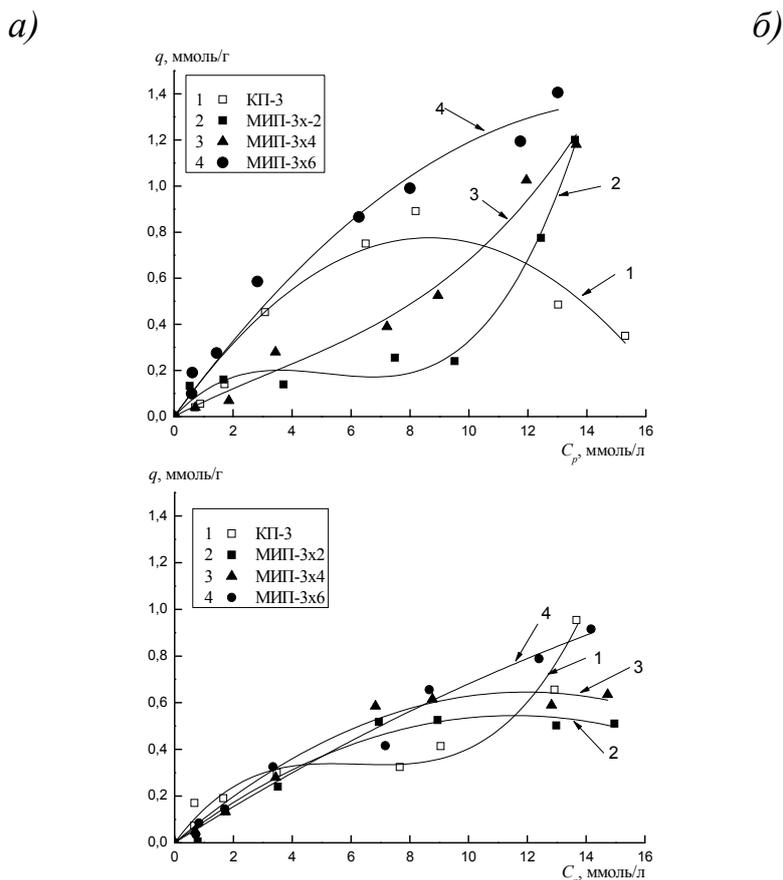


Рис.2. Изотермы сорбции холестерина на гранульных органо-неорганических сорбентах при 293 К (а) и при 310 К (б): 1 – на КП, 2 – на МИП-2, 3 – на МИП-4, 4 – на МИП-6.

Исследуемые экспериментальные изотермы описывались с высоким значением коэффициента корреляции  $R^2$  (0.97–0.99) модельной изотермой Темкина [4]. Согласно модели понижение константы  $b$  (кДж/(моль·К)) свидетельствует об увеличении площади сорбции, а высокая корреляция экспериментальных данных с модельной изотермой о сорбции при эффективном заполнении микро- и мезопор. Константа  $b$  свидетельствовала о большой удельной поверхности неспецифического связывания холестерина с КП. При сорбции на МИПах понижение  $b$  наблюдалось с увеличением количества импринт-сайтов, то есть с ростом удельной поверхности

специфичного связывания холестерина с легко доступными импринт-сайтами в поверхностном импринтированном слое.

**Таблица 2.** Сорбционные константы Темкина и термодинамические функции сорбции холестерина

Сорбент	$\Delta H$ , кДж/ моль	293 К				310 К			
		$b$ , кДж/ моль	$K_1$ , л/г	$\Delta G$ , кДж/ моль	$T\Delta S$ , кДж/ моль	$b$ , кДж/ моль	$K_1$ , л/г	$\Delta G$ , кДж/ моль	$T\Delta S$ , кДж/ моль
КП	56.05	7.37	1.28	-0.6	56.65	25.51	4.53	-3.89	59.93
МИП-2	-78.42	43.51	8.85	-5.31	-73.11	17.70	1.51	-1.06	-77.36
МИП-4	-16.72	13.62	1.56	-1.08	-15.64	9.86	1.07	-0.17	-16.55
МИП-6	-20.28	6.88	2.18	-1.9	-18.38	10.06	1.38	-0.83	-19.45

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-03-00835).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Piletska, E.V. Influence of the polymerization conditions on the performance of molecularly imprinted polymers Piletska E.V., Guerreiro A.R., Whitcombe M.J., Piletsky S.A. // *Macromolecules*. 2009. V.42. N.12. P. 4921–4928.
2. Subramaniam, A.B. Mechanics of interfacial composite materials / A.B. Subramaniam, M. Abkarian, L. Mahadevan, H.A. Stone // *Langmuir*, 2006. V. 22. P. 10204–10208.
3. Polyakova, I. Surface molecularly imprinted organic-inorganic polymers having affinity sites for cholesterol / I. Polyakova, L. Borovikova, A. Osipenko, E. Vlasova, B. Volchek, O. Pisarev // *Reactive and Functional Polymers*, 2016. V. 109. P. 88–98.
4. Temkin, M.I. Recent modification to Langmuir isotherms / M.I. Temkin, V. Pyzhev // *Acta Physiochim.* 1940. V. 12. P. 217–222.

УДК 661.842.4

К. В. Охрименко, студент  
магистратуры

А.Л. Концевой, доц., канд. техн. наук  
(КПИ им. Игоря Сикорского, Киев)

### СРАВНИТЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ АППАРАТА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕПЛА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Стадию нейтрализации азотной кислоты аммиаком в производстве нитрата аммония (аммиачной селитры) проводят в аппарате

использования тепла нейтрализации (ИТН). Аппарат ИТН состоит из двух частей – реакционной и сепарационной [1, 2]. Учебная литература, например [3], уделяет внимание расчетам только реакционной части аппарата. Материальный баланс на 1 т аммиачной селитры для процесса под давлением близким к атмосферному такого упрощенного расчета представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Упрощенный материальный баланс аппарата ИТН

Приход	кг	%	Расход	кг	%
Аммиак	214,63	13,53	Раствор $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,	1073,05	67,66
			в т.ч.:		
			$\text{NH}_4\text{NO}_3$	1000,00	93,19
			$\text{H}_2\text{O}$	73,05	6,81
Раствор азотной кислоты, в т.ч.:	1371,34	86,47	Соковый пар	502,91	31,71
			Потери:		
$\text{HNO}_3$	795,38	58,00	$\text{HNO}_3$	7,88	0,5
$\text{H}_2\text{O}$	575,96	42,00	$\text{NH}_3$	2,13	0,13
Всего	1585,96	100,00	Всего	1585,96	100,00

Концентрация раствора аммиачной селитры на выходе аппарата ИТН (в данном случае 93,19%) определяется итерационным расчетом в среде Excel при условии, что тепловые потери по данным теплового баланса составляют от 2 до 5%. Нами выполнен расширенный расчет материального и теплового балансов аппарата ИТН: аппарата в целом и обеих зон. Результаты расчетов приведены в таблицах 2, 3, 4. Анализ результатов многовариантных расчетов в среде Excel позволяет лучше понять процессы, проходящие в промышленном аппарате ИТН. В расчетах учтены уносы из реакционной зоны с соковым паром аммиачной селитры, азотной кислоты и аммиака, а также конденсация части водяного пара на 3 и 4 тарелках.

Очистка сокового пара на 1 и 2 тарелках (счет снизу вверх) повышает концентрацию аммиачной селитры в растворе от 20 до 23,33%. Уносимый из реакционной зоны аммиак нейтрализуется азотной кислотой, подаваемой на 2 тарелку вместе с 20% раствором. Унос аммиачной селитры с последующей абсорбцией на 3 и 4 тарелках позволяет получить её 5,46% раствор. Отвод теплоты с раствором после 3 тарелки и подача слабого (23,32%) раствора аммиачной селитры в реакционную зону определяют концентрацию

$\text{NH}_4\text{NO}_3$  89,18%, близкую к промышленным данным и меньшую, чем в таблице 1 (упрощенный расчет).

Таблица 2 – Сводный материальный баланс аппарата ИТН

Приход	кг	%	Расход	кг	%
1. Раствор азотной кислоты, в т. ч.:			1. Раствор $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , в т.ч.:		
$\text{HNO}_3$	1362,07	74,94	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ : синтез + с 1 тарелки	1142,38	62,84
$\text{H}_2\text{O}$	790,0	58	$\text{H}_2\text{O}$	1018,78	89,18
	572,07	42		121,98	10,68
2. Аммиак	214,5	11,80	$\text{HNO}_3$	1,62	0,14
3. Раствор амселитры на 2 тарелку, в т. ч.:			2. Соковый пар, в т.ч.:		
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	125	6,88	водяной пар	514,67	28,31
$\text{H}_2\text{O}$	25	20	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	510,30	99,15
$\text{HNO}_3$	96,26	77,01	$\text{HNO}_3$	2,19	0,42
	3,74	2,99		2,19	0,42
4. Конденсат на 4 тарелку			3. Конденсат – слабый раствор $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , в т.ч.:		
	116	6,38	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	160,84	8,85
			$\text{H}_2\text{O}$	8,78	5,46
				152,06	94,54
Всего	1817,57	100	Всего	1817,88	100

Таблица 3 – Материальный баланс реакционной части аппарата

Приход	кг	%	Расход	кг	%
1. Азотная кислота, в т. ч.:			1. Раствор $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , в т.ч.:		
$\text{HNO}_3$	1362,07	79,63	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	1142,38	66,77
$\text{H}_2\text{O}$	790	58	$\text{H}_2\text{O}$	1018,78	89,18
	572,07	42		121,98	10,68
2. Аммиак	214,5	12,54	$\text{HNO}_3$	1,62	0,14
3. Слабый раствор $\text{NH}_4\text{NO}_3$ с 1 тарелки, в т.ч.:			2. Соковый пар, в т.ч.:		
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	134,09	7,84	водяной пар	568,60	33,23
$\text{H}_2\text{O}$	31,26	23,32	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	552,92	97,24
	102,83	76,68	$\text{HNO}_3$	12,48	2,20
			$\text{HNO}_3$	2,19	0,38
			$\text{NH}_3$	1,01	0,18
Всего	1710,66	100	Всего	1710,98	100

Таблица 4 – Материальный баланс сепарационной части аппарата

Приход	кг	%	Расход	кг	%
1. Конденсат на 4 тарелку	116,00	14,33	1. Соковый пар, в т.ч.:	514,67	63,57
2. Раствор $\text{NH}_4\text{NO}_3$ на 2 тарелку, в т. ч.:	125,00	15,44	водяной пар	510,30	99,15
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	25,00	20,00	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	2,19	0,42
$\text{H}_2\text{O}$	96,26	77,01	$\text{HNO}_3$	2,19	0,42
$\text{HNO}_3$	3,74	2,99	2. Конденсат – слабый раствор $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , в т.ч.:	160,84	19,87
3. Соковый пар из реакционной части, в т.ч.:	568,60	70,23	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	8,78	5,46
водяной пар	552,92	97,24	$\text{H}_2\text{O}$	152,06	94,54
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	2,19	0,38	3. Раствор $\text{NH}_4\text{NO}_3$ в реакционную часть, в т. ч.:	134,09	16,56
$\text{HNO}_3$	12,48	2,20	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	31,26	23,32
$\text{NH}_3$	1,01	0,18	$\text{H}_2\text{O}$	102,83	76,68
Всего	809,60	100	Всего	809,60	100

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Олевский В. М. Производство аммиачной селитры в агрегатах большой единичной мощности / Под ред. В. М. Олевского. – М.: Химия, 1990. – 286с.
2. Чернышев А.К. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение. / А.К. Чернышев, Б.В. Левин, А.В. Туголуков и др. – М.: ЗАО «Инфохим», 2009. – 544 с.
3. Позин М. Е. Расчеты по технологии неорганических веществ: учеб. пособ. для высш. учеб. завед. / Под ред. М.Е. Позина. - Л.: Химия, 1977. – 493 с.

## СИНТЕЗ И РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ХИМОТРИПСИНОМ

Наночастицы селена (Se) благодаря своим антиоксидантным и противоопухолевым свойствам представляют интерес для биотехнологии и медицины. Однако, ввиду своей гидрофобности наночастицы Se склонны к агрегации в водной среде. Использование биополимеров, в частности ферментов, в качестве стабилизаторов наночастиц Se позволяет создавать органо-неорганические наноконпозиты, обладающие полифункциональной биологической активностью [1]. В качестве стабилизатора наночастиц Se был выбран протеолитический фермент химотрипсин, широко применяющийся в медицине, биотехнологии и промышленности.

Цель работы – исследование влияния химотрипсина на кинетику образования и размерные характеристики наночастиц Se.

Синтез наночастиц Se осуществлялся посредством реакции восстановления селенистой кислоты аскорбиновой кислотой в водной среде в присутствии ХТ в качестве стабилизатора при 20<sup>0</sup>С и атмосферном давлении.

Было исследовано влияние ХТ на кинетику образования наночастиц Se. Величины констант скорости ( $k$ ) реакции формирования наночастиц и наноконпозитов были рассчитаны по методу Гуггенгейма [2]. По мере образования наноконпозитов значение оптической плотности при  $\lambda = 280$  нм постепенно нарастало и в равновесии достигало постоянного значения. Время установления равновесия находилось в интервале от 18 до 24 часов.

Расчет  $k$  был проведен по формуле

$$k = \ln(D_k / (D_k - D_i)) / t_i,$$

где  $D_k$  – оптическая плотность в состоянии равновесия,  $D_i$  – оптическая плотность в определенный момент времени  $t_i$ .

На рис. 1 показаны зависимости константы скорости реакции образования наночастиц от массовой концентрации Se в отсутствие и присутствии ХТ. В присутствии стабилизирующего фермента наблюдался рост константы скорости, начиная с  $C_{Se} = 0.01$  масс. %. До этой точки константы скорости были близки во всех изученных

образцах. При этой концентрации, по видимому, происходило насыщение адсорбционной емкости поверхности наночастиц Se.

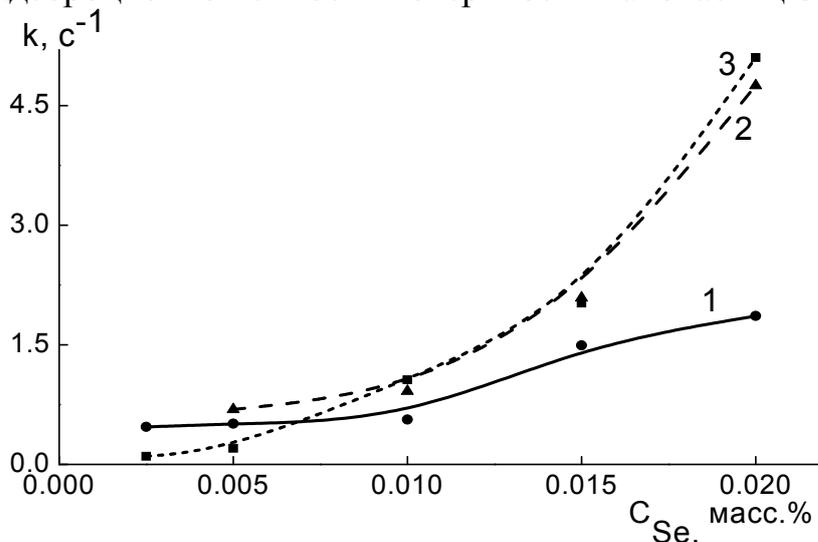


Рисунок 1 – Зависимости константы скорости реакции образования красного аморфного Se без ХТ (1) и в присутствии 0.1 масс. % (2) и 0.01 масс. % ХТ (3)

Размерные характеристики полученных наночастиц Se были оценены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Концентрации Se и ХТ составляли 0.01 масс. %. Наночастицы Se, стабилизированные ХТ, представляли собой сферические частицы, изолированные друг от друга (рис. 2).

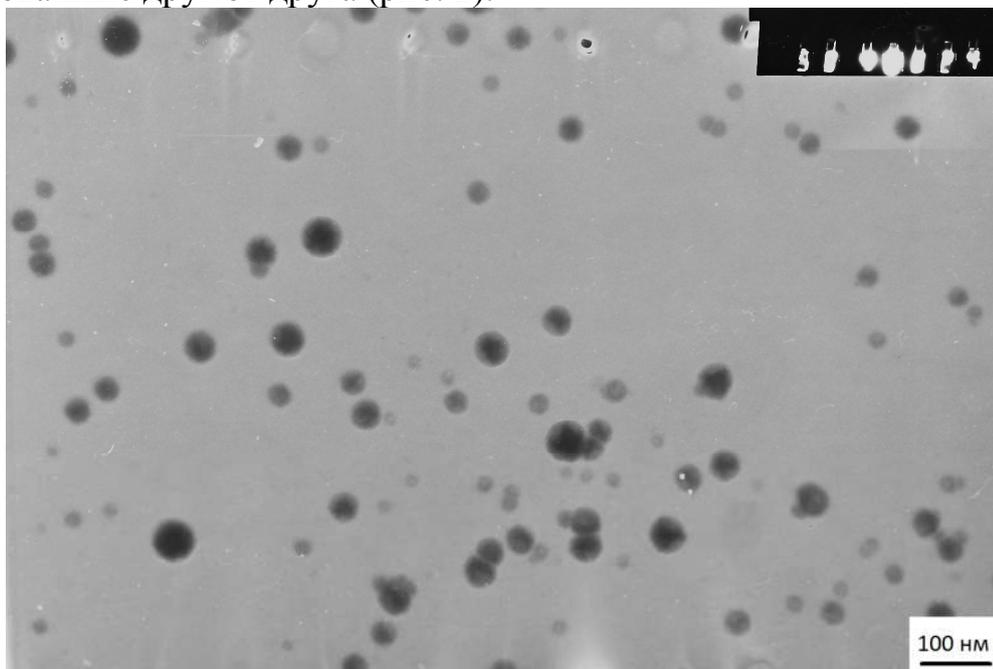


Рисунок 2 – ПЭМ изображение наночастиц Se, стабилизированных ХТ

На рис. 3 представлена гистограмма распределения наночастиц Se по размерам, полученная в результате обработки снимка ПЭМ в программе ImageJ 1.51j8.

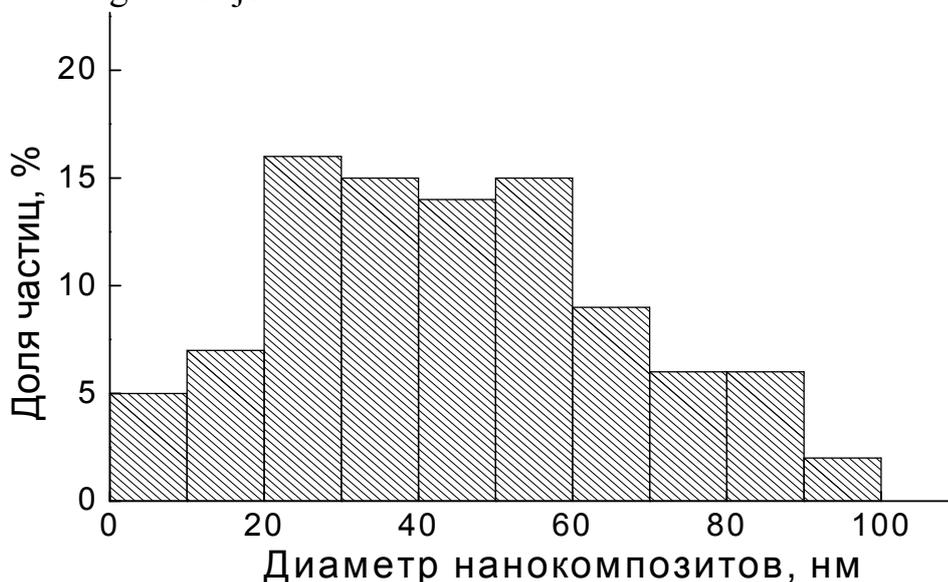


Рисунок 3 – Гистограмма их распределения по размерам, полученная в результате обработки снимка ПЭМ в программе ImageJ 1.51j8

Диаметр полученных наночастиц Se, стабилизированных ХТ, изменялся от ~ 5 до ~ 91 нм. Среднее значение диаметра наночастиц составляло ~ 45 нм.

Таким образом, использование ХТ в качестве стабилизатора наночастиц Se способствовало увеличению константы скорости их образования. Получаемые при этом наночастицы Se обладали средним диаметром ~ 45 нм и сохраняли агрегативную устойчивость в течение длительного времени.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Плющенко, А.В. Протеолитическая активность химотрипсина, иммобилизованного на наночастицах селена / А.В. Плющенко, Л.Н. Боровикова, О.А. Писарев // Прикладная биохимия и микробиология. – 2018. – Т. 54. – №4. – С. 362-365.

2 Березин, И.В. Практический курс химической и ферментативной кинетики / Березин И.В., Клесов А.А. – М.: МГУ, 1976. – 320 с.

Н.И. Позняк, мл. научный сотр.  
Л.В. Дихтиевская, к.х. н., ст. н. сотр.  
В.В. Шевчук, д-р. хим.наук, член-корр.  
(Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, г. Минск)

## **МОДИФИКАТОРЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ**

В качестве высокогигроскопичных примесей калийные руды Старобинского месторождения содержат хлориды кальция и магния. Показано [1], что гигроскопическая точка  $\text{CaCl}_2$  (ч.) составляет 12 %,  $\text{MgCl}_2$  (ч.) – 32%, что снижает гигроскопическую точку  $\text{KCl}$  и ускоряет процесс поглощения атмосферной влаги при более низких значениях относительной влажности воздуха. Так, гигроскопическая точка мелкокристаллического  $\text{KCl}$  с содержанием хлоридов магния и кальция 0,06% равна 54,5 % при нулевой влажности продукта и 72,0 % при наличии в нем 2% влаги. Это ниже гигроскопической точки х.ч.  $\text{KCl}$  (без примесей хлоридов кальция и магния), которая при нулевой и 2%-ной влажности составляет соответственно 86% и 74%. Кроме того, хлориды кальция и магния, характеризующиеся высокой растворимостью, накапливаются в оборотных растворах в процессе обогащения руды и при сушке  $\text{KCl}$  перед его прессованием концентрируются на поверхности прессуемых зерен. При прессовании хлориды кальция и магния наряду с хлоридом калия образуют фазовые контакты между частицами, выполняя роль связующего в прессованной грануле. Сухие гранулы, содержащие примеси  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{CaCl}_2$  и полученные при оптимальных условиях прессования, имеют достаточно высокую прочность. Однако, при адсорбции атмосферной влаги и диффузии ее по границам спрессованных частиц вглубь гранулы происходит образование кристаллогидратов хлоридов кальция и магния, сопровождающееся увеличением их удельного объема следствием чего является частичное разрушение фазовых контактов и возникновение дополнительных напряжений в объеме гранулы. При дальнейшем поступлении влаги происходит растворение фазовых контактов, образованных  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$  и резкое снижение прочности гранул  $\text{KCl}$ . В связи с вышеизложенным целесообразно максимально уменьшить содержание хлоридов кальция и магния в гранулах хлорида калия путем их выщелачивания или

трансформации в малорастворимые и менее гигроскопичные соединения.

Цель работы - разработка эффективных модификаторов, снижающих адсорбцию атмосферной влаги гранулами хлорида калия, содержащими примеси  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$ .

В качестве модификаторов  $\text{KCl}$  по технологическим, экономическим и экологическим критериям выбраны неорганические соединения: карбонат натрия, сульфат натрия, смесь карбоната и сульфата натрия. Исследования проводили на галургическом мелкокристаллическом  $\text{KCl}$ , а также на гранулах флотационного и галургического  $\text{KCl}$  производства ОАО “Беларуськалий”. Модификация поверхности  $\text{KCl}$  проводилась путем обработки его водными растворами указанных неорганических реагентов с последующей сушкой при  $100^\circ\text{C}$ . Неорганические модификаторы могут вводиться или в питание грануляции перед прессованием гранул или на стадии их облагораживания. Определение свойств гранул проводили по стандартным методикам[2].

С использованием рентгенофазового и термогравиметрического методов анализа идентифицированы продукты взаимодействия хлоридов кальция и магния с карбонатом и сульфатом натрия в присутствии  $\text{KCl}$ : хлорид кальция превращается в карбонат и сульфат кальция, а хлорид магния – в основные карбонаты и сульфаты магния различного состава -  $\text{Mg}_n(\text{OH})_m(\text{CO}_3)_k$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_m(\text{SO}_4)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Полученные продукты в большинстве своем характеризуются низкой гигроскопичностью (так, гигроскопическая точка карбоната кальция составляет 93 %), и слабой растворимостью в воде.

В табл. 1 представлены гигроскопические параметры мелкокристаллического  $\text{KCl}$  с примесями  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$ , после обработки его исследованными неорганическими модификаторами при удельных расходах, соответствующих стехиометрии по отношению к  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$ . Как видно, исследованные модификаторы привели к повышению гигроскопической точки  $\text{KCl}$ . Наиболее эффективна смесь  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , так как она с одной стороны обеспечивает наибольшее снижение гигроскопичности  $\text{KCl}$ , а с другой стороны – не оказывает отрицательного влияния при ее избытке. Высокое гидрофобизирующее действие обеспечивает, главным образом, карбонат натрия, благодаря переводу  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$  в практически нерастворимую карбонатную форму, а сульфат натрия обеспечивает значительное упрочнение гранул благодаря переводу хлоридов кальция и магния в сульфатную форму. При обработке гранул хлорида калия неорганическими модификаторами на стадии их

облагораживания оптимальный расход неорганических модификаторов снижается в ~5 раз, поскольку на свойства гранул наиболее существенное влияние оказывает приповерхностный слой гранул толщиной 0,2 мм.

Таблица 1 – Влияние неорганических модификаторов на гигроскопические параметры хлорида калия

Модификатор	Гигроскопические параметры		
	h, %	Q(100%), г/ч	К
-	74,9	0,024	0,0010
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	76,6	0,024	0,0010
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	80,3	0,021	0,0011
смесь Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2 : 1)	79,4	0,017	0,0008

Таблица 2 – Влияние неорганических модификаторов при их оптимальных расходах на физико-химические и механические свойства гранул KCl, содержащего примеси CaCl<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub>

Модификатор	Влагопоглощение, %	Статическая прочность гранул, кгс/гранулу	Разрушаемость гранул, % фр. -0,5 мм после виброизмельчения фр. -4+2 мм при W=0,2 %	Слеживаемость кг/см <sup>2</sup>	Индукционный период растворения гранул, с	Общая пористость, %
Гранулы флотационного хлорида калия						
-	0,055	6,0	1,2	2,2	6	5,5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,040	6,8	0,8	1,7	20	4,9
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,036	6,6	0,9	1,9	22	5,0
смесь Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,038	7,0	0,7	1,5	26	4,8
Гранулы галургического хлорида калия						
-	0,103	4,0	0,9	3,5	3	3,4
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,072	4,6	0,6	3,2	18	3,0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,060	4,4	0,7	3,1	16	2,8
смесь Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,062	4,7	0,5	2,9	20	2,6

В табл. 2 представлены результаты влияния сульфата и карбоната натрия, а также их смеси при соотношении 2 : 1, вводимых на стадии облагораживания, на физико-химические и механические свойства гранул флотационного и галургического КСІ.

Как видно, модифицирование гранул КСІ исследованными солями обеспечивает повышение влагостойкости и прочности гранул и снижение их слеживаемости и разрушаемости. Защитный слой, образованный малорастворимыми карбонатами и основными сульфатами магния и кальция, заметно уменьшает скорость растворения гранул КСІ в воде, что проявляется в увеличении индукционного периода их растворения. Модифицирование неорганическими солями позволяет более эффективно защищать гранулы КСІ при хранении их при повышенных температурах и высокой относительной влажности воздуха. Это обусловлено частичной закупоркой поверхностных пор гранул образовавшимися малорастворимыми карбонатами и основными сульфатами кальция и магния, в результате чего тормозится диффузия молекул воды в объем гранул. Общая пористость модифицированных гранул флотационного КСІ снижается до 4,8-5,0 %, против 5,5 % для исходных; галургического – до 2,6-3,0 %, против 3,4 % - для исходных. Сравнение действия исследованных модификаторов показывает, что кальцинированная сода приводит к самой высокой гидрофобизации поверхности гранул, однако существует опасность ее передозировки и неравномерного распределения, что влечет за собой снижение влагостойкости гранул. Кроме того, карбонат натрия подвержен гидролизу, приводящему к образованию углекислого газа, что отрицательно сказывается на прочности гранул. Сульфат натрия оказывает более слабое гидрофобизирующее действие, однако не оказывает отрицательного влияния при избытке или неравномерном распределении, что обеспечивает упрочнение гранул и низкую их разрушаемость. При использовании совместных растворов сульфата и карбоната натрия недостатки, присущие отдельным модификаторам, нивелируются и создаются наиболее благоприятные условия для сохранности гранул КСІ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Маркин А.Д., Дихтиевская Л.В., Шломина Л.Ф. и др. // Весті НАН Беларусі, сер.хім. навук. 2004. № 4. С.114-116.
2. Кувшинников, И.М. Минеральные удобрения и соли. Свойства и способы их улучшения / И.М.Кувшинников. М.: Химия, 1987, 256 с.

3. Патент № 5966 РБ, МПК<sup>7</sup> С 05D 1/02. Способ получения гранулированных калийных удобрений. Опубл. 2004.03.30.

4. Патент № 8537 РБ, МПК<sup>7</sup> С 05D 1/02. Способ получения гранулированного хлористого калия. Опубл. 2006.10.30.

5. Патент № 10300 РБ, МПК(2006) С 01D 3/00. Способ уменьшения слеживаемости хлористого калия, содержащего примеси хлоридов кальция и магния. Опубл. 2008.02.28.

УДК 621.357.7

С.Ю. Почкина, аспирант  
Н.Д. Соловьева, проф., д-р техн. наук  
Е.В. Ченцова, доцент, канд. хим. наук  
(СГТУ имени Гагарина Ю.А., Саратов)

### **ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ РЕВЕРСИВНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА СПЛАВА Zn-Ni-Co**

Повышение защитной способности электролитически осаждаемых покрытий – актуальная проблема гальванотехники. Перспективным направлением в решении данной проблемы является нанесение сплавов, в частности, сплавов на основе цинка. Сплавы цинка с металлами группы железа (Ni, Co) могут служить альтернативой коррозионностойким кадмиевым покрытиям. Электроосаждению сплавов Zn-Ni, Zn-Ni-Co, уделено большое внимание [1,2]. Однако остается ряд вопросов, связанных с многокомпонентностью электролитов, экологичностью и производительностью процесса, а также другие, которые требуют дополнительного изучения. Представляет интерес использование глицина в составе электролита, который обладает многофункциональными свойствами, и применение нестационарного режима электролиза, позволяющего интенсифицировать процесс, изменять структуру и, соответственно, свойства электроосаждаемого покрытия.

Целью работы являлось изучение влияния параметров реверсивной поляризации на состав и свойства сплава Zn-Ni-Co, осаждаемого из сульфатно-глицинатного электролита.

Электроосаждение сплава проводили на стальную основу марки ст. 45 из сульфатно-глицинатного электролита состава, моль/л: ZnSO<sub>4</sub> 0,21, NiSO<sub>4</sub> 0,12, CoSO<sub>4</sub> 0,07, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,18, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH 0,93 в реверсивном режиме электролиза. Для приготовления электролита использовались реактивы марки «х.ч.». Величину pH растворов

доводили до pH  $5,5 \pm 0,1$  с помощью NaOH, контролировали pH-метром "Эксперт-pH". Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод (х.с.э) сравнения. Анодом служил графитовый материал марки EC01 (ГОСТ 3518-95). Снятие E, t кривых при реверсивном режиме осуществлялось с помощью потенциостата P-8S. Режим реверсивной поляризации: плотность тока в катодном импульсе ( $i_k$ ) варьировалась от 10 мА/см<sup>2</sup> до 40 мА/см<sup>2</sup>, в анодном импульсе ( $i_a$ ) - 40 мА/см<sup>2</sup>. Длительность импульса катодной поляризации ( $\tau_k$ ) 6-20 с, анодной поляризации ( $\tau_a$ ) 0,5-1 с. Состав сплава определяли рентгенофлуоресцентным методом с помощью прибора Niton с точностью  $\pm 0,05$  %. Защитную способность образцов определяли по экспресс-методике путем снятия потенциодинамических зависимостей в 3 %-растворе NaCl при скорости развертки потенциала 4 мВ/с на потенциостате P-8S. Защитная способность электроосажденного покрытия оценивалась по величине области пассивного состояния на E,i кривых.

Анализ E-t кривых, полученных при варьировании параметров реверсивного режима электролиза ( $i_k$ ,  $i_a$ ,  $\tau_k$ ,  $\tau_a$ ), показал зависимость потенциала электрода в период катодной поляризации от величины  $i_k$  и  $\tau_k$ : увеличение его электроотрицательного значения во времени катодного импульса (рисунок 1а, 1б, 1в)

При использовании катодных плотностей тока менее 20 мА/см<sup>2</sup> в период анодной поляризации потенциал электрода изменяется приблизительно до -0,35 В в начальных циклах, а затем при увеличении числа циклов (через 50-60 секунд электролиза) смещается в электроотрицательную сторону примерно на 50 мВ.

С увеличением плотности тока в катодном импульсе величина потенциала на электроде в анодном импульсе мало меняется с увеличением числа циклов, определяется величиной  $i_k$ , и в незначительной степени длительностью катодной и анодной поляризации, а также плотностью тока анодной поляризации.

Использование перемешивания электролита снижает поляризацию электрода в катодный период и смещает потенциал на электроде в анодный период в область более отрицательных значений.

Примеры влияния параметров реверсивного режима электролиза на выход по току (Вт), состав формирующегося сплава Zn-Ni-Co и его защитную способность представлены в таблице 1.

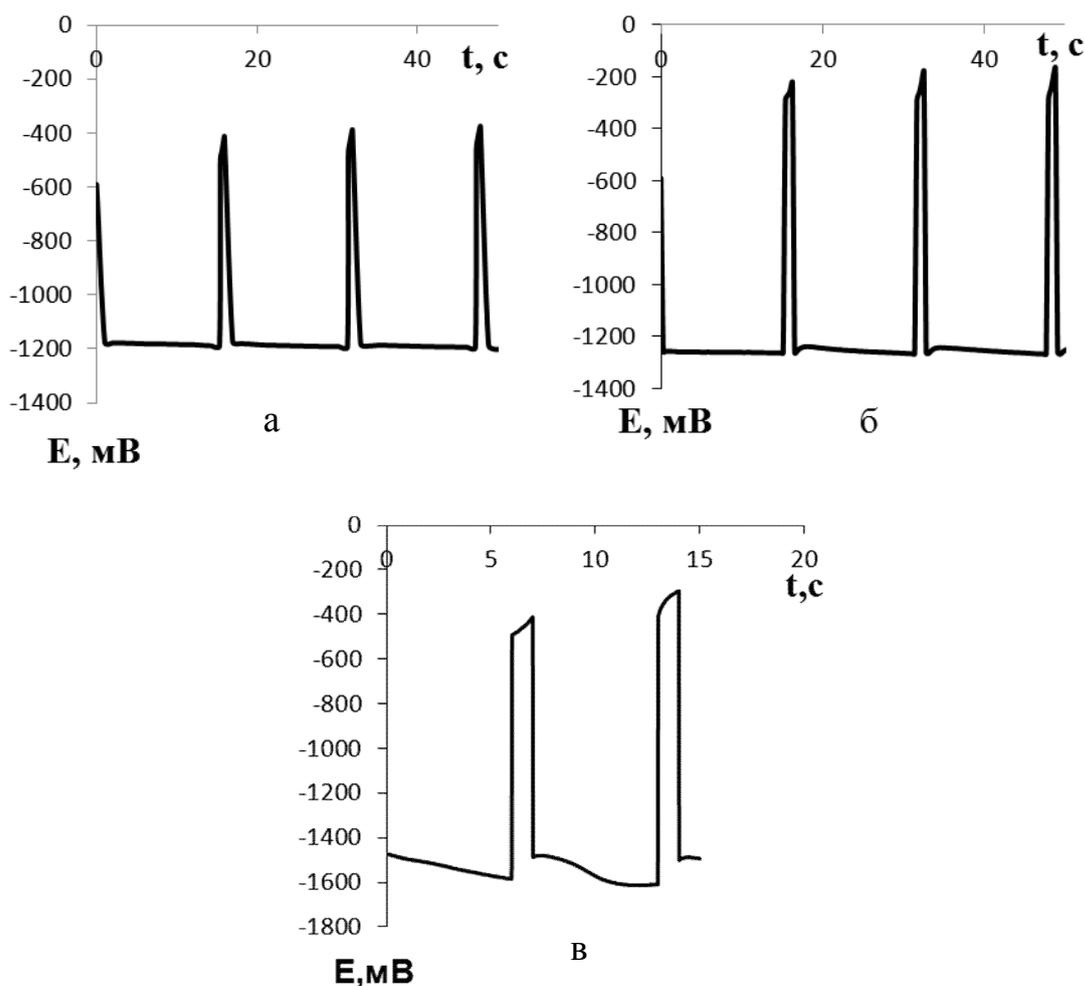


Рисунок 1. E-t кривые осаждения сплава Zn-Ni-Co в электролите состава моль/л:  $ZnSO_4$  - 0,21,  $NiSO_4$  - 0,12,  $CoSO_4$  - 0,07,  $Na_2SO_4$  - 0,18,  $NH_2CH_2COOH$  - 0,93 в реверсивном режиме электролиза:

а-  $i_k = 10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\tau_k = 15 \text{ с.}$ ,  $i_a = 40 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\tau_a = 0,5 \text{ с.}$

б-  $i_k = 20 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\tau_k = 15 \text{ с.}$ ,  $i_a = 40 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\tau_a = 1 \text{ с.}$

в-  $i_k = 40 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\tau_k = 6 \text{ с.}$ ,  $i_a = 40 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\tau_a = 1 \text{ с.}$

При увеличении длительности катодной поляризации наблюдается снижение содержания легирующих компонентов (Ni и Co) и как следствие – уменьшение защитной способности покрытия. Рост плотности тока до  $20 \text{ mA/cm}^2$  в катодном импульсе при прочих равных условиях незначительно влияет на суммарное количество Ni и Co в составе сплава и на  $\Delta E$ . Однако при дальнейшем росте  $i_k$  их содержание уменьшается. Для объяснения зависимости количества легирующих компонентов в составе сплава Zn-Ni-Co от  $i_k$  и  $\tau_k$  можно предположить, что определяющую роль играет изменение pH в приэлектродном слое в период катодной поляризации, приводящее к образованию более устойчивых нейтральных и отрицательно заряженных комплексных ионов [3]. Их присутствие на поверхности

электрода затрудняет анодные процессы в период анодной поляризации: на электроде происходит уменьшение наводороживания, о чем свидетельствует повышение кислотности в приэлектродном слое, и преимущественный переход цинка в ионное состояние, так как комплексы цинка менее устойчивы, чем комплексы никеля и кобальта. Кроме того, возможно образование соединений, пассивирующих поверхность:  $\text{Co}(\text{OH})_3$ ,  $\alpha\text{-CoGly}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  [4]. В последующем катодном цикле процессы протекают на поверхности свежесаженного сплава, содержащего оксидные, гидроксидные и адсорбированные комплексные соединения разряжающихся ионов металлов. Конкурирующие скорости всех процессов в катодный и анодный импульсы определяют величину потенциала на электроде, состав формирующегося покрытия.

Таблица 1. Влияние  $i_k$ ,  $\tau_k$ ,  $\tau_a$  в реверсивном режиме электролиза на выход по току (Вт), состав сплава и его защитную способность ( $\Delta E$ ). Плотность тока в анодном импульсе 40  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , толщина покрытия  $\sim 5$  мкм.

$i_k$ , $\text{mA}/\text{cm}^2$	$\tau_k$ , с	$\tau_a$ , с	Состав сплава, %			Вт, %	$\Delta E$ , В
			Zn	Ni	Co		
10	15	1	80,6	16,9	2,5	67,0	0,65
	20	1	82,0	15,4	1,94	61,0	0,60
	15	0,5	81,4	16,4	2,2	69,0	0,70
20	10	1	79,8	18,5	1,7	76,0	0,71
	15	1	81,0	18,0	1,0	72,0	0,65
30	10	1	84,4	12,7	2,9	80,0	0,67

Результаты проведенного исследования показали, что повышение плотности тока в катодной период более 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$  в используемых временных периодах катодной и анодной поляризации приводит к снижению защитной способности покрытия. С увеличением катодной плотности тока до 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$  следует уменьшать  $\tau_k$ , что обеспечивает повышение выхода по току и защитной способности.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Grill, C.D. Preparation and investigation of combinatorially electrodeposited zinc–nickel, zinc–cobalt, and zinc–nickel–cobalt material libraries: Zn-Ni, Zn-Co and Zn-Ni-Co material libraries/ C.D. Grill, J.P. Kollender, A.W.Hassel// Phys. status solidi A., 2017. - V. 214. - N 9. 1600706. DOI: 10.1002/pssa.201600706.
- 2 Шмид, В.Л. Прогнозирование фазового состава и концентрационных границ существования фаз для тройных

электролитических сплавов Zn-Ni-Co/ В.Л. Шмид, И.Г. Жихарева, А.А. Ракашов //Научно-технический вестник Поволжья, 2015. - №3. - С.74-78.

3 Березин, Н.Б. Состояние и поведение глицина в водных растворах. Роль глицинатных комплексов при электроосаждении металлов и сплавов/ Н.Б. Березин, Т.Н. Березина, Ж.В. Межевич, В.А. Сысоев // Вест. Казан. технол. ун-та, 2014. - Т. 17. - № 22. - С. 355-359.

4 Турьян, Я.В. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии/ Я.В. Турьян. М.: Наука, 1989.

С.А. Пушкин, студент  
(НТУУ «КПИ им. Игоря Сикорского», г. Киев)

### **СКОРОСТНОЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ЦИНКОВАНИЯ**

Цинковое покрытие является самым распространенным антикоррозионным покрытием. Его широкое применение обусловлено такими основными причинами: 1) высокая природная стойкость самого цинка вследствие образования на цинке в коррозионной среде защитных пленок из продуктов коррозии; 2) сильный анодный характер защиты стали в атмосферных условиях и в пресной воде при температурах до 70 °С (но при высоких температурах, в агрессивных средах защищает сталь только механически, превращаясь из анодного покрытия в катодное).

Цинковые покрытия наиболее широко применяется для защиты от коррозии деталей машин, крепежных деталей, стальных листов и других деталей, работающих в окружающей атмосфере различных климатических районов. Также цинковое покрытие применяют для защиты от коррозии водопроводных труб, некоторых предметов домашнего обихода, резервуаров, соприкасающихся с пресной водой при повышенной температуре [1].

Наиболее распространенным считаются электролитический метод цинкования. Электролиты для цинкования разделяют на две группы: простые (сернокислые, борфтористоводородные, хлористые, бензолсульфоновые), в которых цинк находится в виде гидратированных ионов, и комплексные (цианидные, цинкатные, пирофосфатные, аммиакатные и др.), в которых цинк присутствует в виде комплексных ионов.

Преимуществом простых электролитов является возможность получения покрытия при больших скоростях, однако равномерность покрытия при этом достаточно низкая. Комплексные электролиты обладают повышенной рассеивающей способностью и лучшей равномерностью осаждения покрытия, но скорость осаждения в них ниже, чем у простых электролитов. Следует отметить, что в состав электролитов цинкования вводят различные органические добавки, которые улучшают качество и равномерность осадка, вследствие чего получают блестящие покрытия [2].

