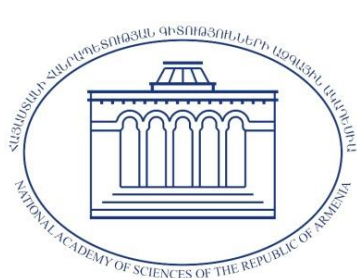


**IV МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ХИМИИ  
И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**



**14 -18 сентября 2015г.**

**Ереван - 2015**



**INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY OF NAS RA**

**IV International Conference “Chemistry and Chemical Technology”**

**Collected papers**

**14–18 September 2015**

**YEREVAN - 2015**

**ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАН РА**

**IV Международная конференция по химии  
и химической технологии**

**Сборник материалов**

**14-18 сентября 2015**

**ЕРЕВАН - 2015**



**ՀՀ ԳԱԱ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԵՎ ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ**

**IV Միջազգային գիտաժողով “Քիմիա և քիմիական տեխնոլոգիաներ”**

**Նյութերի ժողովածու**

**14-18 սեպտեմբեր 2015**

**ԵՐԵՎԱՆ - 2015**

УДК 54 : 66 : 06

ББК 24 + 35

Т 665

Рецензенты: д.х.н. Н.О. Зулумян, д.х.н. А.И. Холькин,  
д.т.н. Г.П. Пирумян, д.т.н. М.Г. Амамчян, к.т.н. А.К. Костанян,  
к.т.н. А.Н. Овсепян, к.т.н. В.Г. Мартиросян

Т 665

**IV Международная конференция по химии и химической технологии:** Сборник материалов / Ред.: д.т.н. Н.Б. Князян, к.т.н. Г.Г. Манукян, к.т.н. А.Р. Исаакян, д.т.н. А.Е. Костанян. -Ер.: Институт общей и неорганической химии НАН РА, 2015. - 311 с.

Научная тематика IV Международной конференции по химии и химической технологии охватывает новые направления развития химии и химической технологии в области синтеза неорганических соединений и комплексной переработки нерудного сырья, металлосодержащих руд и отходов производства, технологии сверхтвердых материалов и абразивов, получения нанокomпозиционных, стеклообразных, особо чистых и комплексных материалов, а также экологические задачи химической промышленности и химии окружающей среды.

В сборнике материалов IV Международной конференции по химии и химической технологии рассмотрены вопросы, отражающие современное состояние и перспективы развития теоретических и экспериментальных исследований, а также опыт практической реализации разработок в области химии и химической технологии.

Материалы сборника представляют интерес для ученых и специалистов институтов, вузов и предприятий.

IV Международная конференция по химии и химической технологии проводится при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА, Российского центра науки и культуры (РЦНК) в Ереване, при содействии Национальной академии наук РА, Отделения химии и наук о земле НАН РА, Армянской химической ассоциации.

УДК 54 : 66 : 06

ББК 24 + 35

ISBN 978-9939-1-0231-3

Институт общей и неорганической химии ©, 2015

УДК 54 : 66 : 06

ББК 24 + 35

T 665

Ռեցենզ.: ք.գ.դ. Ն.Հ. Զուլումյան, ք.գ.դ. Ա.Ի. Խոլկին, տ.գ.դ. Գ.Պ. Փիրումյան,  
տ.գ.դ. Մ.Գ. Համամյան, տ.գ.թ. Ա.Կ. Կոստանյան, տ.գ.թ. Ա.Ն. Հովսեփյան,  
տ.գ.թ. Վ.Գ. Մարտիրոսյան

T 665

**IV Միջազգային գիտաժողով «Քիմիա և քիմիական տեխնոլոգիաներ» Նյութերի ժողովածու** / խմբագիր.:  
տ.գ.դ. Ն.Բ. Կնյազյան, տ.գ.թ. Գ.Գ. Մանուկյան, տ.գ.թ. Ա.Ռ. Իսահակյան, տ.գ.դ. Ա.Ե. Կոստանյան:  
Ընդհանուր և անօրգանական քիմիայի ինստիտուտ, 2013. - 311 էջ:

«Քիմիա և քիմիական տեխնոլոգիաներ» IV Միջազգային գիտաժողովի գիտական թեման ներառում է քիմիայի և քիմիական տեխնոլոգիաների զարգացման նոր ուղղություններ անօրգանական նյութերի սինթեզի, ոչ մետաղական հումքի, մետաղական հանքատեսակների և արտադրական թափոնների համալիր վերամշակման տեխնոլոգիաների բնագավառում, նանոկոմպոզիտային, գերկարծր, հատուկ մաքրության, ապակեկերպ, ապակեբյուրեղային, կոմպլեքսային միացությունների, ինչպես նաև քիմիական արտադրությունների և շրջապատող միջավայրի էկոլոգիական խնդիրներ:

«Քիմիա և քիմիական տեխնոլոգիաներ» IV Միջազգային գիտաժողովի ժողովածույում ներառված են հարցեր, որոնք արտացոլում են տեսական և փորձնական հետազոտությունների ժամանակակից վիճակը և հեռանկարները, ինչպես նաև քիմիայի և քիմիական տեխնոլոգիաների ոլորտում վերամշակումների գործնական իրականացման փորձը:

Նյութերի ժողովածուն հետաքրքրական է ինստիտուտների, բուհերի և ձեռնարկությունների մասնագետների համար:

«Քիմիա և քիմիական տեխնոլոգիաներ» IV Միջազգային գիտաժողովն անցկացվում է ՀՀ ԿԳՆ Գիտության պետական կոմիտեի և Երևանում Ռուսաստանի գիտության և մշակույթի կենտրոնի ֆինանսական աջակցությամբ, ՀՀ Գիտությունների ազգային ակադեմիայի, ՀՀ ԳԱԱ Քիմիական և երկրի մասին գիտությունների բաժանմունքի, Հայաստանի քիմիական ասոցիացիայի աջակցությամբ:

УДК 54 : 66 : 06

ББК 24 + 35

ISBN 978-9939-1-0231-3

Ընդհանուր և անօրգանական քիմիայի ինստիտուտ © , 2015

**УДК 54 : 66 : 06**

**ББК 24 + 35**

**T 665**

Reviewers: N.H. Zulumyan Dr. Sc. (Chem.), A.I. Kholkin Dr. Sc. (Chem.),  
A.K. Kostanyan PhD. (Engineering), V.G. Martirosyan PhD. (Engineering)

**T 665**

The collected papers of the IV International Conference “Chemistry and Chemical Technologies”/ Editors: N.B. Knyazyan Dr. Sc. (Engineering), G.G. Manukyan PhD. (Engineering), A.R. Isahakyan PhD. (Engineering), A.E. Kostanyan Dr.Sc. (Engineering)) – Yerevan: Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS RA, 2015. – 311 p.

The scientific theme of the IV International Conference “Chemistry and Chemical Technologies” covers new ways for the development of chemistry and chemical technology in the field of inorganic compounds syntheses and complex processing of non-metalliferous raw materials, metallic ores, industrial wastes, the technologies of ultra-hard and abrasive materials, the synthesis of nano-composite, vitreous, very high purity and complex materials, and also involves ecological problems of chemical industry and the chemistry of environment.

The collected papers of the IV International Conference “Chemistry and Chemical Technologies” consider the problems of the contemporary condition and perspectives of theoretical and experimental investigations as well as the experience of practical application for developments in the field of chemistry and chemical technology.

The collected papers are of great interesting for scientists and specialists from institutes, universities and enterprises.

The IV International Conference “Chemistry and Chemical Technology” is organized with the financial support of the State Committee of Science of the Department of Education and Science, Russian Centre of Science and Culture (RCSC), under the auspices of the NAS RA, the Division of Chemistry and Earth Sciences, Armenian Chemical Association.

**УДК 54 : 66 : 06**

**ББК 24 + 35**

**ISBN 978-9939-1-0231-3**

**Institute of General and Inorganic Chemistry © , 2015**



Национальная академия наук  
Республики Армения

Государственный комитет по науке  
Республики Армения

Научный совет РАН по химической  
технологии

Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН

Отделение химии и наук о земле НАН РА

Институт общей и неорганической химии  
им. академика М.Г. Манвеляна НАН РА

Армянская химическая ассоциация

Российский центр науки и культуры  
В Ереване

### **Председатель конференции**

Президент национальной академии наук Республики Армения, академик Р.М. Мартиросян

### **Сопредседатели конференции**

**Академик-секретарь** Отделения химии и наук о Земле НАН РА, академик Л.А. Тавадян

**Председатель** Научного совета РАН по химической технологии академик РАН Холькин А.И. – Россия

### **Программный комитет**

академик НАН РА Тавадян Л.А. – сопредседатель программного комитета (Армения)

академик НАН РА Мантасян А.А. – сопредседатель программного комитета (Армения)

академик РАН Холькин А.И. – сопредседатель программного комитета (Россия)

академик НАН Беларуси Агабеков В.Е.

академик НАН РА Шагинян А.А. – сопредседатель программного комитета (Армения)

### **Члены программного комитета**

член-корр. НАН РА Давтян С.П. (Армения)

профессор Арутюнян С.Г. (Армения)

академик РАН Новоторцев В.М. (Россия)

академик РАН Леонтьев Л.И. (Россия)

член-корр. РАН Азатян В.В. (Россия)

член-корр. НАН РА Харатян С.Л. (Армения)

член-корр. РАН Николаев А.И. (Россия)

иностраннный член НАН РА, профессор Костанян А.Е. (Россия)

иностраннный член НАН РА, профессор Мелконян Р.Г. (Россия)

иностраннный член НАН РА, профессор Орданьян С.С. (Россия)

профессор Саруханишвили А.В. (Грузия)

профессор Камалян О.А. (Армения)

директор АНЦ НКР Дадаян С.В.

### **Организационный комитет**

д.т.н. Князян Н.Б. – председатель (Армения)

д.х.н. Зулумян Н.О. – сопредседатель (Армения)

директор РЦНК в Армении Калинин М.К. - сопредседатель (Россия)

к.т.н. Манукян Г.Г. – ответственный секретарь (Армения)

### **Члены организационного комитета**

зам. директора Маргарян Д. Г. (ИОНХ НАН РА)

к.т.н. Овсепян А.О. ( ИОНХ НАН РА )

к.т.н. Костанян А.К. (ИОНХ НАН РА)

к.т.н. Алоян С.Г. (ИОНХ НАН РА)

к.т.н. Исаакян А.Р. (ИОНХ НАН РА)

к.т.н. Мартиросян В.Г. (ИОНХ НАН РА)

к.т.н. Гаспарян Л.А. (ИОНХ НАН РА)

### **Секретариат конференции:**

к.т.н. Манукян Гоар Габриеловна (Армения)

к.х.н. Аветисян А.М. – ученый секретарь отделения (Армения)

к.т.н. Саркисян А.В. - ученый секретарь АНЦ НКР

## Предисловие

Институт общей и неорганической химии РАН занимается комплексной переработкой минерального сырья, производственных и сельскохозяйственных отходов, разрабатывает новые теоретические и технологические основы получения функционально новых материалов, а также субмикро-кристаллических и наноразмерных материалов.

ИОНХ им. М.Г. Манвеляна РАН тесно сотрудничает с ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Дальневосточным отделением РАН, Кольским научным центром РАН, с зарубежными организациями, активно участвует в научных конференциях и симпозиумах, в программах совместных научных работ.

Целью IV Международной конференции по химии и химической технологии является анализ состояния и развития фундаментальных и прикладных исследований в области химии и химической технологии, объединение усилий по разработке новых высокоэффективных технологических процессов и созданию новых, более совершенных материалов, обмен научно-технической информацией, усовершенствование образования в области химической технологии. Сотрудничество в области химической технологии внесет свой вклад в развитие науки и разработку современных процессов химической технологии.

Оргкомитет IV Международная конференция по химии и химической технологии благодарит академика РАН А.И. Холькина, иностранного члена РАН, профессора А.Е. Костянина, за помощь по организации и проведению конференции.

## **ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ**



## 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ОСОБО ЧИСТЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ СРЕДНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА

Чурбанов М.Ф.

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девярых РАН.  
603950, г.Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тropicина. 49, Россия. e-mail: [churbanov@ihps.nnov.ru](mailto:churbanov@ihps.nnov.ru)*

**Ключевые слова:** халькогенидные стекла, световоды, прозрачность, примеси.

Стекла на основе халькогенидов мышьяка, германия, сурьмы, галлия – перспективные материалы для оптики среднего ИК-диапазона и оптоэлектроники. Они обладают высокой прозрачностью и широкой областью пропускания в среднем ИК-диапазоне, хорошей механической и лучевой прочностью, высокой нелинейностью оптических свойств.

Одно из наиболее эффективных и востребованных применений халькогенидных стекол (ХС) – волоконные световоды. Они пригодны для передачи ИК-излучения, термического мониторинга, аналитической дистанционной спектроскопии, для создания элементов и систем нелинейной и интегральной оптики (волоконные лазеры и усилители, высокоскоростные переключатели, конверторы частот и генераторы суперконтинуума). ХС оптического качества получают расплавным методом: в вакуумированном кварцевом реакторе плавят шихту заданного элементного состава; полученный стеклообразующий расплав отверждают в стекло в условиях, минимизирующих вероятность ликвации, кристаллизации и свилеобразования. Волоконные световоды из ХС изготавливают вытяжкой из двухслойной преформы «стержень-трубка» или вытяжкой расплава из фильеры двойного тигля.

К настоящему времени развиты способы получения особо чистых стекол систем As-S, As-Se, As-S-Se, G-As-S, Ge-As-Se и изготовления из них волоконных световодов. В силу особенностей стекол и световодов из них оба процесса имеют общие физико-химические основы, а соответствующие технологии относятся к категории тонких химических технологий. Эти особенности обусловлены тем, что ХС для волоконной оптики должны иметь высокую степень химической и фазовой чистоты, которую следует сохранять на всех стадиях технологической цепочки. Основным требованием к свойствам волоконных световодов из ХС является высокая прозрачность в среднем ИК-диапазоне, т.е. низкие оптические потери. Лимитируемые примеси в ХС - соединения и функциональные группы, содержащие углерод, кислород, водород, примеси в форме гетерофазных субмикронных включений. Они ослабляют световой поток, идущий по волокну, за счет селективного поглощения и рассеяния на гетерофазных примесных включениях, т.е. вызывают дополнительные несобственные оптические потери. Собственные потери, характеризующие гипотетический беспримесный, структурно бездефектный материал, составляют, согласно теоретическим оценкам,  $10^{-2}$ -  $10^{-1}$  дБ/км.

Разработка физико-химических основ получения ХС с таким уровнем прозрачности и световодов из них предполагает получение информации о характере и границах влияния примесей и микронеоднородностей на оптические потери, о допустимом содержании лимитируемых примесей, об их источниках, интенсивности загрязняющего действия окружающей среды и материала аппаратуры на разных стадиях технологического процесса, о вероятности и кинетике возможных фазовых превращений в расплаве и в стекле. Проведенные исследования и оценки показали, что собственные оптические потери в ХС могут быть достигнуты при содержании сильно поглощающих примесей на уровне единиц и долей ppb wt, а содержание примесных гетерофазных включений в зависимости от их размеров, не должно превышать  $(1-100) \text{ см}^{-3}$ . В наиболее чистых образцах ХС, полученных к настоящему времени, содержание лимитируемых примесей на 1-1,5 порядка выше. Оптические потери в получаемых халькогенидных световодах составляют 50-100 дБ/км, а минимальные достигнутые потери - 12-14 дБ/км в интервале 3-4,8 мкм (световоды из стекла  $\text{As}_2\text{S}_3$ ). Продвижение в сторону получения более чистых стекол и более низких оптических потерь идет медленно и требует новой более глубокой проработки физико-химических основ используемых химических и технологических стадий. В сообщении приведены новые результаты по изучению ключевых факторов, определяющих химическую и фазовую чистоту ХС (механизмы загрязняющего действия, чистота прекурсоров и др.).