Однако, основной проблемой, как гальванического цинкования, так и других гальванических процессов, является высокая экологическая небезопасность, вследствие возможности попадания в окружающую среду со сточными водами токсичных компонентов, таких как, например, борная кислота (3 класс опасности), моноэтаноламин (2 класс опасности) и другие органические добавки. Таким образом, актуальной научно – практической задачей является разработка экологически безопасного электролита цинкования.

Для нанесения и ремонта цинкового покрытия, в частности нанесение горячим способом, перспективным является гальваническое осаждение электрохимических покрытий натиранием. Согласно методу, осаждаемый слой металла формируется на поверхности покрываемого образца, с использованием инертного или состоящего из металла покрытия электрода – инструмента, состоящего из рабочего электрода с прокладкой из пористого материала и токоподводящего держателя (рис.1). Метод натирания позволяет исключить применение гальванических ванн и сопутствующего оборудования, а также позволяет осуществлять ремонт поврежденных покрытий по месту эксплуатации.

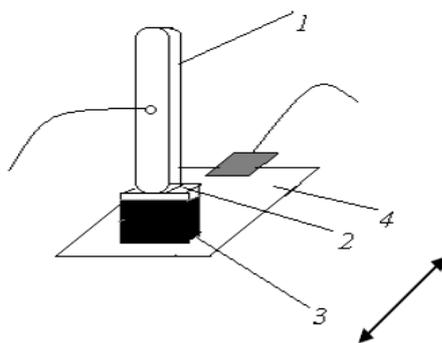


Рис.1 Схема установки осаждения покрытий методом электронатирания [3].

1 – держатель; 2 – электрод – инструмент (анод); 3 – адсорбирующий материал; 4 – покрываемая поверхность (катод)

Однако следует отметить, что для реализации данного способа цинкования, серьезным требованием к электролиту является экологическая безопасность (не токсичность) компонентов, вследствие возможности прямого попадания электролита в окружающую среду. Наиболее экологически безопасным является электролит состава:  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  - 350 г/л,  $(NH_4)_2SO_4$  - 30 г/л, поскольку его основные компоненты являются экологически безопасными и в основном используются в качестве удобрений. Преимуществом электролита является высокая допустимая плотность тока ( $25 - 60 \text{ А/дм}^2$ ) [4]. Однако поскольку он не содержит других добавок и содержание фонового компонента невелико, качество получаемого осадка будет достаточно небольшим.

Для улучшения качества получаемого осадка в данной работе было предложено ввести в состав раствора поверхностно-активную добавку, лимонную кислоту (нетоксичное вещество). Исходя из начальных исследования, введение данной добавки способствует увеличению катодной поляризации (рис.2), что в свою очередь повышает рассеивающую способность электролита, и может привести к получению гладких, мелкокристаллических осадков.

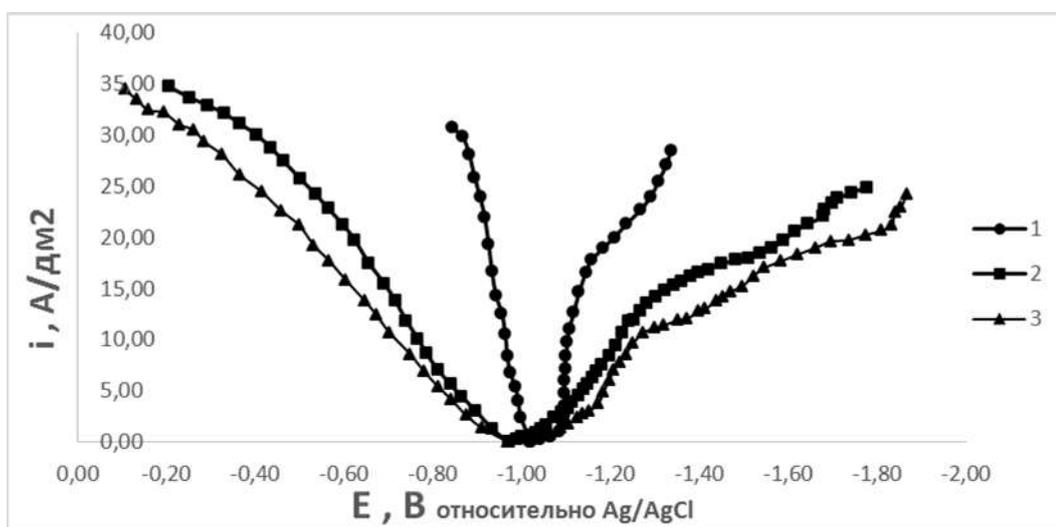


Рис.2 Поляризационные кривые снятые в электролите цинкования с добавками: **1** – 0 г/л лимонной кислоты; **2** – 10 г/л лимонной кислоты; **3** – 20 г/л лимонной кислоты.

Кроме того, как видно из рис. 2 при увеличении концентрации лимонной кислоты увеличивается поляризуемость, однако уменьшается величина предельной плотности тока. Исходя из значений поляризуемости и предельной плотности тока можно сделать вывод, что оптимальная концентрация лимонной кислоты

составляет 10 г/л. При этом предельная плотность тока, которая определяет максимальную рабочую, снижается незначительно.

В данной работе предложено введение поверхностно – активной добавки (лимонная кислота) в электролит цинкования, предложено оптимальную концентрацию добавки и исследовано её влияние на скорость осаждения и качество осаждаемого покрытия для использования в методе электронатирания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Беленький М.А. Электроосаждение металлических покрытий. Справ. изд. Беленький М.А., Иванова А.Ф., М.: Металлургия, 1985, 288 с.
2. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979 г., – 352 с., ил.
3. Ившин Я.В., Кайдриков А.И. Особенности процесса нанесения покрытий методом селективного электронатирания // Вестник Казанского технологического университета, 2013.
4. Шлугер М.А. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2-х томах/Под ред. М.А. Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985 – Т. 1. 1985, 240 с., ил.

УДК 666.3.015.4-661.635.41: 544.032.14.

В.М. Разгуляева, студент, И.М. Гиниятуллин, студент

Д.И. Переверзев, студент

(УрФУ, г. Екатеринбург)

Е.А. Богданова, с.н.с., к.х.н.

(ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург)

### **РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА**

В настоящее время активно применяемыми для заполнения дефектов и восстановления костной ткани являются материалы на основе гидроксиапатита (ГАП) в различных формах – порошки, микрокапсулы, покрытия, керамические материалы [1]. Большой интерес представляет ГАП-керамика, однако, вследствие низких показателей механических свойств ее применение ограничено и возможно только в ненагружаемых областях [2]. При разработке имплантатов, способных выдерживать регулярные значительные механические нагрузки, целесообразно использовать плотно спеченную тонкодисперсную керамику [3]. Нанокерамика имеет ряд преимуществ по сравнению с другими керамическими материалами

(высокая твердость и прочность, устойчивость к воздействию высоких температур и др.), но при ее создании возникает проблема наследования исходной наноструктуры от одной технологической стадии к другой, что требует исследований, направленных на отработку технологических условий ее получения, а также отбор исходных порошковых материалов и способов их синтеза.

Получать исходные порошки высокой степени дисперсности удастся при использовании «мокрых» способов синтеза ГАП. В данной работе для получения керамики подобного рода использовали ГАП, полученный осаждением из раствора [4], имеющий хорошо развитую поверхность, высокую степень дисперсности и узкое распределение агрегатов по размерам (табл. 1, рис. 1).

Таблица 1. Характеристики ГАП, полученного методом осаждения из растворов

Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{пор}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$D_{расч.}$ , нм
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	98.8021	10.3677	0.005483	2.9293	20.73

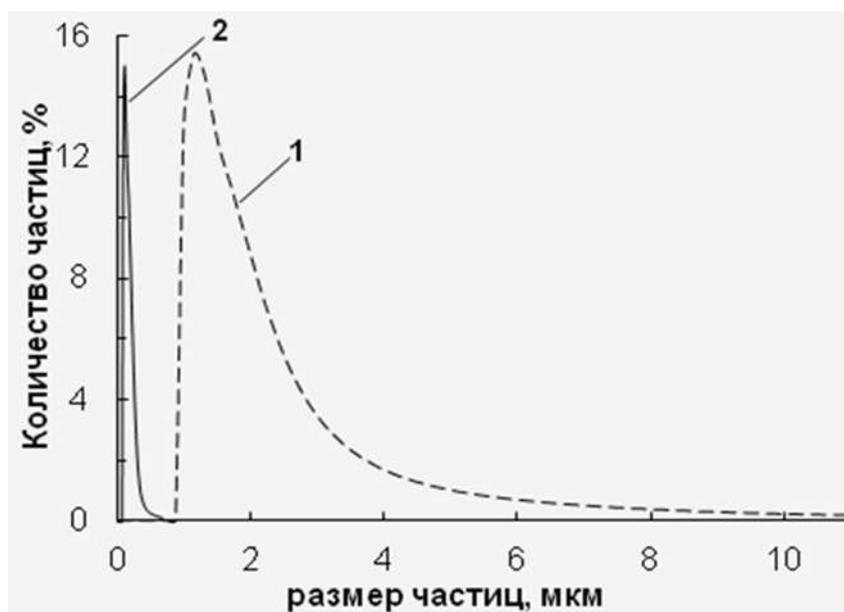


Рис. 1. Гистограмма распределения по размерам частиц кристаллического ГАП: 1 -  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ; 2 -  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , обработка УЗ 2 мин

Известно, что дополнительно повысить прочность керамики на основе осажденного ГАП можно за счет его армирования дисперсными частицами неорганических соединений [1, 5], поэтому

авторами был осуществлен синтез дисперсно-упрочненных композиционных материалов на основе осажденного ГАП путем механохимической активации исходных компонентов в вибрационной мельнице MLW 4000 KM 1. В качестве армирующих добавок были использованы:  $ZrO_2$  – для улучшения механических свойств ГАП; химически инертный  $Al_2O_3$  – для упрочнения ГАП;  $SiO_2$  – для индуцирования твердотельных диффузионных реакций.

Из полученных порошковых материалов сухим прессованием были сформованы таблетки. Для прессования использовался ручной гидравлический пресс и стальная пресс-форма (прессование без выдержки с максимальным давлением в пресс-форме 20 МПа). Отжиг исследуемых образцов производили в муфельной печи Nabertherm L 9/11 в интервале температур 200–1000°C с шагом 200°C при скорости нагрева 10°C/мин, охлаждение до комнатной температуры проводилось с печью. Рентгенофазовым анализом (Shimadzu XRD 700) определен фазовый состав исходных веществ и композитов.

В настоящее время ведутся сравнительные испытания композитов  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2-ZrO_2$  (10-30 масс.%  $ZrO_2$ ),  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2-Al_2O_3$  (10-30 масс.%  $Al_2O_3$ ),  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2-SiO_2$  (10-30 масс.%  $SiO_2$ ). Изучается влияние армирующей добавки и ее количества на процесс спекания и интенсификацию процессов уплотнения композиционного материала при обжиге, механические свойства и поверхностные характеристики материала.

В работе используются современные физико-химические методы анализа: сканирующая электронная микроскопия (микроскоп JEOL JSM 6390 LA); дифференциальный термический и термовесовой анализы (Thermoscan-2, ООО «Аналитприбор»); метод БЭТ (анализатор площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 V1.03, V1.03 t); дисперсионный анализ (универсальный лазерный экспресс анализатор распределения размеров частиц Horiba LA-950); оценка прочностных характеристик – микротвердомер ПМТ-3.

Результаты, полученные при изучении взаимодействия в системах  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2-ZrO_2$  (10-30 масс.%  $ZrO_2$ ),  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2-Al_2O_3$  (10-30 масс.%  $Al_2O_3$ ),  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2-SiO_2$  (10-30 масс.%  $SiO_2$ ), происходящего при высокотемпературной обработке, выявление взаимосвязи между составом, способом синтеза, микроструктурой и механическими свойствами позволят подобрать оптимальное соотношение исходных компонентов и технологические параметры процесса, способствующие получению композиционного

материала с улучшенными прочностными характеристиками, при сохранении биосовместимости, присущей ГАП.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Баринов, С.М. Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев. М.: Наука, 2006. 204 с.

2 Влияние термообработки на спекание и прочность керамики из нанопорошков гидроксиапатита / Н.В. Бакунова, С.М. Баринов, В.М. Иевлев, В.С. Комлев др. // Материаловедение. 2010. № 12. С. 11-15.

3 Уплотнение нанопорошков гидроксиапатита с применением гидростатического прессования / Н.В. Петракова, С.М. Баринов, Е.В. Евстратов, М.И. Алымов и др. // Материаловедение. 2016. № 11. С. 35-41.

4 Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г. Способ получения суспензии гидроксиапатита: Патент РФ № 2406693. 2010.

5 The Effects of MgO, ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> as Additives on Microstructure and Mechanical Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fap Composite / A. Guidara, K. Chaari, S. Fakhfakh, J. Bouaziz // Materials Chemistry and Physics. 2017. V. 202. P. 358-368.

УДК 622.273.2

Ш.Т. Рахимов, соискатель

(ТАСИ, г.Ташкент)

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗОЛЫ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ В РАСТВОРНЫХ СМЕСЯХ И БЕТОНАХ**

Наши исследования посвящены вопросу использования отходов горнодобывающей промышленности (песок пустой горной породы, отходы добычи и обработки мрамора), энергетической промышленности (зола-унос тепловых электростанций), медеплавильной промышленности (медеплавильные шлаки) при приготовлении закладочных смесей, применяемых для закладки выработанного пространства при подземных горных работах.

Так установлено, что зола-унос может быть использована без переработки в качестве добавки при помоле цементного клинкера (до 15% массы цемента) без изменения свойства цементного клинкера;

пластифицирующей добавки в легкие и тяжелые бетоны, растворы (до 60% массы цемента); сырья для строительства и укрепления оснований дорог (до 20% массы цемента и песка); добавки в производство глиняного кирпича (до 45% объема кирпича); взамен песка в производстве легкобетонных изделий (15-25% объема заполнителей); компонента для производства местных вяжущих (до 80% массы вяжущего) марок 75-400; сырья для минеральных удобрений и нейтрализации кислых почв в сельском хозяйстве[1].

Зола-унос относится к полиминеральным материалам, содержащим в зависимости от вида сжигаемого угля различное количество стекловидной фазы (40-65%), в виде частиц шарообразной формы размером до 100 мкм, дегитратированные глинистые вещества, муллит, магнезит, кварц, различные соединения кальция, магния, серы. В отличие от породы углеобогащения в золе-уносе ТЭС уголь как таковой отсутствует, а горючая часть ее представлена различными модификациями коксовых остатков.

В зависимости от месторождения углей зола-унос характеризуется различным химическим составом. Следует отметить, что химический и минералогический составы, а также структурно-физические свойства и содержание горючего остатка в золе-уносе меняются в зависимости от поля электрофильтра, в котором осуществляются ее отбор. Этим объясняется то, что технологические свойства золы-уноса, ее плавкостная характеристика и характер формирования структуры получаемого строительного материала будут различными [2].

В области использования вяжущих свойств золы проведены исследования отечественными и зарубежными учеными Нудельманом Б.И., Тохировым М.К., Газиевым У.А., Будниковым П.П., Баженовым П.И., Бутом Ю.М., Буровым Ю.С., Кинасом В.З., Поповым Н.А. и др. Первую квалификацию топливных шлаков и зол исходя из вида исходного угля предложил Н.А.Попов [3]. Продуктами гидратации являются: низкоосновный гидросиликат  $CSH(B)$  в результате снижения концентрации извести в растворе, гидрогеленит, моносulfат  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$ .

Наряду с этими основными новообразованиями в зольных вяжущих, в зависимости от условий твердения, наблюдаются следующие характерные образования кристаллической фазы: при нормальных условиях твердения-гелсагональные гидроалюминаты и гидросульфалюминаты, при пропаривании – начало образования гидрогранатов, при автоклавной обработке – увеличение количества гидрогранатов.

В таблице-1 приведены химические составы зол основных угольных бассейнов, которые получили наибольшее применение в строительстве или опробованы с этой целью. Представленную совокупность зол различных угольных бассейнов можно рассматривать как состоящую из двух классов. К первому классу относятся золы, способные при смешивании с водой, затвердевать в камневидное тело. Ко второму классу, затвердевающие при смешивании с водой, но при наличии извести, т.е. проявляющие свойства пуццоланов.

Исследования влияния добавок извести и ПАФ на прочность золоцементных композиций позволили автору установить оптимальные пределы дозировки: известь 5-6%, АЦФ, ФЕСМАЛ и СДБ-М-0,3% от массы «зола-цемент». Введение этих добавок обеспечивает рост прочности цементного камня на 22-30%, а золоцементной композиции на 25-34%. Поэтому, по нашему мнению, золу получаемую на Ангренской ГРЭС, рационально использовать как добавку к строительным растворам и бетонам с целью экономии вяжущего и частичной замены мелких заполнителей.

Значительный интерес для нас представляют исследования, проведенными учеными на золе-унос Ангренской ГРЭС. В работах [4] Тохирова М.К., Касимова И.К. и др. рекомендуется применять золу-унос в бетонах для замены части цемента в количестве не более 10-15%. Это позволяет улучшить удобоукладываемость бетонной смеси, снижает усадку и тепловыделение при твердении бетона. Вместе с тем зола замедляет процесс твердения бетона в начальные сроки, снижает водопроницаемость и морозостойкость. Но введение пластифицирующее – воздухововлекающей добавки на основе водорастворимой смолы САФА позволило ускорить твердение бетона. В качестве минеральной добавки была использована зола-унос Ангренской ГРЭС с дисперсностью 3500 см<sup>2</sup>/г, а количество ее изменялось от 20 до 40%. Высокая дисперсность золы, сплавленность частиц различной гранулометрии положительно влияют на удобоукладываемость бетонной смеси, особенно с небольшим расходом вяжущего.

Совместное использование активной минеральной и пластифицирующе-воздухововлекающей добавок обеспечивает до 30% экономии цемента в бетонах марок 200-400 без ухудшения удобоукладываемости и прочности бетона. При этом морозостойкость увеличивается до 200 циклов, что является следствием повышенного на 3-4% воздухоудержания бетона.

Махамадалиев И.М. [5] использовал золу-унос Новоангреновской ГРЭС с  $S_{уд.}=300 \text{ м}^2/\text{кг}$  как наполнитель при получении бетонных смесей на активированном цементном вяжущем. Добавками к цементу служили суперпластификатор С-3, ЛСТ, КЖН – кубовая жидкость производства натрий– карбоксиметилцеллюлозы и СВК–сток вводный концентрированный ПО «Электрохим».

Им установлены особенности гидратации наполненного цементного вяжущего с МНЗ – модифицированным зольным наполнителем и, что возможно получение золоцементного вяжущего с уменьшением на 28-50% расходом цемента и низкой водопотребностью, все это позволяет получать золоцементный камень с повышенным структурно – механическими показателями за счет использования МНЗ и скоростного перемешивания.

**Таблица 1. Химические составы зол основных угольных бассейнов**

№ п/п	Наименование тепловых электростанций	П.П. П.	Содержание, % на прокаленные вещества						
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O +K <sub>2</sub> O
1	Иркутская (Ангарская)	5,0	60,5	20,7	5,4	6,4	1,20	0,2	следы
2	Красноярская	1,02	44,2	9,98	12,54	27,71	4,30	0,95	0,32
3	Нижнетагильская	0,69	53,95	24,25	11,66	3,25	3,15	0,90	1,7
4	Новосибирская	15,52	56,61	23,62	6,93	7,05	1,94	0,42	3,04
5	Ступинская	1,34	47,35	34,2	13,5	1,72	1,84	0,40	-
6	Сызранская	2,7	42,16	13,6	6,28	28,32	2,53	5,82	2,0
7	Среднеуральская (Экибастузский уголь)	5,35	57,66	33,18	3,20	0,62	0,30	0,13	0,19
8	Том-Устинская	11,78	59,60	22,4	10,27	5,34	1,08	0,22	0,19
9	Южно-Кузбасская	9,15	55,51	31,04	5,73	4,24	1,21	0,44	1,83
10	Ирша-Бородинская (Канско-ачинский уголь)	2,3	47,0	13,0	8,1	25,4	5,2	0,83	0,4
11	Ангреновская	3,7	35,80	18,45	15,30	18,30	4,15	3,80	0,5

Анализ отечественной и зарубежной литературы по применению золы тепловых электростанций, позволяет сделать вывод, что большинство работ посвящены получению золоцементных композиций с введением большой гаммы химических добавок, с применением скоростного перемешивания или роторно-

пульсационных аппаратов для приготовления различных видов бетона.

Золоцементные композиции нами используются для закладочных смесей, отличающихся от бетонов различными физико-механическими характеристиками (прочностью, подвижностью и др.), а также условиями эксплуатации закладочных массивов, считаем актуальными вопросы исследования по применению песка пустой горной породы, отходов обработки мрамора, золы-унос, шлаки медеплавильного производства, портландцемент и суперпластификатор для получения закладочных смесей, используемых в подземных работах при добыче полезных ископаемых.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Волженский А.В. Бетоны и изделия из шлаковых и зольных материалов/ А.В. Волженский, Ю.С. Буров, Б.Н. Виноградов, К.В. Гладких. М.: Стройиздат, 1969, стр.389-392.
2. Иванов И.А. Легкие бетоны на основе золы электростанций/ И.А. Иванов. М.: Стройиздат, 1986, стр.42-47.
3. Попов Н.А. О рациональных путях комплексного использования зол электростанций/ Н.А. Попов, И.А. Иванов Ж. М.: Строительные материалы, №8, 1963.
4. Шах Тахер Мухаммад. Золобетон с добавкой САФА/ Шах Тахер Мухаммад, И.К. Касимов, М.К. Тохиров Ж. Т.: Архитектура и строительство Узбекистана, 1984, №5.
5. Махамдалиев И.М. Бетоны на активированном вяжущем и с зольным наполнителем/ И.М. Махамдалиев. Т.: Автореферат диссертации канд.тех.наук, Ташкент, 1993.

УДК 541.138/546.56-121:539.2

А.Е. Рыскулов<sup>1</sup>, А.Л. Козловский<sup>1,2</sup>, С.Б. Кислицин<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан  
<sup>2</sup>Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ КЕРАМИК BeO**

Благодаря малому значению сечения поглощения тепловых нейтронов и высокой химической и коррозионной стойкости и теплопроводности керамики на основе оксида бериллия (BeO) обладают большим потенциалом применения в качестве конструкционных материалов для ядерной и атомной

промышленности. Также керамики BeO применяют в качестве замедлителей и отражателей в высокотемпературных ядерных реакторах. Одним из важных требований к применению в ядерных реакторах является радиационная стойкость материалов к воздействию, как нейтронного излучения, так и осколков деления ядер урана. При этом наибольшее влияние на изменение структурных, проводящих и прочностных характеристик оказывают потоки нейтронов, способные привести к значительным изменениям физико-химических свойств материалов в процессе эксплуатации [1-3]. Накопление дозы выше  $10^{11}$ - $10^{14}$  нейтрон/см<sup>2</sup> в ядерном реакторе занимает достаточно длительное время, при этом материалы после взаимодействия с нейтронами являются радиоактивными и требуют большого времени выдержки для снижения радиоактивности. Однако из-за малой доступности исследовательских реакторов и высокой остаточной радиоактивности, для моделирования эффектов облучения нейтронами и отслеживания динамики изменения физико-химических свойств используют ускорители тяжелых ионов. В свою очередь облучение тяжелыми ионами инициирует изменение свойств материала за счет образования каскадных дефектов и последующей быстрой диссипации энергии в приповерхностных областях материала, что приводит к структурным изменениям.

В связи с чем, представляет интерес изучение процессов моделирования радиационных дефектов при облучении тяжелыми ионами керамических материалов. Выбор ионов Ni<sup>12+</sup> с энергией 100 МэВ позволяет моделировать воздействие излучения на глубину приповерхностного слоя более 10-12 мкм и создание радиационных дефектов, которое сравнимо с нейтронным воздействием на материал.

Исходные образцы представляли собой поликристаллические структуры на основе BeO, толщиной 15 мкм. Облучение проводилось на ускорителе тяжелых ионов ДЦ – 60 (Институт ядерной физики МЭ РК), ионами Ni<sup>12+</sup> с энергией 100 МэВ, флюенс облучения составил  $10^{13}$ - $10^{14}$  ион/см<sup>2</sup>, что соответствует образованию областей перекрытия дефектов при взаимодействии ионов с кристаллической структурой. Максимальная длина пробега ионов Ni<sup>12+</sup> составляет  $12.7 \pm 0.5$  мкм, радиальное отклонение –  $500 \pm 0.50$  нм, количество вакансий образующихся в результате взаимодействия –  $11200 \pm 100$  вакансий/ион.

Исследование динамики изменения структурных свойств и основных кристаллографических характеристик до и после облучения проводилось методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) при

использовании излучения  $\text{CuK}\alpha$ . Для идентификации фаз и исследования кристаллической структуры использовалось программное обеспечение Bruker AXSDIFFRAC.EVA v.4.2 и международная база данных ICDD PDF-2.

На рисунке 1 представлена динамика изменения рентгеновских дифрактограмм до и после облучения. Согласно полученным данным, исходный образец представляет собой поликристаллическую структуру с гексагонального типа решеткой с параметрами решетки  $a=2.671 \text{ \AA}$ ,  $c=4.332 \text{ \AA}$ .

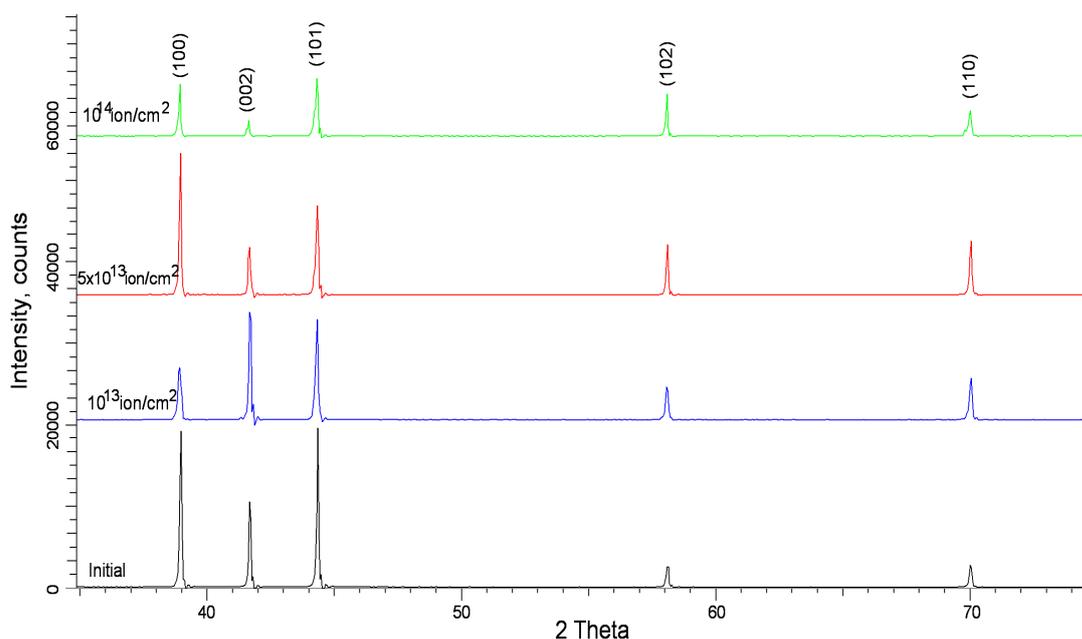


Рисунок 1. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов до и после облучения

Для облученных образцов наблюдается резкое изменение формы и интенсивности дифракционных максимумов, что свидетельствует о возникновении дополнительных микронапряжений и дефектов в структуре в результате облучения. Увеличение дозы облучения до  $10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> приводит к резкому снижению интенсивностей и уширению дифракционных линий, а также сильной асимметрии дифракционных линий и смещению максимумов в область малых углов, что свидетельствует об образовании в структуре дополнительных напряжений и деформаций в результате облучения.

Увеличение деформации кристаллической решетки приводит к изменению ее размеров и следовательно изменению плотности материала. Снижение плотности керамик под действием облучения обусловлено образованием в структуре областей разупорядоченности

вызванные миграцией дефектов и увеличением концентрации примесных фаз. При этом в результате облучения наблюдается уменьшение размеров кристаллитов, которое обусловлено процессами дробления и увеличение плотности дислокаций в структуре и следовательно снижению подвижности зерен, что приводит к существенному изменению оптических и проводящих характеристик керамик.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Snead L. L., Zinkle S. J., White D. P. Thermal conductivity degradation of ceramic materials due to low temperature, low dose neutron irradiation / *Journal of Nuclear Materials*. 2005. Vol. 340. №. 2-3. P. 187-202.
2. Sommer M., Freudenberg R., Henniger J. New aspects of a BeO-based optically stimulated luminescence dosimeter / *Radiation Measurements*. 2007. Vol. 42. №. 4-5. P. 617-620.
3. Sommer M., Jahn A., Henniger J. Beryllium oxide as optically stimulated luminescence dosimeter / *Radiation Measurements*. 2008. Vol. 43. №. 2-6. P. 353-356.

УДК 620.3

С.В. Сапожников, асп., В.В. Сафонов, проф., д-р техн. наук  
(РГУ им. А.Н. Косыгина, Москва, Россия)

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В ПОЛУЧЕНИИ ИННОВАЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Внедрение принципиально новых высоких технологий и перспективных инновационных разработок во все сферы деятельности человека является характерной особенностью развития экономически развитых стран. В настоящее время ведущее место в современной науке занимают нанотехнологии. Они являются одним из приоритетных направлений развития научно-технического прогресса в мире. Активное развитие нанотехнологий способствует разработке и появлению новых научно-методических принципов, лежащих в основе создания, а также получения новейших текстильных и волокнистых материалов с измененной химической структурой.

Нанотехнологии позволяют создавать новые материалы с принципиально новыми свойствами (электропроводящие текстильные материалы), которые на сегодняшний день являются востребованными не только в военной промышленности, но и во многих отраслях мирной жизни; повышать на порядки интенсивности

и кардинально снижать энергоемкости технологических процессов; создавать мощные и компактные источники электрической энергии; улучшать защищенность граждан от неблагоприятных воздействий (СВЧ- и УФ-излучений) [1].

Производство и получение наноразмерных материалов, изделий на их основе, относится к одному из главных направлений развития современной науки и технологии. Для достижения определенного эффекта необходимо разрабатывать новые научно-методические принципы и подходы [2].

Электропроводящие текстильные материалы, полученные с использованием наноматериалов и путем нанотехнологий, могут дать широкий простор для инноваций в производстве антистатической одежды и электромагнитного экранирования, для снятия заряда, а также подавления радиопомех.

Очень высокая удельная поверхность наноматериалов увеличивает их химическую реакционную способность, адсорбционную емкость и каталитические свойства.

Электропроводящие свойства текстильным материалам (волокнам) могут придаваться не только за счет получившей широкое распространение металлизации, но и за счет введения наночастиц и наноматериалов.

Для гидратцеллюлозных волокон (нитей) типа лиоцелл предложено введение в структуру волокон наночастиц электропроводной сажи. В зависимости от концентрации последней, свойства электропроводимости будут изменяться. Электропроводящие материалы из лиоцелла находят применение в широкой области электрорезисторных изделий [3].

Удельные объемное и поверхностное сопротивления, а также обратные величины - удельная и поверхностная объемная проводимости, являются основными параметрами, характеризующими электропроводящие свойства полимерных материалов. Использование графена в качестве наполнителя позволяет получить из полимерных диэлектриков полупроводниковые материалы.

Особенный интерес вызывает использование такого наноматериала как графен, в качестве вещества для придания текстильным материалам электропроводности. Графен представляет собой прочный и тонкий углеродный наноматериал, привлекающий внимание ученых со всего мира своими замечательными свойствами, проявляющимися в способности проводить электричество и тепло.

Физические свойства графена находятся в центре внимания множества исследователей, в то время как химия этого нанообъекта

изучена слабо. Реакционная способность графена определяется наличием в нем протяженной полиароматической  $\pi$ -системы и концевыми координационно ненасыщенными атомами С [4].

С химической точки зрения графен представляет собой одноатомный углеродный слой, состоящий из конденсированных шестичленных колец. Атомы углерода в графене соединены  $sp^2$ -связями в гексагональную двумерную (2D) решетку.

Методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) показывают, что толщина «графеновых» пластинок меняется от 1 до нескольких нм, а латеральные размеры - до нескольких мк.

Совместное использование графена с полианилином (ПАНИ) позволяет получить электропроводящие текстильные материалы, обладающие высокими показателями электропроводности и прочностными свойствами. ПАНИ при этом выступает в качестве полимерного полупроводника, представляющего особый интерес в разработках электрических и оптических устройств, а также в получении электропроводящих покрытий.

Полученные электропроводящие текстильные материалы с использованием графена обладают высокими показателями электропроводности, термостойкости, адсорбционной активностью и повышенной прочностью.

Проведенные эксперименты показывают, что можно с успехом использовать пути создания инновационных материалов из нанобъектов для получения электропроводящих текстильных материалов на основе такого наноматериала как графен.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сажин, Б.С. Наноматериалы и их влияние на организм человека / Б.С. Сажин, М.В. Чунаев, М.Б. Сажина // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2010. – № 2 (323). – С. 118-122.

2. Свидиненко, Ю.Г. Нанотехнологии в текстиле. Современные достижения / Ю.Г. Свидиненко // Рынок легкой промышленности. – 2005. – № 42. – С. 345.

3. «Умный», «интеллектуальный» текстиль и одежда [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.rusnor.org/pubs/reviews/8077.htm>. Дата доступа – 03.11.2018.

4. Ткачев С.В., Буслаева Е.Ю., Губин С.П. Графен – новый углеродный наноматериал // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – № 1. – С. 5-14.

Сердцев А.В., Медведева Н.И.  
(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии  
твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук)

## ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И КВАДРУПОЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$ , $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$

Литиевые источники тока применяются повсеместно, однако литий – это относительно редкий и дорогой металл, и в последние годы ведется активный поиск альтернативных материалов. Одним из направлений поиска являются натриевые катодные материалы, которые имеют хорошие электрохимические свойства и дешевле в производстве. Недавно было обнаружено, что молибдат марганца  $\text{Na}_{2.67}\text{Mn}_{1.67}(\text{MoO}_4)_3$  со структурой аллюодита имеет высокий потенциал (3.45 В) хорошую цикличность и высокую скорость заряда. Кристаллическая структура аллюодита относится к моноклинной сингонии (C2/c,  $Z = 4$ ). Параметры кристаллической решетки  $\text{Na}_{3.13}\text{Mn}_{1.43}(\text{MoO}_4)_3$  равны  $a = 12.7387 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.6716 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.1904 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112.404^\circ$ . В этой структуре имеется 12 неэквивалентных позиций. Атомы натрия располагаются в трех разных кристаллографических позициях (Na1, Na2, Na3), две из которых (Na2 и Na3) образуют прямые каналы диффузии вдоль оси  $c$ .

В рамках теории функционала электронной плотности нами впервые исследованы электронная структура и магнитные свойства молибдатов  $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co}$  и  $\text{Ni}$ ), являющихся перспективными материалами для натриевых батарей. Расчеты электронной структуры выполнены с использованием метода проекционных присоединенных волн и пакета VASP. Применялся обменно-корреляционный функционал в обобщенном градиентном приближении GGA PBE, а корреляционные эффекты учитывались в схеме GGA+ $U$  с эффективным параметром  $U_{\text{eff}}$ . Для интегрирования в обратном пространстве применялась схема Монкхорста–Пака с сеткой  $k$ -точек  $2 \times 2 \times 4$ . Оптимизация координат атомов в ячейке проводилась до достижения сил на всех атомах в ячейке  $< 0.02 \text{ эВ/\AA}$  при фиксированных параметрах элементарной ячейки. Для молибдата марганца рассмотрены различные составы с отличающимся заполнением позиции  $8f$  в структуре аллюодита, предложенные в работах [2,3]. Расчеты полных энергий показали, что наиболее стабилен состав  $\text{Na}_{3.13}\text{Mn}_{1.43}(\text{MoO}_4)_3$  [3], в котором имеется шесть

атомов марганца и два атома натрия в позиции  $8f$ , а также две вакансии натрия в позиции Na3.

Установлен тип магнитного упорядочения в парах M–M: показано, что для всех  $M$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  и  $\text{Ni}$ ) ферромагнитное упорядочение более выгодно, а антиферромагнитное упорядочение выше по энергии на 0.08–0.31 эВ и возможно только как метастабильное состояние.

С увеличением степени корреляции (с ростом  $U_{\text{eff}}$ ) магнитные моменты атомов металла увеличиваются, а с ростом атомного номера величина магнитного момента снижается от марганца к никелю (Табл. 1).

Таблица 1. Магнитные моменты в  $\text{Na}_3M_2(\text{MoO}_4)_3$  в зависимости от величины кулоновского отталкивания  $U$

	$\text{Na}_3\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$
$U=0$	4.25	3.41	2.28	1.34
$U=4$	4.58	3.69	2.48	1.51
$U=6$	4.67	3.78	2.52	1.63

Установлена важная роль корреляционных эффектов в формировании зонной щели  $E_g$  этих соединений. В расчетах с  $U = 0$  получены заниженные значения  $E_g$  (0.1–1.2 эВ). При значениях  $U_{\text{eff}}$ , равных 4 эВ (Fe) и 6 эВ (Mn, Co и Ni),  $E_g$  возрастает до 2.82, 1.85, 3.10 и 2.75 эВ для  $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  и  $\text{Ni}$ , соответственно, что примерно соответствует экспериментальным величинам запрещенной щели в этих молибдатах. Величина щели для состояний со спином вверх и вниз существенно отличается для  $M = \text{Mn}$  и  $\text{Fe}$  и одинакова для  $M = \text{Co}$  и  $\text{Ni}$ . Вклад  $3d$  состояний переходного металла в интервале от –2 эВ до 0 уменьшается с ростом атомного номера.

Квадрупольные частоты  $\nu_q$  и параметры асимметрии  $\eta$  для неэквивалентных ядер  $^{23}\text{Na}$  в  $\text{Na}_xM_y(\text{MoO}_4)_3$  рассчитаны в приближении GGA для немагнитного и ферромагнитного состояний, а также с использованием метода GGA+ $U$  (для ферромагнитного состояния). Проведенные расчеты показали, что квадрупольные частоты существенно зависят от кристаллографической позиции натрия. По результатам проведенных расчетов, наименьшая (по абсолютной величине) квадрупольная частота соответствует позиции Na1, а максимальная позиции Na2. Учет корреляционных эффектов в

схеме GGA+U приводит в некоторых случаях к смене знака градиента электрического поля и  $v_q$  (Табл. 1).

Таблица 2. Квадрупольные частоты  $v_q$  (МГц) на ядрах  $^{23}\text{Na}$  в  $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{MoO}_4)_3$ . (NM – немагнитный расчет; FM – ферромагнитный расчет; U – ферромагнитный GGA+U расчет с  $U=4$  эВ для Fe и 6 эВ для Mn, Co и Ni).

	$\text{Na}_3\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$
Na1	1.04 NM 0.64 FM -0.43 U	-0.85 NM -0.81 FM 0.50 U	-0.67 NM -0.63 FM 0.56 U	0.66 NM -0.66 FM -0.60 U
Na2	2.06 NM 1.55 FM 1.67 U	-1.75 NM -1.58 FM 1.71 U	1.80 NM 1.63 FM 1.75 U	1.70 NM 1.56 FM 1.65 U
Na3	1.25 NM 1.63 FM 1.38 U	1.15 NM 1.54 FM 1.48 U	-1.04 NM -1.31 FM 1.37 U	-1.28 NM -1.25 FM -0.98 U

По результатам немагнитного расчета квадрупольные частоты равны 0.7–1.0, 1.7–2.1 и 1.0–1.3 МГц, для Na1, Na2 и Na3 ядер соответственно. В GGA расчете ферромагнитного состояния – 0.6–0.8, 1.5–1.7, и 1.2–1.6 МГц, соответственно. Учет корреляционных эффектов в схеме GGA+U существенно сужает диапазоны изменения квадрупольных частот в ряду Mn–Fe–Co–Ni. В этом случае они равны ~ 0.5, 1.7 и 1.4 МГц, соответственно. Различие квадрупольных частот для неэквивалентных ядер  $^{23}\text{Na}$  позволит сделать выводы о диффузии натрия в разных позициях по изменению экспериментальных спектров ЯМР с температурой.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 18-12-00395.

А.Л. Бузлуков<sup>1</sup>, А.В. Скачков<sup>2</sup>, Медведева<sup>2</sup>, Т.А. Денисова<sup>2</sup>,  
Я.В. Бакланова<sup>2</sup>, А.А. Савина<sup>3</sup>, Е.Г. Хайкина<sup>3</sup>  
(<sup>1</sup>ИФМ, Екатеринбург, <sup>2</sup>ИХТТ, Екатеринбург, <sup>3</sup>БИП, Улан-Удэ)

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДИФФУЗИИ ИОНОВ НАТРИЯ В ИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ $\text{Na}_9\text{R}(\text{MoO}_4)_6$ , $\text{R}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$

С целью определения механизма переноса ионов натрия в структуре перспективных ионных проводников состава  $\text{Na}_9\text{R}(\text{MoO}_4)_6$

(R=Al, Sc, In) проведено широкомасштабное исследование с использованием метода ЯМР и первопринципных зонных расчетов электронного строения и параметров градиента электрического поля (ГЭП). Совокупность методов позволила соотнести наблюдаемые сигналы ЯМР с кристаллографическими позициями ионов натрия в структуре соединений. Также были определены температурные границы, энергии активации ионного движения и пути диффузии катионов.

Установлено, что у молибдатов на основе Sc и In кристаллические решетки имеют тригональную симметрию, а у молибдата на основе Al – моноклинную (пространственная группа C2/c). Структура соединений  $\text{Na}_9\text{Sc(In)(MoO}_4)_6$  предполагает заполнение трех типов кристаллографических позиций: ионы Na1 находятся в позициях с октаэдрическим анионным окружением, тогда как Na2 и Na3 - в 5-координированных узлах. [1] В то же время из-за моноклинного искажения в структуре  $\text{Na}_9\text{Al(MoO}_4)_6$  присутствует пять типов кристаллографических позиций натрия с сильно искаженным октаэдрическим анионным окружением: ионы Na1 и Na2 находятся в непосредственной близости от изолированных октаэдров  $\text{AlO}_6$  и формируют “остов” структуры в виде кластеров  $[\text{Al(MoO}_4)_6]^{9-}$ , тогда как ионы Na3–Na5 расположены в пустотах между ними. [2]

Первопринципными зонными расчетами по программе VASP была проведена оптимизация структурных параметров и рассчитаны компоненты тензора ГЭП: значения квадрупольной частоты и параметра асимметрии для каждой неэквивалентной позиции магнитного ядра. Полученные результаты показали наличие двух групп сигналов, характерных для ядер  $^{23}\text{Na}$  в позициях Na1 и Na2-3 для  $\text{Na}_9\text{Sc(In)(MoO}_4)_6$  и Na1-2 и Na3–5 для  $\text{Na}_9\text{Al(MoO}_4)_6$ : сигналы со значением квадрупольной частоты порядка 1.9 МГц и параметром асимметрии 0.35 и сигналы с квадрупольной частотой порядка 0.75 МГц и параметром асимметрии 0.6-0.7.

Моделирование спектров ЯМР с учетом квадрупольных эффектов 1-го и 2-го порядка, анизотропии химического сдвига и дипольного уширения позволило достаточно корректно описать форму линии экспериментальных спектров ЯМР при различных температурах. Из анализа температурных зависимостей спектров  $\text{Na}_9\text{Al(MoO}_4)_6$  был сделан вывод, что в интервале температур  $300 < T < 490$  К движение ионов  $\text{Na}^+$  происходит исключительно по позициям Na3–Na5. Данные по измерению скоростей спин-решеточной релаксации  $^{23}\text{Na}$ ,  $T^{-1}$ , показали наличие корреляционных эффектов, замедляющих диффузию Na в подрешетке позиций Na3–Na5 при  $T < 575$  К и

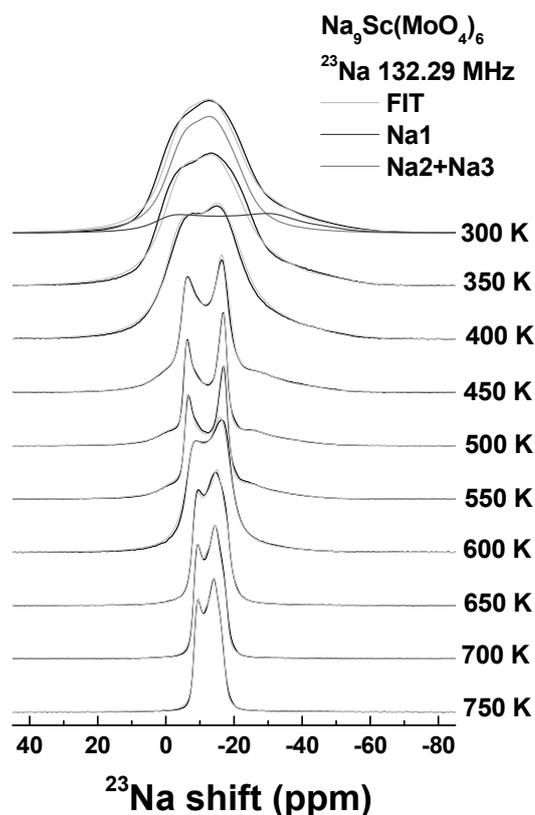


Рисунок – Изменение спектров ЯМР с температурой для образца

молибдатах  $\text{Na}_9\text{R}(\text{MoO}_4)_6$  в ряду

характеристики в целом возрастают, что хорошо согласуется с величинами проводимости соединений.

*Работа выполнена в рамках планов НИР ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А16-116122810214-9) и при поддержке проекта РФФИ № 16-0300164.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1 А.А.Савина, В.А.Морозов, О.М.Басович, Е.Г.Хайкина, В.И.Лазорьяк, Double molybdate  $\text{Na}_9\text{Sc}(\text{MoO}_4)_6$  refined from powder XRD data. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2013**, 69, 1301-1303.

2 А.А.Савина, В.А.Морозов, А.Л.Бузлуков, И.Ю.Арапова, С.Ю.Стефанович, Y.V.Baklanova, Т.А.Денисова, N.I.Mededeva *et al.* New solid electrolyte  $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$ : structure and  $\text{Na}^+$  ion conductivity. *Chem. Matter.* 2017. 29. 8901-8913.

обусловленных влиянием “статистических” (на шкале частот ЯМР) ионов  $\text{Na1-Na2}$ . Корреляционные эффекты в движении по позициям  $\text{Na3-Na5}$  исчезают тогда, когда ионы  $\text{Na1-Na2}$  вовлекаются в диффузионные процессы только при температурах  $T \geq 490\text{K}$  путем химического обмена с позициями  $\text{Na3-Na5}$ . Главным отличием диффузии ионов натрия в молибдатах Sc, In от переноса катионов в соединении Al является отсутствие

корреляционных эффектов, а также более высокое значение энергии активации движения.

Показано, что в In→Sc→Al динамические характеристики в целом возрастают, что хорошо согласуется с

<sup>1</sup>Скачков А.В., <sup>1</sup>Медведева Н.И., <sup>2</sup>Бузлуков А.Л.,  
<sup>1</sup>Денисова Т.А., <sup>1</sup>Бакланова Я.В., <sup>3</sup>Савина А.А.,  
<sup>1</sup>Суетин Д.В., <sup>3</sup>Хайкина Е.В.  
(<sup>1</sup>ИХТТ, г. Екатеринбург; <sup>2</sup>ИФМ, г. Екатеринбург; <sup>3</sup>БИП, г. Улан-Удэ;)

## Пути диффузии ионов натрия в $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ : *ab initio* расчеты и ЯМР эксперимент

С целью установления механизма диффузии ионов натрия в структуре сложного молибдата  $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$  было проведено комплексное исследование с использованием ЯМР, измерения электропроводности и квантово-химических расчетов электронного строения и энергетических барьеров миграции ионов. Сочетание использованных методов позволило установить энергию активации и пути диффузии ионов натрия.

Двойной молибдат  $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$  синтезирован по керамической технологии отжигом стехиометрических количеств средних молибдатов  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  and  $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$  при температурах 550–570°C в течение 80 ч с многократными промежуточными перешихтовками. В кристаллической структуре  $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$  атомы молибдена координированы тетраэдрически, катионы  $M$  (Na/Sc) – октаэдрически, остальные катионы натрия занимают три кристаллографически независимые позиции с различным кислородным окружением.

*ab initio* расчеты тензора градиента электрического поля (ГЭП) проведены для трех 80-атомных ячеек с различным заполнением металлической подрешетки Sc (8f-позиция):  $\text{Na}_{20}(\text{MoO}_4)_{12}$ ,  $\text{Na}_{16}\text{Sc}_4(\text{MoO}_4)_{12}$  и  $\text{Na}_{12}\text{Sc}_8(\text{MoO}_4)_{12}$ , а также для шести электрически нейтральных ячеек  $\text{Na}_{18}\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_{12}$ . Результаты *ab initio* расчетов предсказали для  $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$  три линии в спектрах  $^{23}\text{Na}$  ЯМР с параметрами  $\nu_Q \sim 0.7$  МГц и  $\eta \sim 0.6$  (Na1),  $\nu_Q \sim 1,4$  МГц и  $\eta \sim 0,7$  (Na2 + Na3), и  $\nu_Q \sim 1.3$  МГц и  $\eta \sim 0.5$  (Na/Sc).

Впервые установлено, что в соединениях со структурой аллюодита реализуется двумерная проводимость ионов натрия. Показано, что энергии миграции ионов натрия при высокой локальной концентрации скандия аналогичны полученным ранее для  $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ , где наблюдается одномерная диффузия [1, 2]. В случае одномерной диффузии, наиболее вероятные пути диффузии ионов натрия расположены вдоль каналов атомов Na3 и Na2 с энергиями миграции 0.2 и 0.4 эВ, соответственно. Для низкой концентрации металла барьер диффузии катионов в канале Na3-Na3 увеличивается до 0.58 эВ. Двумерная диффузия (2D) в структуре аллюодита

возможна между соседними позициями Na1 и Na3, а также между Na1 и Na2, но для  $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$  она отсутствует из-за высоких энергетических барьеров. В случае низкой локальной концентрации Sc, барьер миграции иона натрия из Na1 в Na3 резко уменьшается (0.27 эВ), а вдоль канала Na3-Na3 увеличивается в три раза. В результате, энергия активации ниже 0.4 эВ должна быть для  $\text{Na1} \leftrightarrow \text{Na3}$ ,  $\text{Na2} \leftrightarrow \text{Na2}$  и  $\text{Na2} \rightarrow \text{Na1}$ , но не для  $\text{Na3} \leftrightarrow \text{Na3}$ .

Измерения электропроводности проведены методом электрохимического импеданса с использованием измерителя параметров импеданса Elins Z-1000P (Черноголовка) на переменном токе в частотном интервале 100 Гц–1 МГц в диапазоне температур 390–680 К на воздухе. Полученные значения объемного вклада в емкость находятся в пределах от  $10^{-11}$  Ф до  $10^{-12}$  Ф и согласуются с типичными значениями для ионных проводников.

Температурные зависимости объемной и общей электропроводности как функции  $1/T$  изучены в температурном диапазоне от 390 до 680 К на воздухе. Зависимость проводимости всех образца от температуры в изученном диапазоне подчиняется уравнению Аррениуса. На основании прямолинейности температурной зависимости электропроводности сделан вывод об отсутствии фазовых переходов в исследуемом температурном интервале. Для соединения  $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$  объемная и общая проводимости достигают величин  $2.5 \times 10^{-4}$  См/см и  $6.7 \times 10^{-5}$  См/см при 570 К, и  $1.9 \times 10^{-3}$  См/см и  $5.1 \times 10^{-4}$  См/см при 680 К, соответственно. Значение энергии активации проводимости, найденное из температурных зависимостей электропроводности по уравнению Аррениуса, равно 0.63 эВ.

$^{23}\text{Na}$  ЯМР спектры записаны в режиме вращения под магическим углом с использованием стандартного зонда Agilent 4.0 mm MAS Probehead (спектрометр AGILENT VNMR 400WB, 9.4 Т,  $^{23}\text{Na}$  Ларморовская частота 105.82 МГц) в температурном диапазоне 300–445 К при скорости вращения 10 кГц. Разложение спектров проводили с использованием программы DMFit в рамках модели, предполагающей главенствующую роль квадрупольных эффектов второго порядка.

Результаты экспериментов ЯМР совпадают с данными *ab initio* расчетов: во всем температурном диапазоне 300–445 К спектры ЯМР являются суперпозицией трех компонент с различными параметрами квадрупольного взаимодействия. При комнатной температуре соотношение интенсивностей линий ЯМР составляет примерно 30:40:30 для Na1, Na2 + Na3 и (Na/Sc) соответственно. Эти значения

близки к ожидаемому соотношению заселенностей позиций 0.27:0.40:0.33.

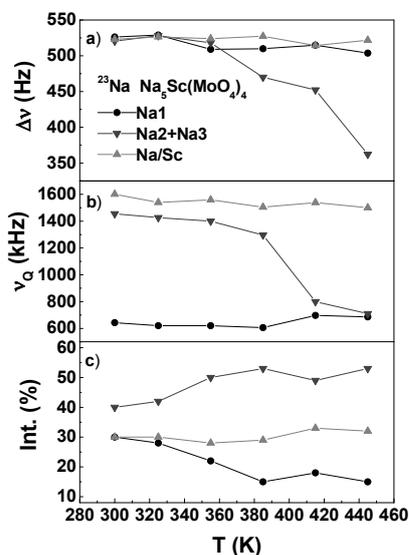
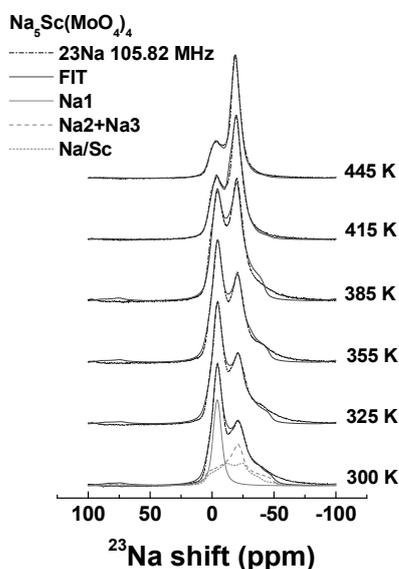


Рисунок 1 – Изменение спектров ЯМР  $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$  с температурой

Рисунок 2 – Температурные зависимости параметров спектра: а) ширины центрального перехода; б) квадрупольной частоты; в) относительной интенсивности

Из анализа температурных зависимостей параметров спектров ЯМР сделаны выводы об особенности движения ионов натрия. Исходя из зависимости  $\Delta\nu(T)$  произведена оценка частоты перескоков ионов  $\sim 5 \times 10^3 \text{c}^{-1}$  и энергии активации  $E_a = 0.5\text{--}0.6$  эВ при  $T \sim 350\text{K}$ . Однако температурные зависимости других параметров спектров ЯМР идут в разрез с моделью, предложенной в [1, 2]. В случае перескоков по идентичным позициям вдоль каналов Na2 и Na3 значение  $\nu_Q$  не должно меняться. Существенные изменения квадрупольной частоты возможны только в случае перескоков между позициями, характеризующимися различными параметрами ГЭП. Таким образом, зависимость  $\nu_Q(T)$  позволяет заключить, что перескоки по позициям Na2 (Na3) происходят с участием позиций Na1. Это означает, что диффузия натрия в  $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$  является двумерной и происходит как по каналам вдоль оси c (вдоль Na2 и Na3), так и посредством переходов  $\text{Na2} \leftrightarrow \text{Na1} \leftrightarrow \text{Na3}$ , причем при повышении температуры сначала активируются ионы Na1. Этот вывод из данных ЯМР совпадает с результатами ab initio расчетов, которые также предсказывают возможность двумерной диффузии в  $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ .

Таким образом, результаты *ab initio* расчетов и ЯМР-эксперимента позволяют сделать вывод, что заполнение металлической подрешетки имеет решающее значение для механизма переноса ионов натрия в соединениях со структурой аллюодита.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-12-00395.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Barpanda P., Oyama G., Nishimura S., et al. // Nature Commun. – 2014. – Vol. 5. – P. 4358.
- 2 Wong L.L., Chen H.M., Adams S. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – Vol. 17. – P. 9186.

УДК 661.635.41: 544.032.14.

О.В. Скачкова, инженер  
Е.А. Богданова, с.н.с., к.х.н.  
В.М. Скачков, с.н.с., к.х.н.  
Н.А. Сабирзянов, г.н.с., д.т.н.  
(ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург)

### ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИЙ ГИДРОКСИАПАТИТА И ФТОРАПАТИТА

В настоящее время биоматериалы на основе фосфатов кальция, главным образом гидроксиапатит (ГАП) –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , максимально близкий по структуре и химическому составу к природной костной ткани и проявляющий выраженное остеотропное действие в биологических средах, находят широкое применение в медицине при восстановлении костной ткани.

Кроме непосредственно гидроксиапатита актуально использование фторапатита (ФАП) –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ . Поскольку введение фтора увеличивает устойчивость к биодеградации, улучшает адсорбцию белка, адгезионную прочность покрытий. Фтор также необходим для роста и обеспечения сохранности костей, поскольку является стимулятором образования костной ткани [1].

Большой интерес для медицинской практики, связанной с проблемой регенерации костной и мягких тканей организма, представляют биологически активные кальций-фосфорные соединения в гелеобразном и коллоидном состояниях. Биологическая активность апатитов во многом зависит от степени дисперсности и проявляется тем больше, чем меньше размер их частиц. Поэтому в суспензиях, где размер частиц имеет порядок менее 1 мкм, остеотропные свойства апатитов проявляются наиболее полно.

В зависимости от преследуемых целей при работе с гидрогелями важным фактором оказывается вязкость. Отстаиванием суспензий ГАП и ФАП можно добиться не только увеличения вязкости, но и повышения содержания кальция.

Измерение вязкости производилось с использованием вискозиметра капиллярного стеклянного типа ВПЖ-4 (ГОСТ 33-66) с диаметром капилляра 1,47 мм. Значения вязкости рассчитывались: по методу Пуазейля – кинематическая вязкость, и по методу Оствальда – относительная вязкость.

Кинематическая вязкость определялась по формуле:

$$\eta_{\text{кин.}} = g/9,807 \cdot t \cdot K, \quad (1)$$

$\eta_{\text{кин.}}$  – кинематическая вязкость жидкости, мм<sup>2</sup>/с;

$g$  – ускорение свободного падения в месте измерения, м/с<sup>2</sup>;

$t$  – время истечения жидкости, с;

$K$  – постоянная вискозиметра (0,2857 мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>).

Относительная вязкость определялась по формуле:

$$\eta_{\text{отн.}} = t_{\text{р-ра}}/t_{\text{р-ля}}, \quad (2)$$

$\eta_{\text{отн.}}$  – относительная вязкость жидкости, отн. ед.;

$t_{\text{р-ра}}$  – время истечения раствора, с;

$t_{\text{р-ля}}$  – время истечения растворителя, с.

В качестве растворителя выступала дистиллированная вода, которую для корректного измерения времени истечения подкрашивали красными чернилами (ГОСТ 4875-49).

В ходе измерений в лаборатории поддерживалась постоянная температура,  $T = 20^\circ \text{C}$ .

Содержание кальция определяли титриметрическим методом. Исходный объем суспензии  $V_{\text{сусп.}} = 2$  мл (ГОСТ 29227-91) помещался в колбу объемом 50 мл (ГОСТ 1770-74), после чего туда добавлялась соляная кислота (НСl 1:1) до растворения апатитов и аммиачный буферный раствор до  $\text{pH} = 9-10$ , и далее проба доводилась дистиллированной водой до метки. После чего аликвотный объем пробы  $V_{\text{ал}} = 10$  мл титровали раствором ЭДТА ( $C_{\text{ЭДТА}} = 0,025$  моль/л) с несколькими кристалликами индикатора «Эриохром черный Т», до перехода окраски от красно-фиолетового цвета к синему [2] (*ссылка на Лурье*). Расчет содержания кальция производили по формуле:

$$C_{\text{Ca}} = C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{общ.}}/V_{\text{сусп.}}/V_{\text{ал}}, \quad (3)$$

$C_{\text{Ca}}$  – содержание кальция, моль/л;

$C_{\text{ЭДТА}}$  – концентрация раствора титранта, моль/л;

$V_{\text{ЭДТА}}$  – объем титранта, пошедший на титрование аликвотного объема пробы, мл;

$V_{\text{общ.}}$  – общий объем пробы, мл;

$V_{\text{сusp.}}$  – объем суспензии, мл;

$V_{\text{al}}$  – аликвотный объем пробы, мл.

Исходные суспензии ГАП и ФАП были получены в соответствии с [3,4]. Отстаивание проводилось в течение 18 дней (поскольку дальнейшее уплотнение не наблюдается), вязкость измеряли на 1-ый, 2-ой, 3-ий, 8-ой и 18-ый день. За весь период для ГАП наблюдался прирост относительной вязкости по логарифмической зависимости, а для ФАП прирост происходил экспоненциально, достигая максимума на 18-ый день. Относительные вязкости ГАП и ФАП при этом на 18-ый день сходятся практически в одной и той же точке (рис. 1а).

Кинематическая вязкость для ГАП смещена в сторону более высоких значений, но в целом имеет практически тот же вид, что и относительная, однако для ФАП графическое изображение кинематической вязкости становится близко к линейной зависимости. Кинетические вязкости ГАП и ФАП так же, в конце концов, сходятся в одну точку (рис. 1б).

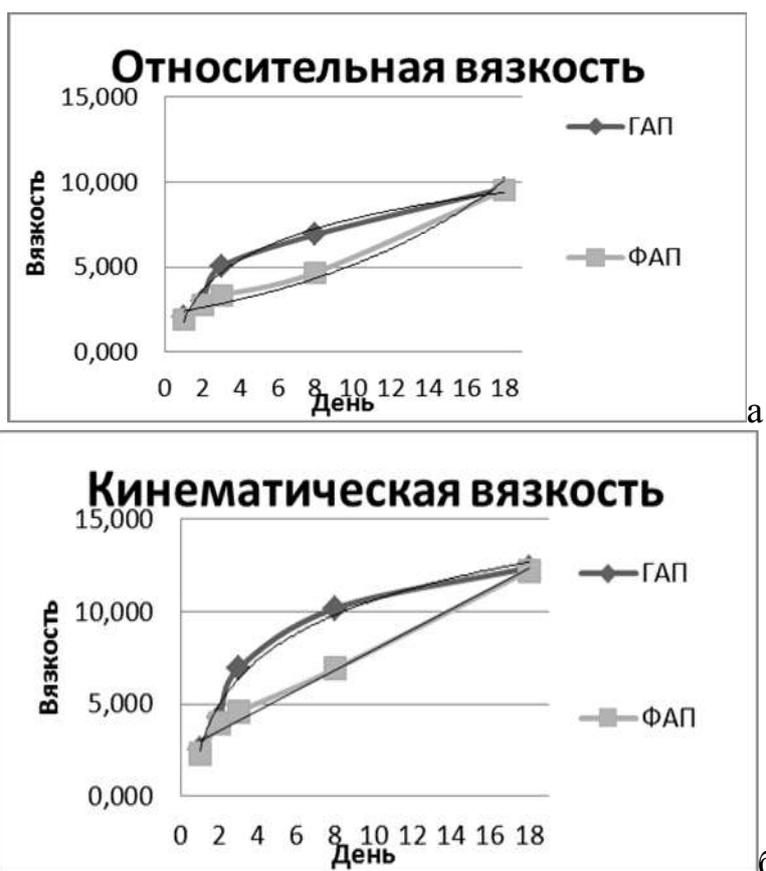


Рис. 1 – Изменение вязкости суспензий ГАП (а) и ФАП (б)

В процессе отстаивания происходит увеличение содержания кальция. Для ФАП максимум прироста в процентном соотношении относительно первоначального значения наблюдается на 8-ой день, а для ГАП – на 18-ый (рис. 2).

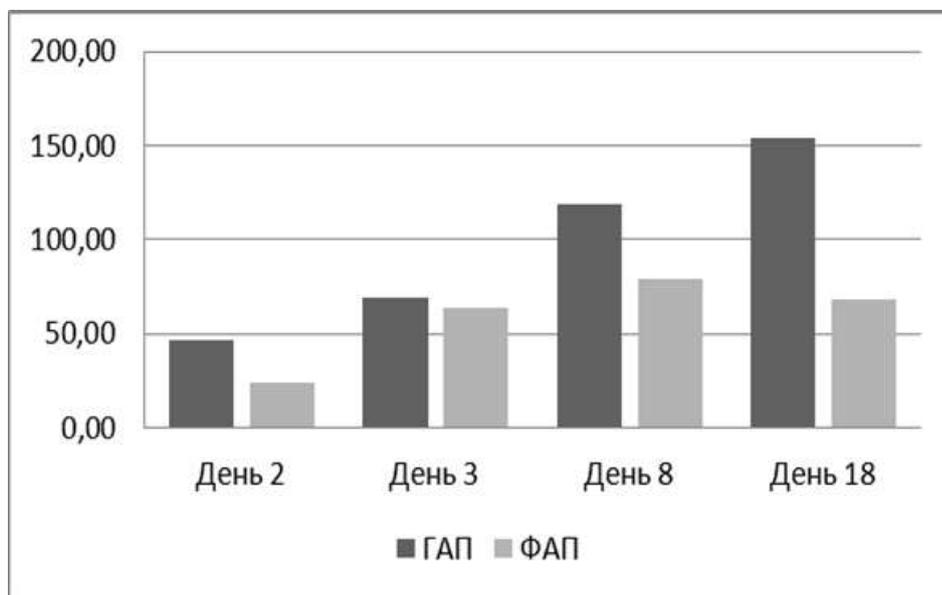


Рис. 2 – Прирост содержания кальция относительно первоначального значения, %

Определенно можно утверждать, что содержание кальция во фторапатите превышает те же значения в гидроксиапатите вне зависимости от вязкости исследуемой суспензии, однако наибольший разрыв наблюдается в средней точке (т. е. на 3-ий день отстаивания), после чего показатели постепенно выравниваются, а на 18-ый день разница в содержании кальция становится незначительной.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Баринов, С.М. Биокерамика на основе фосфатов кальция. / С.М. Баринов, В.С. Комлев. М.: Наука, 2006. 204 с.
- 2 Лурье, Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. / Ю.Ю. Лурье. М.: Химия, 1984. 448 с.
- 3 Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г. Способ получения суспензии гидроксиапатита: Патент РФ № 2406693. 2010.
- 4 Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Скачков В.М. Способ получения суспензии апатита: Патент РФ № 2652193. 2018.

М.Р.Содикова, соискатель  
(ТХТИ, ТНИИХТ, г.Ташкент, Узбекистан)

## **ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ, ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРАКТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ВЫБОРУ РЕАГЕНТОВ И РАЗРАБОТКИ ИХ СОСТАВА**

В настоящее время, в виду интенсивной разработки сернистых нефтяных и газовых месторождений, перехода на переработку нефтяных эмульсий с повышенным содержанием пластовых вод и вследствие длительного использования старых нефтяных скважин, весьма остро встала проблема защиты стальных конструкций от углекислотно-сероводородной коррозии, так как с увеличением срока эксплуатации нефтепромыслов концентрация  $H_2S$  и  $CO_2$  стабильно возрастает.

Наиболее надежным и экономически выгодным способом снижения коррозионных потерь металла является применение универсальных ингибиторов, т.к. затраты, направленные на поиск новых качественных многофункциональных замедлителей коррозии, дают на несколько порядков лучшие экономические показатели, чем капиталовложения в какие-либо другие средства защиты.

В качестве ингибиторов углекислотной и сероводородной коррозии стали широкое распространение получили азотсодержащие соединения с длинной углеводородной цепью: имидазолины, производные пиридина, алифатические амины и их производные, четвертичные аммониевые соединения и т. д., так как подобные вещества в указанных средах способны показывать достаточно высокий защитный эффект вследствие образования металлических комплексов, прочно связанных с поверхностью.

Расширение ассортимента антикоррозионных веществ, в том числе ингибиторов коррозии собственного производства позволило бы снизить зависимость выпуска продукции от поставок импортного материала, повысить её конкурентоспособность и частично решить экологическую проблему, т.к. для их производства вполне могут быть использованы отходы или вторичные продукты химических и перерабатывающих производств.

Целью исследовательской работы – разработка высокоэффективных, недорогостоящих ингибиторов коррозии нового поколения

для различных агрессивных сред – полученных на базе нового теоретического подхода к выбору реагентов и разработки их состава, а также создание ресурсосберегающих технологий их производства и применения.

В качестве объектов исследования выбраны модифицированные аддукты мочевины и меламина, а также амидо-имидазолиновые соединения с применением в обоих случаях доступное и вторичное сырье технологических производств.

Нами изучена защитная эффективность исследуемых композиций по отношению к углеродистой стали Ст 3. посредством коррозионных испытаний нейтральном хлоридном растворе, в кислых средах и модельных пластовых водах.

Проведены анализ структуры исследуемых антикоррозионных материалов на базе вышеуказанных соединений посредством ИК-спектроскопии.

Синтез эффективных ингибиторов с использованием доступного сырья и промышленных вторичных продуктов позволяет не только значительно уменьшить их себестоимость, но и решить проблему переработки самих отходов или вторичных продуктов и сократить их выброс в природную среду.

Нами изучены физико-химические и токсикологические свойства новых материалов, предложен механизм ингибирования коррозии.

Коррозионные измерения проводились на стали Ст3. В качестве ингибиторов исследовались синтезированные нами лабораторные образцы, т.е. модифицированные аддукты мочевины и меламина, а также амидо-имидазолиновых соединения. Исследования проводились в растворах содержащих 50 г/л NaCl, подкисленных до pH = 2...6, в которые вводились добавки H<sub>2</sub>S (25 – 200 мг/л), а также в растворах кислот.

Сероводород получали непосредственно в рабочем растворе, для чего вводили избыток соляной кислоты и требуемое количество сульфида натрия.

Эффективность ингибирования коррозии оценивали посредством защитного эффекта (Z), полученного по формуле:  $Z, \% = 100 \times (K_0 - K_{инг}) / K_0$  где  $K_0$  и  $K_{инг}$  – соответственно скорость коррозии в неингибированном и ингибированном растворах соответственно.

Предварительные исследования ингибиторов коррозии в кислотной среде показали, что они проявляют защитное действия порядка 68-78%. В сероводородных средах максимальное защитное действие достигает 98 %.

## **АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ И КЛАССИФИКАЦИИ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ВЕЩЕСТВ ПО ТОВАРНОЙ НОМЕНКЛАТУРЕ ВНЕШНЕЭКОНОМИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ**

Расширение ассортимента антикоррозионных веществ, в том числе ингибиторов коррозии отечественного производства позволило бы снизить зависимость выпуска продукции от поставок импортного материала, повысить её конкурентоспособность и частично решить экологическую проблему, т.к. для их производства вполне могут быть использованы отходы или вторичные продукты химических и перерабатывающих производств.

Переработка сырья с использованием ресурсосберегающих технологий, которые вовлекают в хозяйственный оборот как первичные, так и вторичные отходы производства, приобретает особую актуальность и практическую значимость.

На сегодняшний день возникает настоятельная потребность во всесторонних комплексных исследованиях состава и свойств вторичных отходов с целью обеспечения возможностей комплексного использования их в технологии получения ингибиторов коррозии.

Оптимизация предлагаемых технологий производства должна осуществляться исходя из требований к качеству продукции.

В соответствии с резолюцией Организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР) отходы - это твердые, порошкообразные, пылеобразные остатки сырья, материалов, полуфабрикатов, иных не являющихся конечной целью процесса производства, изделий и продуктов, в том числе некондиционные и побочные продукты (производства и потребления), использованная и утратившая полностью или частично свои исходные документированные потребительские свойства готовая продукция и другие объекты.

Целью исследовательской работы - исследование основных закономерностей формирования потребительских свойств включая идентификацию и классификацию товарных продуктов на базе вторичного сырья, в том числе и ингибиторов коррозии.

Сегодня в конкурирующей среде на рынке появляются принципиально новые химические соединения – это вторичные продукты, но уже с новыми потребительскими свойствами, такими

как сырьевой источник или реализуемый продукт по назначению обладающий необходимым количеством активного вещества или химическими соединениями.

Для решения проблемы реализации различного вида отходов необходимы не только новые технологии, но и совершенствование идентификации, классификации и химического контроля разработанных видов продукции

Номенклатура ГС охватывает все возможные виды товаров. Это означает, что даже если для какого-либо конкретного товара в НГС не выделена отдельная субпозиция, ему всё равно можно присвоить шестизначный классификационный код ГС. Это возможно благодаря использованию так называемых «корзиночных» товарных позиций («basket provisions») или «остаточных» субпозиций (обозначаются словом «прочие»), в которых классифицируются товары, в других группах особо не поименованные.

Для реализации поставленной цели нами были выдвинуты следующие задачи:

- изучение импорта и экспорта товаров группы 3811, в частности ингибиторов коррозии;
- изучение физико-химические свойств, состав и структуру разработанных ингибиторов коррозии;
- детальное изучение ТН ВЭД РУ, Пояснения к ТН ВЭД РУ, ГОСТ и O`zDSt на антикоррозионные вещества в частности к ингибиторам коррозии и регламентирующие требования к ним;
- выявление основных признаков идентификации с точки химии товаров – ингибиторов коррозии в таможенных целях;
- предложение товарных кодов на основе химического состава для некоторых видов ингибиторов коррозии.

Также нами изучена товарная позиции 3825 включающая "отходы прочие" и по пункту г) прочие отходы химической или смежных с ней отраслей промышленности имеет место включения вторичного сырья различной категории.

В связи с вышеизложенным нами проведен анализ, уточнение и унификация основополагающих терминов (вторичного сырья или отходов, не конденсационного сырья, готовой химической продукции на основе отходов, вторичных продуктов и не конденсационного сырья) с позиции научной и практической терминологии.

Проведенные исследования позволяют предложить обоснованные изменения в классификацию товаров по ТН ВЭД, установления соответствующих Правил по данному вопросу.

Т. П. Соколова, мл. н. сотр., Н. И. Позняк мл. н. сотр.,  
Д. А. Конек, научн. сотр., Л. В. Дихтиевская, ст. н. сотр.,  
В. В. Шевчук, д-р. х.н, член-корр.  
(Институт общей и неорганической химии НАН Б, Минск)

## ФЛОТАЦИОННОЕ ОБОГАЩЕНИЕ КАИНИТ-ГАЛИТОВОЙ РУДЫ

Каинит – минерал класса сульфатов, содержащий хлористый калий и сернокислый магний. Его химический состав соответствует формуле  $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$  ( $KCl$  – 30.2 %;  $MgSO_4$  – 48.2 %;  $H_2O$  – 21.6 %). Каинит являлся основным полезным калийно-магниевым минералом в каинитовых рудах. Однако каинитовые руды содержат в значительных количествах галит, который необходимо удалять из руды.

**Цель работы.** Исследования условий проведения каинит-галитовой флотации для получения высокообогащенного каинитового концентрата.

**Объекты исследования.** Основной объект исследования - каинит-галитовая руда состава 27.7 % каинита, 71.4 % галита, 0.9 % ангидрита. Среди собирателей каинита выбор сделан в пользу катионных ПАВ по следующим причинам:

- катионные собиратели работают эффективно в кислой или слабокислой среде, которую не надо искусственно создавать, так как сам маточник, представляющий собой насыщенные по хлориду магния растворы, имеет слабокислую среду;

- катионные собиратели более поверхностно-активны, а следовательно и более эффективны, чем анионные, при значительно более низких их расходах;

- в мире широко налажено производство катионных ПАВ, в частности аминов;

- амины обладают достаточной пенообразующей способностью, что должно сыграть существенную роль при флотационном обогащении каинит-галитовых руд;

- при использовании катионных ПАВ не должно наблюдаться снижения селективности флотации при изменении состава оборотных маточных щелоков.

Солянокислые соли алифатических аминов получали путем взаимодействия расплава амина с концентрированной соляной

кислотой при ее избытке по отношению к амину 10 %. В качестве вспенивателей использованы сосновое масло (ТУ 13-0281074-263-95), каприловая кислота, амиловый спирт.

**Методы исследования.** Флотационные опыты проводили во флотационной машине типа «Механобр» с объемом камеры 150 см<sup>3</sup>. Соотношение Ж : Т = 3. Температура маточника – 20-25 °С. Время кондиционирования флотационной пульпы с собирателем 2 минуты. Флотационные опыты завершали после появления во флотационной камере пустой пены. Время флотации во всех опытах было различно и составляло от 4 до 25 минут в зависимости от реагентного режима флотации, циклов оборота маточника, фракционного состава руды. Для анализа продуктов флотационного обогащения каинит-галитовой руды проводился химический анализ на магний, калий, натрий, кальций, сульфат-ион, хлор-ион, по ГОСТ Р 54353-2011 Соль поваренная пищевая. Кроме того, для подтверждения химического анализа использовали рентгенофазовый анализ.

Подобран оптимальный состав и плотность флотационного раствора (маточника) для обогащения каинит-галитовой руды. Показано, что маточник представляет собой водный раствор хлорида магния с плотностью 1284 кг/м<sup>3</sup>.

Показано, что высокомолекулярные амины, являющиеся отличными собирателями при флотационном обогащении сильвинитовых руд, утрачивают флотационную активность в растворах с повышенным содержанием магния. Установлено, что наибольшей флотационной активностью в отношении каинита обладают солянокислые соли алифатических аминов, преимущественно с длиной цепи C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub>. Они менее склонны к мицеллообразованию и высаливанию, малочувствительны к содержанию в растворе хлорида магния, обладают достаточными пенообразующими свойствами в растворах электролитов, распределяясь в межфазовых поверхностях твердое-жидкость, жидкость-газ. Рекомендуется готовить растворы аминов с 10%-ным избытком соляной кислоты (pH=2,9). Более высокие избытки соляной кислоты нарушают устойчивость растворов солей аминов.

Флотация каинит-галитовой руды в первичном маточнике при расходе солянокислой соли додециламина 120 г/т руды обеспечивает 72%-ное извлечение хлорида калия в концентрат при содержании КСl в концентрате 25.2 %, что соответствует содержанию каинита 84 %. В хвостах флотации остается 9.7 % каинита. Следует отметить, что если плотность первичного рассола имела значение 1280 кг/м<sup>3</sup>, то после 1-го цикла она увеличилась до значения 1284 кг/м<sup>3</sup>. Это значение

сохранялось до и после флотации во всех остальных циклах. То есть, одновременно с накоплением собирателя в маточнике наблюдается его стабилизация. С каждым оборотным циклом флотационные показатели по извлечению каинита в концентрат улучшаются. Так, при прохождении маточника 15 циклов извлечение хлорида калия в концентрат достигает 79.2 %, против 72.0 % при использовании первичного маточника. Этот момент следует учитывать при запуске флотофабрик и после их ППР. При использовании первичного маточника показатели флотации будут низкими, и только после прохождения нескольких флотационных циклов (при использовании одного солянокислого додециламина не менее 6-ти циклов) устанавливается оптимальный флотационный режим. Показано, что высокого извлечения полезного продукта в концентрат при использовании одного амина достичь не удастся: для лучшей работы собирателя необходимо введение вспенивающего агента.

Показано, что в составе собирательной смеси со вспенивателями наиболее флотоактивна смесь солянокислого амина с амиловым спиртом или каприловой кислотой. При введении амилового спирта или каприловой кислоты в водный раствор солянокислого амина повышается устойчивость рабочих растворов собирателя, что позволяет использовать их в естественном состоянии без нагревания. Использование в собирательной смеси вспенивателей не только способствует повышению извлечения полезных компонентов в пенный продукт, но и очень ускоряет флотации. Так, в присутствии амилового спирта в собирательной смеси скорость флотации повышается в 2-3 раза.

Таким образом, на стадии основной флотации каинит-галитовой руды с использованием собирательной смеси на основе солянокислого додециламина с амиловым спиртом или каприловой кислотой при оптимальном соотношении компонентов можно достичь 94-95 %-го извлечения каинита в концентрат. Однако содержание хлорида калия в таком концентрате составляет 24-25 %, или в пересчете на каинит 80-83 %. Путем проведения перечисток полученного черного концентрата в оборотных маточниках без привлечения каких-либо реагентов содержание каинита в концентрате можно повысить до 97-98 %, что подтверждено рентгенографическими исследованиями.

Расход собирателя – 120 г/т руды. Плотность маточного раствора – 1284 кг/м<sup>3</sup>

Таблица – Влияние расхода вспенивателя в собирательной смеси на основе солянокислого додециламина на технологические показатели флотации каинит-галитовой руды.

Расход вспенивателя, г/т руды	Концентрат, %				Содержание КСІ в хвостах, %
	Выход	Содержание КСІ	Извлечение КСІ	Содержание каинита	
Сосновое масло					
Первичный маточник					
0	22.9	25.2	72.0	84.2	2.89
5	24.1	25.8	77.8	86.2	2.34
10	25.2	26.0	82.0	86.8	1.93
15	25.2	26.1	82.3	87.2	1.90
20	26.0	25.4	82.5	84.8	1.87
Продолжение таблицы					
Оборотный маточник (6 циклов)					
0	26.0	23.7	77.1	79.1	2.47
5	27.4	24.8	84.9	82.8	1.66
10	27.6	25.5	88.0	85.1	1.33
15	27.8	25.5	88.6	85.2	1.26
20	28.0	25.4	88.9	84.8	1.23
Амиловый спирт					
Первичный маточник					
0	22.9	25.2	72.0	84.2	2.89
15	24.0	24.9	74.6	83.2	2.68
30	26.7	25.0	83.4	83.5	1.81
60	28.0	25.1	87.9	83.8	1.35
80	28.5	25.0	89.0	83.5	1.22
120	30.8	23.7	91.1	79.1	1.01
Оборотный маточник (4 цикла)					
0	26.0	23.7	77.1	79.1	2.48
15	28.3	24.0	85.0	80.1	1.70
30	29.1	24.4	88.9	81.5	1.28
60	29.4	25.4	93.3	84.8	0.77
80	30.0	25.1	94.0	83.8	0.69
120	32.1	23.8	95.5	79.5	0.55
Каприловая кислота					
60-0 цикл	28.6	25.6	86.5	85.5	1.51
60-1- цикл	30.8	23.4	90.1	78.1	1.15
60 -2- цикл	32.7	22.4	91.3	74.8	1.04
60-3- цикл	35.3	21.0	92.7	70.1	0.90
60-4- цикл	39.0	19.2	93.7	64.1	0.83

В.П. Солнцев, вед.н.с., д-р техн. наук,  
(ИПМ им. И.Н. Францевича, г. Киев)

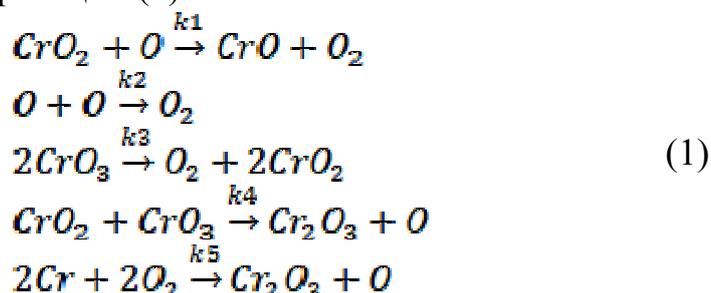
А.М. Шахновский, доц., канд. техн. наук, А.В. Хаметова,  
(НТУУ «КПИ им. Игоря Сикорского», г. Киев)

## К ПРОБЛЕМЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСИДА ХРОМА (VI) В СМЕСИ С ХРОМОМ

Авторами решалась задача компьютерного моделирования необратимых процессов термического разложения (в присутствии атмосферного кислорода) оксида хрома (VI) в его смеси с хромом. Среди целей компьютерного моделирования было, в частности, исследование технологических режимов процесса введения нанодисперсных частиц путем химического осаждения, определение области параметров, которые позволяют безопасно проводить технологический процесс ввода наноразмерных оксидов хрома.

Программа исследований включала: 1) структурную идентификацию (разработку математического описания) исследуемых процессов; 2) проведение экспериментов и параметрическую идентификацию математического описания по экспериментальным данным; 3) выбор численных методов решения математического описания и разработку программно-информационной системы компьютерного моделирования; 4) вычислительный эксперимент и принятие решений по компьютерной модели.

Механизм процесса разложения оксида хрома (VI) в смеси с хромом может быть представлен в виде параллельно-последовательных реакций (1):



Математическое описание исследуемого процесса построено исходя из следующих соображений. Реакция разложения триоксида хрома происходит за счет внешнего подвода теплоты. Взаимодействие проходит в твердой фазе. В связи с этим, в соответствии с линейным законом Онзагера, изменение температуры для твердофазных реакций

может в первом приближении быть описано дифференциальным уравнением вида:

$$\frac{dT}{dt} = k_i(T - T_0) \cdot H_i \quad (2)$$

Исходя из (2), для исследуемого процесса, проходящего по механизму (1), с учетом ряда допущений и упрощений (объект моделирования рассматривается в качестве проточного реактора идеального вытеснения, поток молекулярного кислорода считается постоянным и т.д.), кинетическая модель примет вид:

$$\begin{aligned} \frac{d[O]}{dt} &= -k_1 e^{\frac{-E}{RT}} [O] - 2k_2 e^{\frac{-E}{RT}} [O]^2 + k_4(T - 235) + k_5 e^{\frac{-E}{RT}} [O_2]^2 \\ \frac{d[O_2]}{dt} &= k_1 e^{\frac{-E}{RT}} [O] + 2k_2 e^{\frac{-E}{RT}} [O]^2 + k_3(T - 513) - 2k_5 e^{\frac{-E}{RT}} [O_2]^2 + P \\ C \frac{dT}{dt} &= -k_1 e^{\frac{-E}{RT}} [O] H_1 + 2k_2 e^{\frac{-E}{RT}} [O]^2 H_2 - k_3(T - 513) H_3 - k_4(T - 235) H_4 + 2k_5 e^{\frac{-E}{RT}} [O_2]^2 H_5 \end{aligned} \quad (3)$$

где  $[O]$ ,  $[O_2]$  – концентрации атомарного и молекулярного кислорода, моль/м<sup>3</sup>;  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_5$  – константы скорости соответствующих реакций;  $H_1, H_2, H_3, H_4, H_5$  – энтальпии соответствующих реакций разложения оксида хрома,  $P$  – поток воздуха.