## ՀԱՏՈՒԿ ՄԱՔՐՈՒԹՅԱՆ ՔԱԼԿՈԳԵՆԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԻՄՈՒՆՔՆԵՐԸ ՄԻՋԻՆ ԻԿ-ՏԻՐՈՒՑԹԻ ՄԱՆԴԱԹԵԼԱՅԻՆ ՕՊՏԻԿԱՅԻ ՀԱՄԱՐ

ՉՈՒՐԲԱՆՈՎ Մ.Ֆ.

Մկնդեղի, գերմանիումի, անտիմոնի, գալիումի քալկոգենիդների հիման վրա ստացված ապակիները հեռանկարային են մանրաթելային օպտիկայի և օպտոէլեկտրոնիկայի համար: Այդ ապարեզներում օգտագործելու համար անհրաժեշտ ֆունկցիոնալ հատկություններից է՝ նախ առաջին հերթին ԻԿ տիրույթում բարձր թափանցելիությունը, որը զգալուն է քիմիական և ֆազային խառնուրդների նկատմամբ: Զեկույցում շարադրված են հատուկ, բարձր մաքրության քալկոգենիդային ապակիների ստացման ֆիզիկա-քիմիական հիմունքները, որոշիչ տեխնիկական և շահագործման գործոնները դրանցից մանրաթելային լուսատարների ստացման համար:

## 2. ОКСИФТОРИДНЫЕ АЛЮМОБОРАТНЫЕ И ВАНАДИЙБОРАТНЫЕ СТЕКЛА С ИОННОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Григорян Т.В., Гаспарян Л.А., Князян Н.Б.

*Институт общей и неорганической химии им .М.Г. Манвеляна НАН Республики Армения  
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, 2пер., дом 10 e-mail:knigo51@mail.ru*

**Ключевые слова:** стекло, электропроводность, стеклообразные электролиты и полупроводники

Неорганические материалы в стеклообразном состоянии характеризуются особой, неупорядоченной структурой и типом связи. Увеличение степени разупорядоченности структуры стекла и концентрации вакансий создают благоприятные условия для термически активированных структурных перестроек. В оксидных стеклах введение однозарядных катионов приводит к возникновению ионной проводимости, а введение оксидов переходных металлов, образующих электронные состояния внутри запрещенной зоны стекла, дает возможность получить стекла с электронной проводимостью.

Потребность в новых материалах с высокой  $\text{Li}^+$  - проводимостью очень велика, так как источники тока с литиевыми анодами имеют более высокие э.д.с, чем аналогичные источники тока с натриевыми анодами. Введение  $\text{Li}_2\text{O}$  или  $\text{LiF}$  в боратные стекла приводит к увеличению ионной проводимости за счет увеличения количества  $\text{BO}_4$  групп, являющихся фактически отрицательно заряженными ионами большого размера, которые образуют сеть позиций с малой энергией связи для подвижных ионов лития. В связи с этим интенсивно изучаются транспортные процессы и высокопроводящие кристаллические и стеклообразные материалы, особенно ионопроводящие, среди которых особое место занимают стекла [1].

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния состава стекол и температуры на электропроводность, диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь стекол системы  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-}3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ . В бинарной системе  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaF}$  стекла образуются до 70,0 мол.% NaF и характерной особенностью системы является прекращение стеклообразования в области содержания  $15 \div 25$  NaF, связанное с резким повышением температуры ликвидуса системы и образованием конгруэнтно плавящегося соединения  $\text{Li}_8\text{Na B}_{16}\text{O}_{28}\text{F}$ . В системе  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-}3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  стеклообразование ограничивается в поле кристаллизации соединения  $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$  из-за повышенной склонности расплавов к кристаллизации. В тройной системе область стеклообразования непрерывна и прилегает к фторидной стороне концентрационного треугольника.

Первые добавки NaF в систему  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaF}$  приводят к снижению электросопротивления и при содержании фторидов более 30мол.% происходит резкое повышение проводимости стекол (рис.1.а). При более высоком содержании NaF (более 50мол.%) наблюдается резкое увеличение сопротивления стекол и энергии активации проводимости, которое на кривых зависимостей проявляется в виде изгибов.

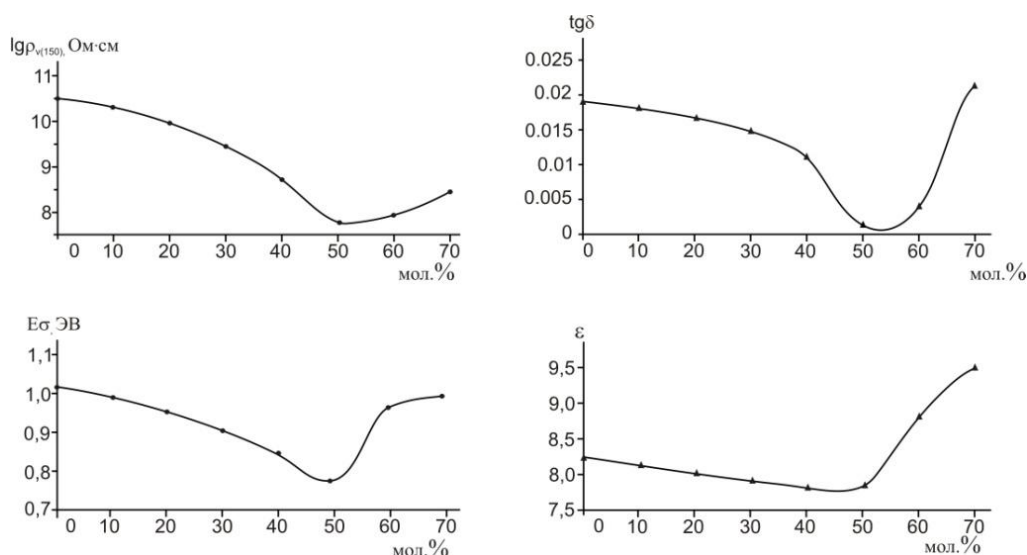


Рис.1 Зависимости  $\lg \rho_{150}$  и энергия активации электропроводности  $E\sigma$  от состава стекол систем  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaF}$

Увеличение электропроводности объясняется структурными особенностями стекол, содержащих один тип катиона модификатора. Вероятнее всего, при низкой концентрации иона  $\text{Na}^+$ , оксифторидные группы, ввиду жесткости литиевоборокислородного каркаса, не встраиваются в единый стеклообразный каркас, а входят в пустоты и междоузлия решетки. В этом случае закрепление катиона- модификатора и особенно фтор –иона с катионом слабее, что и приводит к повышению подвижности ионов. Далее увеличение концентрации NaF способствует тому, что в ослабленном структурном каркасе стекла литийсодержащие оксифторидные группы сравнительно легко встраиваются в единый каркас с борокислородными группами, где анионы фтора закреплены более прочно, о чем свидетельствует повышение сопротивления стекол. Полищелочной эффект отчетливо прослеживается образованием минимума на зависимостях диэлектрических потерь ( $\text{tg} \delta$ ) и диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) от состава при содержании  $\sim 50$  мол% NaF (рис.1.б). Наличие перегиба на зависимостях с позиции теории поляризации обосновывается переходом к структуре, в которой непрерывность каркаса обеспечивается фторидными группами, а с образованием более “открытых” структур в стекле увеличивается доля ионов, способных увеличить диэлектрические потери [2].