Математической модели (3) приписаны соответствующие начальные условия (в частности, начальная температура процесса окисления составляет 293 °C).

При выборе численных методов для решения математического описания (3) авторы столкнулись с проявлениями неустойчивости численных решений. При некоторых значениях параметров модели (3) в процессе решения проявляется свойство жесткости дифференциальных уравнений. В частности, интегральные кривые принимают характерный вид гармоник с нарастающей амплитудой.

Исследуемая совокупность параллельно-последовательных реакций обладает высокой параметрической чувствительностью, т.е. даже незначительные изменения значений каждого из управляющих параметров (констант скорости реакций) могут привести к принципиальному изменению режима протекания процесса. Также, как показали экспериментальные исследования (см., напр., [1]), для ряда режимов проведения процесса в области термодинамической неустойчивости характерны явления осцилляции термокинетических параметров.

С учетом этого, была поставлена задача выбора устойчивого числового метода решения задачи Коши вида (3). Указанный метод призван обеспечить устойчивое решение задачи на этапе

компьютерного моделирования, то есть исключить «зашумление» результатов вычислительных экспериментов погрешностями числового интегрирования модели. Подобная задача обоснования выбора численного метода для решения системы жестких обыкновенных дифференциальных уравнений решалась, в частности, в [2, 3] для систем уравнений химической кинетики.

В представленной работе система дифференциальных уравнений (3) с соответствующими начальными условиями была решена модифицированным методом Эйлера, методом Рунге-Кутты 4 порядка, а также экстраполяционным методом Грегга-Булирша-Штёра (ГБШ) [4]. Фрагмент плана вычислительного эксперимента по исследованию устойчивости численных решений приведен в табл. 1.

Табл. 1 – К исследованию устойчивости численных решений термокинетической модели

№ п/п	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$
1	0.01	0.005	0.0001	0.001	0.001
2	0.05	0.005	0.0001	0.001	0.001

По результатам сравнения эффективности и устойчивости числовых методов принято решение об использовании в дальнейших расчетах метода ГБШ. Вычислительный эксперимент (многовариантное интегрирование системы (3) методом ГБШ) позволил установить области значений параметров проведения технологического процесса образования оксида хрома в смеси с хромом в безопасных условиях при температурах, не превышающих порог возгорания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Солнцев В. П. Термокинетика окисления железа в области термодинамической неустойчивости оксида  $Fe_2O_3$  [Текст] / В.П. Солнцев, В.В.Скорород, А.М. Шахновский, В.С. Масликевич // Современные проблемы физического материаловедения. Вып. 24: Труды Института проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины. – Киев. – 2014. – с. 181-185
2. Галайко Н. М. Сравнение методов решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений химической кинетики [Текст] / Галайко Н. М., Северина Н. С. // Труды МАИ. – 2015. – № 83, с. 1 – 18.
3. Morii Y. Erena: A fast and robust Jacobian-free integration method for ordinary differential equations of chemical kinetics [Text] / Youhi Morii, Hiroshi Terashima, Mitsuo Koshi, Taro Shimizu, Eiji Shima // Journal of Computational Physics, Volume 322, 1 October 2016, pp. 547-558

4. Бутусов Д.Н. Аппаратно-ориентированные неявные численные методы решения дифференциальных уравнений [Текст] / Д.Н. Бутусов, Т.И. Каримов, А.В. Тутуева // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 2-1. – С. 22-27

УДК 648.18

Т.В. Сударушкина, магистр  
Г.Н. Прокофьева, доцент, к.х.н.  
(НТУУ «КПИ им. Игоря Сикорского», г. Киев)

### **РАЗРАБОТКА БЕЗФОСФАТНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ**

Программа ускоренного развития добычи газа и нефти при одновременной экономии топливно-энергетических ресурсов представляет высокие требования к оборудованию, эксплуатируемому на газонефтяных промыслах и газоперекачивающих компрессорных станциях.

Высокая производительность, надежность и тепловая экономичность газоперекачивающих агрегатов (ГПА) зависит от чистоты газо-воздушного тракта проточной части из осевых компрессоров. Загрязнение их элементов приводит к значительным потерям мощности и КПД газотурбинных установок (ГТУ).

Образование отложений на элементах ГТУ начинается с появления на лопатках смолистой пленки, которая является результатом высокотемпературного окисления продуктов горения топлива и конденсации и продуктов окисления газов. Количество отложений и их тип определяются многими факторами: точкой росы паровых примесей, температурой поверхности лопаток, чистотой газа и воздуха [1,2].

Отложения на лопатках турбин условно делятся на три основных типа: зольные сухие, отличающиеся высокой шероховатостью (первый тип); сажистые маслоподобные (второй тип); твердые пористые, образующиеся вследствие выгорания отложений второго типа (третий тип). Загрязнения элементов газозоудшного тракта ГТУ инициирует протекание коррозионных и эрозийных процессов, приводящих к разрушению, чаще всего лопаток компрессоров и турбин ГТУ, резко снижая сроки их эксплуатации. Устранение отрицательных последствий загрязнений ГТУ обеспечивается предотвращением образования отложений или

очисткой загрязненных поверхностей. При этом первое направление не приводит к полному предупреждению отложений, а второе является более эффективным.

Среди многообразия разработанных способов очистки твердых поверхностей от отложений наиболее действенным является физико-химический. В его основе лежит процесс разрушения отложений под воздействием растворов технических моющих средств (ТМС), с последующим флотационным отделением твердой фазы. Определяющим звеном в этом способе очистки оборудования является использование эффективных ТМС, которые характеризуются высокой моющей способностью при низком содержании ингредиентов и экологической безопасностью. Решение этих проблем достигается введением в ТМС компонентов полифункционального действия, которые обеспечивают диспергирующие, эмульгирующие, антикоррозионные и флотирующие свойства, обладая умеренным пенообразованием. Их выбор зависит от типа отложений на элементах ГТУ [1,3].

Состав отложений изучался с использованием широкого спектра физико-химических методов (спектральный, рентгено-флуоресцентный, рентгеноструктурный, атомно-абсорбционный, пламенная фотометрия, термогравиметрия, электронно-парамагнитный резонанс, электронная спектроскопия, ИК-спектроскопия, метод поляризационного сопротивления). Установлено, что преобладающим катионом отложений является Fe(III), способный приводить к повторным отложениям.

Нами рассмотрена возможность разработки экологически безопасного, низкотемпературного ТМС на основе неионогенных полимерных ПАВ Vermocol BOn (эфиров гидроксоэтилцеллюлозы с разной длиной углеродной цепи), а также композиций азотосодержащих ингредиентов: тетраэтилтетрамина (ТЭТА), N-метилпролидона (N-МП) [4].

Для установления оптимального состава ТМС представляло интерес изучить взаимодействие в системах «Fe (III)- ингредиент ТМС»: двойных: (Fe (III)- BOn, Fe (III)- ТЭТА, Fe (III)- N-МП); тройных: (Fe (III)- BOn- ТЭТА, Fe (III)- BOn- N-МП) и четверной: (Fe (III)- BOn- ТЭТА- N-МП). Результаты спектрофотометрических исследований позволили установить оптимальные концентрационные и кислотно-основные условия связывания ионов Fe (III) в комплексные соединения. Полученные соединения были синтезированы в твердом виде и изучены ИК-спектроскопическим

методом, что позволило установить механизм взаимодействия в изученных системах «Fe (III)- ингредиент ТМС».

Математическая обработка полученных результатов зависимости  $A = f(\text{[ингредиент ТМС]})$  свидетельствует о ступенчатом процессе образования комплексных соединений в двойных системах и простых соединений в тройных и четверных системах.

Показано также, что основой разработанных технических моющих средств являются неионогенные ПАВ, способствующие удалению разных видов загрязнений и предотвращающие повторное их осаждение на отмываемую поверхность в результате образования адсорбционных слоев на границах раздела жидкость-твердое. При разработке технических моющих средств с использованием N-МП установлены низкотемпературные свойства ТМС, что расширяет возможность их применения в низкотемпературных условиях промывки осевых компрессоров ГТУ.

Для предотвращения коррозионного воздействия ТМС на материал оборудования важным является изучение влияния содержания ингредиентов в ТМС на его коррозионную активность. Результаты исследования разработанных ТМС методом поляризационного сопротивления показали, что они отличаются высокой коррозионной стойкостью, скорость коррозии составляет  $(1.0-1.5) \cdot 10^{-5}$  мм/год [2,4].

Опытные образцы разработанных ТМС прошли промышленное испытание при очистке осевых компрессоров газотурбинных установок ГТК-10. Полученные положительные результаты промывок положены в основу рекомендаций к использованию предложенных составов ТМС к применению в производстве. Установленный состав ТМС также положен в основу разработки технических условий для ТМС серии воздухоочистительных устройств (ВОУ).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Межеричкий А.Д. Агрегаты системы турбонаддува судовых двигателей/ А.Д.Межеричкий.-Л.: Судостроение, 1986.-248 с.
2. Кросслинг П.Г. Очистка компрессора и восстановление характеристик газовой турбины/П.Г. Кросслинг, В.М.Тренин// Газотурбинные технологии.-2007.-№ 5.-С.16-19.
3. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение// Под науч. ред. Л.И. Зайченко. СПб: Профессия.-2007.-240с.
4. Ребиндер П.А. Взаимосвязь поверхностных и объемных свойств растворов поверхностно-активных веществ/П.А.Ребиндер// Успехи коллоидной химии.-Наука, 1973.-С.9/29.

Д.В. Суетин, Н.И. Медведева  
(Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург)

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛИБДАТОВ $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$ ( $\text{M}=\text{Sc}, \text{In}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ) СО СТРУКТУРОЙ АЛЛЮОДИТА

В последние годы многокомпонентные оксиды, содержащие литий и натрий, привлекли значительное внимание исследователей из-за их использования в различных областях, таких как фотолюминесценция и ионные аккумуляторы. В настоящее время актуальным является замена литиевых батарей на натриевые ввиду более широкой распространенности натрия и его значительно более низкой стоимости, а также возможности создания устойчивого производства и эксплуатации. В этой связи представляет несомненный интерес исследование новых соединений натрия со структурой аллюодита, среди которых обнаружены хорошие ионные проводники [1]. Наряду с экспериментальными методиками, широкое распространение получило также теоретическое моделирование сложных систем с использованием *ab initio* расчетных методов.

В настоящей работе выполнено изучение электронных свойств молибдатов двухвалентных и трехвалентных металлов  $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{M}=\text{Sc}, \text{In}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ), имеющих структуру аллюодита. Эти молибдаты отличаются различным заполнением подрешеток металла и натрия, и поэтому важно установить закономерности в изменении электронной структуры в зависимости от заполнения и типа металла. Фрагмент моноклинной кристаллической структуры аллюодита (пр. гр. C2/c) на примере  $\text{Na}_{5.33}\text{Sc}_{1.33}(\text{MoO}_4)_4$  (или  $\text{Na}_4\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$ ) приведен на рис. 1. Расчеты электронной структуры были проведены с использованием метода проекционных присоединенных волн и пакета VASP [2, 3]. Для обменно-корреляционного функционала использовалось приближение GGA в схеме PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [4].

Зонные VASP-GGA расчеты проводились для трех 80-атомных ячеек с различным заполнением металлической подрешетки M или  $\text{Na}_4$  (8f-позиция):  $\text{Na}_{20}(\text{MoO}_4)_{12}$  с заполнением исключительно атомами Na,  $\text{Na}_{16}\text{M}_4(\text{MoO}_4)_{12}$  с одинаковым заполнением атомами Na и M данной позиции, а также  $\text{Na}_{12}\text{M}_8(\text{MoO}_4)_{12}$ , содержащим только атомы M. Для всех исследованных молибдатов была найдена оптимизированная структура, для которой рассчитывались электронные свойства.

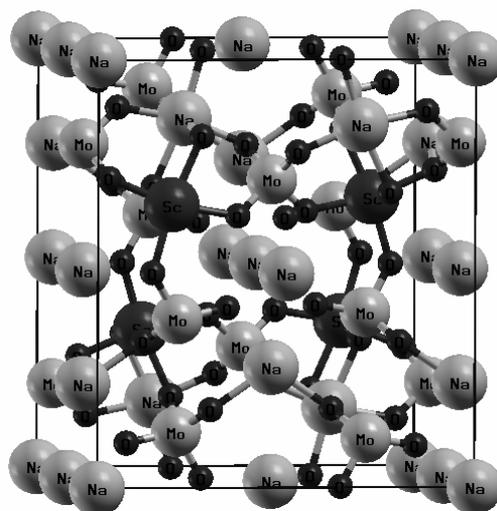


Рис. 1. Кристаллическая структура молибдата  $\text{Na}_{5.33}\text{Sc}_{1.33}(\text{MoO}_4)_4$  с равным заполнением позиции  $8f$  атомами Na и Sc.

Для анализа электронных свойств молибдатов трехвалентных металлов в зависимости от содержания Sc(In) получены полные и парциальные плотности электронных состояний, см. рис. 2. Установлено, что валентная зона определяется состояниями O  $2p$ , Mo  $4d$  и Sc  $3d$ , а дно зоны проводимости - состояниями скандия и индия (Рис. 2) и увеличение концентрации Sc(In) приводит к уменьшению запрещенной щели. Для  $\text{Na}_{5.33}\text{Sc}(\text{In})_{1.33}(\text{MoO}_4)_4$  (наиболее близко соответствующего экспериментальному составу), рассчитанная величина  $E_g$  равна 3.5 и 2.9 эВ для  $M = \text{Sc}$  и  $\text{In}$  соответственно. При этом уменьшение запрещенной щели происходит различным образом: если молибдатов скандия оно происходит немонотонно, то для молибдатов индия – монотонным образом, см. Таблица.

Аналогичным образом проанализирована электронная структура молибдатов двухвалентных металлов  $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ). Установлено, что все рассмотренные составы являются широкозонными диэлектриками. С ростом концентрации металла  $M$ , ширина запрещенной щели снижается с 4 эВ до 3.2 эВ ( $M = \text{Zn}, \text{Cd}$ ) и до 3.7 эВ ( $M = \text{Mg}$ ), причем данное снижение носит немонотонный характер, см. Таблица. Рассчитанные полные и парциальные плотности состояний показывают, что состояния Zn  $4s, 4p$  и Cd  $5s, 5p$  дают существенный вклад в валентной зоне и зоне проводимости, а вклад Mg  $3s, 3p$ -состояний значительно меньше, см. рис. 3.

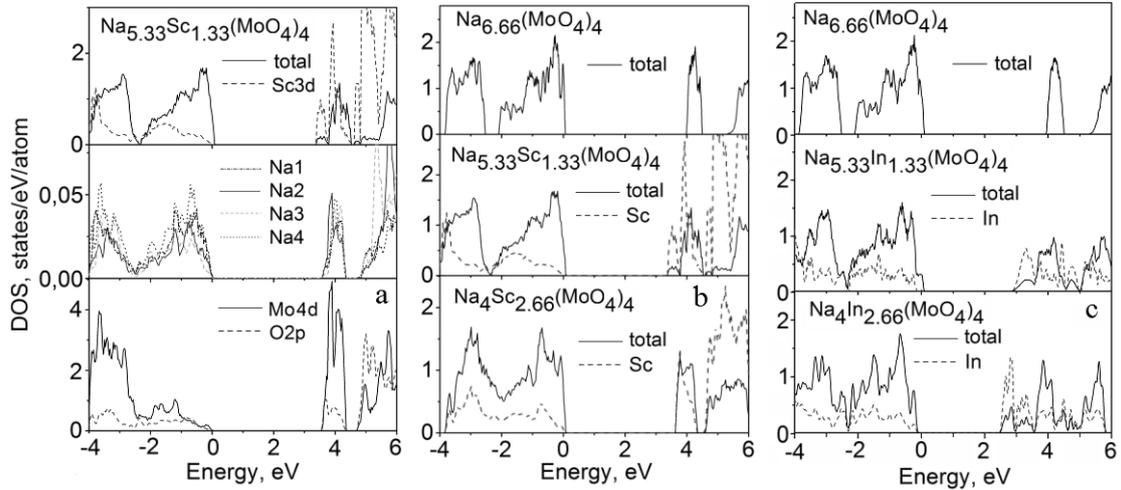


Рис. 2 (a) Полные и парциальные плотности электронных состояний  $\text{Na}_{5.33}\text{Sc}_{1.33}(\text{MoO}_4)_4$ ; (b) полные и парциальные Sc состояния для  $\text{Na}_x\text{Sc}_y(\text{MoO}_4)_4$ , (c) полные и парциальные In состояния для  $\text{Na}_x\text{In}_y(\text{MoO}_4)_4$ .

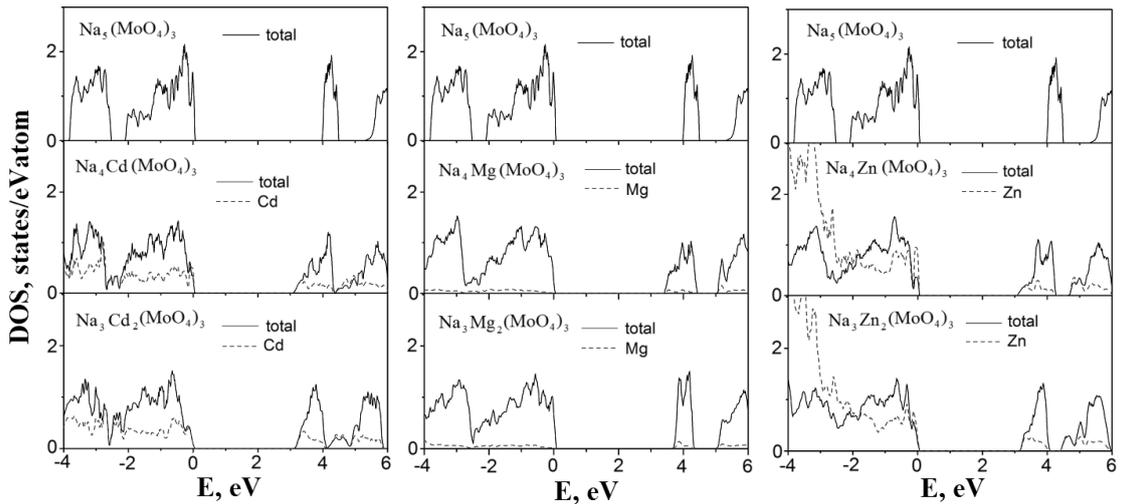


Рис. 3. Полные и парциальные плотности электронных состояний  $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{M}=\text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}$ .

Таблица. Значения запрещенной щели ( $E_g$ , в эВ) для молибдатов  $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{M}=\text{Sc}, \text{In}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ).

структура	$E_g$	структура	$E_g$
$\text{Na}_{6.66}(\text{MoO}_4)_4$	3.96	$\text{Na}_4\text{Cd}(\text{MoO}_4)_3$	3.13
$\text{Na}_{5.33}\text{Sc}_{1.33}(\text{MoO}_4)_4$	3.48	$\text{Na}_3\text{Cd}_2(\text{MoO}_4)_3$	3.16
$\text{Na}_4\text{Sc}_{2.66}(\text{MoO}_4)_4$	3.59	$\text{Na}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$	3.48
$\text{Na}_{5.33}\text{In}_{1.33}(\text{MoO}_4)_4$	2.90	$\text{Na}_3\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$	3.74
$\text{Na}_4\text{In}_{2.66}(\text{MoO}_4)_4$	2.16	$\text{Na}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$	3.12
$\text{Na}_5(\text{MoO}_4)_3$	4.03	$\text{Na}_3\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$	3.22

Данная работа была выполнена при поддержке гранта РНФ (18-12-00395).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Savina A.A., Solodovnikov S.F. et al // J. Solid State Chem. – 2014. – Vol. 220. – P. 217.
2. Kresse G., Furthmuller J. // Phys. Rev. B – 1996. – Vol. 54. – P. 11169.
3. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. B – 1999. – Vol. 59. – P. 1758.
4. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – P. 3865.

УДК 678.072; 678.01

А.А. Таганова, студентка, А.С. Мостовой, к.техн.н.,  
(ЭТИ (филиал) ФГБОУ ВО СГТУ имени Гагарина Ю.А., г.Энгельс)

### **ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ**

Полимерные материалы на основе эпоксидных смол находят широкое применение при герметизации изделий электронной техники, при изоляции токоведущих частей деталей электротехнического назначения, для пропитки и заливки узлов в авиа-, судо- и автомобилестроении [1-4].

Поиск новых подходов и способов получения материалов с необходимыми промышленности свойствами является одной из главных задач современного материаловедения [1-4].

Введение нанодисперсных наполнителей является наиболее широко применяемым и высокоэффективным способом направленного регулирования свойств эпоксидных полимеров, позволяющим повысить показатели механической прочности и жесткости, химической стойкости, теплостойкости, диэлектрических свойств [3].

Целью данной работы являлось повышение эксплуатационных свойств эпоксидных композитов с применением в качестве наноструктурирующей добавки  $Al_2O_3$ .

В качестве полимерной матрицы использован ранее разработанный состав, состоящий из 100 масс.ч. эпоксидной смолы марки ЭД-20, 40 масс.ч. – трихлорэтилфосфата (ТХЭФ) и 15 масс.ч. отвердителя – полиэтиленполиамина (ПЭПА).

ТХЭФ выполняет одновременно функции и пластификатора, и замедлителя горения. При этом достигается повышение в 2-2,5 раза

устойчивости эпоксидных композитов к изгибающим и ударным нагрузкам, а показатель воспламеняемости – кислородный индекс (КИ) возрастает с 19 до 27 % объемных. Таким образом, разработанный композит не поддерживает горение на воздухе и относится к классу трудновоспламеняемых.

В качестве структурирующей добавки использован нанодисперсный оксид алюминия. Размер частиц  $Al_2O_3$  составляет от 30 до 100 нм, со средним размером 60-70 нм, что дает возможность причислить его к наноматериалам.

$Al_2O_3$  вводился в эпоксидную композицию в количестве 0,01-0,1 массовых частей (масс.ч.). Для повышения равномерности распределения наномодификаторов, а также активации их поверхности и связующего применялась ультразвуковая обработка состава. Параметры ультразвукового воздействия: частота –  $22 \pm 2$  кГц, продолжительность 60 мин.

Результаты проведенных исследований показали, что наиболее рациональным содержанием  $Al_2O_3$  в качестве наномодифицирующей добавки является 0,05 масс.ч., так как при этом достигаются максимальные значения физико-механических свойств: в 2 раза возрастает изгибающее напряжение и на 27% повышается модуль упругости при изгибе, на 43% повышается прочность при сжатии, на 45-50% возрастает прочность и модуль упругости при растяжении, в 3 раза возрастает ударная вязкость, а также на 67 % возрастает твердость, табл.1.

Таблица 1 Свойства эпоксидных композитов

Состав композиции, масс.ч., отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА	$G_{из}$ , МПа	$E_{из}$ , МПа	$G_{сж}$ , МПа	$G_p$ , МПа	$E_p$ , МПа	$a_{уд}$ , кДж/м <sup>2</sup>	$H_v$ , МПа
100ЭД-20	40	2654	78	26	2040	3	225
100ЭД-20+40ТХЭФ	53	1750	70	36	1610	8	84
100ЭД-20+40ТХЭФ+0,05 $Al_2O_3$	111	2227	100	53	2431	25	140

Примечание:  $G_{из}$  – изгибающее напряжение;  $E_{из}$  – модуль упругости при изгибе;  $G_{сж}$  – прочность при сжатии;  $G_p$  – прочность при растяжении;  $E_p$  – модуль упругости при растяжении;  $a_{уд}$  – ударная вязкость;  $H_v$  – твердость по Бринеллю; коэффициент вариации по свойствам 4-6 %.

Структурирующее действие  $Al_2O_3$  проявляется в эффекте малых добавок. Все известные полимеры микрогетерогенны и содержат как плотноупакованные, упорядоченные области, так и рыхлые более дефектные зоны, в которых локализуются малые добавки наномодификатора. Они играют существенную структурно-модифицирующую роль, способствуют кинетически стимулированной доупорядоченности полимера и увеличивают подвижность проходных цепей, обеспечивая их более плотную упаковку [2-4].

С учетом того, что используемый  $Al_2O_3$  наноразмерный, с высокой удельной поверхностью, это обеспечивает его хорошее взаимодействие с эпоксидным олигомером, что подтверждается равномерным ее распределением в составе композиции и полным отсутствием агрегатов частиц  $Al_2O_3$ , рис.2. По данным СЭМ введение  $Al_2O_3$  не изменяет структуру сетчатого полимера, рис.1.

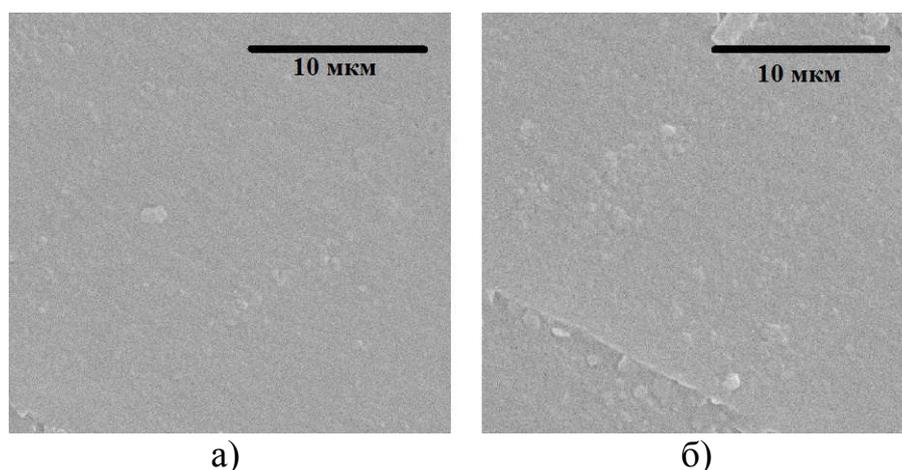


Рис.1. СЭМ образцов:  
а – 100ЭД-20+40ТХЭФ+15ПЭПА;  
б - 100ЭД-20+40ТХЭФ+0.05 $Al_2O_3$ +15ПЭПА

Методом термогравиметрического анализа было установлено, что введение 0,05 масс.ч.  $Al_2O_3$  не снижает термостойкость эпоксидных композитов на его основе, табл.2.

Введение малых добавок  $Al_2O_3$  в эпоксидный полимер обеспечивает повышение теплостойкости по Вика со 100 до 122 °С, табл.2.

Таким образом, проведенные исследования показывают эффективность использования  $Al_2O_3$  для наномодификации эпоксидных полимеров, которая обеспечивает значительное повышение их эксплуатационных характеристик.

Таблица 2. Физико-химические свойства эпоксидных композитов

Состав композиции, масс.ч., отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА	$T_n$ , °C	$T_k$ , °C	Выход карбонизованных структур при $T_k$ , % масс.	$T_B$ , °C
100ЭД-20	200	390	40 (390 °C)	86
100ЭД-20+40ТХЭФ	180	360	55 (360 °C)	100
100ЭД-20+40ТХЭФ+0.05Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180	365	50 (365 °C)	122

Примечание:  $T_n$ ,  $T_k$  – начальная и конечная температура основной стадии термолитиза;  $T_B$  – теплостойкость по Вика.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Осипов П.В., Осипчик В.С., Смотрова С.А., Савельев Д.Н. Регулирование свойств наполненных эпоксидных олигомеров // Пластические массы. – 2011. - № 4 – С. 3-5.
2. Мостовой А.С. Использование эпоксисиланов при создании эпоксидных композитов с повышенными физико-химическими и механическими свойствами // Перспективные материалы. – 2016. – № 4. – С. 60-66.
3. Мостовой А.С., Яковлев Е.А., Бурмистров И.Н., Панова Л.Г. Использование модифицированных наноразмерных частиц полититаната калия и физических методов модификации эпоксидных составов с целью повышения их эксплуатационных свойств // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, № 1. – С. 138-149.
4. Мостовой А.С., Панова Л.Г., Курбатова Е.А. Модификация эпоксидных полимеров кремнийсодержащим наполнителем с целью повышения эксплуатационных свойств // Вопросы материаловедения. – 2016. – № 2 (86). – С. 87-95.

УДК 541.45/459

Tereshkov M.V., student, Tymchenko A.V., student  
Dontsova T.A., PhD (Chemistry)  
(Igor Sikorsky KPI, Kyiv)

### CALCULATION OF THE TOTAL ENERGY OF SnO<sub>2</sub> FRAGMENT OF STRUCTURE USING NWCHEM SOFTWARE

Quantum-mechanical characteristics of electrons and their behavior in general determine the total energy of the quantum system. Description of the behavior of electrons in a multi-electron system is somewhat difficult, since in such a system there are different types of interactions: exchange, exchange-correlation, etc. Thus, some approximations and simplifications

are used in the process of solving the basic quantum-mechanical equation – the Schrödinger equation.

In practice, the Density Functional Theory (DFT) is often used to describe multi-electronic systems. This method is universal and applicable to both electronic gases and multi-electron condensed systems. DFT is based on the following principles: the energy of the ground state of the system of interacting particles in this external field is represented as a single functional, which depends only on the electron density of the particles [1]. Since the movement of electrons in the condensed state is strongly correlated, a model system of non-interacting particles in which the total energy and electron density coincide with similar functions of the real system is used to describe such a system [2].

The main purpose of density functional theory is to replace the multi-electron wave function with electron density function. This allows to simplify the problem significantly, since the multi-electron wave function depends on several variables, while the density is a function of only three spatial coordinates [3].

Calculation of the total energy of a system, which is a solid crystalline body – the 49-atoms SnO<sub>2</sub> cluster (Fig. 1) was done in NWChem software using the mentioned above non-empirical method – density functional theory (DFT).

NWChem is free and open-source software distributed under the terms of the Educational Community License (ECL) 2.0. This software provides a wide range of empirical, non-empirical and hybrid methods of computational chemistry implemented as separate modules. The main advantages of NWChem compared to other computational chemistry software (e.g. MOPAC, GAMESS-US, Gaussian) is that NWChem has open source code, implements almost all of computational chemistry methods, supports multiprocessor systems and high-performance clusters through MPI, has wide configuration capabilities, simple structure of input files and is updated and improved regularly. The quantity and quality of documentation covering all the functionality of the software is also worth mentioning [4,5].

The total DFT energy was calculated in direct mode using the B3LYP hybrid exchange-correlation functional which consists of Hartree-Fock (Exact) Exchange, Slater Exchange Functional, Becke 1988 Exchange Functional, Lee-Yang-Parr Correlation Functional, VWN I RPA Correlation Functional. A 3-21G basis set was chosen for the optimal ratio of calculation time and accuracy. The calculated total energy was -56982.3035569 Hartree. The total energy consisted of following components (Hartree): one electron energy = -144067.75663, coulomb

energy = 56094.44348, exchange-Corr. Energy = -1788.31012, nuclear repulsion energy = 32779.31971.

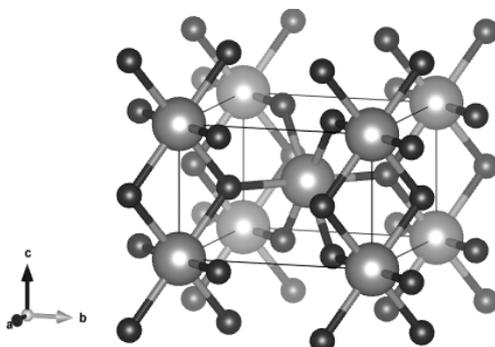


Fig. 1. The 49-atom SnO<sub>2</sub> cluster.

The approximate accuracy of numerical integration used to estimate the exchange-correlation contribution to the density functional was  $1 \times 10^{-5}$ . Since the calculations were performed iteratively, the main convergence criteria of calculations was the energy difference between the two iterations – less than  $5 \times 10^{-6}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. [http://lms.physics.spbstu.ru/pluginfile.php/689/mod\\_resource/content/4/QTMPS\\_Part\\_02.pdf](http://lms.physics.spbstu.ru/pluginfile.php/689/mod_resource/content/4/QTMPS_Part_02.pdf).
2. <https://kau.org.ua/images/Romanskiy.pdf>.
3. Сатанин, А.М. Введение в теорию функционала плотности / А.М. Сатанин. Нижний Новгород, 2009.
4. Valiev M., Bylaska E.J., Govind N., et al., "NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations" *Comput. Phys. Commun.* 181, 1477 (2010), doi:10.1016/j.cpc.2010.04.018.
5. <https://github.com/nwchemgit/nwchem/wiki>.

УДК 661.183.122

Тивоненко А.В., студент  
Донцова Т.А., к.х.н., доцент  
(КПИ им. Игора Сикорского, Киев, Украина)

### **АНАЛИЗ КИСЛОТНО ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ**

Среди сорбционных материалов, которые обладают большой удельной поверхностью и достаточно высокими сорбционными свойствами, наиболее известными являются активированные угли.

Тем не менее, было показано, что сочетание активированного угля с другими компонентами, например, нанодисперсными оксидами металлов, в частности оксидом циркония, приводит к появлению синергетического эффекта в его сорбционных свойствах [1]. Поэтому, с нашей точки, представляет значительный интерес получение и исследование свойств таких нанокompозитов. Среди многих характеристик сорбентов поверхностная является одной из самых важных, среди которых кислотно-основные свойства занимают лидирующее место.

Целью данной работы было исследование кислотно-основных свойств чистой фазы оксида циркония, активированного угля и композита на их основе.

Исследование распределения поверхностных кислотно-основных центров по кислотно-основным свойствам проводили методом Гаммета с помощью 9 индикаторов со значениями рКа в диапазоне -0,29...12,8. Для этого на спектрофотометре Spectrophotometer UV/VIS измеряли оптическую плотность исходных растворов индикаторов ( $D_0$ ). Затем готовили суспензии сорбентов в этих растворах и после установления адсорбционного равновесия и последующего декантирования определяли оптическую плотность ( $D_1$ ). Для учета влияния изменения рН среды на оптическую плотность при контакте раствора с сорбентом готовили аналогичные суспензии в дистиллированной воде, через 120 минут в декантат добавляли раствор индикатора и измеряли оптическую плотность ( $D_2$ ). Оптическую плотность растворов определяли в стеклянных кюветах (10 мм) при длине волны соответствующей максимуму поглощения раствора индикатора. Содержание активных центров определенной кислотной силы ( $q$ , ммоль/г) рассчитывали по формуле [2]:

$$q = \frac{C_i \cdot V_i}{D_0} \cdot \left[ \frac{|D_0 - D_1|}{m_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{m_2} \right],$$

где  $C_i$  and  $V_i$  концентрация и объем индикатора, мкг/л и л соответственно;  $m_1$  and  $m_2$  – масса образца при измерении  $D_1$  and  $D_2$ , г.

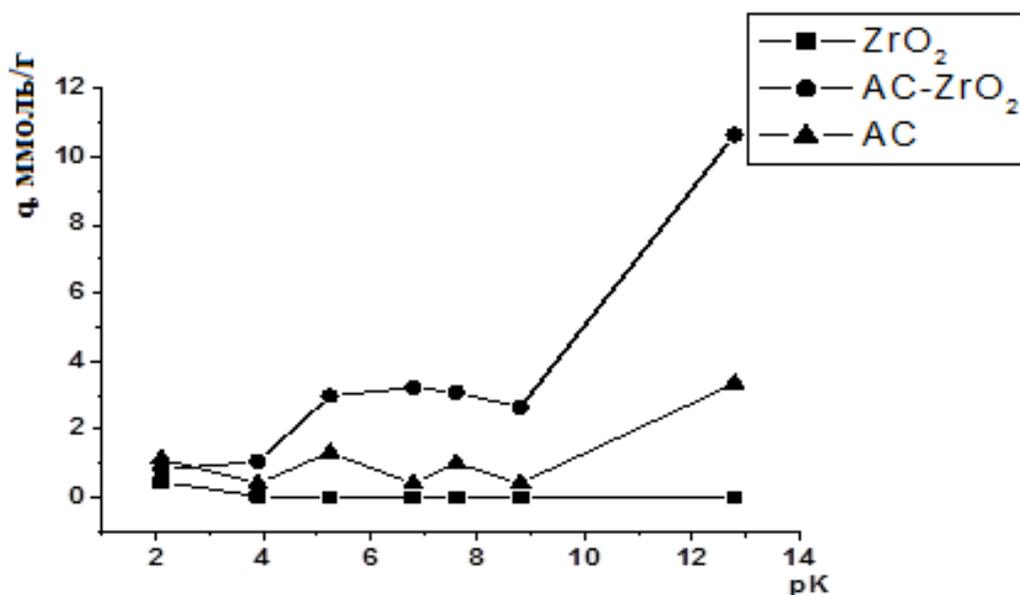


Рисунок 1 – Распределение центров адсорбции на поверхности оксида циркония, активированного угля и композита на их основе.

Как видно из рисунка 1, образец оксида циркония практически не имеет кислотно-основных центров в диапазоне рК 2-13 и их сумма составляет всего лишь 0,49 ммоль/г. Образец активированного угля содержит общее количество активных центров – 8,03 ммоль/г, а нанокompозит на их основе – 25,15 ммоль/г. Это практически в 3 раза больше чем у активированного угля. Таким образом, синергетический эффект, наблюдаемый при создании нанокompозитов обусловлен в первую очередь увеличением количества их кислотно-основных свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Fedenko, Yu. M., Dontsova, T.A., Astrelin I.M. Physicochemical and sorptive properties of nanocomposites based on zirconium (IV) oxide // Chemistry and Chemical Technology, 1, 2014.
2. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. – СПб.: Химиздат, 2016.

**МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИАМИДНЫХ ВОЛОКОН  
ПЛАЗМОЙ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЕМКОСТНОГО РАЗРЯДА  
ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ**

В последнее время для модификации синтетических текстильных волокон и материалов различной структуры все чаще применяют высокочастотные разряды. В отличие от традиционных методов обработки, электрофизические методы, в том числе плазменные, ресурсоэффективны, экологичны и требуют вложения лишь единовременных инвестиций [1]. Обработка текстильных материалов плазмой высокочастотного емкостного разряда пониженного давления позволяет направленно изменять поверхностные свойства, повысить адгезионные и сорбционные характеристики, улучшить физические и механические свойства синтетических волокон и нитей [2].

Для установления закономерностей воздействия высокочастотной емкостной (ВЧЕ) плазмы пониженного давления на образцы полиамидных (ПА) технических волокон, их обработка проводилась при изменении входных параметров установки в следующих пределах: подаваемая мощность  $W_p=0,7-1,5$  кВт; время обработки  $t=60-600$  с; давление в рабочей камере составляет  $P=30-50$  Па; расход плазмообразующего газа  $G=0,01-0,04$  г/с; в качестве плазмообразующих газов использовали аргон и смесь газов аргон/пропан-бутан в соотношении 70/30.

В результате проведенных экспериментов выявлены режимы плазменной модификации для повышения прочностных характеристик полиамидных технических нитей. Для оценки эффекта плазменной модификации определяли значения удельной разрывной нагрузки волокон (рисунок 1).

Экспериментально полученные данные свидетельствуют о том, что после плазменной модификации в среде аргона значение удельной разрывной нагрузки ПА волокон повышается на 10,5%, а после обработки в аргон/пропан-бутане – на 7,3%. Повышение в результате плазменной обработки значений показателей прочности могут быть обусловлены как физическими изменениями в объеме волокнистых материалов, так и химическими процессами, проходящими в поверхностных слоях волокнообразующих полимеров.

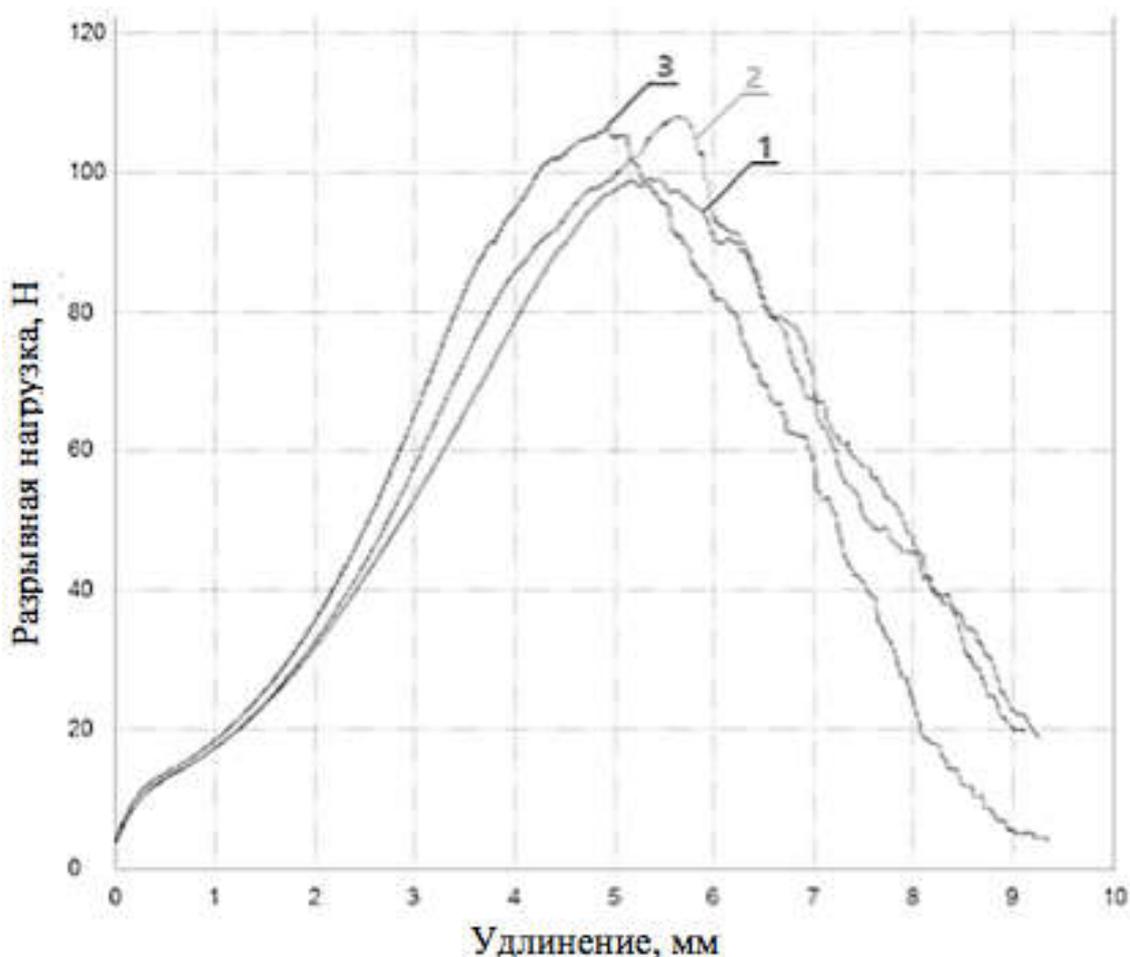


Рисунок 1 – Графики разрыва ПА волокон: 1 – исходный образец; 2 – образец, модифицированный в плазме аргона; 3 – образец, модифицированный в плазме аргон/пропан-бутана

Для оценки устойчивости эффекта ВЧЕ плазменной модификации во времени образцы ПА волокон в течение двух месяцев после модификации подвергались повторным испытаниям на разрыв. Полученные результаты (рисунок 2) указывают на снижение прочности модифицированных в среде аргона ПА волокон с течением времени. По прошествии 60 суток после плазменной обработки значение удельной разрывной нагрузки снижается на 5% по сравнению с образцом, испытанным в день плазменной модификации. Для образца, модифицированного в среде аргон/пропан-бутана снижение прочности не превышает 0,5%.