Развитие электронного приборостроения определяет необходимость разработки новых стеклообразных полупроводников, широко используемых в различных электронных устройствах с широким диапазоном изменения электрических свойств.

По сравнению с другими стеклами, содержащие элементы переменной валентности ванадатные стекла отличаются тем, что в состав сложного стекла можно ввести большое количество  $\text{V}_2\text{O}_5$  ввиду относительно большой прочности одинарной связи V-O ( $380 \div 470$  кДж), затрудняющей процесс перегруппировки при охлаждении расплава. Отличительная особенность этих стекол заключается в том, что в таких стеклах, наряду с эффективным перекрыванием d-орбиталей, может выполняться и условие переменной степени окисления ванадия.

Исследованы диаграммы состояния и стеклообразования в  $\text{BPO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-MeF}_2$  (Me - Mg, Ca, Sr, Ba) системах, определены первичные поля кристаллизации фторсодержащих ванадатов, борованадатов и др., области стабильной ликвации, закономерности монофазной кристаллизации стекол для синтеза стеклокристаллических материалов. В данной работе приводятся результаты исследования электрических характеристик синтезированных стекол.

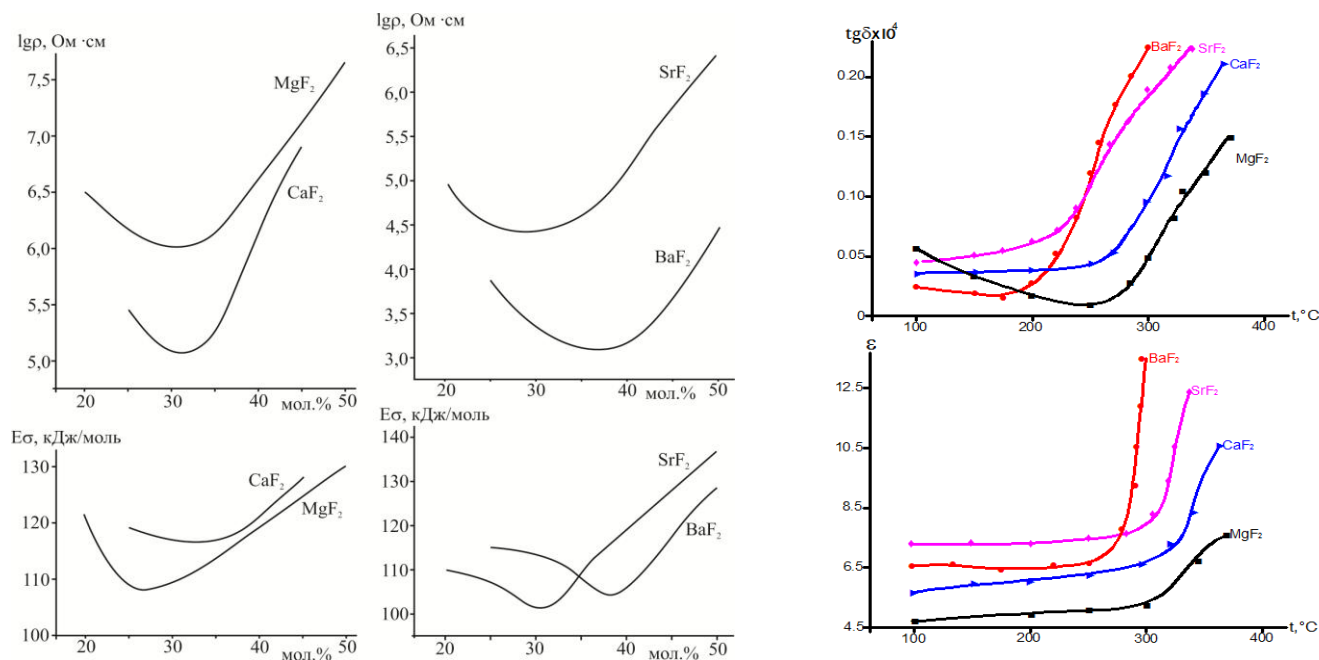


Рис. 2 Зависимости  $\lg\rho_{300}$  и энергия активации электропроводности  $E\sigma$  от состава стекол систем  $\text{BPO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-MeF}_2$  (Me - Mg, Ca, Sr, Ba) по разрезу  $\text{V}_2\text{O}_5=50\text{мол \%}$

Как видно из зависимостей (рис.2), кривые электросопротивления и энергии активации проводимости проходят через минимум, который практически для всех систем расположен в области содержания 25-30мол% фторидов. Высокой проводимостью отличаются  $\text{BaF}_2$  содержащие стекла и электропроводность стекол в зависимости от ионного радиуса вводимого катиона уменьшается в ряду  $\text{Ba} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Mg}$ . В твердых стеклах подвижность двухвалентных катионов довольно низка и, следовательно, электропроводность определяется присутствием в структуре стекол ионов  $\text{V}^{4+}$  и  $\text{V}^{5+}$  и электроперенос осуществляется перескоками поляронов между ионами ванадия по схеме  $\text{V}^{5+}\text{-O-V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{4+}\text{-O-V}^{5+}$ . Повышение значений  $\lg\rho$  стекол при увеличении фторидов и увеличении мольного объема стекол можно объяснить уменьшением способности поляронов к смещению ввиду высокой поляризуемости ионов  $\text{Me}^{2+}$ , концентрация которых в стекле увеличивается [3,4]. Немаловажное значение также имеет контролируемая валентность ионов  $\text{V}^{4+}$  и  $\text{V}^{5+}$  в стекле, которая осуществляется нами частичной заменой кислорода на фтор. При переходе носителей заряда с  $\text{V}^{4+}$  на  $\text{V}^{5+}$  длина связей между центральным атомом и атомами лигандов увеличивается, а уровень d понижается, что объясняется стабилизацией полярного состояния.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и тангенс угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) определяются совокупностью процессов поляризации, протекающих в стекле. Как видно из рис.2, диэлектрические потери растут с ростом температуры. Высокие значения диэлектрической проницаемости обусловлены высокой электропроводностью ванадийборатных стекол и электронной поляризацией оболочек ионов в структуре стекла, т.е. их упругим смещением и деформацией. Высокие значения диэлектрической проницаемости связаны также присутствием в составе стекол крупных катионов  $\text{Me}^{2+}$ , относительно легко поляризующихся в электрическом поле.

Определены поля первичной кристаллизации фторванадатов и закономерности направленной монофазной кристаллизации стекол. Разработаны ситаллы со сменой (превалирования) типа проводимости с электронной на ионную в интервале температур 550-600K, полученных направленной монофазной кристаллизацией стекол с выделением фторпированадатов  $\text{Me}_2\text{V}_2\text{O}_3\text{F}_4$  щелочноземельных металлов [5]. Определены температурно-временные условия формирования плотной стеклокристаллической структуры на основе фторпированадатной фазы с максимально низким содержанием стекловидной фазы.

### Литература

1. Ingram M.D., Robertson A.H. Ion transport in glassy electrolytes // Solid state ionics. -1997. - V. 94. -P. 49-54.

2. Соколов И.А., Нараев В.Н., Носакин А.Н., Пронкин А.А. и др. Электрохимическое исследование природы носителей тока в натриевых оксифторидных стеклах // Физ. и хим. стекла. 2001. –Т. 27. N4. –с. 573-582.
3. Петросян М.З., Князян Н.Б., Костанян К.А. Стеклование, структурные особенности и электропроводность стекол системы  $\text{BaF}_2\text{--V}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$  // Доклады НАН РА, 2006, т.106, № 4, с.341-348.
4. Григорян Т.В. Структурные особенности и электрические свойства стекол систем  $\text{BPO}_4\text{--V}_2\text{O}_5\text{--MeF}_2$  (Me – Mg, Ca) // Вестник ГИУА. 2014.-Вып.17, № 1, с.46-55.
5. Григорян Т.В., Князян Н.Б. Патент РА № 2927А, №5, 2015.

## ԻՈՆԱՅԻՆ ԵՎ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ՀԱՂՈՂԱԿԱՆՈՒԹՅԱՄԲ ԱԼՅՈՒՄԱԲՈՐԱՏՍԱՅԻՆ ԵՎ ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԱԲՈՐԱՏՍԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐ

Գրիգորյան Տ.Վ., Գաապարյան Լ.Ա., Կնյազյան Ն. Բ.

Ուսումնասիրված են  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--}3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{--NaF}$  և  $\text{BPO}_4\text{--V}_2\text{O}_5\text{--MeF}_2$  (Me – Mg, Ca, Sr, Ba) համակարգերի ապակիների էլեկտրական հատկությունները կախված բաղադրությունից և ջերմաստիճանից: Պարզված է, որ ալյումաբորատային համակարգում էլեկտրական հաղորդականությունը պայմանավորված է կատիոնների ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ), իսկ  $\text{NaF}$  –ի 40մոլ % և ավել պարունակության տիրույթում դիտվում է բազմաալկալիական էֆեկտ: Պարզված է, որ  $\text{V}_2\text{O}_5$ -ի հիմքով կիսահաղորդչային ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը պայմանավորված է վանադիումի վալենտական վիճակների միջև էլեկտրոնների (պոլյարոնների) թոփչքով ըստ  $\text{V}^{5+}\text{--O--V}^{4+}\rightarrow\text{V}^{4+}\text{--O--V}^{5+}$  սխեմայի: Ֆտորիդների ներմուծման որոշակի քանակից հետո ապակիների տեսակարար դիմադրության աճը մեկնաբանվում է  $\text{Me}^{2+}$  իոնների մեծ բևեռայնությամբ և ապակու կառուցվածքում միջատոմական հեռավորության մեծացմամբ:

### 3. СИНТЕЗ БИС-ГЕТЕРОАРИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ ПИРИМИДИНОВОГО РЯДА И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Данагулян Г.Г.<sup>а,б</sup>, Туманян А.К.<sup>а,б</sup>, Бояхчян А.П.<sup>б</sup>, Овсепян А.М.<sup>б</sup>, Данагулян А.Г.<sup>б</sup>, Залян Т.М.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>*«Российско-Армянский университет, Ереван-0051, ул. Овсена Эмина, 123.*

<sup>б</sup>*Научно-технологический центр Органической и фармацевтической химии НАН РА, Ереван-0014, пр. Азатутян, 26  
e-mail: [gdanag@email.com](mailto:gdanag@email.com)*

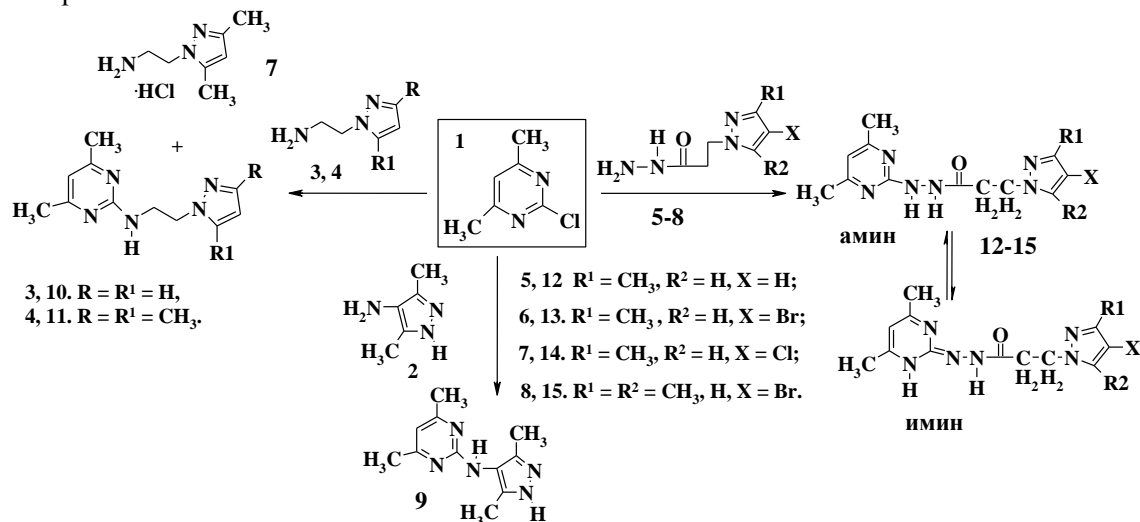
**Ключевые слова:** *пиримидин, пиразоло[1,5-а]пиримидин, комплекс, ион меди (II).*

Благодаря наличию в молекуле донорных атомов азота, легко предоставляющих неподеленные электронные пары для образования связи с катионами металлов, азотистые гетероциклы входят в число наиболее востребованных и изученных комплексообразующих систем. Они представляют интерес в качестве селективных молекулярных сенсоров для колориметрического или люминисцентного обнаружения катионов металлов строго определенного типа. Подобные соединения также исследуются и находят применение в качестве аналогов биокатализаторов, моделирующих действие ферментов в живом организме. Часто в такие системы входят два или более гетероциклических фрагмента, способных образовать связи с катионами металлов.

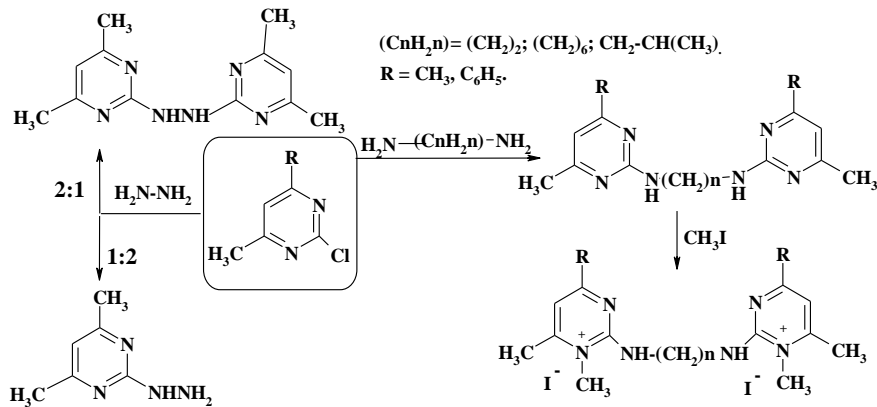
В предлагаемой работе представлены результаты исследований по синтезу различных симметричных и асимметричных бис-гетероарильных систем, полученных конденсацией замещенных пиримидинов с иными гетероарильными соединениями. Отдельным типом реакций, также приводящих к синтезу

несимметричных бис-гетероарильных систем, являются исследуемые нами рециклизации пириимидиновых солей под действием гидразидов различных гетерилсодержащих карбоновых кислот.

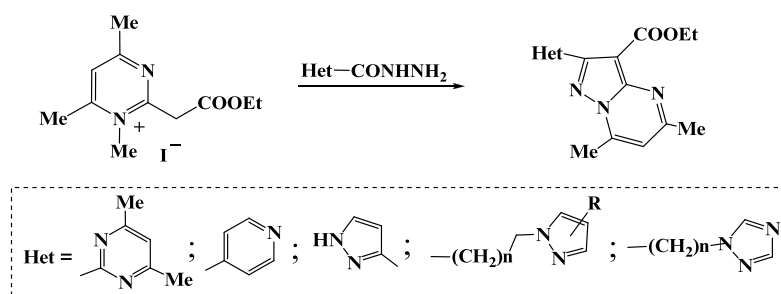
В представляемом сообщении синтез несимметричных бис-гетероарильных систем осуществлен взаимодействием в этаноле 4,6-диметил-2-хлорпириимидина (**1**) с аминами **2-4**, содержащими пиразольное кольцо, либо гидразидами замещенных пиразолилкарбоновых кислот **5-8**, в соотношении 1:1. В результате конденсации с аминами получены 2-(N-пиразолилэтил)амино-4,6-диметилпириимидин (**9**), 2-(3,5-диметилпиразол-4-ил)амино-4,6-диметилпириимидин (**10**) и 2-[2-(3,5-диметилпиразол-1)илэтил]амино-4,6-диметилпириимидин (**11**), сочетающие в молекуле пириимидиновое и пиразольные циклы. В тех же условиях из пириимидина **1** и гидразидов **5-8** синтезированы (4,6-диметилпириимидин-2-ил)гидразиды замещенных N-пиразолилпропионовых кислот **12-15**.