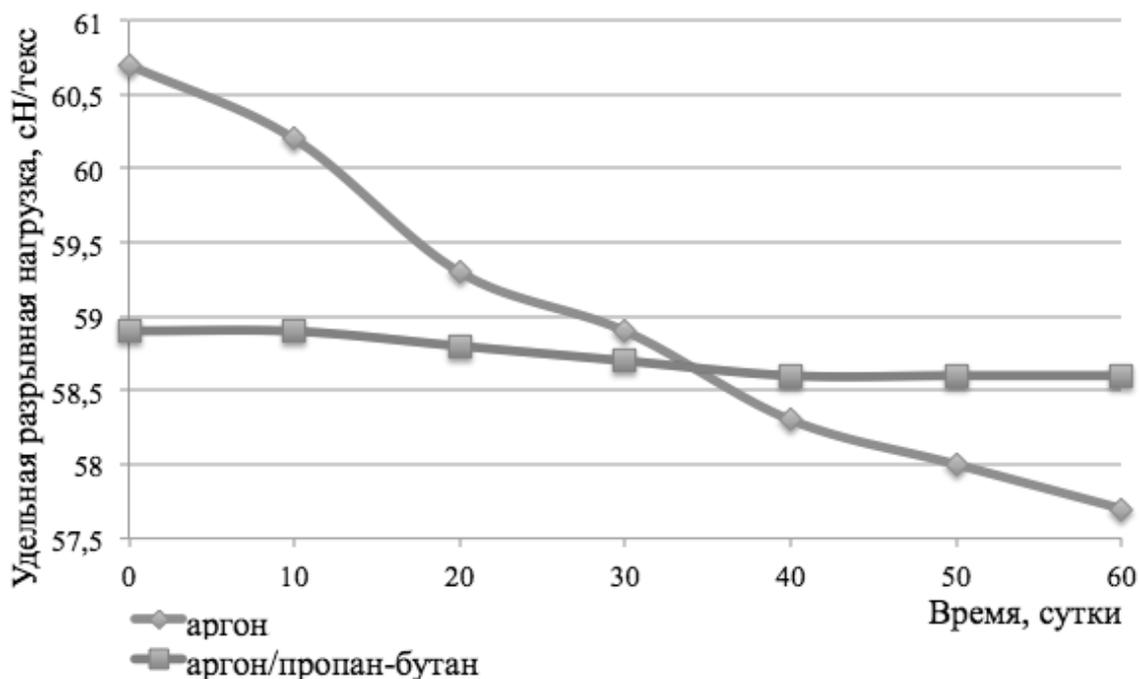


Рисунок 2 – Устойчивость эффекта ВЧЕ плазменной модификации ПА волокон

Очевидно, при использовании полимеробразующей плазмы (плазмообразующий газ аргон/пропан-бутан) возникающие в процессе ионной бомбардировки ПА свободные радикалы взаимодействуют с компонентами плазмообразующего газа с образованием поверхностной сетки и, предположительно, центров роста модифицированного слоя, что приводит к повышению прочности волокон и получению устойчивого во времени эффекта плазмохимической модификации, тогда как при обработке в чистом инертном газе (аргоне) происходят наименьшие химические изменения. На увеличение прочности волокон, могут оказывать влияние не только химические изменения, происходящие в поверхностных слоях, но и конформационные изменения, приводящие к упорядочиванию макромолекул аморфной фазы волокнообразующего полимера.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Азанова, А.А. Плазменная модификация трикотажных полотен / А.А. Азанова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2013. – Т. 2, № 27. – С. 86-88.
- 2 Сергеева, Е.А. Модификация синтетических волокнистых материалов и изделий неравновесной низкотемпературной плазмой / Е.А. Сергеева, В.С. Желтухин, И.Ш. Абдуллин. – Казань: КГТУ, 2011. – 252 с.

Владимир В. Ткач<sup>1,2</sup> Марта В. Кушнир<sup>1</sup>,  
Яна Г. Иванушко<sup>1</sup>, Силвио С. де Оливейра<sup>2</sup>,  
Ольга В. Луганская<sup>3</sup>, Владимир В. Парченко<sup>4</sup>,  
Алексей А. Бигдан<sup>4</sup>, Петр И. Ягодинец<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Черновицкий национальный университет, Украина

<sup>2</sup>Федеральный университет штата Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилия

<sup>3</sup>Запорожский национальный университет, Украина

<sup>4</sup>Запорожский государственный медицинский университет, Украина)

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОЕВОГО ОТРАВЛЯЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА АДАМСИТ НА КОМПЗИТЕ ОКСИГИДРООКСИ КОБАЛЬТА (III)С 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

Адамсит (дигидрофенарсазинхлорид) – производное мышьяка (III), боевое отравляющее вещество (БОВ), относящееся к группе стернитов [1]. Адамсит был получен в начале XX века независимо друг от друга и практически одновременно немецким химиком Г. О. Виландом и группой ученых из университета штата Иллинойс под руководством Роджера Адамса, именем которого соединение и названо. Основным методом синтеза адамсита является реакция Фриделя-Крафтса между дифениламином и треххлористым мышьяком (Рис. 1):

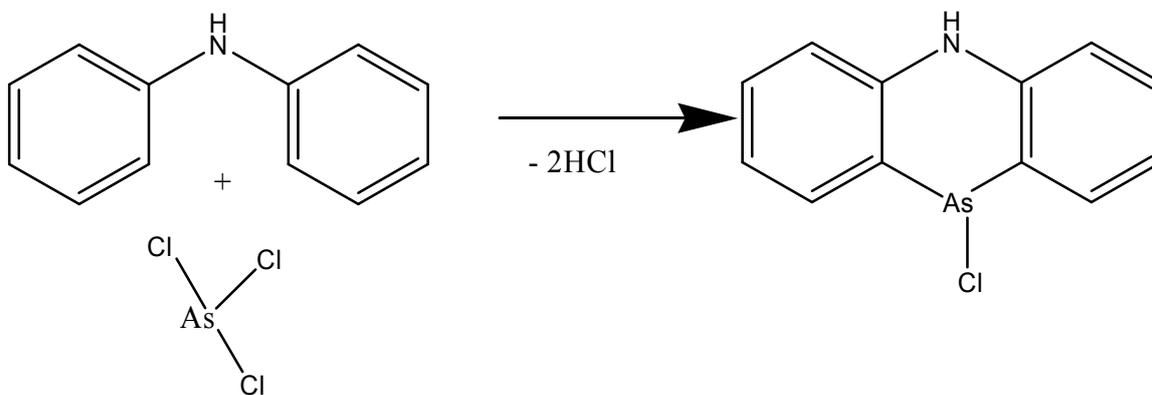


Рис. 1. Получение адамсита

Основное раздражающее действие приходится на верхние дыхательные пути, причем влияние на организм напоминает действие 2-хлорбензилиденмалонитрила (основного компонента слезоточивого газа), однако характеризуется медленной атакой и длительным действием, иногда превышающим 12 часов. Адамсит активно применялся во время обеих мировых войн, а также конфликтов на Корейском полуострове и во Вьетнаме, а также во

время подавления политических беспорядков в Венесуэле в 2014 – 2017 гг.[2]. Несмотря на то, что большинство силовых структур в мире отказывается от применения данного вещества в пользу 2-хлорбензилиденмалонитрила или прочих сходных по действию агентов, есть данные о том что он все еще используется в вооруженных силах КНР, КНДР и ряда стран Африки и Латинской Америки[3]. Таким образом, разработка быстрых методов электрохимического определения, утилизации и деградации адамсита остается актуальной задачей, и применение электрохимических процессов является одним из интересных вариантов ее решения.

Ввиду присутствия в составе аналита сопряженной системы, а также атома мышьяка в промежуточной степени окисления, можно сделать вывод об электроактивности молекулы. Одним из интересных модификаторов электрода для электрохимического определения адамсита может быть оксигидроокись кобальта (III), способная эффективно окислять как соединения трехвалентного мышьяка, так и сопряженные соединения [4, 5]. В данном случае, электроокисление происходит по двум параллельным механизмам, включая образование соединений пятивалентного мышьяка и полимеризацию молекулы (Рис. 2). Второй процесс важен также тем, что при образовании устойчивого проводящего полимера ядовитое вещество переходит в нерастворимую полимерную фазу. При этом в последнем случае основным продуктом восстановления является  $CoO$ , а в первом –  $Co_3O_4$ .

Оксигидроокись кобальта в данной системе присутствует на электроде в виде наночастиц, для стабилизации которых используется сопряженное органическое соединение с подчеркнутыми основными свойствами. Характерными примерами таких веществ являются производные 1,2,4-триазолов с активными пиридиновыми атомами азота и аминогруппами, которые стабилизируют оксигидроокись трехвалентного кобальта [6 – 7].

Таким образом, поведение системы можно описать системой трех балансовых дифференциальных уравнений (1)

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left( \frac{A}{\delta} (c_0 - c) - r_{11} - r_{12} \right) \\ \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\gamma} (r_{11} - r_{21}) \\ \frac{d\vartheta}{dt} = \frac{1}{\Gamma} (r_{12} - r_{22}) \end{cases} \quad (1)$$

анализ которой показывает, что оксигидроокись кобальта является эффективным модификатором электрода как для электрохимического определения концентрации адамсита, так и для его косвенной

электрополимеризации. Ввиду образования двух продуктов восстановления с последующим электроокислением обоих до оксигидроокиси, автоколебательное поведение в данной системе будет более вероятным, ввиду большего количества процессов, влияющих на емкость двойного электрического слоя.

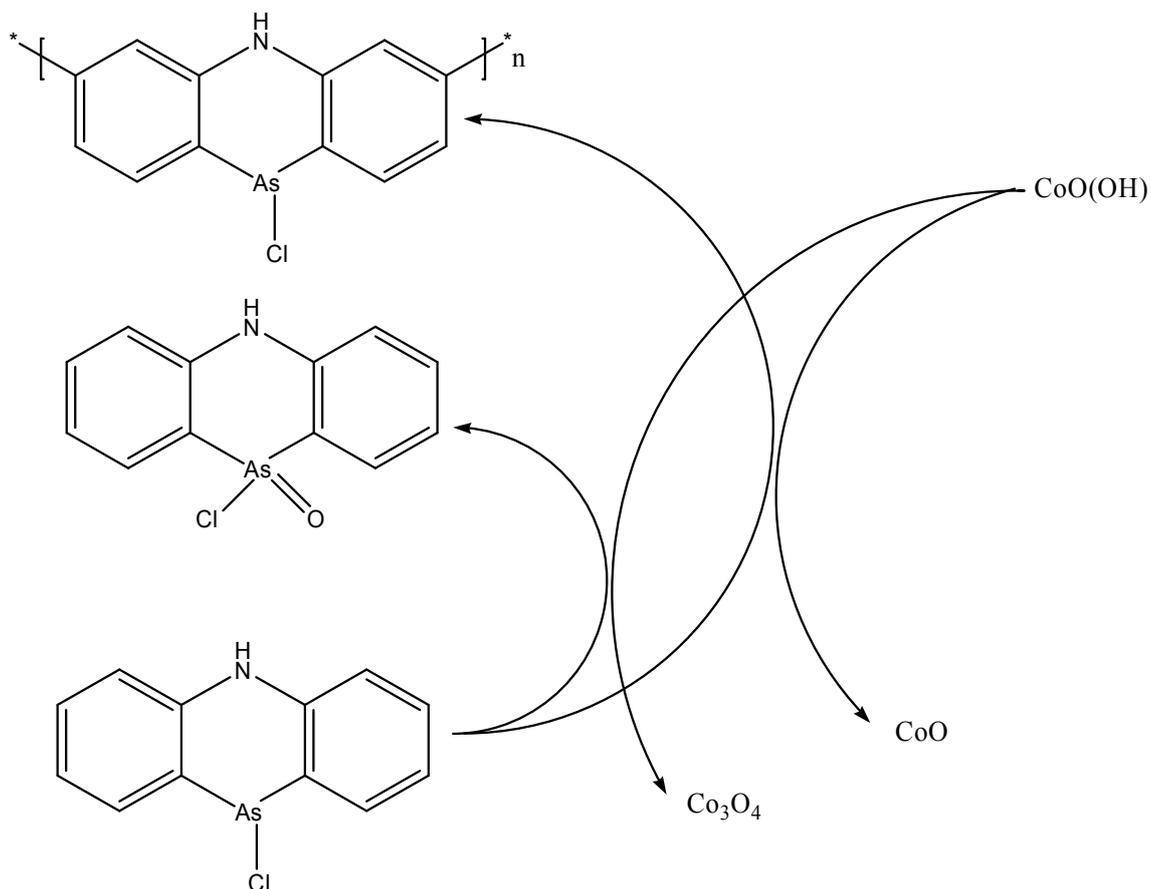


Рис.2. Окисление адамсита оксигидроокисью кобальта (III)

Таким образом, из теоретических исследований поведения электрохимической системы следует, что данный электрохимический процесс может быть эффективно применен как для определения концентрации адамсита в разных средах, так и для его удаления из них с переводом в полимерную фазу.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. [https://www.cdc.gov/niosh/ershdb/EmergencyResponseCard\\_29750017.html](https://www.cdc.gov/niosh/ershdb/EmergencyResponseCard_29750017.html)
2. [http://www.nti.org/e\\_research/profiles/NK/Chemical/50\\_1074.html](http://www.nti.org/e_research/profiles/NK/Chemical/50_1074.html)
3. <http://www.eluniversal.com/nacional-y-politica/protestas-en-venezuela/140502/dos-heridos-y-allanamientos-realiza-la-guardia-nacional-en-lara>

4. A. Stadnik, E.M. Caldas, A. Galli, F.J. Anaissi, *Orbital. Elec. J. Chem.*, 7(2015), 122
5. J.S. Bonini, F.Q. Mariani, E. Guimarães Castro *et. al.*, *Orbital Elec. J. Chem.*, 7(2015), 318
6. I.I. Aksyonova, O.I. Panasenko, Ye. G. Knysh, *Act. Probl. Med. Pharm. Sci.*, 18(2015), 17
7. V.M. Odyntsova, Ye. S. Pruglo, A.S. Gotsulya *et al.*, *Zapor. J. Med*, 2(2014), 96

Владимир В. Ткач<sup>1,2</sup> Марта В. Кушнир<sup>1</sup>,  
 Наталья Н. Сторощук<sup>1</sup>, Силвио С. Де Оливейра<sup>2</sup>,  
 Жолт А. Кормош<sup>3</sup>, Александра В. Агафонова<sup>4</sup>,  
 Яна Г. Иванушко<sup>1,4</sup>, Петр И. Ягодинец<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Черновицкий национальный университет, Украина

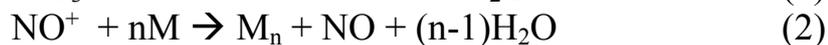
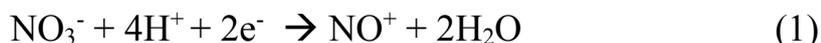
<sup>2</sup>Федеральный университет штата Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилия

<sup>3</sup>Восточноевропейский национальный университет, Луцк, Украина

<sup>4</sup>Буковинский государственный медицинский университет, Украина)

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КАТОДНОЙ ЭЛЕКТРОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 2,5- ДИБРОМПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА, ПИРРОЛА И ТИОФЕНА

Свойства проводящих полимеров и, соответственно, их применения во многом зависят от способа их получения. К примеру, полипиррол, полученный прямой электрополимеризацией на аноде в кислой среде при избытке нитрата характеризуется, ввиду протонных атак мономера и растущей цепи, менее развитой поверхностью, чем полипиррол, полученный из такого же раствора косвенным катодным электроосаждением [1]. В данной системе происходит процесс, описывающийся по реакциям:



Прямая электрополимеризация фурана – известный процесс [2]. При этом по теории потенциал окисления фурана ниже, чем у пиррола. Однако практическая реализация данного процесса затрудняется анодным перенапряжением данной молекулы на поверхности металлических анодов, вследствие чего процесс

начинается при достаточно высоких потенциалах. Одной из интересных альтернатив является катодное косвенное осаждение.

Авторы работы [3] получили достаточно длинные полифурановые цепи с помощью электровосстановления 2,5-дибромфурана в присутствии некоторых комплексов никеля. При этом в качестве побочного продукта образовался бромид никеля. В таком случае, речь идет скорее об электрохимически инициированной поликонденсации 2,5-дибромфурана с соединениями переходных металлов, вследствие которой образуется полифуран.

Таким образом, данный процесс описывается классической системой балансовых уравнений, подобной к описанной в [4]. Из ее анализа следует, что, ввиду сильного влияния взаимодействия адсорбированных частиц, автоколебательное поведение в данной системе достаточно вероятно. Несмотря на это, стационарный режим устанавливается быстро, позволяя получать развитые полимерные поверхности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Jung, N. Singh, K. Choi, *Angew. Chem.*, 48(2009), 8331
2. H. Ku, G. Lin, H. Liu *et al.*, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12(2017), 5000
3. G. Zotti, G. Schiavon, N. Comisso *et al.*, *Synth. Met.*, 36(1990), 337
4. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets, *Сікн. Тесн. Мат.*, 24(2014), 50

Владимир В. Ткач\*<sup>1,2</sup> Марта В. Кушнир<sup>1</sup>,  
Силвио С. Де Оливейра<sup>2</sup>, Адриано О. да Силва<sup>3</sup>,  
Александра В. Агафонова<sup>4</sup>, Яна Г. Иванушко<sup>1,4</sup>,  
Петр И. Ягодинец<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Черновицкий национальный университет, Украина

<sup>2</sup>Федеральный университет штата Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилия

<sup>3</sup>Федеральный университет запада штата Пара, Бразилия

<sup>4</sup>Буковинский государственный медицинский университет, Украина)

### **ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРИЗУЕМЫХ АНАЛИТОВ НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НОВЫМИ НАФТОХИНОНАМИ**

В последнее время электрохимические методы анализа становятся все более популярными [1]. Это объясняется рядом факторов – их дешевизной, быстродействием, селективностью,

использованием богатого разнообразия современных материалов. Таким образом появляется возможность для применения экспресс-анализа ряда органических и неорганических веществ широкого профиля – фармацевтических препаратов, пищевых добавок, пестицидов, токсинов, стимулирующих (допинг) и наркотических веществ (включая алкоголь) среди прочего. При разработке электроаналитических методик особое место занимает подбор модификатора электрода, а также его устойчивость при рабочем потенциале и рН.

Среди этих веществ особое место занимают ароматические и другие сопряженные соединения, владеющие специфической биологической активностью. Они также интересны как красители и мономеры проводящих и полупроводящих полимеров. Таким образом, при электроокислении или электровосстановлении (прямом или косвенном) данных аналитов или продуктов их превращений в системе (как в случае изопротурона [2]) может образоваться полимер, который также может быть использован в электроанализе как модификатор электрода. Возможны и внутримолекулярные реакции, также сопровождающиеся передачей протонов и электронов. При этом, как и в других системах с синтезом и модификацией проводящих полимеров, как химические, так и электрохимические стадии могут сопровождаться неустойчивостями [3, 4], появление которых может объясняться действием модификаторов электрода.

Таким образом, в данной работе теоретически рассмотрена система с электроаналитическим определением полимеризуемых сопряженных соединений с использованием нафтохинонов в качестве модификаторов электрода. При этом некоторые продукты реакции также могут окисляться модификатором анода и полимеризоваться (сополимеризоваться). Схематически эта система изображена на Рис. 1:

С помощью теоретического анализа математической модели балансовых уравнений, описывающей систему, показано, что данная система эффективна как с электроаналитической, так и с электросинтетической точки зрения. При этом вероятность электрохимических неустойчивостей в ней будет выше, чем при модификации полимера, но ниже, чем при его синтезе.

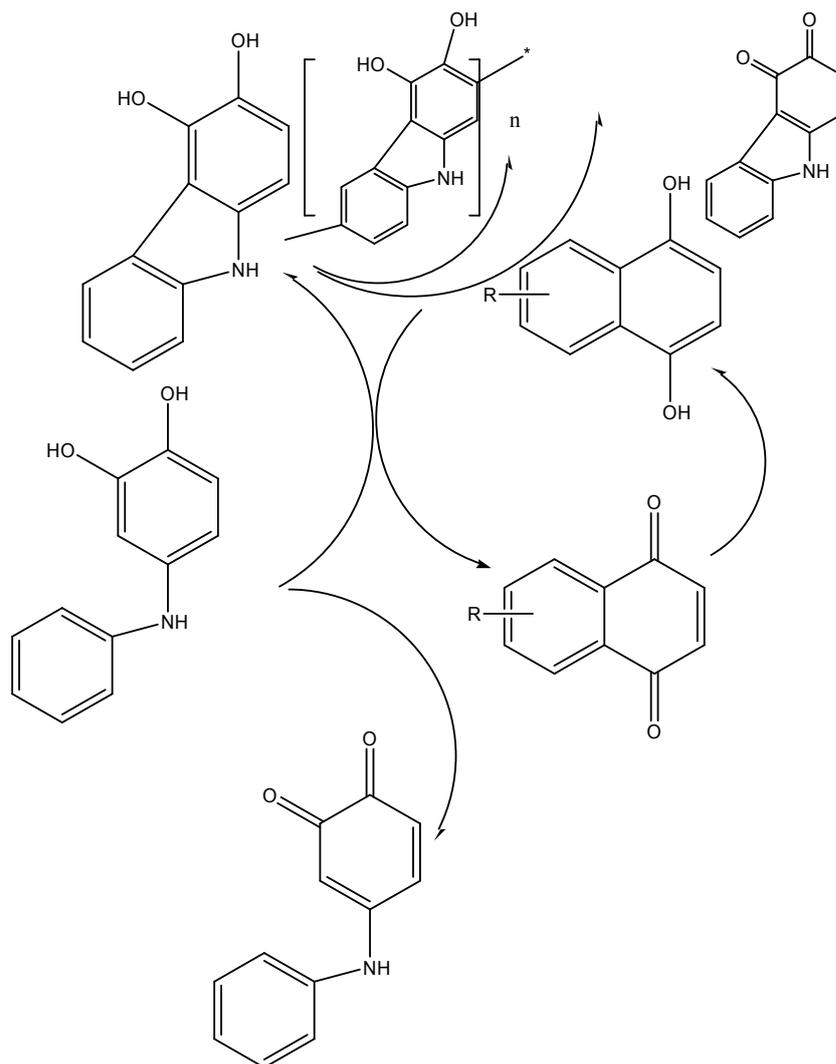


Рис. 1. Схема электрохимического окисления полимеризуемого сопряженного соединения на нафтохиноне

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Al-Karimi, A. Hatefi-Mehjardi, M. Soleymanzadeh, A. Barani, *Int J. Electrochem. Sci.*, 12(2017), 7089
2. P. Noyrod, O. Chailapakul, W. Wonsawat, S. Chuanuwatanakul, *J. Electroanal. Chem.* 719 (2014), 54
3. I.Das, N. Goel, N.R. Agrawal, S. K. Gupta, *J. Phys. Chem*, 114(2010), 12888
4. Sazou D. *Synth. Met.*, 130(2002), 45

Владимир В. Ткач<sup>1,2</sup> Марта В. Кушнир<sup>1</sup>,  
Наталья Н. Сторощук<sup>1</sup>, Силвио С. Де Оливейра<sup>2</sup>,  
Жолт А. Кормош<sup>3</sup>, Александра В. Агафонова<sup>4</sup>,  
Яна Г. Иванушко<sup>1,4</sup>, Петр И. Ягодинец<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Черновицкий национальный университет, Украина

<sup>2</sup>Федеральный университет штата Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилия

<sup>3</sup>Восточноевропейский национальный университет, Луцк, Украина

<sup>4</sup>Буковинский государственный медицинский университет, Украина)

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЕЙСТВИЯ КОМПОЗИТА ПОЛИ(ЖЕЛТЫЙ СОЛНЕЧНЫЙ ЗАКАТ) – ОКСИГИДРООКИСЬ КОБАЛЬТА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ СУКРАЛОЗЫ В НАПИТКАХ И ЖИДКОСТЯХ РОТОВОЙ ПОЛОСТИ

Сукралоза – один из наиболее часто используемых подсластителей вкуса в пищевой и фармацевтической промышленности [1]. Считается, что сукралоза в трижды слаще аспартама, в дважды слаще сахарина и в тысячу раз слаще сахара. Формула сукралозы показана на рис. 1:

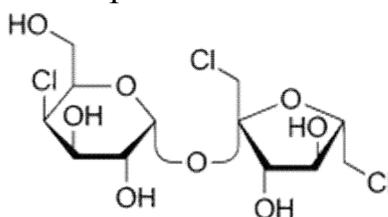


Рис. 1. Сукралоза

Сукралоза активно используется в газированных и негазированных напитках, жевательных резинках, шоколадных батончиках в странах США и ЕС. В фармацевтической промышленности она находит применение как корректор вкуса. Главное преимущество сукралозы – в ее низкой энергетической ценности и теплоустойчивости. Несмотря на это, поведение сукралозы в организме еще недостаточно изучено. Мало того, употребление сукралозы совместно с сахаром у здоровых повышает риск сахарного диабета. Кроме того, сукралозу нельзя использовать в продуктах, приготовление которых происходит в микроволновой печи, или в металлических сковородках при температуре от 350 °С, ввиду образования хлорированных диоксинов и дибензофуранов. Неясно также влияние сукралозы на активность энзимов ротовой полости и желудочно-кишечного тракта. Таким образом, разработка методики

селективного определения сукралозы в разных средах – действительно актуальная задача, а разработка новых химически модифицированных электродов для ее электрохимического определения – интересное решение.

В последнее время применение в электроанализе находят полимерные покрытия, получаемые на углеродных материалах электрополимеризацией азокрасителей [2 – 3], что позволяет соединить в одной макромолекуле активное вещество, каталитическую поверхность и функцию медиатора. Азокраситель также повышает устойчивость металлических наночастиц и их селективность в условиях электроанализа. Одним из таких красителей может быть «желтый солнечный закат» - пищевой азокраситель (E110), напоминающий по свойствам красители семей Судан и Конго. Его полимеризация происходит при достаточно высоких потенциалах, при этом молекулы красителя соединяются ковалентными связями как между собой, так и с углеродным материалом-носителем (Рис. 1):

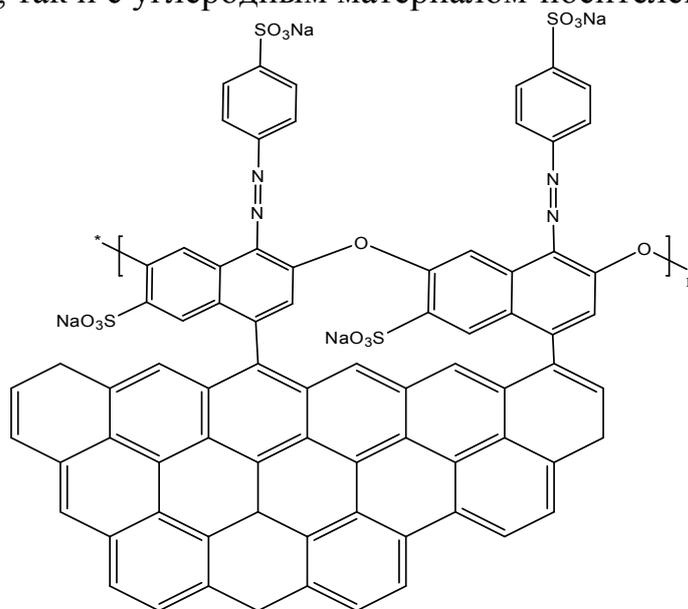


Рис. 1. Модификация углеродного материала полимером красителя

При этом передача протонов и электронов осуществляется преимущественно через диазосвязь. Наночастицы металлов и их производных (к примеру, оксигидроокиси кобальта) также легко стабилизируются вблизи от диазосвязи, ввиду комплексообразования.

Ввиду вышесказанного, в композите поли(желтого солнечного заката) и оксигидроокиси кобальта последняя играет роль окислителя сукралозы, а первый – медиатора передачи электронов, что означает, что поведение системы описывается классической моделью, подобной к уже рассмотренной в [4].

Ее анализ показывает, что гибридный материал на основе оксигидроокиси кобальта (неорганический компонент) и полимеризованного красителя (органическая матрица) может быть эффективно использован для определения сукралозы в напитках и жидкостях ротовой полости. При этом определение содержания сукралозы в жевательных резинках возможно косвенным путем. В свою очередь автоколебательное поведение в данной системе более вероятно, чем в классическом случае, ввиду присутствия, помимо влияний на емкость ДЭС электрохимических стадий, также и смены структуры двойного слоя на химической стадии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Schiffman, K. I. Rother, J. Toxicol. Environm. Health. B. Crit. Rev., 16(2013), 399
2. W. Sun, Y. Wang, S. Gong *et al.*, Electrochim. Acta, 109(2013), 298
3. Y. Zhang, H. Zhuang, Electrochim. Acta, 54(2009), 7364
4. V. Tkach, Y. Ivanushko, S. Lukanova *et al.*, Appl. J. Env. Eng. Sci., 3(2017), 333

Владимир В. Ткач<sup>1,2</sup> Марта В. Кушнир<sup>1</sup>,  
Яна Г. Иванушко<sup>1</sup>, Силвио С. де Оливейра<sup>2</sup>,  
Ольга В. Луганская<sup>3</sup>, Эмилио Ф. Чикуала<sup>4</sup>,  
Петр И. Ягодинец<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Черновицкий национальный университет, Украина

<sup>2</sup>Федеральный университет штата Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилия

<sup>3</sup>Запорожский национальный университет, Украина

<sup>4</sup>Университет Эворы, Португалия)

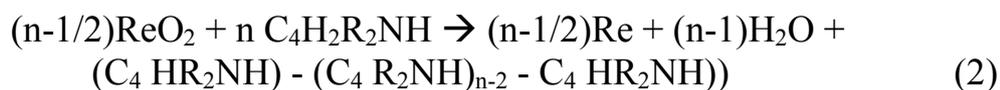
#### **ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КАТОДНОЙ КОСВЕННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 3,4- ДИМЕТИЛПИРРОЛА И 3,4-ДИМЕТОКСИПИРРОЛА В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ**

Синтез проводящих полимеров может быть проведен различными путями, при этом от способа получения полимера (выбор метода полимеризации, условия реакции, структура поверхности-носителя) будут зависеть его результирующие свойства.

Одним из интересных способов получения проводящих полимеров может быть косвенная электрополимеризация [1], которая зиждется на образовании в процессе электроокисления-электровосстановления инициатора полимеризации. К ней прибегают в тех случаях, когда прямая электрополимеризация в условиях синтеза не приводит к образованию полимера с заданными свойствами. Также она позволяет снизить вероятность электрохимических неустойчивостей, способных снизить эффективность процесса при прямом образовании катион-радикала. Если инициатор образуется в результате катодного процесса, косвенная электрополимеризация в присутствии солей металлов позволяет получать в одну стадию металл-полимерные композиты, в которых присутствие соединений металла увеличивает проводимость композита, повышает электроаналитические и электрокаталитические свойства.

Одним из таких металлов может быть рений [2]. Он и его комплексные соединения используются для получения тугоплавких сплавов, а также эффективных и долговечных катализаторов для авиационной, химической и автомобильной промышленности. Рений-полимерные катализаторы в этом аспекте также могут быть ценными. Еще одним важным аспектом вопроса является то, что рений – редкий элемент, который до недавнего времени считался рассеянным (единственное подтвержденное месторождение рениевых руд в мире находится на вулкане Кудрявый на острове Итуруп (Эторофу), относящемся к Южным Курильским островам) и синтез рений-полимерных композитов позволит использовать исходные соединения рения как вторичное сырье и избежать материальных и экономических потерь.

Таким образом, в данной работе проведен теоретический анализ получения композита сополимера 3,4-диметилпиррола и 3,4-диметоксипиррола с рением из перрената по реакциям:



R = CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>

Можно показать, что в данном случае поведение системы описывается системой дифференциальных балансовых уравнений (3):

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left( \frac{A}{\delta} (c_0 - c) - r_4 \right) \\ \frac{d\mu}{dt} = \frac{1}{G} (r_3 - r_4) \\ \frac{dl}{dt} = \frac{2}{\delta} \left( \frac{D}{\delta} (l_0 - l) - r_4 \right) \end{cases} \quad (3),$$

анализ которой с использованием аппарата линейной теории устойчивости и бифуркационного анализа позволяет подтвердить устойчивость стационарного состояния в широкой области параметров (и, соответственно, легкость образования стационарного режима). Автоколебательная и монотонная неустойчивость в этом процессе возможны, однако их вероятность будет проявляться по-разному в зависимости от нахождения исходного перрената в растворе или в катодной матрице.

В последнем случае указанные неустойчивости реализуются вследствие влияния процесса образования инициатора и полимерного композита на двойной электрический слой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Jung, N. Singh, K.-Sh. Choi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48(2009), 8331
2. К.С. Ибишев, Б.Ш. Сершембаев, *Вестн. КарГУ*, 75(2014), 15, на казахском языке

УДК 691

Р.С. Федюк, доц., канд. техн. наук,  
Ю.Л. Лисейцев, Д.Н. Пезин, Р.А. Тимохин

### **ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫЙ БЕТОН НА СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСАХ ПРИМОРСКОГО КРАЯ**

Известно, что вклад цементной промышленности в глобальную эмиссию парниковых газов, особенно CO<sub>2</sub>, составляет 7-10%; это третья наиболее энергоемкая отрасль [1-2]. В частности, при производстве 1 т клинкера, в атмосферу выбрасывается 0,97 т углекислого газа [1]. Замена цемента другими вяжущими веществами (особенно, с применением отходов производства) позволяет снизить выброс парниковых газов в атмосферу.

Одной из наиболее перспективных технологий строительных материалов, использующих в качестве сырья промышленные отходы, является производство композиционных геополимерных (минерально-щелочных) вяжущих на основе отходов добычи и переработки

магматических горных пород [3]. Геополимерные вяжущие представляют собой неорганические материалы, которые могут обеспечивать вяжущие характеристики в результате щелочной активации алюмосиликатной основы. Это вяжущее представляет собой трехмерную сеть, в которой алюминат и силикаты ковалентно связаны путем совместного разделения атомов кислорода. Для активации частиц алюмосиликатного сырья иногда требуется повышенная температура.

В Дальневосточном федеральном университете (г. Владивосток) разработан энергоэффективный и экологически чистый геополимерный бетон, состоящий из золы-уноса теплоэлектростанций, щелочного активатора и фибры.

Для образцов применялись золы уноса крупнейших угольных ТЭС Приморского края: Артемовской ТЭЦ, Приморской ГРЭС и Партизанской ГРЭС (табл. 1). Зола-уноса Партизанской ГРЭС, в отличие от зол двух других теплоэлектростанций, является низкокальциевой, поэтому более перспективной для щелочеактивированного вяжущего.

Таблица 1– Химический состав зол ТЭС Приморского края

Преобладающий тип угля		Теплоэлектростанция		
		Приморская ГРЭС	Артемовская ТЭЦ	Партизанская ГРЭС
		Лучегорский бурый (Бикинское месторождение)	Приморский бурый (Павловский разрез)	Нерюнгринский каменный
Содержание элементов в расчете на оксиды, %	SiO <sub>2</sub>	55,3	48,1	75,7
	TiO <sub>2</sub>	0,5	0,0	0,9
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,6	24,3	16,0
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,7	6,5	3,8
	CaO	12,5	14,7	1,0
	MgO	3,5	1,8	0,4
	K <sub>2</sub> O	1,0	1,2	1,2
	Na <sub>2</sub> O	0,4	0,2	0,3
	SO <sub>3</sub>	3,4	2,3	0,2
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,0	<0,1	0,1
	ZrO <sub>2</sub>	<0,1	<0,1	0,1
	MnO	<0,1	<0,1	0,2
	п.п.п	2,3	0,6	1,4

В качестве щелочных активаторов в исследовании применялись растворы силиката натрия и гидроксида натрия. Гидроксид натрия (NaOH) был в форме гранул с чистотой 99%, в то время как силикат

натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) использовали в жидкой форме с содержанием 1,5 г воды на миллилитр при  $20^\circ\text{C}$  с силикатным модулем 2,5 ( $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2 = 30\%$  и  $\text{Na}_2\text{O} = 12\%$ ).

В качестве дисперсной арматуры применялись два типа фибры местного регионального производства:

1. Анкерная стальная фибра производства ООО «Universum» (г. Владивосток), соответствующая ТУ 0991-123-53832025-2001 (табл. 2). Латунное покрытие обеспечивает повышенную стойкость к агрессивным средам. (рис. 1).

2. Базальтовая фибра ООО «Акстримпромсервис» (г. Владивосток) (рис. 2), технические которой соответствуют нормативным документам: ГОСТ 6943.2-79, ГОСТ 427-2009, ГОСТ 6943.8-79. (табл. 2).



Рисунок 1 - Анкерная стальная фибра



Рисунок 2 - Базальтовая фибра

Таблица 2 - Технические характеристики применяемых видов фибры

Характеристики	Стальная фибра	Базальтовая фибра
Прочность на растяжение, МПа	600-1500	3500
Диаметр волокна, мм	1,2	$13 \cdot 10^{-3}$
Длина волокна, мм	13	$6 \pm 1,5$
Модуль упругости, ГПа	190	75
Коэффициент удлинения, %	3,5	3,2
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	1550	1450
Стойкость к щелочам и коррозии	средняя	высокая
Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	7800	2600

16%-ный NaOH смешивали с  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (жидким стеклом) в отношении 0,4. Смесь разбавляли дополнительной водой для обеспечения удобоукладываемости геополимерной смеси и получения  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ : NaOH:  $\text{H}_2\text{O}$  в массовом соотношении 2,5: 1,0: 0,7 после

смешивания с золой-уноса. Фибра добавлялась к щелочному активатору и перемешивалась для получения однородной суспензии. Смесь добавлялась к золе-уноса постепенно с водо-твердым соотношением 0,5 и перемешивалась в течение 5 минут; материал сразу же выливали в формы из нержавеющей стали и выдерживали в печи при 65°C в течение 24 часов. После этого образцы извлекали из форм и выдерживали в условиях окружающей среды со средней температурой и влажностью 32°C и 65%, соответственно, до дня испытания. Примечательно, что, согласно нашим предварительным экспериментам, сухие смеси фибры и золы-уноса приводят к накоплению волокон в определенном месте, неравномерности и агломерации в матрице. Содержание фибры в геополимерной смеси варьировалось в диапазоне 0,5%, 1%, 2%, 3%, 4% и 5%.

На рисунке 3 показана плотность геополимера на основе золы-уноса с различными видами фибры. Видно, что плотность сталегеобетона увеличилась за счет увеличения содержания фибры в смеси и теоретической потери веса из-за большей удельной массы полипропилена. Около 19% увеличение плотности наблюдалось при 5%-ном содержании стальной фибры по сравнению с образцом без содержания фибры. В образце с базальтовой фиброй отмечается более высокая пористость матрицы из-за трудностей уплотнения, связанных с меньшей удельной массой волокон. Соответственно, можно сделать вывод, что процент введенной фибры не является доминирующим фактором в снижении плотности. Значительное влияние оказывают поры, которые были захвачены в кластеры фиброй в геобетонном тесте, регулируют уменьшение плотности в отвержденной матрице.

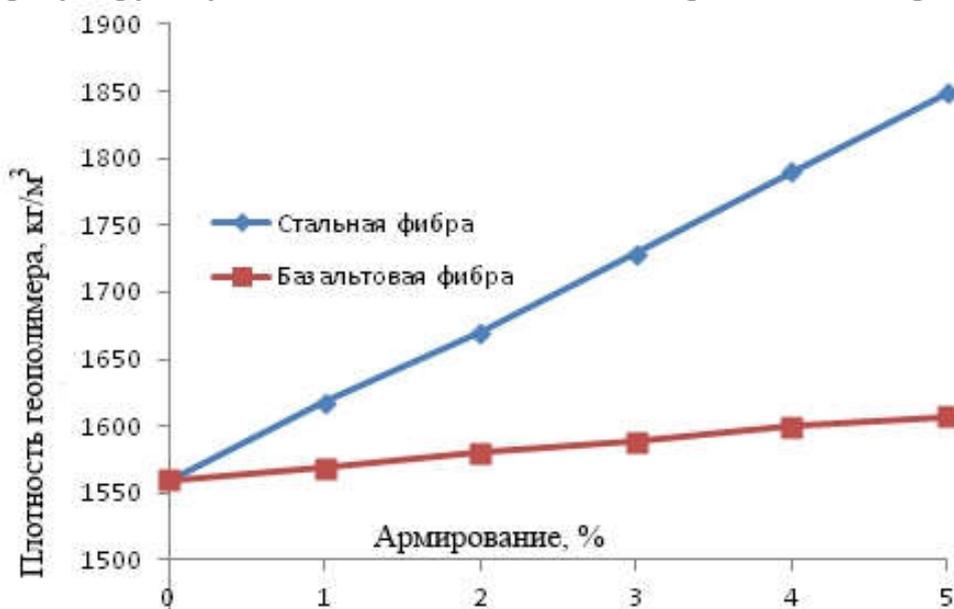


Рисунок 3 – Влияние содержания фибры на рост плотности геополимеров

Таким образом, синтезирован экологически чистый, энерго- и ресурсосберегающий материал с высокими физико-механическими свойствами и эксплуатационными характеристиками. Геополимерный бетон может применяться, как для промышленного и гражданского строительства, так и для бетонирования особо ответственных специальных сооружений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bui D.D., Hu J., Stroeven P., Particle size effect on the strength of rice husk ash blended gap-graded Portland cement concrete, *Cem. Concr. Compos.* 27 (3) (2005) 357–366.

2. Alsubari B., Shafiq P., Jumaat M.Z. Utilization of high-volume treated palm oil fuel ash to produce sustainable self-compacting concrete, *J. Clean. Prod.* 137 (2016) 982–996.

3. Ерошкина Н.А., Коровкин М.О., Логанина В.И., Полубояринов П.А. Исследование свойств бетона на основе композиционного геополимерного вяжущего, определяющих его долговечность // *Фундаментальные исследования.* – 2015. – № 3. – С. 58-62.

УДК 669.712

Шворак О.В., студент  
Донцова Т.А., к.х.н., доцент  
(КПИ им. Игоря Сикорского, Киев, Украина)

### **СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ КРАСНОГО ШЛАМА**

Проблема переработки красного шлама является проблемой мирового масштаба. На всех предприятиях получения алюминия бокситов по способу Байера на каждую тонну глинозема получается более тонны красного шлама. На данный момент эта проблема все еще не решена в полном объеме и является актуальной.

Разработка технологий переработки красного шлама должна подразумевать полную его утилизацию. В данной работе предлагается переработка красного шлама в сорбционные материалы, которые будут с одной стороны эффективными, с другой – безопасными.

Как известно, сорбенты исследуют на структурные, сорбционные и кислотно-основные характеристики. Среди перечисленных последние имеют очень важное значение, к которым также относится и общая кислотность, определяемая способом рН-метрического титрования. Кроме того, кислотно-основные свойства

поверхности сорбентов отражают его состав и структуру, также они представляют собой их объективную структурно-химическую характеристику.

Переработка красного шлама осуществлялась путем его термообработки с и без добавления крахмала. В случае использования крахмала было получено магнитные сорбенты, без – не магнитные.