Синтез симметричных бис-пириимидиновых систем осуществлен взаимодействием 4,6-дизамещенных 2-хлорпириимидинов с диаминоалканами и изомерными фенилендиаминами, с последующим метилированием полученных соединений метилиодидом.



Другой путь синтеза несимметричных бис-гетероарильных соединений заключался в использовании обнаруженной нами новой рециклизации пириимидиновых солей в производные бициклической системы - пиразоло[1,5-а]пириимидина. Эти перегруппировки осуществляются под действием гидразидов различных азолсодержащих карбоновых кислот, причем гетероарильный фрагмент гидрида в результате трансформации включается в качестве заместителя в пиразольное кольцо образующегося пиразоло[1,5-а]пириимидина. Реакция протекает за счет замещения атома азота пириимидинового кольца трехатомным N-N-C фрагментом гидрида.

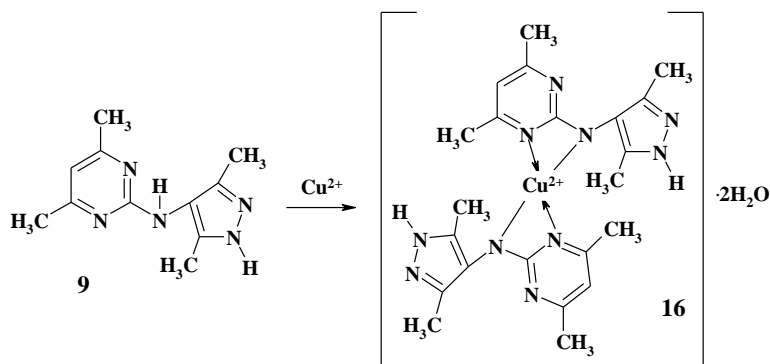


Строение всех синтезированных веществ доказано спектральными методами. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов конденсации присутствуют сигналы протонов обоих гетероциклов, а также соединяющего их мостика. Также информативными для подтверждения структур всех синтезированных соединений оказались и спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

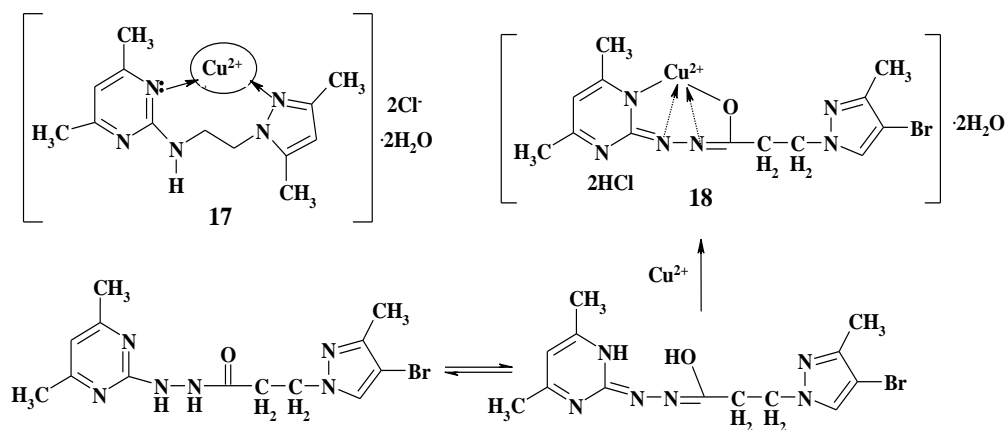
Реакцией соединений **9**, **11** и **13** с хлоридом меди (II) в метаноле были получены комплексы. Образование комплексов отмечается потемнением окраски раствора до черного и выпадением осадка. В ИК-спектрах всех выделенных комплексов отмечено смещение полос поглощения отдельных групп, по сравнению с сигналами в спектрах исходных лигандов. Так, в ИК-спектре металлокомплекса **16** зарегистрирован сигнал поглощения лишь одной аминной группы ( $3320\text{ см}^{-1}$ ), тогда как в спектре исходного амина **9** были отмечены две полосы поглощения ( $3340$  и  $3560\text{ см}^{-1}$ ), относимых к  $\text{NH}$ -группам аминного мостика и N-1 пиразольного кольца. Отмеченное позволяет предположить что связь с катионом металла в комплексе осуществляется за счет замещения атома водорода аминного мостика. В спектре наблюдается также смещение полос поглощения  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  групп пиридинового и пиразольного колец по сравнению с проявлением тех же групп в спектре исходного лиганда. УФ-спектры исходных бис-гетероарильных соединений и продуктов их взаимодействия с ионами металлов не претерпевают значительных изменений.

Несомненно, об образовании комплексов свидетельствуют также изменение физико-химических параметров полученных соединений (т. пл., внешнего вида,  $R_f$ , растворимости), а также, данные элементного анализа соединений, показывающие наличие в продуктах реакций металлов и с высокой степенью достоверности свидетельствующие об образовании комплексов представленного ниже состава. Конечно, окончательные выводы о структуре полученных комплексов можно однозначно сделать лишь на основании РСА. К сожалению, нам пока не удалось осуществить этих исследований из-за невозможности получения кристаллов продуктов комплексообразования.

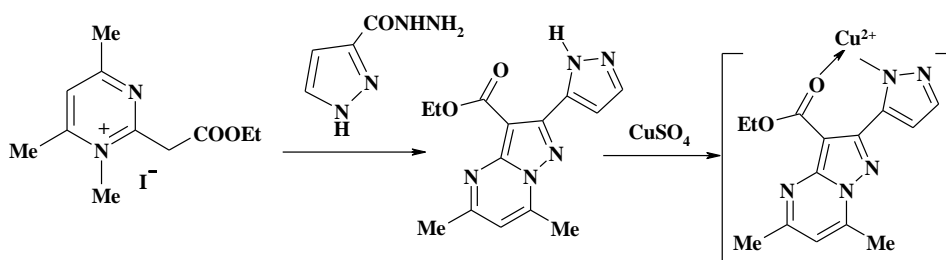
Данные элементного анализа комплекса **16**, полученного из амина **9** свидетельствуют о его хелатном строении, включающем два лиганда, связанных с одним катионом металла. Данные элементного анализа соответствуют комплексу соединения **16** с двумя молекулами воды.