Образцы получали следующим образом. Два образца были синтезированы путем нагревания красного шлама до 600 °С с добавлением крахмала в соотношении 1 : 1 (образец КХ1) и 1 : 2 (образец КХ2). Третий образец был получен путем простого нагревания до 600 °С (образец ТО600). Определение общей кислотности у всех образцов проводили согласно [1]. Полученные зависимости представлены на рисунке.

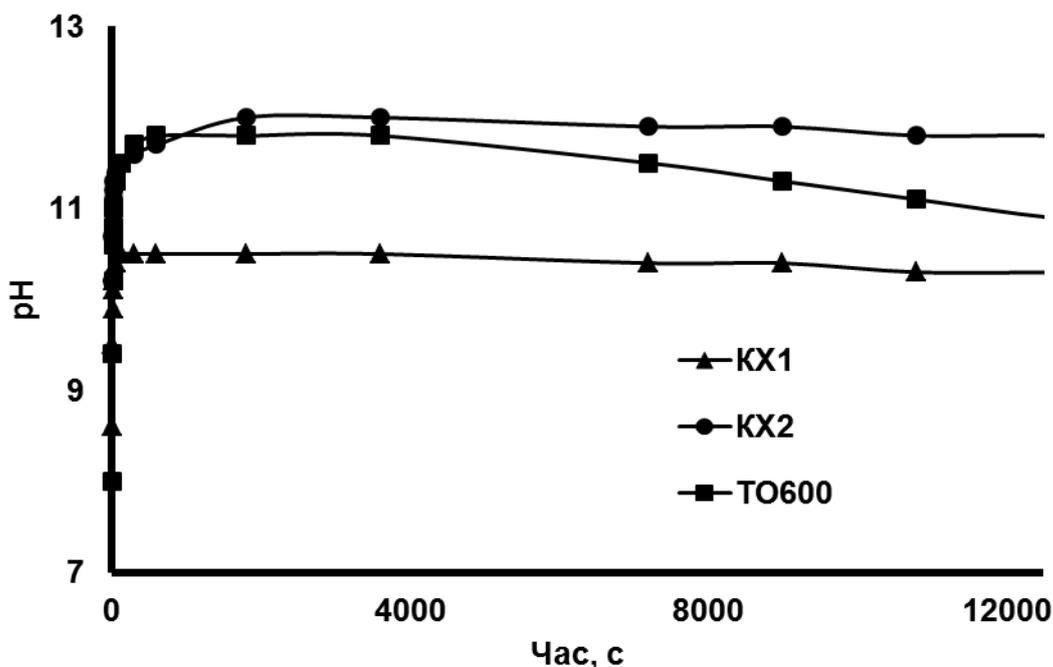


Рис. Изменение pH суспензии от времени

Во всех случаях наблюдалось резкое изменение pH в начальный период контакта раствора с поверхностью образцов в сторону повышения pH. Далее ход кривых характеризуется небольшим изменением кислотности суспензии. При этом образцы располагаются в ряду по увеличению основности поверхности: КХ1 < ТО600 < КХ2. Таким образом, видно, что даже незначительная обработка приводит к изменению кислотно-основных свойств красного шлама.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сычев, М.М. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов / М.М. Сычев, Т.С. Минакова, Ю.Г. Слизов, О.А. Шилова. СПб.: Химиздат, 2016. 41745

УДК 621.357.7

Н.С. Шворнева, студент, А.С. Джумиева, магистрант  
Е.В. Ченцова, доцент, канд. хим. наук  
(СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов)

### **ФОРМИРОВАНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ЦИНКОМ В РАСТВОРАХ С ДОБАВКОЙ АМИНОКИСЛОТЫ**

Гальваническое цинкование широко применяется для защиты от коррозии стальных деталей, эксплуатирующихся в наружной атмосфере различных климатических районов [1]. Важной задачей в гальванотехнике является повышение экологической безопасности гальванического производства путем замены токсичных электролитов другими растворами, менее опасными для здоровья людей и природной среды. Среди комплексных электролитов цинкования перспективны электролиты, содержащие нетоксичные лиганды, к которым относят аминокислоты. В зависимости от рН среды аминокислоты также выполняют функции поверхностно-активных и буферных веществ [2,3]. Целью настоящей работы было исследовать влияние аминокислоты на формирование гальванических цинковых покрытий в сульфатных растворах.

Электроосаждение покрытий цинком (10 мкм) проводили в сульфатных электролитах (сульфат цинка 0,25 моль/л, сульфат натрия 0,25 моль/л, сульфат алюминия 0,1 моль/л) на стальную подложку (Ст 45) с помощью потенциостата Р-8S в гальваностатическом режиме электролиза током 5-20 мА/см<sup>2</sup>. Анодом служил цинк марки Ц1, электродом сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод (х.с.э). В качестве объектов исследования были выбраны аминокислоты (0,01 моль/л), отличающиеся длиной углеводородной цепи и структурой: валин, лейцин, метионин и аспарагиновая кислота. Для приготовления электролита использовались реактивы марки «х.ч.». Защитную способность образцов определяли по экспресс-методике путем снятия потенциодинамических зависимостей в 3 %-растворе NaCl при скорости развертки потенциала 4 мВ/с. Защитная

способность электроосажденного покрытия оценивалась по величине области пассивного состояния на  $E, i$ -кривых.

Анализ гальваностатических кривых показал, что при низком токе ( $5 \text{ мА/см}^2$ ) природа аминокислоты не оказывает влияния на поляризацию процесса осаждения цинковых покрытий. При более высоком токе осаждения ( $10\text{-}20 \text{ мА/см}^2$ ) отмечено, что с наибольшей поляризацией выделение цинка протекает в растворе с добавкой серосодержащей (метионина) и дикарбоновой аминокислоты (аспарагиновая кислота). Начальные участки  $E, t$ -кривых характеризуются колебаниями, связанными с перенапряжением кристаллизации электроосаждения цинка, выделением водорода, процессами буферирования pH приэлектродного слоя раствора сульфатом алюминия (рис.1). При повышении тока осаждения необходимо более длительное время установления на электроде стационарного потенциала поляризации в связи с более интенсивным выделением водорода, величина выхода по току образцов снижается.

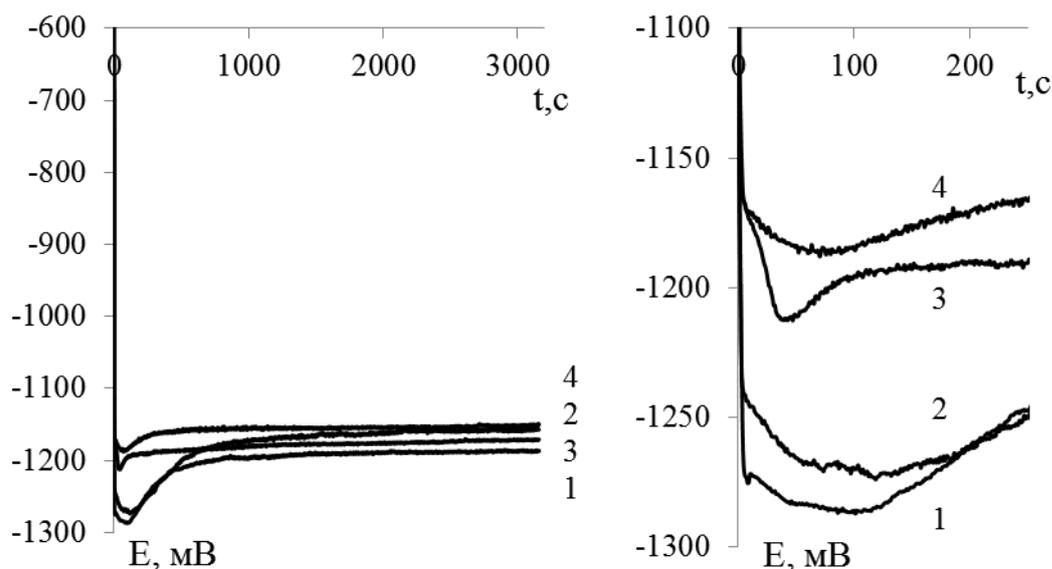


Рисунок 1 –  $E, t$ -кривые осаждения цинка на сталь током  $10 \text{ мА/см}^2$  в растворе с добавкой аминокислоты: 1 - аспарагиновая кислота, 2 - валин, 3- метионин, 4-лейцин

Микроструктурные исследования показали взаимосвязь природы аминокислоты и морфологии цинковых покрытий (рис. 2). В растворах с добавкой валина и метионина более крупнокристаллическая структура формируется при минимальном и максимальном токе осаждения, соответственно, при минимальном перенапряжении кристаллизации и высокой доле побочного процесса выделения водорода. Морфология осадков, полученных в растворе с

аспарагиновой кислотой, слабо зависит от тока осаждения. Увеличение тока повышает кристалличность цинка в растворе с добавкой лейцина.

Косвенным подтверждением изменения кристалличности образцов может служить зависимость их бестокового потенциала Естац от режима осаждения: величина Естац снижается при повышении тока осаждения. Отмеченная зависимость может быть связана с адсорбцией аминокислот на поверхности образцов и, соответственно, с изменением их истинной площади поверхности.

Коррозионная стойкость образцов в 3%-ном NaCl коррелирует с их микроструктурой. При повышении тока осаждения защитная способность цинковых покрытий снижается. Наиболее стабильные значения получены для образцов цинка, нанесенных в электролите с добавкой лейцина (0,55-0,70 В). Коррозионная устойчивость осадков, нанесенных в растворе с аспарагиновой кислотой, находится в области значений 0,42-0,49 В. Защитная способность покрытий, полученных в растворах с добавкой метионина и валина, соответствует диапазону потенциалов 0,48-0,69 В.

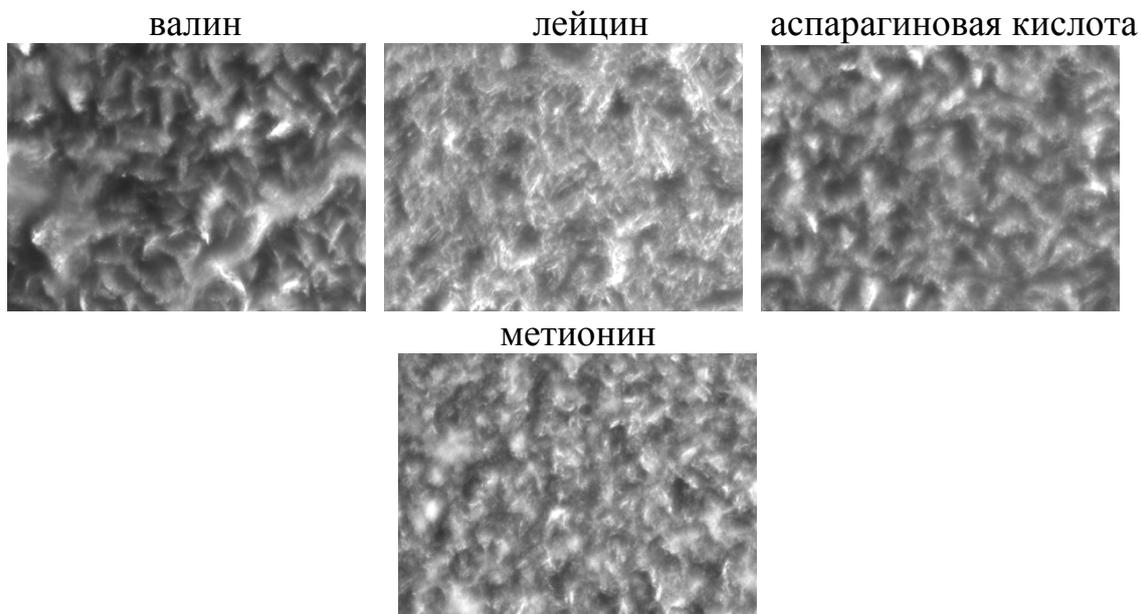


Рисунок 2 – Микроструктура цинковых покрытий, осажденных током 10 мА/см<sup>2</sup> в растворе цинкования с добавкой аминокислот, при увеличении в 1000 крат

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Окулов, В.В. Цинкование. Техника и технология / В.В. Окулов. М.: Глобус, 2008.

2. Межевич, Ж.В. Адсорбционные явления на цинковом электроде в растворах, содержащих глицин / Ж.В. Межевич, Н.Б. Березин // Вестник технологического университета. 2016. Т.19. № 9. С. 51-53.
3. Сапронова, Л.В. Кинетика электроосаждения никеля из комплексных электролитов, содержащих аминокислоты / Л.В. Сапронова, Н.В. Соцкая, О.В. Долгих // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т.15. № 4. С. 446-452.

УДК 661.833

Л.Ф. Шломина, н. сотр., Т.П. Соколова, мл.н. сотр.,  
Н.И. Позняк, мл.н. сотр., Л.В. Дихтиевская, ст. н. сотр.,  
В.В. Шевчук, д-р. хим. наук, член-корр.  
(Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, г. Минск)

## **ПЫЛЕПОДАВЛЕНИЕ БЕСХЛОРНЫХ КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ – СУЛЬФАТА КАЛИЯ И КАЛИМАГНЕЗИИ**

Сульфат калия и калимагнезия являются ценными бесхлорными удобрениями, важным преимуществом которых является наличие в них сульфат-иона, благоприятно воздействующего на рост растений. Получают их двумя способами: конверсионным, где сырьем является хлорид калия, который вступает в реакцию с серной кислотой, сульфатом натрия или аммония, либо путем переработки природного полиминерального сырья. В последнем случае в качестве примесей могут содержаться сульфаты магния (не более 2 %), хлориды магния (не более 2 %), и хлориды натрия (не более 1 %), наличие которых отражается на свойствах бесхлорных калийных удобрений.

Для исследований были приготовлены следующие образцы:

- 1)  $K_2SO_4$  обработанный водой;
- 2)  $K_2SO_4 + 0,50\% MgCl_2 + 0,25\% NaCl$ ;
- 3)  $K_2SO_4 + 1,0\% MgCl_2$  и  $0,5\% NaCl$ ;
- 4)  $K_2SO_4 + 1,5\% MgCl_2 + 0,75\% NaCl$ ;
- 5)  $K_2SO_4 + 2,0\% MgCl_2 + 1,0\% NaCl$ ;
- 6)  $K_2SO_4 + 0,50\% MgSO_4$ ;
- 7)  $K_2SO_4 + 1,0\% MgSO_4$ ;
- 8)  $K_2SO_4 + 2,0\% MgSO_4$ ;
- 9)  $K_2SO_4 + 1,0\% MgSO_4 + 1,0\% MgCl_2 + 0,5\% NaCl$ ;
- 10)  $K_2SO_4 + 2,0\% MgSO_4 + 2,0\% MgCl_2 + 1,0\% NaCl$ ;
- 11) Калимагнезия-1 (состав: шенит ( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ) - 69,5 %, лангбейнит ( $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ ) - 22,6 %, эпсомит ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) - 4,8 %,)

гексагидрат сульфата магния – 3,1 %) получена из чистых реактивных солей.

В качестве опытных образцов, полученных из полиминеральной руды, исследованы образцы сульфата калия и калимагнезии следующего состава:

12) сульфат калия ( $K_2SO_4$  - 85,7 %, шенит ( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ) – 13,1%,  $MgCl_2$  – 0,4 %);

13) калимагнезия-2 (шенит – 97,3%, гексагидрат сульфата магния – 2,0%,  $MgCl_2$  – 0,8 %,  $NaCl$  – 0,05%);

14) калимагнезия 3 (шенит – 87,0 %, гексагидрат сульфата магния – 4,8 %, эпсомит – 8,2 %);

15) калимагнезия 4 (шенит – 48,5%, леонит ( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ ) – 48,2%, гексагидрат сульфата магния – 2,8%, каинит ( $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ ) – 0,5%);

16) калимагнезия 5 (леонит - 84,6 %, гексагидрат сульфата магния – 7,2 %, сильвин ( $KCl$ )– 8,2 %).

Оценка качества бесхлорных калийных удобрений проводилась путем комплексного исследования их основных физико-химических свойств: гигроскопичность, слеживаемость, пылимость, сыпучесть, уплотняемость, которые, в свою очередь, зависят от их фракционного состава и, в частности, от содержания в них пылевидных частиц (фракция  $-0,1$  мм). В модельных образцах содержание пылевидной фракции варьировалось от 12,7% до 24,7%, а в опытных образцах - от 4,7% до 25,4%.

Исследования гигроскопических свойств бесхлорных калийных удобрений на основе сульфата калия показали, что они являются негигроскопичными (сульфат калия) или слабогигроскопичными (калимагнезии) удобрениями и для них не требуется специальной защиты от атмосферной влаги, их можно хранить в любых сухих помещениях в незатаренном виде.

На основе исследований слеживаемости испытуемых образцов сделан вывод, что сульфат калия и калимагнезии различного состава относятся к практически несслеживающимся удобрениям. В связи с этим не требуется специальных мероприятий для обеспечения их сохранности при хранении, транспортировании и применении. Несслеживающиеся удобрения обладают хорошей текучестью.

Согласно техническим условиям на мелкодисперсный сульфат калия и калимагнезию их пылимость не должна превышать 0,2 кг/т удобрения. Столь низкое содержание пылевых частиц в готовом продукте может быть достигнуто обеспыливанием удобрения в пневмосепараторах и дополнительной обработкой пылеподавителями

различного химического состава. Следует отметить, что обработка пылеподавателем не должна отрицательно влиять на другие физико-химические свойства готовой продукции, такие как сыпучесть, гигроскопичность и слеживаемость.

В качестве пылеподавателей сульфата калия и калимагнезии нами были исследованы следующие индивидуальные технические продукты и композиции на их основе: ПЭГ-400, Оксаль, индустриальные масла И-20А, И-30А, И-40А, И-50А, ГАЧ, нейтральное масло, техническое рапсовое масло, талловое масло, пластификатор нефтяной ПН-6, экстракт нефтяной, амин марки «Флотигам S».

Все исследованные масла (индустриальные, нейтральное, рапсовое, талловое) не обеспечили высокого пылеподавляющего эффекта. Оксаль, пластификатор нефтяной ПН, экстракт нефтяной и их композиции с амином обладают хорошим пылеподавляющим действием. Однако следует иметь в виду, что пластификатор ПН, экстракт нефтяной, их композиции с амином наносятся на мелкозернистый продукт, подогретыми до 60-80°C. При этих температурах они приобретают подвижность и сравнительно легко распыляются. Амин добавляли в нефтепродукты для улучшения смачивания поверхности удобрения. Кроме того, имея темный цвет, эти пылеподаватели окрашивали белый сульфат калия и калимагнезию. Чисто визуально были отмечены явления слипаемости частиц удобрения при использовании указанных нефтепродуктов.

Из всех пылеподавателей выделяется ПЭГ-400, при использовании которого уже при расходе 4 кг/т достигаются нормативные результаты по пылимости как сульфата калия, так и калимагнезий (0,2 кг/т  $K_2SO_4$ ). Полиэтиленгликоль легко растворяется в воде при обычной температуре. Он наносится на поверхность материала в виде 50%-го водного раствора, хорошо смачивает поверхность порошкообразного сульфата калия, не меняет его цвет.

Проведены исследования влияния наиболее эффективного пылеподавателя ПЭГ-400 на гигроскопичность, слеживаемость, текучесть, уплотняемость сульфата калия и калимагнезий. Полученные данные представлены в таблице. Как видно, с увеличением удельного расхода ПЭГ-400 с 3000 г/т до 12000 г/т слеживаемость сульфата калия и калимагнезии практически не изменяется, даже наблюдается незначительное ее снижение, что связано с уменьшением пылевидной фракции. При удельных расходах до 6000 г/т не наблюдается уплотняемости как сульфата калия, так и калимагнезии, и только при удельном расходе 8000-12000 г/т

Таблица – Влияние ПЭГ-400 на физико-химические и механические свойства сульфата калия и калимагнезии

Расход пылеподавателя ПЭГ-400, г/т удобрения	Пыли-мость, кг/т	Влагопоглощение за 1 сутки (при 94% влажности воздуха), %	Слеживаемость, (при 5% влажности), кПа	Теку-честь, с	Уплотня-емость (выход фракции +1,6 мм), %
Сульфат калия, марки ч - модельный образец					
0	14,1	0,68	30,4	5,0	0
3000	5,0	0,79	30,0	5,4	0
4000	2,21	0,40	29,5	6,1	0
5000	0,25	0,42	28,5	6,2	0
6000	0,16	0,44	28,0	7,4	0
8000	0,02	0,50	28,6	7,9	0,6
12000	0	0,54	28,0	8,0	1,0
Сульфат калия – опытный образец					
0	4,7	-	2,4	4,4	0
3000	1,80	-	1,6	4,9	0
4000	0,25	-	0	5,2	0
5000	0,15	-	0	5,5	0
6000	0,09	-	0	6,3	0
8000	0,04	-	0	7,0	0,5
12000	0	-	0	7,4	0,9
Калимагнезия-5					
0	25,4	1,36	128,6	4,0	0
3000	18,0	1,49	120,4	5,4	0
4000	10,4	1,58	120,0	6,1	0
5000	5,2	1,80	114,6	7,2	0,7
6000	1,15	2,05	110,5	8,4	0,8
8000	0,2	2,10	105,4	8,9	1,0
12000	0,06	2,80	100,3	10,2	1,2

происходит образование агрегатов частиц крупнее 1,6 мм в незначительном количестве до 0,5 % – 1 %. Что же касается текучести (сыпучести), то с увеличением удельного расхода пылеподавателей с 3000 г/т до 12000 г/т наблюдается незначительное увеличение времени истечения из воронки навески сульфата калия и калимагнезии, однако продукты сохраняют достаточно высокую

текучесть. Таким образом, показано, что обработка сульфата калия и калимагнезий пылеподавателем ПЭГ-400 приводит к некоторому повышению их гигроскопичности, однако это не отражается негативно на их слеживаемости, уплотняемости и сыпучести.

Рекомендуется для снижения пылимости сульфата калия и калимагнезий до нормативных показателей использовать ПЭГ-400 в виде 40-60 %-го водного раствора. Обработку мелкодисперсного сульфата калия и калимагнезии полиэтиленгликолем производить в смесителе перед складированием удобрения. Для подавления вторичной пылимости перед погрузкой в железнодорожные вагоны удобрение дополнительно следует обработать полиэтиленгликолем.

УДК 678.7-036.742

М.О. Юсупов, аспирант  
(НамИТИ, г. Наманган)

Х.С. Бекназаров, д-р техн. Наук  
(ТНИИХТ, г. Ташкент)

## **СИНТЕЗ НОВОГО СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

Металлсодержащие и металлоорганические соединения находят широкое применение в синтезе различных классов органических веществ. Они используются в качестве стабилизаторов разнообразных реакций, в том числе и в процессах фотостабилизации полимерных материалов, а также применяются для получения металлопокрытий и т.д. [1,2].

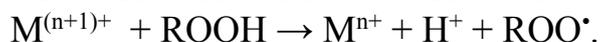
Химия металлоорганических соединений является в настоящее время бурно развивающимся разделом современной органической химии и тонкого органического синтеза. Благодаря всевозрастающему практическому значению металлоорганических соединений, одновременно наблюдается и быстрое развитие технологии этих соединений. Сегодня применение металлоорганических соединений является основой современных технологий производства громадного количества органических веществ – полимеров и химических добавок к ним, химикатов для сельского хозяйства, красителей, пищевых добавок, фармацевтических и лекарственных препаратов и многих других продуктов тонкого органического синтеза. Металлоорганические соединения могут использоваться как исходные вещества, реагенты, катализаторы, полупродукты этих процессов. Часть реагентов, например бутиллитий, некоторые

алюминийорганические соединения, выпускается промышленностью, другие синтезируются непосредственно перед использованием. Так, простейшие алюминийорганические соединения уже давно нашли очень важное практическое применение в качестве одного из компонентов каталитических комплексов для производства изотактических полиолефинов и стереорегулярных каучуков.

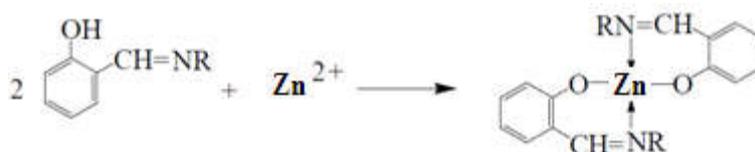
Ионы металлов переменной валентности, попадающие в полимеры как остатки каталитических систем со стадии синтеза полимеров либо из трубопроводов (ионы железа), инициируют образование первичных радикалов по схеме



и катализируют радикальный распад полимерных гидропероксидов:



Для нейтрализации вредного действия таких ионов применяют комплексоны, образующие с ними хелатные комплексы, в которых все координационные положения катиона металла заняты, и он не может участвовать в окислительно-восстановительных превращениях, например:



Исходя из вышеизложенного нами синтезированы комплексоны, в котором все координационные катионы металла заняты, и они могут применяться в качестве светостабилизаторов полимеров. Состав и структура синтезированного комплексона можно представить следующим образом.

Строение этого соединения подтвердили УФ, ИК спектральным и элементным анализом. ИК спектры снимались на приборе UR-20. Для образцов использовался метод суспендирования веществ в таблетках с бромистым калием. ИК спектры (рис. 1) исходных реагентов и полученного соединения содержат полосы в области 3449, 3341 и 3182  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие свободным гидроксильным группам. Амидные структуры характеризуются наличием в ИК спектрах полос первичных и вторичных амидов и тиамидов соответственно в областях 1395, 1522, 1605 и 3449, 3259 3249, 3098  $\text{см}^{-1}$ , появление полос в областях 1612, 1653 и полосы в области 1680  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о связанных группах C=O, а в областях 2851, и 1440  $\text{см}^{-1}$  мы наблюдаем разрешенные резонансы групп CH- и CH<sub>2</sub>-.



можно было бы легко предсказать, исходя из данных, полученных для низкомолекулярных нормальных парафинов. Однако, установлено, что поливинилхлорид значительно более реакционноспособны, чем нормальные парафины; предполагают, что это связано с присутствием в его цепи непредельных и аномальных структурных группировок.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Кинетические закономерности и механизмы высокотемпературного окисления ингибированного ПЭ // Пластические массы. - 2012. - № 9. - С. 10-14.
2. Сутягин, В.М. Физико-химические методы исследования полимеров: учеб. пособие / В.М. Сутягин, А.А. Ляпков. – Томск: Изд-во Томск. политех. ун-та, 2010. – 140 с.

УДК 678.07

Н. А. Яковлев, аспирант; А.С. Мостовой, к.техн.н.;  
Е.В. Плакунова, к.техн.н.  
(ЭТИ (филиал) ФГБОУ ВО СГТУ имени Гагарина Ю.А., г.Энгельс)

### **ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ, НАПОЛЕННЫЕ ПОЛИФОСФАТОМ АММОНИЯ**

Одной из главных задач современного материаловедения является снижение пожарной опасности материалов и изделий из полимерных композитов. Для реактопластов, относящихся к карбонизирующимся полимерам, наиболее эффективными, влияющими на структурирование полимера, являются фосфорсодержащие соединения. При их участии в процессах термолиза и горения достигается повышенный выход карбонизированного остатка [1-3].

Выбор полифосфата аммония (АПП-2) обусловлен наличием в его составе Р и N, оказывающих влияние на физико-химические процессы при термолизе. Кроме того, введение АПП-2 снижает дымообразование композита. АПП-2 достаточно стабилен и при 700°C сохраняет до 60% массы, при этом процесс разложения эндотермичен, что уменьшает передачу теплового потока к полимеру [1,3].

В данной работе для наполнения эпоксидной композиции применялся АПП второй кристаллической фазы, обладающий высокой термической стабильностью и низкой растворимостью в воде, а также имеющий несимметричную форму частиц в виде нерегулярного многогранника, рис.1.

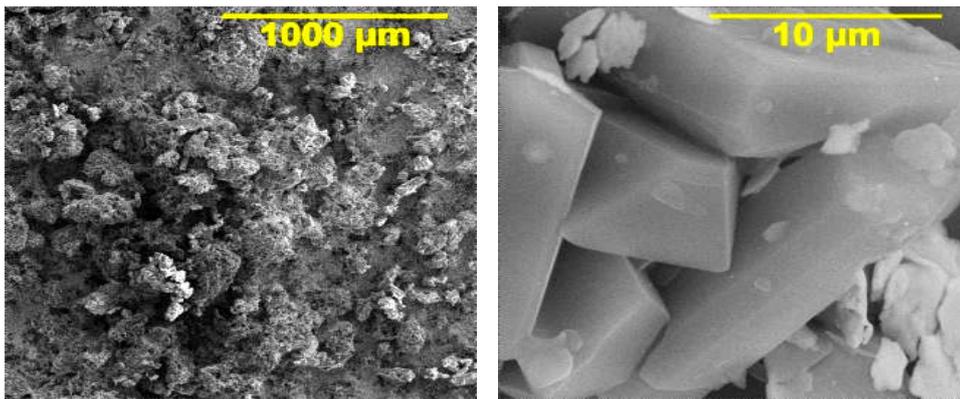


Рисунок 1. СЭМ образцов полифосфата аммония, а) увеличение x1000; б) увеличение x10000

Анализ данных гранулометрического состава АПП-2, рис.2, показал, что наибольшее содержание (33,5 % масс.) у фракции диаметром 90 мкм.

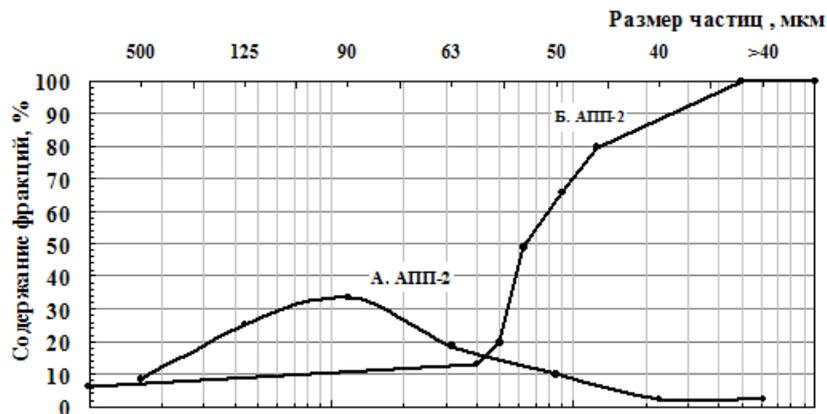


Рисунок 2. А. Данные гранулометрического состава АПП-2; Б. Интегральная кривая

Сравнение гранулометрического состава с интегральной кривой распределения позволяет определить, что наполнитель содержит большое количество агломератов, состоящих из более мелких частиц, это подтверждается микрофотографиями.

Насыпная плотность АПП-2 составляет  $0,806 \text{ г/см}^3$ , максимальный объем наполнителя, который можно ввести в полимер, для АПП-2 составляет  $\varphi_{\text{max}} = 0,627$ . Отклонение от сферической формы и агрегация приводят к снижению  $\varphi_{\text{max}}$ . Так же стоит отметить обратную пропорциональность зависимости максимальной объемной доли от удельной поверхности наполнителя.

Было определено влияние АПП-2 на процесс отверждения эпоксидной композиции, в различных соотношениях, рис.3. В

качестве исходных составов исследовали непластифицированную (100ЭД-20+15ТЭТА) и пластифицированную (100ЭД-20+30ТФФ+30ТХЭФ+15ТЭТА) эпоксидные композиции. Содержание полифосфата аммония варьировали от 1 до 5 масс. ч.

При введении в состав эпоксидного олигомера пластификаторов ТХЭФ и ТФФ в количестве 30 масс.ч., увеличивается продолжительность отверждения и снижается максимальная температура данного процесса, рис.3.

Проведенный анализ кинетических кривых отверждения составов, содержащих АПП-2, показал, что наполнитель оказывает влияние на процессы структурообразования, при этом ускоряется процесс отверждения эпоксидной композиции и увеличивается температура отверждения. Максимальная температура отверждения у состава 2, содержащего непластифицированную смолу и 1 масс. ч. АПП-2 составляет 153°C, а время отверждения и время гелеобразования 59 и 22 мин., соответственно. Наибольшее время отверждения у пластифицированного состава - 4, составляет 152 мин., времена гелеобразования 80 мин и температура отверждения 56°C.

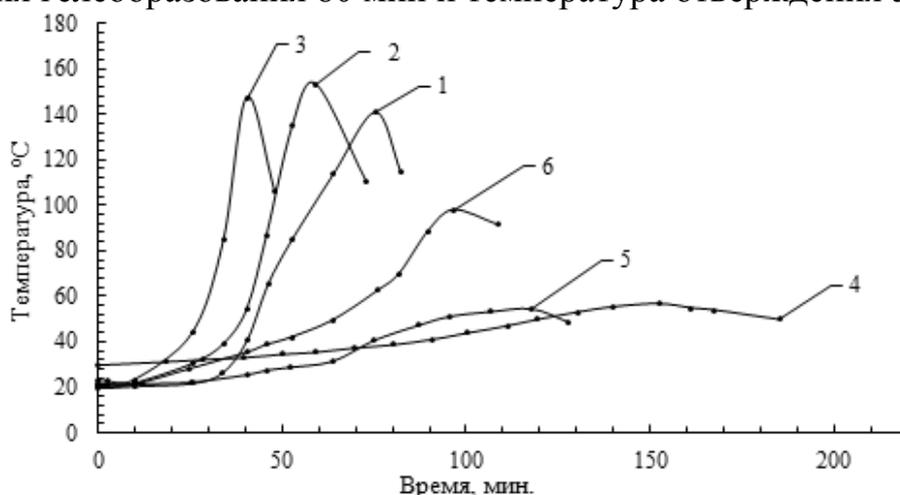


Рисунок 3. Кинетические кривые отверждения составов, масс.ч.:  
 1-100ЭД-20+15ТЭТА; 2-100ЭД-20+15ТЭТА+1АПП-2;  
 3-100ЭД-20+15ТЭТА+5АПП-2;  
 4-100ЭД-20+30ТФФ+30ТХЭФ+15ТЭТА;  
 5-100ЭД-20+30ТФФ+30ТХЭФ+15ТЭТА+1АПП-2;  
 6-100ЭД-20+30ТФФ+30ТХЭФ+15ТЭТА+5АПП-2.

В связи с наличием модифицирующих компонентов и их влиянием на процессы структурообразования эпоксидной композиции, возможно и изменение её физико-механических свойств, табл.1.

Показано, что введение АПП-2 в состав повышает устойчивость к изгибающим и ударным нагрузкам с одновременным повышением твердости.

На показатели свойств композиций влияние оказывают различные способы механоактивации такие, например, как ультразвуковое диспергирование и смешение на планетарной мельнице, которые обеспечивают равномерное распределение наполнителя в составе эпоксидной композиции и препятствуют его агрегации. При этом обеспечивается повышение физико-механических характеристик: на 15-20% повышается прочность при изгибе, показатель ударной вязкости возрастает до 20%.

Таблица 1. Физико-механические свойства эпоксидных полимеров, содержащих АПП-2

Состав композиции, масс.ч.	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Твердость по Бринеллю, МПа
100ЭД-20+30ТФФ+30ТХЭФ+15ТЭТА			
100 ЭД-20+30ТФФ+30ТХЭФ+15ТЭТА	39	12	121
1АПП	44	16	204
5АПП	51	22	217
<u>Перемешивание на планетарной мельнице* - 500 об./мин.</u>			
<u>Ультразвуковое диспергирование* - 22 кГц</u>			
1АПП	<u>51</u> 53	<u>16</u> 15	<u>205</u> 214
5АПП	<u>59</u> 60	<u>24</u> 27	<u>229</u> 225

\*- с последующей термообработкой образцов 60°С, 2ч

Введение АПП-2 в состав эпоксидной композиции обеспечивает повышение кислородного индекса с 25-27 до 35-40 % объемных, при этом потери массы при горении составляют 1-3%. Разработанные материалы, содержащие АПП-2 не поддерживают горение на воздухе и по показателям воспламеняемости и горючести относятся к трудновоспламеняемым материалам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мостовой, А.С. Разработка составов и исследование свойств пожаробезопасных эпоксидных компаундов / А.С. Мостовой, Е.В. Плакунова, Л.Г. Панова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2012. – № 5 (25). – С. 135-137.
2. Коробщикова Т.С., Орлова Н.А. Влияние оптимального соотношения наполнителей на физико-механические характеристики

эпоксидных покрытий // Пластические массы. – 2011. – № 6. – С. 40-43.

3. Яковлев Н.А., Плакунова Е.В., Панова Л.Г. Гибридные наполнители – антипирены в эпоксидных композициях пониженной горючести // Дизайн. Материалы. Технология. 2013. № 5 (30). С. 153-156.

О.С. Блажевич, студ.  
В.Г. Матыс, доц., к.х.н.  
(БГТУ, г. Минск)

### **ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЦИНКЕ ИЗ КИСЛЫХ МОЛИБДАТНЫХ РАСТВОРОВ С ДОБАВКАМИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Для предохранения от коррозии оцинкованные изделия подвергают химической обработке погружением в пассивирующий раствор, в результате чего на поверхности цинка формируется тонкое конверсионное покрытие оксидно-солевой природы, в состав которой входит как цинк, так и активные компоненты раствора. Такая обработка цинковых покрытий существенно повышает их стойкость в атмосфере высокой влажности и придает им необходимые декоративные свойства. Эта операция стала уже давно обязательной в технологии гальванического цинкования.

Основой большинства пассивирующих растворов долгое время являлись соединения шестивалентного хрома – хроматы. В технологии гальванического цинкования обработка такими растворами называлась хроматирование. Однако соединения шестивалентного хрома относятся к 3-ему классу опасности и с начала 2000-ых гг. в странах Европы, США и Японии введен запрет на использование таких соединений в покрытиях деталей в автомобилестроении, а затем и в электронике. Таким образом задачи разработки растворов пассивации цинковых покрытий на основе экологически безопасных соединений являются актуальными.

Данная работа направлена на поиск и разработку экологически безопасных составов растворов для пассивации гальванических цинковых покрытий. В качестве основы таких растворов использованы соединения Мо (IV) – молибдаты. Для повышения коррозионной стойкости получаемых покрытий в растворы пассивации вводят фосфаты [1,2]. Однако даже в молибдат-фосфатных растворах конверсионные покрытия получаются недостаточно стойкими особенно в отношении испытаний в камере солевого тумана [3]. Целью данной работы было повышение защитных свойств конверсионных покрытий, получаемых из молибдат-фосфатных растворов на гальваническом цинке. С этой целью в молибдат-фосфатные растворы вводились добавки ионов переходных металлов  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  и изучались защитные свойства получаемых конверсионных покрытий.

В качестве базового раствора для пассивации использовался молибдатно-фосфатный раствор, в котором соотношение Мо/Р варьировалось от 0,33 до 1.

Использовались растворы 0,05 (0,1; 0,15) М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 0,15 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Добавки ионов переходных металлов вводились в виде сульфатов с концентрацией 1 или 10 мМ. Кислотность всех растворов доводилась до  $\text{pH} \approx 2$  добавлением  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Конверсионные покрытия наносились сразу же после гальванического осаждения цинка и промывки на образцы углеродистой стали марки 08кп погружением на 1 мин в раствор пассивации. 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/дм<sup>2</sup>.

Защитные свойства получаемых покрытий исследовались методами капли и поляризационных кривых. В методе капли параметром защитной способности выступало время потемнения капли раствора ацетата свинца ( $\tau$ ) на поверхности покрытия вследствие реакции контактного вытеснения свинца цинком. Защитная способность покрытия тем выше, чем больше время потемнения капли. Этот параметр характеризует в большей степени блокирующие свойства покрытия. В методе поляризационных кривых определялась плотность тока коррозии ( $i_{\text{кор}}$ ) образцов в 3%-ном растворе NaCl, которая непосредственно характеризует скорость коррозии. Чем больше плотность тока коррозии, тем меньше защитная способность покрытия. Этот параметр характеризует и блокирующие и ингибирующие свойства покрытия.

Результаты определения параметров защитной способности покрытий представлены в таблице для разных концентраций  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и разных концентраций добавляемых ионов переходных металлов.

Добавление ионов  $\text{Ni}^{2+}$  увеличивает время  $\tau$  по сравнению с базовым раствором, что говорит о увеличении блокирующих свойств пассивных пленок. При концентрациях  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  больших 0,1 и 0,15 блокирующие свойства пленок возрастают более чем в 2 раза при добавлении 10 мМ ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . Однако плотности тока коррозии при введении ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в раствор увеличиваются, что указывает на снижение защитных свойств покрытий. Возможно это связано с образованием в покрытии металлического никеля, в контакте с которым скорость коррозии цинка будет повышаться.

Добавки ионов  $\text{Co}^{2+}$  приводят к повышению блокирующих свойств покрытий при 10 мМ примерно на 30 % и к снижению токов коррозии примерно на 20 %. В данном случае результаты, полученные обоими методами в целом совпадают.

Добавки ионов  $\text{Mn}^{2+}$  при низкой концентрации 1 мМ повышают блокирующие свойства покрытий примерно на 50%, а при высокой концентрации 10 мМ снижают – примерно на 50%. Изменение плотностей токов коррозии частично коррелирует с данными метода капли. При введении 1 мМ ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в раствор пассивации плотность тока коррозии покрытий снижается примерно на 20%, а при введении 10 мМ – практически не меняется.

Таблица – Параметры защитной способности конверсионных покрытий, полученных в молибдат-фосфатных растворах с разной концентрацией  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и ионов переходных металлов

$\text{C}(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$ , моль/л	$\text{C}(\text{Ni}^{2+})$ , ммоль/л	$\text{C}(\text{Co}^{2+})$ , ммоль/л	$\text{C}(\text{Mn}^{2+})$ , ммоль/л	$\tau$ , с	$i_{\text{кор}}$ , мкА/см <sup>2</sup>
0,05	–	–	–	48,4	6
0,05	1	–	–	27,5	41
0,05	10	–	–	61,5	28
0,1	–	–	–	66,9	22
0,1	1	–	–	101,2	47
0,1	10	–	–	135,0	47
0,1	–	1	–	68,0	18
0,1	–	10	–	87,6	18
0,1	–	–	1	99,4	18
0,1	–	–	10	31,0	21
0,15	–	–	–	31,5	49
0,15	1	–	–	86,6	19
0,15	10	–	–	158,0	51

Таким образом, результаты исследования показывают, что введение ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в молибдат-фосфатный раствор пассивации приводит к возрастанию блокирующих свойств получаемых покрытий, но при этом общая скорость коррозии возрастает. Введение ионов  $\text{Co}^{2+}$  приводит к возрастанию блокирующих свойств покрытий примерно на 30% и к снижению общей скорости коррозии на 20%. Положительное влияние добавок ионов  $\text{Mn}^{2+}$  на защитные свойства покрытий отмечалось только при низкой концентрации 1 мМ.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Song, Y.K. Development of a Molybdate – Phosphate – Silane – Silicate (MPSS) coating process for electrogalvanized steel // Corrosion Science. 2006. Vol. 48. P. 154–164.
- 2 Kurosawa, K. Effects of pH of an  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$  type aqueous solution on the formation of chemical conversion coatings on steels // Corrosion Science. 1989. Vol. 29, № 9. P. 1103–1114.
- 3 Tang, P.T. Molybdate based passivation of zinc // Transactions of the Institute of Metal Finishing. 1997. Vol. 75, № 4. P. 144–148.