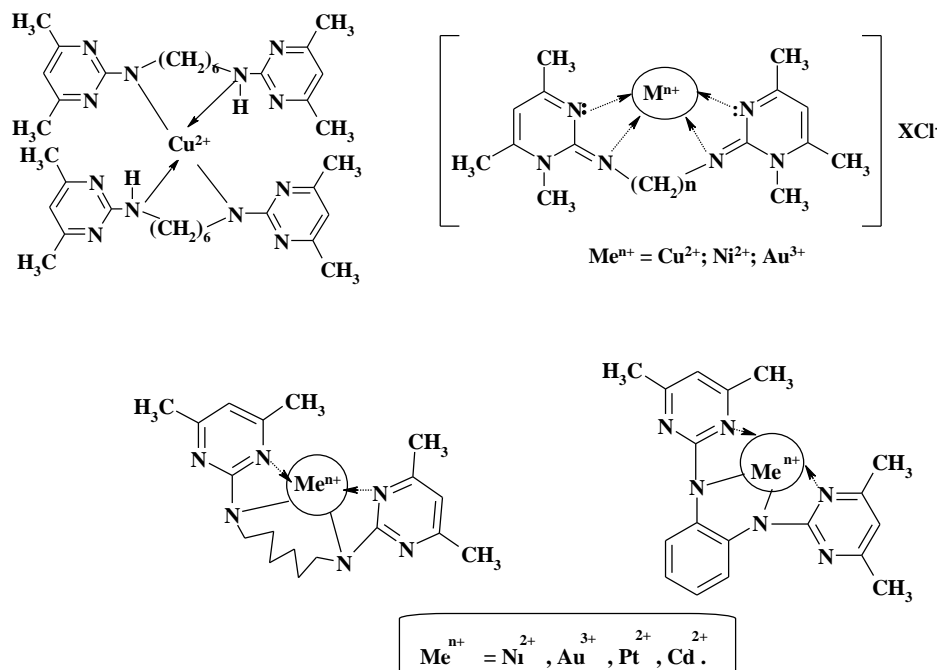
Также в виде дигидратов находятся комплексы **17** и **18**, с той лишь разницей, что они содержат также хлорид ионы. Формулы соединений **17** и **18** приведены ниже:



Металлокомплексы с ионом  $\text{Cu}^{2+}$  синтезированы также на основе продукта рециклизации пиримидиниевой соли:



Получены комплексы на основе симметричных бис-пиримидиновых лигандов:



Проведены исследования антибактериальной и антиоксидантной активностей синтезированных соединений. Показано, что соединения **10**, **15** и **18** обладают слабой антибактериальной активностью, подавляя рост микроорганизмов в зоне диаметром 10-12 мм, тогда как гидразид **13** и комплекс **16** проявили выраженную антибактериальную активность, подавляя рост использованных штаммов в зоне диаметром 17-20 мм. Гидразиды **12** и **15** проявили высокую антиоксидантную активность, а гидразид **14** и комплексы **16** и **17** - средний уровень антиоксидантного действия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного комитета науки Министерства образования и науки Республики Армения в рамках темы 13-1D334, а также по совместной программе «РАУ-Ведущие российские ВУЗ-ы».



**ՊԻՐԻՄԻՏԻՆԻ ՇԱՐՔԻ ԲԻՍ-ՀԵՏԵՐՈԱՐԻԼ ԼԻԳԱՆԴՆԵՐԻ և ԴՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ  
ՄԵՏԱՂԱԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ**

**Դանագույան Գ.Հ., Թումանյան Ա.Կ., Բոյախյան Ա.Փ., Հովսեփյան Ա.Ս.,  
Դանագույան Ա.Գ., Զալյան Տ.Ս.**

Մշակվել են պիրիմիդինի հիման վրա կառուցված սիմետրիկ և ասիմետրիկ բիս-հետերոարիլ համակարգերի սինթեզի եղանակներ: Ստացվել են սիմետրիկ բիս-պիրիմիդինիլ, ինչպես նաև ոչ սիմետրիկ՝ պիրիմիդինի և ազոլների օդակներ պարունակող, համակարգեր: Պիրիմիդինիումային աղի ռեցիկլացմամբ սինթեզվել են պիրազոլպիրիմիդինի և պիրազոլի բիս-արիլային ածանցյալներ: Հետազոտվել է սինթեզված համակարգերի կոմպլեքսագոյացնող ունակությունը տարբեր մետաղների կատիոնների հետ ռեակցիաներում:

Ուսումնասիրվել է ստացված լիգանդների և մետաղակոմպլեքսների հակաբակտերիալ և հակաօքսիդանտային ակտիվությունները:

**4. АНОМАЛИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ, ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ПРОВОДИМОСТИ  
В СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$**

**Палатников М.Н., Сандлер В.А., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В.,  
Калинников В.Т.**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН  
(ИХТРЭМС КНЦ РАН), 184209, Мурманская обл., г. Апатиты, мкр. Академгородок, 26а, Россия  
e-mail: [palat\\_mn@chemy.kolasc.net.ru](mailto:palat_mn@chemy.kolasc.net.ru)*

**Ключевые слова:** кристаллы, ниобат лития, легирование, свойства

На протяжении многих лет кристалл ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$  привлекает внимание специалистов интегральной и нелинейной оптики, акустоэлектроники, квантовой электроники, физики твердого тела. Интерес к исследованию кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  с уровнем легирования в области «пороговых концентраций» ( $\sim 4.5 - 5.0 \text{ mol. \%}$ ) обусловлен их высокой стойкостью к оптическому повреждению и возможностью использования в технологии оптических преобразователей на периодически поляризованных структурах. Однако, до сих пор окончательно не решена задача получения свободных от ростовых дефектов сильно легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  с однородным распределением примеси в объеме були. Кроме того, в кристаллах ниобата лития известно существование так называемых «упрямых» доменов, представляющих собой клиновидные несквозные домены с заряженными косыми стенками. В сильно легированных кристаллах, подобных кристаллам  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ , формируются полярные кластеры, образованные локализованными вдоль полярной оси примесными и собственными антиструктурными дефектами. Подобные дефекты могут заметно сказываться на проводимости и диэлектрических свойствах кристалла  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ . Целью настоящей работы является исследование спонтанной униполярности, диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости исходно полидоменных сильно легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ .

Как известно, номинально чистые кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  при температуре меньше  $\sim 1350 \text{ K}$  не испытывают фазовых переходов и не проявляют существенных аномальных особенностей в температурном поведении физических свойств. Вместе с тем нами, вероятно впервые, обнаружены аномальные температурные зависимости диэлектрических свойств и проводимости в кристаллах  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ , легированных в области «пороговых» концентраций примеси ( $\sim 4.5 - 4.7 \text{ mol. \%}$ ).

На температурной зависимости удельной проводимости  $\sigma(T)$  в координатах Аррениуса, измеренных на фиксированных частотах (нагрев), во всех исследованных образцах при температуре  $T^* \approx 800 \pm 10 \text{ K}$  наблюдается значительное скачкообразное увеличение проводимости и диэлектрической проницаемости. В широком диапазоне температур как ниже, так и выше  $T^*$ , зависимость  $\sigma(T)$  следует закону Аррениуса с

одним и тем же значением энthalпии активации проводимости  $H_a \approx 1.25$  eV, характерным для ионной проводимости по  $\text{Li}^+$  в структуре  $\text{LiNbO}_3$ .

На температурной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'(T)$ , измеренной на фиксированных частотах (нагрев) для исходно полидоменных образцов кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  при  $T > T^*$  наблюдается выраженная низкочастотная диэлектрическая дисперсия, причём характерный вид зависимостей  $\varepsilon'(T)$  указывает на преобладающий вклад высокой ионной проводимости в измеренные значения  $\varepsilon'$ .