А.В. Козлов, аспирант, м.н.с.,  
М.С. Кривошеина, аспирант, м.н.с.  
(Институт нефтехимического синтеза им. Топчиева РАН, г. Москва)

## РЕАКЦИОННЫЕ МАТРИЦЫ – НОВЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА СПИРТОВ В МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ МАЛДИ

Метод масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией является одним из современных и перспективных направлений для анализа широкого круга соединений. Тем не менее данный подход имеет круг ограничений для исследования низкомолекулярных и слабополярных соединений. Самым распространенным решением таких задач является предварительная модификация аналита. Чаще всего она представляет собой введение ковалентно-связанного заряда или легкоионизируемой группы, которое требует дополнительного время- и трудозатрат. Более перспективное направление химической модификации аналита – использование соединений, которые одновременно выступают в роли как дериватирующего агента, так и матрицы. Ранее было показано [1], что триптамин, включающий гетероароматический фрагмент, может быть использован в качестве реакционной матрицы для анализа карбонилсодержащих соединений. Такой подход был успешно применен для анализа кетостероидов в небольших концентрациях, а также для детектирования сахаров. В настоящей работе мы опробовали аналогичный подход для увеличения эффективности десорбции/ионизации спиртов различного строения путем введения в них кислотного остатка матричного соединения.

В качестве потенциальных матричных соединений был опробован ряд ароматических и гетероароматических кислот: транс-2-метоксикоричная кислота, 3-индолакриловая кислота, 4-метилбензойная кислота, 4-метокси-3-метилбензойная кислота, хинолин-6-карбоновая кислота, никотиновая кислота и триптофан. Так как непосредственно кислоты взаимодействуют со спиртами медленно и не количественно, для всех из них были получены соответствующие хлорангидриды путем их нагревания в присутствии тионилхлорида (Схема 1). Далее проводилась дериватизация аналитов и регистрация масс-спектров продуктов реакции этерификации. Модельными соединениями для оценки возможности использования такого метода выступили жирные спирты нормального строения (смесь н-пентанола, н-гептанола и н-нонанола). Согласно данным

ГХ/МС превращение спиртов в сложные эфиры происходило полностью. Среди всех опробованных соединений наилучшие результаты были показаны при использовании хинолин-6-карбоновой кислоты, а также никотиновой кислоты (рис. 1). Поэтому в дальнейшей работе были использованы хлорангидриды только этих кислот.

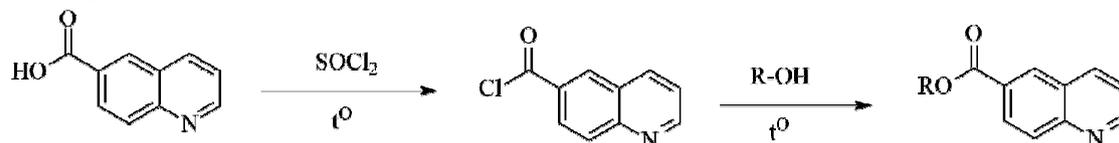


Схема 1

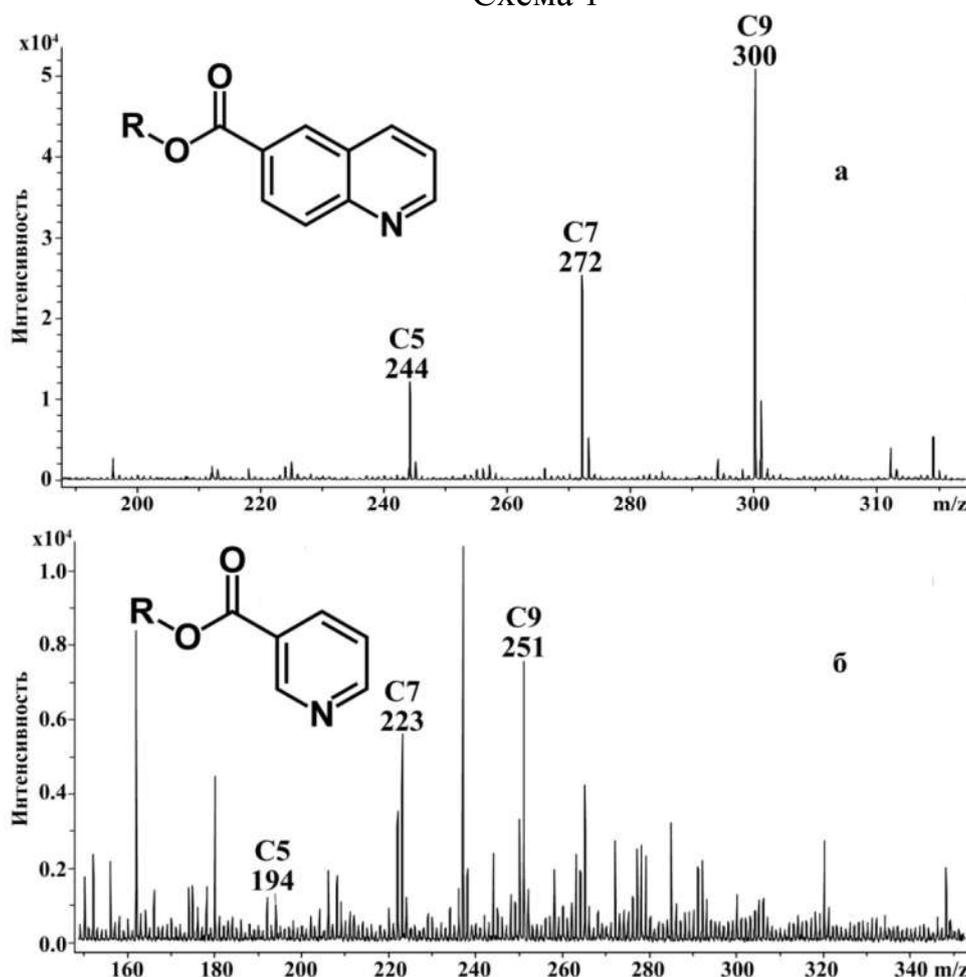


Рис. 1. Масс-спектры МАЛДИ продуктов дериватизации смеси первичных спиртов хлорангидридами хинолин-6-карбоновой (а) и никотиновой (б) кислот.

Несмотря на то, что масс-спектры продуктов дериватизации модельных соединений никотиновой кислотой выглядят более зашумленными по сравнению с масс-спектрами продуктов дериватизации хинолин-6-карбоновой кислотой, мы провели

дальнейший анализ и сравнение результатов применения этих матриц на ряде других соединений (вторичные спирты алифатического, циклического и ароматического ряда). Во всех случаях были зарегистрированы масс-спектры с достаточной высокой эффективностью десорбции/ионизации и соотношением сигнал/шум.

Поскольку альтернативой использованию реакционноспособных матриц является зарядовая дериватизация, предложенный подход был также опробован на диолах, продукты дериватизации с введением фиксированного заряда которых в условиях МАЛДИ ионизируются с разложением.

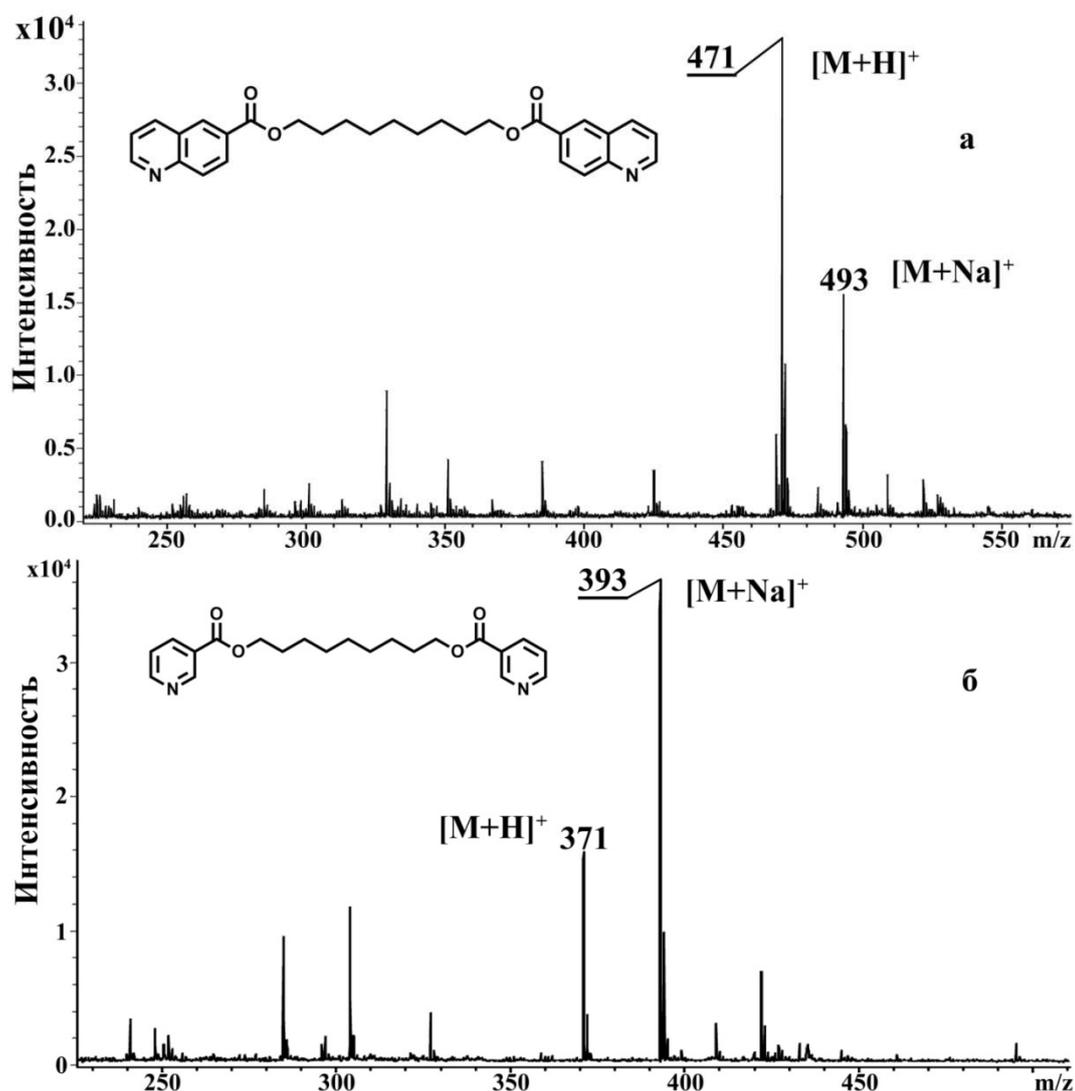


Рис. 2. Масс-спектры МАЛДИ продуктов дериватизации 1,9-нонандиола хлорангидридами хинолинкарбоновой (а) и никотиновой (б) кислот.

Зарегистрированные масс-спектры МАЛДИ продуктов дериватизации 1,9-нонандиола в обоих случаях содержали интенсивные протонированные и катионизированные пики ионов, соответствующие по массовым числам введению двух кислотных остатков в молекулу аналита (Рис. 2).

Анализ полученных данных показывает, что предложенный дериватизационный подход позволяет получать обладающие высокой эффективностью десорбции/ионизации в условиях МАЛДИ производные спиртов и диолов. Важным преимуществом предлагаемого подхода является то, что сам дериватизационный реагент и продукты его деградации выступают в роли матричного соединения, снимая необходимость в его подборе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного гранта № [18-33-00729](#).

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Слюндина, М.С. Триптамин: реакционная матрица в масс-спектрометрии МАЛДИ / М. С. Слюндина, Н.Ю. Половков, Р. С. Борисов, В.Г. Заикин // Масс-спектрометрия. – 2016. - №4. - С.220-224.

А.С. Максумова, проф. доктор хим. наук

К.А. Абдурахимов, магистр

(Ташкентский Химико-Технологический Институт. г.Ташкент)

#### **ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОРФОЛИНА С МОНОХЛОРАЦЕТАТОМ НАТРИЯ**

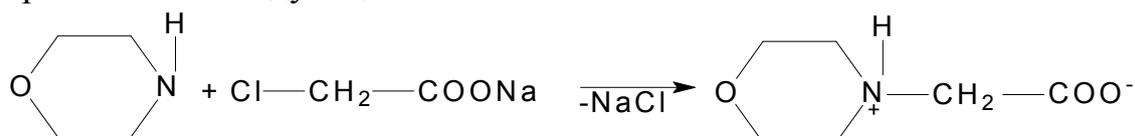
Одной из актуальных проблем современной синтетической органической химии является разработка удобных способов получения новых классов органических соединений и разностороннее изучение их полезных свойств. На сегодняшний день во всем мире актуальной является повышение качества органических материалов содержащих в составе атомы азота, кислорода и хлора: применение в качестве современных биологических активных вещества, синтез морфолино содержащих соединений; получение новых полифункциональных и гетероциклических соединений считается актуальной задачей.

Морфолин подвергается большинству реакций характерных для химии вторичных аминов. Благодаря наличию атома кислорода, оттягивающего электронную плотность на себя от атома азота, он

менее нуклеофильный и менее основный, чем структурно аналогичный вторичный амин, такой как пиперидин.

Целью данной работы этой работы является синтез новых соединений, взаимодействием морфолина с монохлорацетатом натрия. Эту группу синтезированных веществ называют - бетаинами. Так как, мы получали это вещество на основе морфолина и назовём его - морфолинобетаином.

Реакция взаимодействия морфолина с монохлорацетатом натрия протекает по следующей схеме:



Синтез реакции получение морфолинобетаина протекает в комнатных условиях с помощью магнитной мешалки. Реакция проводится около 4 часа. Структура синтезированного продукта на основе морфолина и монохлорацетатом натрия изучена методом ИК-спектрального анализа. Для сравнения были сняты и ИК-спектры исходных реагентов морфолина и монохлорацетат натрия.

В ИК-спектрах монохлорацетата натрия(рис.1.) обнаружены специфические полосы поглощения, связанные с колебаниями связей С-Cl и Na-O, которые проявляются в области 668-765 см<sup>-1</sup> и 419 см<sup>-1</sup> (рис.). Поглощение в области 1718 см<sup>-1</sup> показывает сильную валентную колебанию что это α-галоген кислота [29,30].

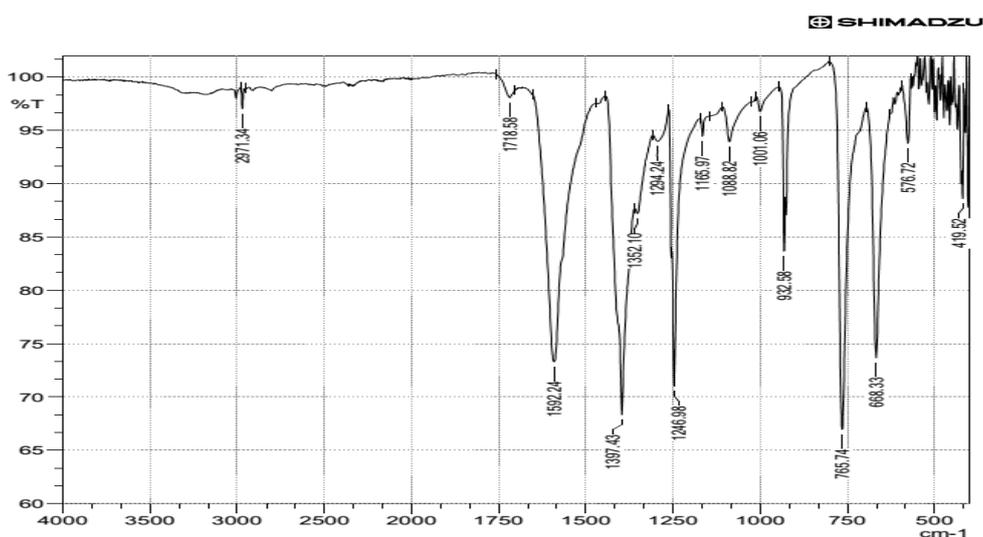


Рис.1. ИК-спектр монохлорацетат натрия

В ИК-спектрах морфолина(рис.2.) наблюдаются сигналы валентного колебания С – О – С связи в области 1061-1139 см<sup>-1</sup>,

относящиеся к группе морфолина, характерные сигналы группы вторичные амины в области  $3325\text{ см}^{-1}$ .

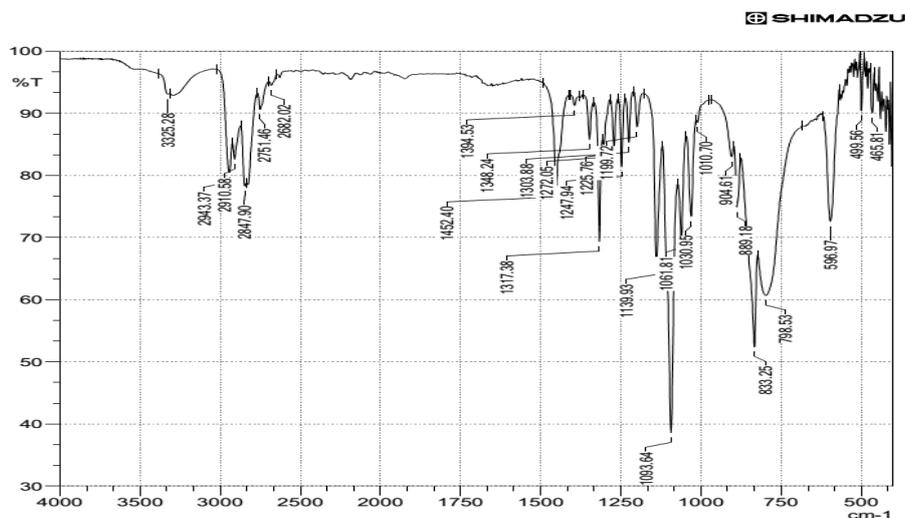


Рис.2. ИК-спектр морфолина.

В ИК-спектрах морфолинобетаина (рис.3.) показано связи С-О-С находится в области  $1103\text{-}1122\text{ см}^{-1}$  и дает валентные колебания. В составе полученного соединения появление карбоксилатные анионы дает сильные валентные колебание в области  $1600\text{-}1650\text{ см}^{-1}$ . В составе вещества наличие связи С-N явно показано  $870\text{-}896\text{ см}^{-1}$  областях.

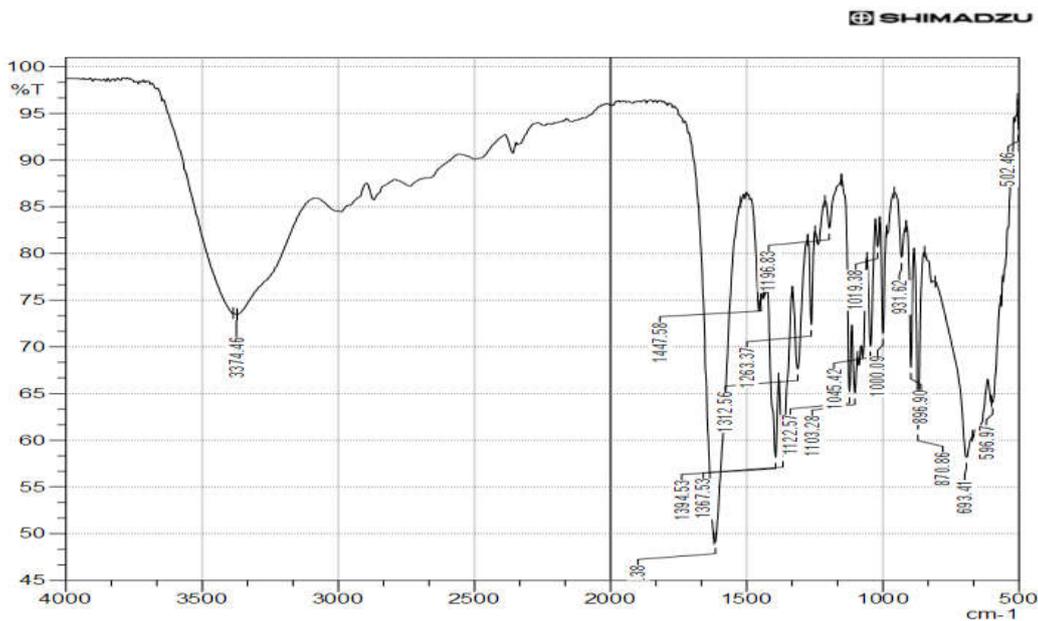


Рис.3. ИК спектр морфолинобетаина.

Сравнением ИК-спектров исходных морфолина, монохлорацетата натрия и их совместных продукт морфолинобетаина установлено, что в спектре продукта наблюдается исчезновение

валентных колебаний - групп вторичной амина при 3325 см<sup>-1</sup> и появление новой полосы при 3374 см<sup>-1</sup>, которая относится к валентным колебаниям –R<sub>2</sub>NH групп, наблюдаются характерные полосы для бетаиновых групп поглощения карбоксилатного анион в области 1600 - 1650 см<sup>-1</sup>.

Таблица 1 Свойства синтезированных продуктов на основе морфолина с монохлорацетатом натрия

Название	Выход, %	Внешность	Запах	$n_D^{20}$	Плотность
Морфолинобетаин	80	маслообразная, прозрачная жидкость	Без запаха	1,4812	1,2601

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Галкина И.В. и др. Элементоорганические бетаины. Учебное пособие. Казань – 2007. –С.49.
2. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М. 2012. –52 с.

А.А. Нагорный, студент  
(Национальный технический университет Украины «КПИ имени Игоря Сикорского», г. Киев)  
Ю.В. Погоренко, канд. хим. наук  
(Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев)  
Р.Н. Пшеничный, канд. хим. наук  
(Сумский государственный университет, г. Сумы)

#### СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ M<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>SnF<sub>4-x</sub> (M=Li, Na, K, Rb)

В условиях постоянно развивающегося рынка портативных электронных устройств различного назначения, а также гибридных и электромобилей все более востребованными становятся исследования в области изучения материалов, которые могут быть использованы для изготовления источников тока с более высокими энергетическими свойствами. В частности, необходимость в изготовлении твердотельных аккумуляторов с повышенными удельными характеристиками дала толчок к изучению множества веществ различного состава которые могут быть использованы в качестве твердых электролитов.

Особого внимания заслуживают твердые электролиты на основе фторидов металлов. Уже сейчас синтезировано и изучено множество различных композиций с удовлетворительными показателями проводимости при температурах выше комнатной и представлены некоторые образцы химических источников тока на их основе. Так, в работе [1] показано, что в гальванических элементах на основе твердых фторид-ионных проводников можно достичь удельной энергоемкости в 230 Вт\*ч/кг. Также большим преимуществом данных источников тока является их высокая пожаро- и взрывоустойчивость.

Однако на данный момент большинство ионных проводников на основе фторидов, с высокими характеристиками используют в своем составе соединения редких и дорогих металлов, что снижает перспективность их использования в массовом производстве. Поэтому продолжение исследований в сторону улучшения соотношения цена – качество (то есть, те же или выше показатели проводимости при использовании более доступных компонентов) является перспективным направлением.

В основе данного исследования лежит изучение характеристик твердых электролитов на основе фторидов олова и свинца. Исследования [2] показывают, что синтезированный на их основе  $\text{PbSnF}_4$  уже имеет фторид-ионную проводимость в разы превышающую исходные компоненты. К тому же на свойства данного вещества влияет ряд факторов, такие как методика синтеза и введение допирующих элементов. Увеличение количества точечных дефектов кристаллической решетки, вызванное введением гетеровалентного заместителя, приводит к увеличению ионной проводимости. Однако подбор оптимального заместителя и его количества при синтезе твердого электролита требует проведения серий экспериментов и продолжения исследований.

Целью данного исследования было определение влияния замещения части ионов  $\text{Pb}^{2+}$  (до 10 мол. %) ионами щелочных металлов (Li, Na, K, Rb) на проводимость и активационные процессы ионной подвижности в структуре  $\text{PbSnF}_4$ .

Синтез поликристаллических образцов в системе  $x\text{MF}-(1-x)\text{PbF}_2-\text{SnF}_2$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) при  $x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,1$  проводили методом плавления из исходных предварительно высушенных реактивов  $\text{KHF}_2$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{RbF}$ ,  $\text{PbF}_2$  и  $\text{SnF}_2$  квалификации «химически чистый» в интервале температур 773–823 К в атмосфере аргона. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М з  $\text{CuK}\alpha$ -излучением в интервале углов от 10 до 80 град. Для идентификации и обработки

дифрактограмм использовали базу данных JCPD и компьютерные программы Match и UnitCell.

Проводимость полученных образцов исследовали мостовым методом на частоте 70 кГц с использованием двухэлектродной схемы. Для исследования использовали спрессованные поликристаллические образцы цилиндрической формы диаметром 8 мм и толщиной 2,0–3,0 мм. Токоподводами были гладкие полированные платиновые пластины. Измерения проводили в атмосфере аргона в интервале 298 - 623 К после термостатирования в режиме охлаждения.

Методом РФА установлено, что при замещении части ионов  $Pb^{2+}$  (до 10 мол. %) в структуре  $PbSnF_4$  ионами  $Li^+$ ,  $K^+$  и  $Rb^+$  образуются твердые растворы гетеровалентного замещения изоструктурные  $PbSnF_4$ . Следует отметить, что в случае использования фторидов калия и рубидия образцы кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр.  $P4/nmm$ ) со структурой  $\beta$ - $PbSnF_4$ , а при замещении ионами лития на дифрактограммах фиксируются максимумы, соответствующие тетрагональной ( $\beta$ ) и моноклинной ( $\alpha$ ) модификации  $PbSnF_4$ . При замещении ионов  $Pb^{2+}$  ионами  $Na^+$  уже при малых количествах  $x$  (до 3 мол. %) совместно с фазой  $\beta$ - $PbSnF_4$  образуется фаза  $NaSn_2F_5$ .

Зависимость проводимости синтезированных соединений от температуры удовлетворительно аппроксимируется уравнением Аррениуса-Френкеля, причем на зависимости каждого образца, в том числе и  $\beta$ - $PbSnF_4$ , в температурном интервале 503–533 К регистрируется излом («фарадеевский фазовый переход» [3]), присущий большинству твердых электролитов с флюоритовой и антифлюоритовой структурой.

Незначительное замещение (3,0 мол. %) ионов  $Pb^{2+}$  на  $M^+$  (K, Rb, Li) практически не влияет на проводимость полученных образцов. При замещении более 5 мол. % фторид-ионная проводимость высокотемпературной области выше по сравнению с исходным  $PbSnF_4$ , а при температуре ниже 450 К сопоставима со значениями для исходного  $PbSnF_4$ .

При замещении ионов свинца на литий во всех случаях при температурах выше 470 К проводимость полученных твердых растворов выше по сравнению с  $PbSnF_4$ , а ниже этой температуры на порядок ниже по сравнению с  $PbSnF_4$ . При этом наивысшими показателями обладает образец  $Li_{0,07}Pb_{0,93}SnF_{3,93}$  ( $\sigma_{тем-ра} = 9,32 \cdot 10^{-2}$  См/см,  $E_a = 0,25$  эВ при 573 К).

При введении ионов калия в структуру  $PbSnF_4$  энергия активации ионной проводимости высокотемпературной области

возрастает, а низкотемпературной уменьшается по сравнению с исходным  $\text{PbSnF}_4$ . Наибольшую проводимость и наименьшую энергию активации проводимости в высокотемпературной области имеет образец  $\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{SnF}_{3.9}$  ( $\sigma_{\text{тем-па}} = 7.95 \cdot 10^{-2}$  См/см).

Таблица Параметры электропроводности твердых растворов  $\text{M}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$  (M=Li, Na, K, Rb)

Образец	$\Delta E_a$ , eВ	$\lg(A)$ , (См/см)·К	$\sigma$ , См/см	T, К
$\beta\text{-PbSnF}_4$	0.36	4.19	$9.02 \cdot 10^{-4}$	373
	0.2	2.27	$1.88 \cdot 10^{-2}$	573
$\text{K}_{0.03}\text{Pb}_{0.97}\text{SnF}_{3.97}$	0.23	5.65	$6.09 \cdot 10^{-4}$	373
	0.41	10.46	$1.67 \cdot 10^{-2}$	573
$\text{K}_{0.05}\text{Pb}_{0.95}\text{SnF}_{3.95}$	0.19	4.74	$7.35 \cdot 10^{-4}$	373
	0.38	10.01	$1.76 \cdot 10^{-2}$	573
$\text{K}_{0.07}\text{Pb}_{0.93}\text{SnF}_{3.93}$	0.26	5.29	$1.37 \cdot 10^{-4}$	373
	0.73	15.99	$5.32 \cdot 10^{-2}$	573
$\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{SnF}_{3.9}$	0.17	4.59	$1.3 \cdot 10^{-3}$	373
	0.76	19.31	$7.95 \cdot 10^{-2}$	573
$\text{Li}_{0.03}\text{Pb}_{0.97}\text{SnF}_{3.97}$	0.33	3.43	$2.73 \cdot 10^{-4}$	373
	1.02	10.95	$3.36 \cdot 10^{-3}$	473
	0.32	4.52	$7.88 \cdot 10^{-2}$	573
$\text{Li}_{0.05}\text{Pb}_{0.95}\text{SnF}_{3.95}$	0.28	5.29	$4.4 \cdot 10^{-4}$	373
	0.76	8.1	$2.66 \cdot 10^{-3}$	473
	0.43	3.03	$6.02 \cdot 10^{-2}$	573
$\text{Li}_{0.07}\text{Pb}_{0.93}\text{SnF}_{3.93}$	0.29	2.77	$5.28 \cdot 10^{-4}$	373
	0.78	8.74	$5.86 \cdot 10^{-3}$	473
	0.25	4.23	$9.32 \cdot 10^{-2}$	573
$\text{Rb}_{0.03}\text{Pb}_{0.97}\text{SnF}_{3.97}$	0.15	1.67	$1.2 \cdot 10^{-3}$	373
	0.86	8.96	$4.7 \cdot 10^{-2}$	573
$\text{Rb}_{0.05}\text{Pb}_{0.95}\text{SnF}_{3.95}$	0.22	2.61	$1.12 \cdot 10^{-3}$	373
	0.86	9.27	$7.72 \cdot 10^{-2}$	573
$\text{Rb}_{0.07}\text{Pb}_{0.93}\text{SnF}_{3.93}$	0.23	2.62	$8.49 \cdot 10^{-4}$	373
	0.76	8.1	$4.7 \cdot 10^{-2}$	573

Замещение части ионов свинца ионами натрия способствует образованию дополнительной фазы  $\text{NaSn}_2\text{F}_5$ , что негативно сказывается на показателях проводимости. При  $T > 540$  К значения проводимости независимо от количества введенного фторида натрия сопоставимы со значениями  $\text{PbSnF}_4$ , а ниже этой температуры на порядок величины ниже, чем у исходного вещества.

При замещении части ионов свинца на ионы  $\text{Rb}^+$  (3-7 мол.%) выше 470 К проводимость полученных твердых растворов выше по сравнению с  $\text{PbSnF}_4$ , а ниже этой температуры сопоставима со значениями проводимости этого вещества. Введение более 8 мол.%  $\text{RbF}$  в структуру  $\text{PbSnF}_4$  способствует понижению проводимости твердых растворов на порядок величины по сравнению с  $\text{PbSnF}_4$  при температурах ниже 450 К.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Потанин А.А. Твердотельный химический источник тока на основе ионного проводника типа трифторида лантана // Российский химический журнал, 2001. – Т. 45, № 5–6. – С. 58–63.
2. Сорокин Н.И. Твердые электролиты на основе  $\text{SnF}_2$  // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40, № 9. – С. 1128–1136.
3. Almond D.P., West A.R. The activation entropy for transport in ionic conductors // Solid State Ionics, 1983. – N. 9-10. – P. 277.

Е.Н. Сорочан, доц., к. техн.н.

А.Г. Шайко-Шайковский, проф., д-р техн. наук

Н.А. Бухлал, ст.препод-ль

А.Ю. Балалаева, доц., к. техн. наук

(ПГТУ, Украина, Мариуполь)

### НАНОТЕРМОМЕТРИЯ И НАНОТРИБОЛОГИЯ

Интересной темой исследований является точное измерение температуры с высокой разрешающей способностью. Достижения в области современных нано- и биотехнологий требуют использования точной термометрии до наноразрешающего режима, при котором невозможно осуществлять измерения с помощью традиционных методов. Разработка наноразрешающего термометра – это проблема, связанная не только с размером, но и также с потребностью в материалах с новыми физическими свойствами, так как все физико-химические и термодинамические особенности коренным образом изменяются при использовании настолько мелкого масштаба.

В данной работе произведён обзор современных технических разработок в области наномасштабной термометрии и описание их преимуществ и недостатков. Особое внимание уделяется новому направлению в термометрии – продвижению в области создания тепловых датчиков с использованием молекулярных и биологических частиц, а также наноразрешающих надструктур.

Одним из распространённых способов для ведения наблюдений за локальной температурой является использование термоэлектрического детектора, созданного литографически или методом последовательного осаждения. Такие методы изготовления применимы для наноразрешающих датчиков температуры и термодпар на основании полупроводниковых или металлических материалов.

Потребность в термометрической технологии достигла той точки, когда использование традиционных микроразмерных материалов уже недостаточно. Недостатки традиционных технологий являются следствием внутренних свойств материалов, из которых изготовлен термометр. За последнее десятилетие достижение синтеза наноматериалов способствовало созданию новых разработок в области наноразрешающей термометрии. Типовым примером является использование углеродных нанотрубок (CNT). Тонкая плёнка (7нм) CNT создаёт относительно простой термометр с диапазоном измерений 100...327 С в вакууме. Температура окружающей среды трубки точно соответствует возбуждению поля и току эмиссии данного приложенного электрического поля.

Такие термометры с углеродными нанотрубками или нанотрубками с окисью марганца имеют огромный потенциал для использования в средах с надвысокими температурами благодаря своим чудесным тепловым свойствам.

Кроме электронного и микроскопического анализа температуры, разрабатывались также методы оптического выявления. Такие технологии основываются на интенсивности и изменении положения пиков люминесцентных кристаллических материалов. Скорость безызлучательного энергетического перехода и продолжительность возбуждённого состояния соответствуют температуре. Это может быть мощным инструментом при измерении температуры, и может использоваться в бесконтактных термометрах с использованием оптоволоконного датчика.

Новым подходом к измерению температуры является использование температурно зависимых молекул или биологических частиц. Такие технологии основываются на термотрансформируемом отзыве, который даёт в результате высокую разрешающую способность и увеличенную биологическую совместимость благодаря уменьшенному размеру частиц и непосредственному применению при биомедицинскому выявлению и получении изображения.

Молекулярные пружинные складки и надструктуры могут быть особенно хорошо применимы для термометрии при биологическом употреблении. Они значительно меньше по размеру, чем клетки и

каналы в нанофлюидных устройствах, и позволяют получить неизмеримую разрешающую способность.

Учёные из Франции нашли способ измерения температуры в наномасштабе. Они предложили способ создания нанотермометров путём модификации стандартной схемы сканирующего атомно-силового микроскопа. Созданные устройства позволяют получить высокую разрешающую способность вместе с наименьшими колебаниями температуры.

Правила пропорциональной миниатюризации приводят к факту, что на микроуровне поверхностные силы в сравнении с объёмными имеют большие значения. Из этого следует, что для микроактюаторов трение имеет очень большое значение. Кроме того, из-за своей маленькой массы микромеханические элементы обладают малой силой инерции, что ведёт к высоким динамическим характеристикам, и они часто работают с высокой рабочей частотой и скоростью.

Нанотрибология – изучение трения на атомном уровне – это исследования, выполненные путём измерения силы трения с помощью растрового силового микроскопа. Силы трения порождают гармонические колебания атомной кристаллической решетки, которые различаются в двух материалах. Энергия механических колебаний вырабатывает тепло. Это показывает, что на атомном уровне трение – это величина, которая зависит от материала и пропорциональна фактической мере своей невозвратимости. Идеальным для предотвращения трению есть материал, который создаёт сопротивление созданию химических связей с бесконечным числом других материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дьячков П.Н. // Углеродные нанотрубки. Материалы для компьютеров // Природа. 2000. №11. С. 23-30.
2. Гусев А.В., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы, Физматлит, 2001, М., - 224 с.
3. С.Б. Вахрушев, Е.Ю. Королева, Ю.А. Кумзеров, А.А. Набережнов, А.В. Фокин, Л.Н. Короткова. Нанотехника, Т.1, Р.18 (2006).
4. Головин Ю.И. Нанотехнологическая революция стартовала! // Природа. 2004. №1. С. 25-36.
5. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. Новые направления физического материаловедения. Воронеж, 2000.

Туракулов Б.Б., Эркаев А.У., Кучаров Б.Х., Тоиров З.К.  
(Ташкентский химико-технологический институт, г.Ташкент)

## **ДЕКАНТАЦИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ СУСПЕНЗИИ ПРОИЗВОДСТВА ГИДРОКСИДА КАЛИЯ ИЗВЕСТКОВЫМ СПОСОБОМ НА ОСНОВЕ МЕСТНЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Проведенный аналитический обзор в этой области показал, что большинство авторов характеризуют известковый способ получения гидроксида калия как наиболее безопасный. Основным недостатком данного способа является низкая концентрация гидроксида калия и значительное содержание карбоната калия в продукте и образование каустического шлама [1].

Исходя из вышеизложенного, в данной работе были исследованы процессы получения гидроксида калия известковым способом с дальнейшим упариванием раствора с выделением карбоната калия, который добавляют к шламу каустификации для получения чистящих средств [2].

Исследовался процесс отстаивания твердой фазы из суспензии, образующейся при каустификации карбоната калия известковым молоком. Карбонат калия и известковое молоко были получены из хлорида калия ООО «Дехканабадский калийный завод» и известняка Джамансайского месторождения Республики Каракалпакстан соответственно.

Изучено влияние концентрации известкового молока и карбоната калия и их соотношения на Т:Ж суспензии, скорость отстаивания и распределения КОИ по фазам.

Как показывают экспериментальные данные (табл.), при применении 30% -ного карбоната калия с повышением концентрации известкового молока от 18 до 21 % соотношение Т:Ж повышается от 1:6,13 до 1:4,53, а при применения 40 и 50 % -ного карбоната калия – от 1:6,09 и 1:5,53 до 1:4,25 и 1:4,21 соответственно. Максимальная 55% -ная степень отстаивания достигается через 17,5; 28 и 44 мин соответственно.

При применении 40% - ного раствора карбоната калия кинетическая кривая достигает максимума от стаивания через 17, 23 и 28 минут (рис.) а степень отстаивания составляет 18, 53, и 63 % соответственно при применении 15, 18, и 21% -ного раствора известкового молока.

Аналогичная закономерность наблюдается при применении 50% -ного раствора карбоната калия. Такая прямолинейная зависимость

кинетики изменения степени отстаивания сохраняется до достижения 45, 43, и 15,5% - ного отстаивания в течение 13, 15, и 22 минут. При дальнейшем продолжении процесса отстаивания наблюдается криволинейный характер зависимости.

При применении 15% -ного известкового молока через 30 минут практически заканчивается процесс отстаивания и линия кинетической зависимости степени отстаивания занимает параллельное положение по отношению к оси времени. Поэтому она пересекается с линиями зависимости при применении 18% -ного известкового молока (рис., 1.б).

С повышением нормы 50% -ного карбоната калия от 90 до 100 % продолжительность прямолинейного изменения кинетики отстаивания повышается от 25 до 30 мин при снижении скорости отстаивания от 0,036, 0,132 до 4,032 40,073 м/ч соответственно, а дальнейшее повышение нормы до 110 % приводит к снижению скорости отстаивания от 0,066 до 0,054 м/ч.

С повышением концентрации исходных компонентов (табл.) влажность осадков увеличивается в изученных интервалах варьирования входных технологических параметров и колеблется в пределах 36,16 – 49,79 %. После отделения жидкой фазы осадок 2- 4 – хкратно промывали водой при соотношении Т:Ж=1:2. При этом в зависимости от технологических параметров остаточное содержание калийных соединений ( $K_2CO_3$  и KOH) в осадках составляет 0,7-3,0 % выход калия в готовый продукт - 76,74-85,19%.

Исходя из вышеизложенного (табл.), вытекает, что соотношение Ж:Т в реакционной суспензии в процессе каустификации равно 3,48-6,13 и поэтому скорость фильтрации по твёрдой фазе не превышает 380,2-657,6 кг ( $m^2 * ч$ ).

Из рис. видно, что через 20-25 мин степень осаждения достигает более 50 %, а Ж:Т при этом снижается в 2 раза и равняется 2,0-2,5:1. Это приводит к повышению скорости фильтрации почти в 1,5-2 раза.

Таким образом, на основании проведенных исследований возможно предложить технологическую схему, состоящую из стадий: каустификации, отстаивания, фильтрации сгущенной части с трехкратной промывкой и возвращением промывной воды на стадию каустификации.

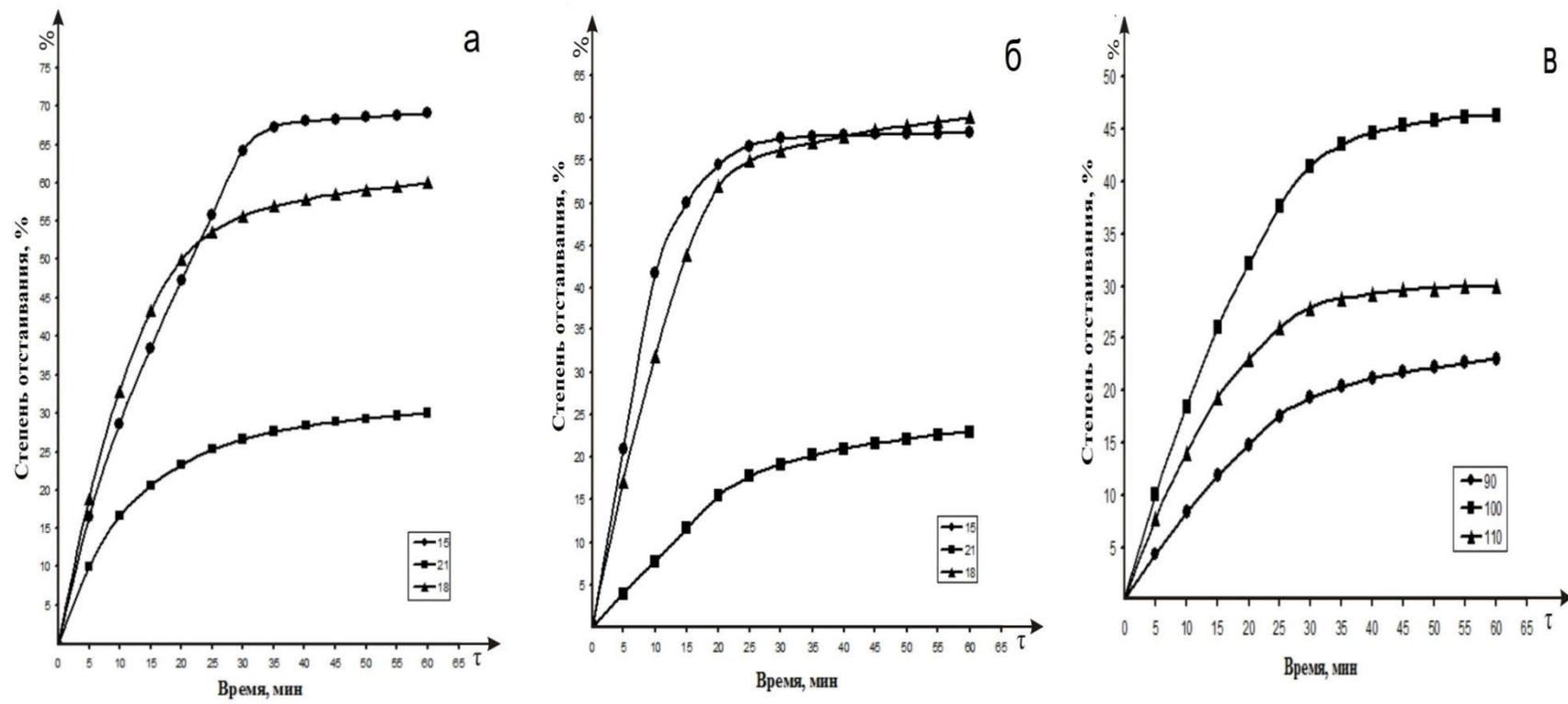


Рис. Кинетика отстаивания суспензии, образующейся при известковой каустификации карбоната калия.  
 При концентрации карбоната калия, масс. % : а-40, б, в – 50

Таблица - Результаты каустификации карбоната калия известковым молоком

№	Норма $K_2CO_3$ , %	Концентрация раствора карбоната калия, %	Концентрация известкового молока, %	Т:Ж	Содержание, %			Твёрдая фаза, %	Влажность, %	Выход КОН, %	Т:Ж через 30 мин. отстаивания
					КОН	$CO_2$	$Ca^{2+}$	КОН			
1.	90	30	15	1:6,13	17,27	0,27	0,03	3,13	36,16	76,74	1:2,67
2.			18	1:5,34	17,73	0,30	0,02	2,18	39,45	78,11	1:1,52
3.			21	1:4,53	19,72	0,32	0,03	1,65	41,66	81,75	1:1,68
4.		40	15	1:6,09	18,32	0,31	0,05	0,70	37,07	76,96	1:1,83
5.			18	1:4,71	19,40	0,35	0,04	2,35	43,84	81,09	1:1,76
6.			21	1:4,25	20,64	0,44	0,32	2,52	49,73	82,42	1:2,02
7.		50	15	1:5,53	19,71	0,46	0,02	1,51	39,16	79,04	1:1,86
8.			18	1:4,34	20,93	0,53	0,05	1,62	47,54	81,34	1:1,64
9.			21	1:4,21	21,9	0,58	0,02	2,61	49,19	84,81	1:2,72
10.	90	50	21	1:4,21	21,9	0,58	0,02	2,61	49,19	84,81	1:2,72
11.	100			1:3,95	22,64	0,66	0,03	2,99	46,32	85,19	1:2,22
12.	110			1:3,48	23,8	0,74	0,04	2,42	45,44	84,45	1:3,00

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зарецкий С.А, Сучков В. Н., Животинский П. Б. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока: Учебник для учащихся техникумов. - М.: Высш. школа, 1980. – 423 с.,
2. 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).

## **МОДИФИКАЦИЯ ДАУНОМИЦИНА НА НАНОЧАСТИЦАХ АЛЬФА-КРАСНОГО АМОРФНОГО СЕЛЕНА**

Создание противоопухолевых препаратов с улучшенными терапевтическими свойствами является одной из важнейших задач современной медицины. Выяснение исключительно важной роли селена (Se) для здоровья человека послужило толчком для разработки профилактических и лечебных средств на основе неорганических и органических соединений селена. Давно известно, что токсичность селена снижается при переходе от его ионных форм к органическим соединениям, и особенно к селену в нулевой степени окисления ( $\text{Se}^0$ ). Наночастицы селена (НЧ-Se) в настоящее время приобрели большую перспективу в области медицины из-за особенностей их свойств по сравнению с другими соединениями, включающими селен. Показано, что НЧ-Se могут как предотвращать раковые заболевания, так и замедлять развитие опухолей [1,2].

Кроме того, можно предположить синергизм действия при модификации поверхности НЧ-Se лекарственными препаратами, например, повышение противоопухолевой активности антибиотиков или биологических молекул [3,4]. Также наночастицы селена способны постепенно выпускать адсорбированные на его поверхности соединения после их введения в организм человека. В медицине НЧ-Se считаются терапевтическим агентом без значительных побочных эффектов. В настоящее время они находят применение в лечении рака путём функционализации их поверхности - адсорбированию лекарственных препаратов на поверхности частицы с использованием химически связанных полимеров.

Помимо ранее отмеченного противоопухолевого эффекта селен играет важную роль в антиоксидантной защите организма, входит в состав некоторых ферментов, усиливает действие витаминов – экзогенных антиоксидантов, ослабляет негативное действие свободных радикалов и многих тяжелых металлов, активизирует иммунную защиту, влияет на образование антител.

Цель работы - исследование возможности модификации альфа-красного аморфного селена с использованием противоопухолевого антибиотика дауномицина (ДМ) и биосовместимого полимера

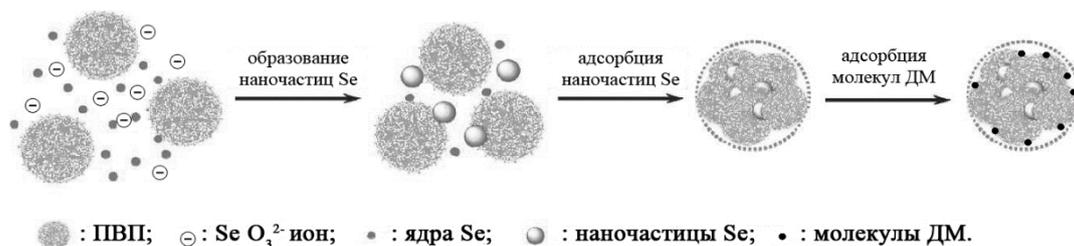
поливинилпирролидона (ПВП), с сохранением и усилением совместных биологических эффектов.

Были разработаны два метода синтеза тройных нанокомпозитов: способ 1 - предварительная стабилизация наночастиц Se полимером с последующим введением ДМ; способ 2 - образование предварительного комплекса между ДМ и полимером с последующим проведением реакции получения наночастиц. Концентрации веществ:  $C_{Se} = 0,005$  мг/мл,  $C_{ПВП} = 1$  мг/мл,  $C_{ДМ} = 0,025$  мг/мл.

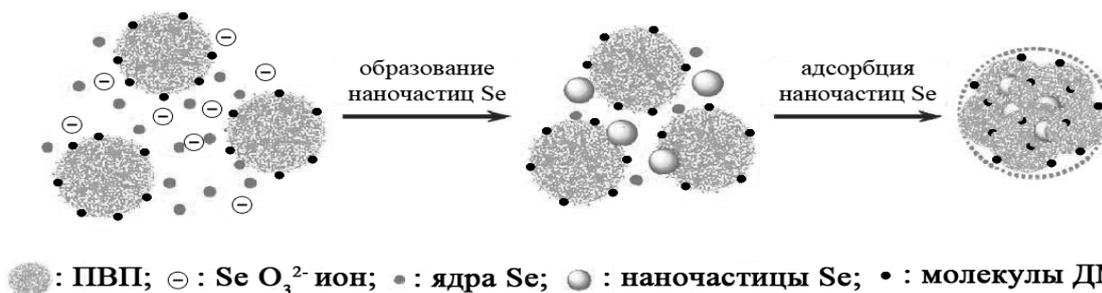
Первый способ заключался в проведении реакции восстановления  $H_2SeO_3$  в присутствии ПВП с последующим введением ДМ. В реакционную колбу объемом 20 мл помещали 5 мл раствора ПВП с  $C = 2$  мг/мл. Затем добавляли 3,75 мл дистиллированной воды и 0,5 мл раствора  $H_2SeO_3$  с  $C = 1,64$  мг/мл. После перемешивания на магнитной мешалке в течении 10 мин. в реакционную колбу добавляли 0,5 мл  $C_6H_8O_6$  с  $C = 4,47$  мг/мл. Через сутки в полученный водный раствор наночастиц Se стабилизированных ПВП добавляли 0,25 мл ДМ с  $C = 1$  мг/мл. Процесс синтеза композитов по способу 1 представлен на рис. 1а и обозначены: ( $\{Se+ПВП\} + ДМ$ ).

Синтез композитов способом 2 реализовывался путем предварительного образования комплекса между ДМ и ПВП с последующим восстановлением Se в присутствии комплекса. (величины конечных концентраций компонентов те же, что и в способе 1).

Для приготовления композита по способу 2 в реакционную колбу объемом 20 мл помещали 5 мл раствор ПВП с  $C = 2$  мг/мл добавляли 3,75 мл дистиллированной воды и 0,25 мл раствора ДМ с  $C = 1$  мг/мл. Смесь выдерживалась не менее 8 часов. За это время между ПВП и ДМ образовывался комплекс за счет гидрофобных и ион-ионных взаимодействий. Затем в смесь ДМ и ПВП добавляли 0,5 мл раствора  $H_2SeO_3$  с  $C = 1,64$  мг/мл. После перемешивания на магнитной мешалке в течении 10 мин в реакционную колбу добавляли 0,5 мл  $C_6H_8O_6$  с  $C = 4,47$  мг/мл. Второй способ синтеза композитов представлен на рисунке 1б и обозначены – ( $\{ДМ+ПВП\} + Se$ ).



**Рис. 1а.** Схематическое представление образования композита первым способом ( $\{Se+ПВП\} + ДМ$ ).



**Рис. 16.** Схематическое представление образование композита вторым способом ( $\{\text{ДМ}+\text{ПВП}\} + \text{Se}$ ).

Синтезированные наноконплексы были исследованы методом спектрофотометрии. На рис. 2 приведены спектры поглощения синтезированных наноконплексов. Сравнение величин оптической плотности в точках максимумов оптического поглощения ДМ, как в ультрафиолетовой области (234 нм, 252 нм и 290 нм), так и в видимой областях (480 нм, 495 нм и 532 нм) и композитов для обоих способов синтеза свидетельствует о том, что во всем изученном диапазоне длин волн не наблюдалось батохромного или гипсохромного сдвига полос поглощения ДМ.

Вместе с тем, способ получения композитов оказывал влияние на увеличение абсолютного значения оптического поглощения (гиперхромный эффект) для каждой из характеристических полос поглощения ДМ. Это свидетельствовало о комплексобразовании за счет нековалентных связей, при этом для каждой из характеристических полос поглощения ДМ гиперхромный эффект проявлялся различным образом. По величине гиперхромного эффекта в каждой из характеристических полос поглощения можно делать заключения о взаимодействии отдельных функциональных групп молекулы ДМ с другими молекулами, введенными в раствор [5]. Гиперхромный эффект в ультрафиолетовой области отражает процессы взаимодействия функциональных групп гидрофобного фрагмента ДМ и его величина связана со способом синтеза наноконпозита и в конечном счете с последовательностью введения ДМ. Величина гиперхромного эффекта в композитах, полученных по способу 1 больше чем в композитах, полученных по способу 2. По-видимому, это обусловлено постепенным «встраиванием» молекулы ДМ в уже стабилизированный комплекс Se-ПВП (способ 1).

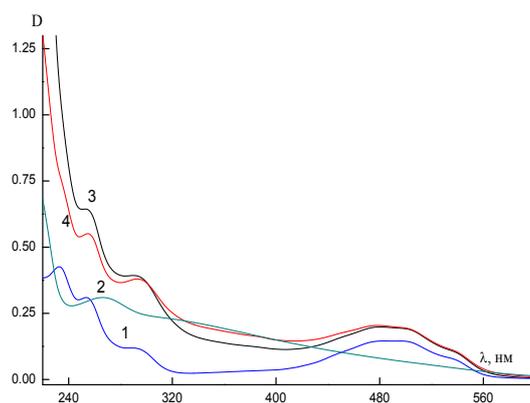


Рис. 2. Спектры оптического поглощения:  
 1 – ДМ; 2 - Se + ПВП; 3 - {Se+ПВП} + ДМ; 4 - {ПВП+ ДМ} + Se.

В видимой области спектра гиперхромный эффект определяется электростатическими взаимодействиями, поскольку отражает электронные переходы встроенного в кольцо атома кислорода и аминогруппы, которая способна к ионизации. Величина гиперхромного эффекта в этой области для обоих типов композитов меньше, чем в УФ области, и не зависит от способа синтеза.

Таким образом показано, что модификацию ДМ на НЧ - Se можно осуществить двумя способами, в результате чего образуется наноконкомплекс за счет нековалентных взаимодействий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Fakih M., Gao S., Durrani F. // Clin. Colorectal Cancer 2005.V.5. P. 132-135.
2. Li Y., Lin Z., Zhao M., Xu T. // Intern. Journ. of Nanomedicine 2016. V. 11. P. 3065—3076.
3. Li Y., Lin Z., Zhao M., Xu T. // Intern. Journ. of Nanomedicine 2016. V. 11. P. 3065—3076.
4. Wang Y., Hang H., Yan L. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2016. V. 140. P. 297–306.
5. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. М.: Мир. 1992. 215с.

## СОДЕРЖАНИЕ

Войтов И.В. ИННОВАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ В БГТУ: НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ	6
Апанасевич Н.С., Лапко К.Н. ТЕРМОСТОЙКИЕ БОРСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО МАГНИЙФОСФАТНОГО СВЯЗУЮЩЕГО	10
Римский Г.С., Магонов С.Н. СИНТЕЗ, КРИСТАЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И УДЕЛЬНАЯ НАМАГНИЧЕННОСТЬ $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$ ( $0,05 \leq x \leq 0,30$ )	13
Навныко А.Л., Готто З.А., Гончарик И.И., Шевчук В.В., Осипова Е.О. РЕГЕНЕРАЦИЯ ТРИЭТАНОЛАМИНА ПРИ КОНВЕРСИИ ХЛОРИДА КАЛИЯ И ФОСФОГИПСА	17
Васильев С.Д., Попкова В.С., Кочурова Н.М., Просвирин И.П., Матус Е.В., Исмагилов И.З., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЦЕРИЙ-КАЛЬЦИЙ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА: ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА	22
Подгорнов Д.С., Левицкий И.А. НЕФРИТТОВАННЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ ДЕКОРИРОВАНИЯ САНИТАРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ	25
Кришук А.В., Сидорик И.Д., Клындюк А.И., Чиждова Е.А., Шевченко С.В. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТИТОВ КАЛЬЦИЯ	29
Лозко С.В., Левицкий И.А. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ МЕТАЛИЗИРОВАННЫХ БЛЕСТЯЩИХ ГЛАЗУРЕЙ	32
Лашкина Е.В. УПАКОВОЧНАЯ ИНСЕКТИЦИДНАЯ ПЛЕНКА, МОДИФИЦИРОВАННАЯ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ	35
Ястреб К., Зубкова А., Богомазова Н.В. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СУЛЬФИДНЫХ ПЛЕНОК И ГЕТЕРОСТРУКТУР	39
Автушко Е.А., Алисиенок О.А., Мурашкевич А.Н. ПОВЕРХНОСТНЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ «ЯДРО $SiO_2$ -ОБОЛОЧКА $TiO_2$ »	43
Куличик Д.М., Романовский В.И., Романовская Е.В. ПЕРЕРАБОТКА ОСАДКОВ СТАНЦИЙ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ	47
Симченко М.С., Мурашкевич А.Н. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕРИЕМ.	50
Южно Е.К., Кандидатова И.Н., Шевцова К.А., Першукевич П.П., Башкиров Л.А. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОТОЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ИНДАТА ЛАНТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ ЕВРОПИЯ (III)	56
Савко Я.А., Кубрак П.Б. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ТОКОВЫХ РЕЖИМОВ НА ПРОЦЕСС ПОЛИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ	58
Шибут Д.В., Касач А.А., Жилинский В.В. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЬ-АЛМАЗНОГО ПОКРЫТИЯ НА ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩИЙ ИНСТРУМЕНТ	62

Корнева В.А., Кубрак П.Б. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ МЕДИ С НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМАХ ЭЛЕКТРОЛИЗА	66
Касач А.А., Харитонов Д.С., Wzresińska A., Bobowska I., Курило И.И., Жарский И.М. СОНОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Cu-Sn-TiO <sub>2</sub>	70
Осипенко М.А., Харитонов Д.С., Макарова И.В., Курило И.И. МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ	71
Полховская О.В., Мацукевич И.В., Кулёмин Д.А. ТИТАНАТЫ ЛИТИЯ Li <sub>2</sub> MТi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (M – Co, Cu, Zn) КАК АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ БАТАРЕЙ	73
Филипович Т.Н., Романовская А.В., Жилинский В.В., Черник А.А. РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ФОРМИРОВАНИЯ МУЛЬТИОКСИДНЫХ ХЕМОРЕЗИСТИВНЫХ СЛОЕВ ДЛЯ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ	77
Мацюсь М.Ю., Кешин А.В., Жилинский В.В. ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ	81
Делаков М.Н., Макарова И.В., Касач А.А., Черник А.А. СОНОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ NI-УДА	84
Радюк А.Н., Цобанова Н.В., Буркин А.Н. ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ В МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НИЗА ОБУВИ	88
Башлакова А.Л. ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ УГЛЕРОДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФТОРОПЛАСТА-4	92
Кочурова Н.М., Саланов А.Н. Исследование методом растровой электронной микроскопии КОРРОЗИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ образцов ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ И РОДИЯ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА	95
Шнигир Е.И., Левицкий И.А. ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ МЕДИ, ХРОМА, МАРГАНЦА И КОБАЛЬТА НА ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЛУШЕНЫХ ГЛАЗУРНЫХ ПОКРЫТИЙ	99
Хоружик О.И., Левицкий И.А. ПОЛУЧЕНИЕ КЛИНКЕРНОГО КИРПИЧА ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ	103
Бундюкова В.Д., Якимчук Д.В. НАНОСТРУКТУРЫ ЗОЛОТА, ОСАЖДЕННЫЕ В ШАБЛОНЫ SiO <sub>2</sub> /Si ИЗ РАСТВОРА НА ОСНОВАНИИ КОМПЛЕКСА СУЛЬФИТА ЗОЛОТА (I)	107
Васильев С.Д., Матус Е.В., Исмагилов И.З., Яшник С.А., Керженцев М.А., Паукштис Е.А., Исмагилов З.Р. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДНО-ПЕРЕНОСНОЙ ЕМКОСТИ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛИРОВАНИЯ НА ПРИМЕРЕ НИКЕЛЬ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТАНА: ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ИХ СОСТАВА И МЕТОДА СИНТЕЗА	111

Воробьев А.С., Байкова В.Н., Войтова Е.В., Рогожников П.И. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИККАТИВОВ МАСЛЯНЫХ КРАСОК, ИХ ВЛИЯНИЕ НА СКОРОСТЬ ВЫСЫХАНИЯ КРАСКИ	115
Гвоздева Н.А., Юрков И.А., Пищ И.В. СИНТЕЗ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКИХ ПИГМЕНТОВ МУЛЛИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРЫ	117
Дигаленя А.К., Янушевский В.И., Дудчик Г.П., Великанова И.А., Клындюк А.И. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СЕГНЕТОМАГНЕТИКОВ НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТНОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА И СЛОИСТОГО ТИТАНАТА ВИСМУТА	119
Дронова М.Г., Семенча А.В. СИНТЕЗ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ As-S-Se-I ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛИНЗ ИНФРАКРАСНЫХ СВЕТОДИОДОВ	120
Клебеко П.А., Романовский В.И. СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОТХОДОВ	124
Кочурова Н.М., Рундау И.А., Клембовский И.О., Васильев С.Д., Саланов А.Н., Просвирина И.П., Матус Е.В., Яшник С.А. РОЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ “АКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ - НОСИТЕЛЬ” В НИКЕЛЬ-ЦЕРИЙ-ЦИРКОНИЙ-АЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ПРОМОТИРОВАННЫХ РЕНИЕМ И ПЛАТИНОЙ, ДЛЯ РЕАКЦИИ АВТОТЕРМИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА МЕТАНА	127
Матвейчук Ю.В. ПРИМЕНЕНИЕ ИОНОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА В АНАЛИЗЕ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ	130
Мацукевич И.В., Фруз В. ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАГНИЯ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ	133
Пропольский Д.Э., Романовский В.И. MODIFIED ACTIVATED CARBON ON A COCONUT BASIS	137
Шидловская В.Г., Алисиенок О.А., Мурашкевич А.Н. ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ГИДРОЗОЛЕЙ ДИОКСИДА ТИТАНА	140
Шумская Е.Е., Кутузов М.Д., Козловский А.Е. СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗНЫХ НАНОТРУБОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ШАБЛОННЫМ МЕТОДОМ	142
Dubrovsky D. I., Zilberg R. A., Nikonova N.A., Galieva K.A., Kosihina Y.K. CHIRAL RECOGNITION AND DETERMINATION OF TYROSINE ENANTIOMERS USING VOLTAMMETRIC SENSORS	146
Dychko A.O. METHODS OF CONTROL AND MONITORING OF POLLUTANTS IN GROUNDWATERS	147
Fedenko Yu.M., Miakushko L.Yu., Pechonchyk I.Yu. THE COMPARATIVE CHARACTERIZATION BETWEEN SORPTION REMOVAL OF Pb <sup>2+</sup> AND Cd <sup>2+</sup> BY BENTONITE CLAYS	151
Kabirova L.R., Kosihina Y.K., Nikonova N.A., Zilberg R.A., Dubrovsky D.I. THE STUDY OF THE CONCENTRATION DEPENDENCE OF ATENOLOL ELECTRO-OXIDATION ON "SMART" POLYMERS	153
Kabirova L.R., Kosihina Y.K., Nikonova N.A., Zilberg R.A., Dubrovsky D.I. VOLTAMMETRIC BEHAVIOR OF ATENOLOL OF DIFFERENT SHELF LIFE	155
Kaskova A.V., Dontsova T.A. COMPUTER MODELING OF METAL OXIDES IN VESTA	156

Khokhlov A.V., Titarenko M.V., Khokhlova L.I. SULFUR-CONTAINING BIOCARBON MATERIAL FOR STRONG BINDING OF HEAVY METALS	158
Kosihina Y.K., Kabirova L.R., Nikonova N.A., Zilberg R.A., Dubrovsky D.I. SELECTION OF OPTIMAL CONDITIONS FOR THE VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF ATENOLOL ON "SMART" POLYMERS	162
Kosihina Y.K., Nikonova N.A., Zilberg R. A., Dubrovsky D. I., Kabirova L. R. IMPEDANCE METRIC SENSOR BASED ON SUPRAMOLECULES OF CYANURIC ACID FOR THE RECOGNITION OF TYROSINE ENANTIOMERS	164
Kutuzova A. S. SORPTION AND PHOTOCATALYTIC TiO <sub>2</sub> PROPERTIES	165
Kyrii S.O., Kosogina I.V., Osmuk M.P., Okhrimenko K.V. THE STUDY OF COPPER REMOVAL BY ACTIVATED CARBON MODIFIED WITH RED MUD	166
Litynska M., Antoniuk R. INFLUENCE OF TEMPERATURE ON ANALYTICAL SIGNAL IN PHOTOMETRIC DETERMINATION OF ARSENATE-IONS	169
Nahirniak S.V., Dontsova T.A. PERSPECTIVES OF FLOWER-LIKE SnO <sub>2</sub> NANOSTRUCTURES FOR GAS SENSING APPLICATION	172
Nahirniak S.V., Dontsova T.A. EFFECT OF ARGENTUM ON SENSITIVITY OF SnO <sub>2</sub> NANOSTRUCTURES TO ETHANOL	174
Nikonova N.A., Zilberg R. A., Kabirova L. R., Dubrovsky D. I., Kosihina Y.K., Yarkaeva Y.A. THE RESEARCH OF MODIFIED BY "SMART POLYMERS" ELECTRODE'S SURFACE USING IMPEDANCE SPECTROSCOPY	175
Skip A.A., Janushevskaya E.I., Dontsova T.A., Nahirniak S.V. ACID-BASIC AND SORPTION CHARACTERISTICS OF TUNGSTEN-CONTAINING MATERIALS BASED ON SAPONITE CLAY	177
Tursunov B.A. THE USAGE OF COMPOSITE ARMATURE IN CONSTRUCTION	179
Vorobyova V.I., Skiba M.I. "GREEN" SYNTHESIS OF SnO <sub>2</sub> NANOPARTICLES	181
Vorobyova V.I., Skiba M.I., Trusoborodska O.M. THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF ENVIRONMENT-FRIENDLY INHIBITORS IN CORROSION CONTROL OF CARBON STEEL IN NEUTRAL SOLUTION	184
Yakymchko M.M., Kurpita A.V., Ivanenko I.M. PHENOL ADSORPTION WITH CARBON COMPOSITES НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського», г.Київ, Україна	186
Абдурахимов А.А. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА НА СВОЙСТВА КАРБАМИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО	188
Агагусейнова М.М., Гудратова Ф.Д. КОМПЛЕКСЫ РЕНИУМА (V) С МЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОМ И ПИРИДИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОМ	191
Абдурахимов А.А. <sup>1</sup> , Абдурахимов К.А. <sup>2</sup> КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛИТНОГО МАТЕРИАЛА	192

Алексик А.И., Донцова Т.А. НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ ТРЁХКОМПОНЕНТНЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ	195
Бакланова Я.В., Липина О.А., Максимова Л.Г., Бакланова И.В., Чуфаров А.Ю., Тютюнник А.П., Зубков В.Г. СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНО- ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{Li}_6\text{Ala}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ (A = Ca, Sr)	196
Баллыев С.Б., Хабиров Р.Р., Шарифуллин Ф.С. ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	200
Беляченков И.О. ПРОИЗВОДСТВО СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ	203
Благова Т.А., Третьяченко Е.В., Викулова М.А. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЛИТИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОТОНИРОВАННЫХ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ	206
Бондарева Н.А., Пурыгин П.П. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ТАУРИНА И АМИНОКАПРОНОВОЙ КИСЛОТЫ	208
Булавка Ю.А., Якубовский С.Ф. РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НАФТАЛИНА ИЗ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА	211
Вальтер К.А., Донцова Т.А. ACID-BASE PROPERTIES OF TITANIUM (IV) OXIDE MATERIALS	214
Васильев В.С., Ельчищева Ю.Б. ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ N-ТРИДЕКАНОИЛ-N'- МЕТАНСУЛЬФОНИЛГИДРАЗИНА С ИОНАМИ $\text{Cu(II)}$ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ РЕАГЕНТА-СОБИРАТЕЛЯ	216
Вафаев О.Ш., Таджиходжаев З.А., Джалилов А.Т. ВЛИЯНИЕ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК НА СНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАСТЫВАНИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ	218
Вафаев О.Ш., Таджиходжаев З.А., Джалилов А.Т. ИЗУЧЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКОЙ	221
Войтко З.А., Донцова Т.А. СИНТЕЗ ГИДРОКСИДАПАТИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИЛОНА Б	223
Винайко Е.В., Яркаева Ю.А., Зильберг Р.А., Хаблетдинова А.И., Проворова Ю.Р. "SMART" POLYMERS AS MODIFIERS FOR CREATING VOLTAMMETRIC SENSORS AND SENSORY SYSTEMS	225
Долгин И.С., Пурыгин П.П. СИНТЕЗ НОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 4-МЕТИЛСТИРОЛА, 4- МЕТОКСИСТИРОЛА И А-МЕТИЛСТИРОЛА МЕТОДОМ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	228
Голуб Е.О., Голуб Н.П., Козьма А.П., Гомонай В.И. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОКИРНИЦКОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА	233
Зейнулов А.А. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АБСОРБЦИЯ СЕРОВОДОРОДА ПРИ ПОМОЩИ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	235
Зейнулов А.А. ОПТИМИЗАЦИЯ ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА ПРИ ПОМОЩИ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	239

Калиакбарова Ж.Ж. ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА МОТОРНОГО ТОПЛИВА МАРКИ АИ-92 НА АЗС ГОРОДА ПАВЛОДАРА	244
Шелег В.А., Курило И.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМСОСТАВА И СТРУКТУРЫ АНТИПРИГАРНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АЛЮМОФОСФАТНОГО СВЯЗУЮЩЕГО	247
Новицкая М.С., Мурашкевич А.Н. ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОЙ И ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ НА ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМАХ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .	251
Леонович П.А., Яскельчик В.В., Черник А.А., Жарский И.М., Ковалев В., Линник А. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ	256
Силов Е.Н., Матыс В.Г. ПОЛУЧЕНИЕ ЧЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ЦИНКЕ ИЗ МОЛИБДАТНЫХ РАСТВОРОВ	260
Дяденчук А.Ф., Кидалов В.В. НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ СТРУКТУРЫ В ПРИБОРАХ ЭЛЕКТРОНИКИ	263
Егоренко В.И., Ющенко Д.В., Клюкин Д.А., Краевский Е.И., Сердюков С.Ю., Винкельман А.П. МОДЕРНИЗАЦИЯ УСТАНОВКИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. РЕАЛИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ СЧИТЫВАНИЯ ДАННЫХ.	266
Ибрагимова М.Р. СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКОТИНАТА МАРГАНЦА(II) С ДВУМЯ АМИДАМИ	270
Дяденчук А.Ф., Кидалов В. В., Бачериков Ю. Ю., Батулин В. А., Рогозин И. В., Филоненко М. Н., Карпенко О. Ю. ПЛЕНКИ $\text{ZnO}$ ПОЛУЧЕННЫЕ НА МЕЗО- И МАКРОПОРИСТЫХ ПОДЛОЖКАХ SI МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ	273
Ерагер К.Р., Попова Д.В., Саунина С.И., Викулова М. А., Третьяченко Е.В., Гороховский А.В., Ягафаров Ш.Ш. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО РАСТВОРАМИ НИТРАТА ХРОМА (III)	277
Ермекова К.Е., Агатаева А.А., Кайынбаева Р.А., Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ КАТИОНОВ СЕРЕБРА (I) И ИНДИЯ (III) ПРИРОДНЫМ ЦЕОЛИТОМ В ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ	281
Карсункина А.С., Лебедев А.Н., Новикова Е.А. АНАЛИЗ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ	285
Карпова Я.В., Яркаяева Ю.А., Хаблетдинова А.И., Проворова Ю.Р., Зильберг Р.А. VOLTAMMETRIC SENSORS BASED ON GOLD ELECTRODES MODIFIED BY «SMART POLYMERS» FOR IDENTIFICATION AND RECOGNITION OF CYSTEINE	288
Киёмов Ш.Н., Соттикулов Э.С., Джалилов А.Т. ПОЛУЧЕНИЕ ДИОЛА, СОДЕРЖАЩЕГО УРЕТАНОВУЮ ГРУППУ	293
Клименко Д.Р., Шахновский А.М., Квитка А.А. INDUSTRIAL WATER USAGE NETWORK SYNTHESIS: SUPERSTRUCTURE METHOD	296
Клунникова Ю.В., Саенко А.В., Малюков С.П. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА НА САПФИРОВОЙ ПОДЛОЖКЕ	299

Козловский А.Л., Алин М., Кадыржанов К.К. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ- НИКЕЛЯ	301
Козловский А.Л., Алина А., Кадыржанов К.К. ВЛИЯНИЕ РАЗНОСТИ ПРИКЛАДЫВАЕМЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА CoZnO НАНОТРУБОК	304
Козловский А.Л. <sup>1,2</sup> ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗНЫХ НАНОТРУБОК	307
Козьма А.А., Голуб Н.П., Голуб Е.О., Вашкеба Н.Б., Гомонай В.И. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ $NI_3(PO_4)_2$ В ИЗОБАРНЫХ УСЛОВИЯХ	310
Колесникова А.И., Евсеев А.К., Горончаровская И.В., Николенко К.В. ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ТЕНЕЙ ЭРИТРОЦИТОВ НА ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ	313
Коржов А.Н., Лоза С.А., Романюк Н.А., Бондаренко И.Д., Заболоцкий В.И. ЭЛЕКТРОМЕМБРАННАЯ ПЕРЕРАБОТКА СТОЧНЫХ ВОД МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ	317
Коротких Е.М., Полякова И.В., Боровикова Л.Н., Киппер А.И., Писарев О.А. ТРОЙНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВИСМУТА С $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ ДЛЯ СИНТЕЗА СОРБЕНТОВ С АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТЬЮ	319
Кудина О.А., Сметанина О.В., Поткина Т.Н. «ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ КАРНАЛЛИТА В ПОЛИМИНЕРАЛЬНОЙ РУДЕ»	323
Куликова И.С., Пожидаев В.М., Яцишина Е.Б. ИССЛЕДОВАНИЕ БАЛЬЗАМИРУЮЩИХ СМОЛ ДРЕВНЕЕГИПЕТСКИХ МУМИЙ НА НАЛИЧИЕ БИТУМА В ИХ СОСТАВЕ МЕТОДОМ ГХ-МС	327
Лабкович О.Н., Дихтиевская Л.В.; Шевчук В.В. ИССЛЕДОВАНИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ БИШОФИТА ОСОБОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ ИЗ ТЕРМОГИДРОЛИЗНЫХ ОКСИДА МАГНИЯ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ	329
Лаврик Д.С., Говорун Т.П., Белоус Е.А. МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА	333
Ларкина А.А., Тагауров М.В., Полоцкая Г.А., Пулялина А.Ю. ПЕРВАПОРАЦИОННЫЕ ГИБРИДНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СПИРТОВ	336
Лапинский А.В., Кузьминчук А.В. ТЕХНОЛОГИЯ ЛОКАЛЬНОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ДОБЫЧИ ЯНТАРЯ В СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ УКРАИНЫ	337
Литинская М.И., Гусак А.В. PHOTOMETRIC DETERMINATION OF PHOSPHATE-IONS CONCENTRATION BY ZIRCONIUM-ARSENATO I COMPLEX	341
Малай В.И., Ожогин И.В., Лукьянов Б.С., Лукьянова М.Б., Василюк Г.Т. ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ИНДОЛИНОВЫХ СПИРОПИРАНОВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРИ УПРАВЛЕНИИ ВЫНУЖДЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЕЙ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК	343
Микаилова М.Р. КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.	346
Микаилова М.Р. ПОЛИПРИДИЛИЧЕСКИХ ФУНКЦИИ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ	347

Михайлов М.Д., Максимова Л.А., Саунина С.И., Третьяченко Е.В., Гороховский А.В., Ягафаров Ш.Ш., Дробосюк М.О. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ	349
Микаилова М.Р. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РУТЕНИЯ С БИПИРИДИНОВЫМ ЛИГАНДОМ	352
Муртазин М. М., Грушевская С. Н., Введенский А. В. ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДА СЕРЕБРА (I) НА Ag- Zn СПЛАВАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА	356
Мустафаева Р.Э. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	359
Нарзуллаев А.Х., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Нуркулов Э.Н. ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ АЗОТ И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ	364
Нефедова К.В., Журавлев В.Д. РАЗРАБОТКА РОССИЙСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИА	366
Николаев А.В., Криницын Н.С., Дядик В.Ф. МОДЕРНИЗАЦИЯ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ УЗЛОМ ДЕСУБЛИМАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА ГЕКСАФТОРИДА УРАНА	368
Николенко К.В., Горончаровская И.В., Евсеев А.К., Колесникова А.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ В СУСПЕНЗИИ ЭРИТРОЦИТОВ	372
Оберенко А.В. ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СОСТАВЕ ПЛАСТИЧНЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАННАБИНОИДЫ	375
Осипенко А.А., Полякова И.В., Боровикова Л.Н., Писарев О.А. ГРАНУЛЬНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ Se-СОДЕРЖАЩИЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ ХОЛЕСТЕРИНА	378
Охрименко К.В., Концевой А.Л. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ АППАРАТА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕПЛА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ	382
Плющенко А.В., Боровикова Л.Н., Писарев О.А. СИНТЕЗ И РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ХИМОТРИПСИНОМ	386
Позняк Н.И., Дихтиевская Л.В., Шевчук В.В. МОДИФИКАТОРЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ	389
Почкина С.Ю., Соловьева Н.Д., Ченцова Е.В. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ РЕВЕРСИВНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА СПЛАВА Zn-Ni-Co	393
Пушкин С.А. СКОРОСТНОЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ЦИНКОВАНИЯ	397
Разгуляева В.М., Гиниятуллин И.М., Переверзев Д.И., Богданова Е.А. РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА	400
Рахимов Ш.Т. ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗОЛЫ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ В РАСТВОРНЫХ СМЕСЯХ И БЕТОНАХ	403

Рыскулов А.Е., Козловский А.Л., Кислицин С.Б. ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ КЕРАМИК BeO	407
Сапожников С.В., Сафонов В.В. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В ПОЛУЧЕНИИ ИННОВАЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	410
Сердцев А.В., Медведева Н.И. ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И КВАДРУПОЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК $Na_xM_y(MoO_4)_3$ , M = Mn, Fe, Co, Ni	413
Скачков А.В., Бузлуков А.Л., Медведева Н.И., Денисова Т.А., Бакланова Я.В., Савина А.А., Хайкина Е.Г. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДИФФУЗИИ ИОНОВ НАТРИЯ В ИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ $Na_9R(MoO_4)_6$ , R=Al, Sc, In	415
Скачков А.В., Медведева Н.И., Бузлуков А.Л., Денисова Т.А., Бакланова Я.В., Савина А.А., Суетин Д.В., Хайкина Е.В. ПУТИ ДИФФУЗИИ ИОНОВ НАТРИЯ В $Na_5Sc(MoO_4)_4$ : АВ INITIO РАСЧЕТЫ И ЯМР ЭКСПЕРИМЕНТ	418
Скачкова О.В., Богданова Е.А., Скачков В.М., Сабирзянов Н.А. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИЙ ГИДРОКСИАПАТИТА И ФТОРАПАТИТА	421
Содикова М.Р. ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ, ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРАКТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ВЫБОРУ РЕАГЕНТОВ И РАЗРАБОТКИ ИХ СОСТАВА	425
Содикова М.Р. АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ И КЛАССИФИКАЦИИ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ВЕЩЕСТВ ПО ТОВАРНОЙ НОМЕНКЛАТУРЕ ВНЕШНЕЭКОНОМИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ	427
Соколова Т.П., Позняк Н.И., Конек Д.А., Дихтиевская Л.В., Шевчук В.В. ФЛОТАЦИОННОЕ ОБОГАЩЕНИЕ КАИНИТ-ГАЛИТОВОЙ РУДЫ	429
Солнцев В.П., Шахновский А.М., Хаметова А.В. К ПРОБЛЕМЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСИДА ХРОМА (VI) В СМЕСИ С ХРОМОМ	433
Сударушкина Т.В., Прокофьева Г.Н. РАЗРАБОТКА БЕЗФОСФАТНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ	436
Суетин Д.В., Медведева Н.И. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛИБДАТОВ $Na_xM_y(MoO_4)_3$ (M=Sc, In, Cd, Mg, Zn) СО СТРУКТУРОЙ АЛЮОДИТА	439
Таганова А.А., Мостовой А.С. ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ	442
Терешков М.В., Tymchenko A.V., Dontsova T.A. CALCULATION OF THE TOTAL ENERGY OF A FRAGMENT OF $SNO_2$ STRUCTURE USING NWCHEM SOFTWARE	445
Тивоненко А.В., Донцова Т.А. АНАЛИЗ КИСЛОТНО ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ	447

Ткач В.В., Кушнир М.В., Иванушко Я.Г., Сторощук Н.Н., Де Оливейра С. С., Луганская О.В., Парченко В.В., Бигдан А.А., Ягодинец П.И. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОЕВОГО ОТРАВЛЯЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА АДАМСИТ НА КОМПОЗИТЕ ОКСИГИДРООКИСИ КОБАЛЬТА (III) С 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ	453
Ткач В.В., Кушнир М.В., Сторощук Н.Н., Де Оливейра С. С., Жолт А. Кормош, Агафонова А.В., Иванушко Я.Г., Ягодинец П.И. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КАТОДНОЙ ЭЛЕКТРОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 2,5-ДИБРОМПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА, ПИРРОЛА И ТИОФЕНА	456
Ткач В.В. Кушнир М.В., Де Оливейра С. С., Адриано О. да Силва, Агафонова А.В., Иванушко Я.Г., Ягодинец П.И. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРИЗУЕМЫХ АНАЛИТОВ НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НОВЫМИ НАФТОХИНОНАМИ	457
Ткач В.В., Кушнир М.В., Сторощук Н.Н., Де Оливейра С. С., Жолт А. Кормош, Агафонова А.В., Иванушко Я.Г., Ягодинец П.И. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЕЙСТВИЯ КОМПОЗИТА ПОЛИ(ЖЕЛТЫЙ СОЛНЕЧНЫЙ ЗАКАТ) – ОКСИГИДРООКИСЬ КОБАЛЬТА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ СУКРАЛОЗЫ В НАПИТКАХ И ЖИДКОСТЯХ РОТОВОЙ ПОЛОСТИ	460
Ткач В.В., Кушнир М.В., Иванушко Я.Г., Де Оливейра С. С., Луганская О.В., Чикуала Э.Ф., Ягодинец П.И. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КАТОДНОЙ КОСВЕННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 3,4-ДИМЕТИЛПИРРОЛА И 3,4-ДИМЕТОКСИПИРРОЛА В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ	462
Федюк Р.С., Лисейцев Ю.Л., Пезин Д.Н., Тимохин Р.А. ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫЙ БЕТОН НА СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСАХ ПРИМОРСКОГО КРАЯ	464
Шворак А.В., Донцова Т.А. СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ КРАСНОГО ШЛАМА	468
Шворнева Н.С., Джумиева А.С., Ченцова Е.В. ФОРМИРОВАНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ЦИНКОМ В РАСТВОРАХ С ДОБАВКОЙ АМИНОКИСЛОТЫ	470
Шломина Л.Ф., Соколова Т.П., Позняк Н.И., Дихтиевская Л.В., Шевчук В.В. ПЫЛЕПОДАВЛЕНИЕ БЕСХЛОРНЫХ КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ - СУЛЬФАТА КАЛИЯ И КАЛИМАГНЕЗИИ	473
Юсупов М.О., Бекназаров Х.С. СИНТЕЗ НОВОГО СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА	477
Яковлев Н.А., Мостовой А.С., Плакунова Е.В. ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ, НАПОЛЕННЫЕ ПОЛИФОСФАТОМ АММОНИЯ	480
Блажевич О.С., Матыс В.Г. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЦИНКЕ ИЗ КИСЛЫХ МОЛИБДАТНЫХ РАСТВОРОВ С ДОБАВКАМИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	484
Козлов А.В., Кривошеина М.С. РЕАКЦИОННЫЕ МАТРИЦЫ – НОВЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА СПИРТОВ В МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ МАЛДИ	487
Максумова А.С., Абдурахимов К. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОРФОЛИНА С МОНОХЛОРАЦЕТАТОМ НАТРИЯ	490

Нагорный А.А., Погоренко Ю.В., Пшеничный Р.Н. СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ MxPb1-xSnF4-x (M=Li, Na, K, Rb)	493
Сорочан Е.Н., Шайко-Шайковский А.Г., Бухлал Н.А., Балалаева Е.Ю. НАНОТЕРМОМЕТРИЯ И НАНОТРИБОЛОГИЯ	497
Тўракулов 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	500
Яковлев И.В., Боровикова Л.Н., Киппер А.И., Писарев О.А. МОДИФИКАЦИЯ ДАУНОМИЦИНА НА НАНОЧАСТИЦАХ АЛЬФА-КРАСНОГО АМОРФНОГО СЕЛЕНА	504
СОДЕРЖАНИЕ	507

Научное издание  
МЕЖДУНАРОДНАЯ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ  
«ИННОВАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ»  
МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ  
В авторской редакции

Ответственный за выпуск Е.О. Черник

Компьютерная верстка О.А. Алисиенок, Н.В. Романовская, Е.О. Черник

УО «Белорусский государственный технологический университет».

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.