Исследована дисперсия комплексного импеданса кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ . Характерный вид диаграмм импеданса кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  z-ориентации говорит о наличии единственного релаксационного процесса. Диаграммы импеданса кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  как ниже, так и выше  $T^*$  качественно подобны, причём эффекты поляризации электродов не проявляются. В результате анализа диаграмм импеданса кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , полученных при различных температурах, получены зависимости  $\sigma_{sv}(T)$  и  $\tau_v(T)$ . Обработка диаграмм импеданса, в частности, позволяет уточнить энthalпию активации проводимости  $H_a$  и рассчитать значения транспортной энthalпии  $H_m$ . Результаты обработки диаграмм импеданса определённо указывают на то, что аномальное температурное поведение проводимости кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  на фиксированных частотах не связано с релаксационными эффектами и, по-видимому, определяется образованием дополнительных носителей заряда (ионов  $\text{Li}^+$ ) и скачкообразным увеличением их подвижности при температуре  $T^*$ , что следует из зависимости  $\tau_v(T)$ . Поскольку при температурах  $T < T^*$  и  $T > T^*$  энthalпия активации проводимости не меняется, можно предположить, что и в той, и в другой температурной области проводимость обусловлена ионами  $\text{Li}^+$ . В тоже время, при температуре  $T^*$  происходит изменение транспортной энthalпии  $H_m$ , что говорит об изменении кинетических характеристик процессов транспорта заряда. Исследования, выполненные на фиксированных частотах для исходно полидоменного кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  неполярного x-среза, не обнаруживают аномального поведения температурных зависимостей проводимости и диэлектрической проницаемости. Таким образом, в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  аномальное поведение проводимости и диэлектрической проницаемости наблюдается только в полярном направлении и, следовательно, можно предположить его связь с возможными изменениями 180-градусной доменной структуры кристаллов. Эти изменения могут сопровождаться распадом полярных заряженных кластеров, стабилизирующих доменные стенки и состоящих из примесного катиона в окружении собственных дефектов кристалла, образованных катионами лития, ниобия и вакансиями, положение которых может быть отлично от такового в идеальной структуре ниобата лития. По-видимому, при высокой температуре и, соответственно, при высокой проводимости, когда происходит экранирование деполаризующего поля, доменная структура исходно полидоменного кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  оказывается неустойчивой. При этом может происходить укрупнение доменов (вплоть до размеров образца), сопровождающееся исчезновением доменных границ. Освобождающийся при этом заряд, связанный со стабилизовавшими доменные стенки собственными и примесными дефектами (кластерами), приводит к скачкообразному увеличению проводимости. В этом случае к увеличению размеров доменов и исчезновению доменных стенок должен приводить и длительный отжиг кристалла в условиях короткого замыкания в полярном направлении. С целью проверки этой гипотезы нами выполнены измерения статического пьезоэлектрического эффекта исходно полидоменного кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  z-ориентации при комнатной температуре. Основная идея этих экспериментов состоит в том, что в статических условиях измеренное значение пьезоэлектрического модуля (в геометрии  $d_{333}$ ) линейно зависит от степени униполярности образца. В этом случае измерения по определению прямого пьезоэлектрического эффекта при малой проводимости  $\text{LiNbO}_3$  вблизи комнатной температуры, можно считать надёжным и достаточно чувствительным «индикатором» изменений доменной структуры образца.

Дальнейшие исследования были выполнены в следующей последовательности: измерение статического пьезоэлектрического модуля  $d_{333}$  в исходно полидоменном кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  z-ориентации, затем отжиг кристалла в условиях короткого замыкания (температура и время отжига: 1120 K, 48 часов), далее - измерение диэлектрических свойств и проводимости на фиксированных частотах в интервале от комнатной температуры до  $\sim 860$  K и после этого - повторные измерения пьезоэлектрического эффекта при комнатной температуре. После отжига в условиях короткого замыкания в указанных условиях качественный вид температурных зависимостей удельной проводимости исходно полидоменного кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  z-ориентации не изменился, однако скачок проводимости значительно уменьшается ( $\sim$  в три раза).

В исходном состоянии образца  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  под действием механического напряжения наблюдается весьма незначительный поляризационный заряд, обусловленный слабой естественной униполярностью полидоменного кристалла. Однако после проведения первого цикла измерений пьезоэлектрический модуль увеличивается до значений  $d_{333} \approx 4.6 \cdot 10^{-12}$  C/N, что указывает на существенное увеличение униполярности образца  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ . Последующий отжиг этого же образца  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , проведённый в условиях короткого

замыкания с повторным проведением еще одного цикла измерений, приводит к результату, предполагаемому в рамках предлагаемой выше модели и в то же время весьма необычному для кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , а именно: в исходно полидоменном образце, не подвергавшемся принудительной монодоменизации, воспроизводимо наблюдается прямой пьезоэлектрический эффект в виде линейной зависимости  $Q_p(F)$ , который характеризуется значением  $d_{333} = 16.2 \cdot 10^{-12}$  C/N. Этот результат превышает значение  $d_{333} \approx 12.1 \cdot 10^{-12}$  C/N, полученное нами для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , предварительно монодоменизированного электрическим полем при температуре, близкой к  $T$ . Причем, значение  $d_{333} = 16.2 \cdot 10^{-12}$  C/N, близко к максимальным значениям, приводимым в справочной литературе для принудительно монодоменизированных номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . Следует отметить, что эффект существенного увеличения спонтанной униполярности с достижением значений  $d_{333}$ , близких к максимальным значениям для монодоменизированных номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , наблюдался авторами ранее для исходно полидоменных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ . Эффект скачкообразного увеличения пьезомодуля  $d_{333}$  имел место в области температур  $\sim 340 - 380$  K и также как и для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  сопровождался проявлением выраженной низкочастотной диэлектрической дисперсии и аномалиями на температурных зависимостях проводимости и диэлектрической проницаемости.

Таким образом, в исходно полидоменных кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , легированных в области «пороговых» концентраций примеси  $\sim 4.5-4.7$  mol. %  $\text{ZnO}$ , в результате высокотемпературных измерений (300 – 860 K) и высокотемпературного отжига в условиях короткого замыкания (температура и время отжига: 1120 K, 48 часов), обнаружено возникновение существенной спонтанной униполярности. При этом значение  $d_{333} = 16.2 \cdot 10^{-12}$  C/N исходно полидоменного кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  было близко к максимальным значениям, приводимым в справочной литературе для принудительно монодоменизированных номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . По-видимому, этот эффект обусловлен неустойчивостью полидоменного состояния в легированном кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  при высокой температуре и проводимости, а также распадом заряженных кластеров структуры, стабилизирующих заряженные доменные границы. С точки зрения статического пьезоэлектрического эффекта, подобное состояние кристалла можно считать близким к монодоменному и, следовательно, метастабильным. Эффект увеличения униполярности сопровождается скачкообразными аномалиями зависимостей  $\sigma(T)$  и  $\varepsilon(T)$ . Наличие аномалий на температурных зависимостях проводимости и диэлектрической проницаемости при вполне определенной температуре (в исследованных образцах  $\sim 800 \pm 10$  K), говорит о том, что процесс эволюции доменной структуры запускается, скорее всего, термическим распадом заряженных кластеров, стабилизирующих заряженные доменные границы.

#### ՑԱՐԴ ԼԵԳԻՐԱՑՎԱԾ $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ -Ի ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿ, ՊՅԵԶՈՒԷԼԵԿՏՐԻԿ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԱՆՈՄԱԼԻԱՆԵՐԸ

Պալատնիկով Մ.Ն., Սանդլեր Վ.Ա., Մակարովա Օ.Վ., Միդորով Ի.Վ.

Բիրյուկովա Ի.Վ., Կալիննիկով Վ.Տ.

Հետազոտվել են  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ -ի բյուրեղները, լեգիրացված  $\sim 4.5-4.7$  մոլ %  $\text{ZnO}$  խառնուրդով շեմային կոնցենտրացիայի տիրույթում: Բարձր ջերմաստիճանային չափման և կարճ միացման պայմաններում, բարձր ջերմաստիճանային թրժման արդյունքում, հայտնաբերվել է էական ինքնաբերական ունիբերեռացման առաջացում, որը ուղեկցվում է հաղորդականության ջերմաստիճանային կախվածության և դիէլեկտրիկ անցանելիության թռիչքային անոմալիաներով:

**Секция 1. Химия и технология неорганических веществ и материалов**

# 1.1. ФОРМИРОВАНИЕ, СОСТАВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Zr-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ТИТАНЕ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕРИЕМ, МАРГАНЦЕМ, НИКЕЛЕМ И МЕДЬЮ

Васильева М.С.<sup>1,2</sup>, Тимошенко И.П.<sup>2</sup>, Руднев В.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, 690022, г. Владивосток -22, Проспект 100-лет Владивостоку, 159, Институт химии ДВО РАН, Россия

<sup>2</sup>Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, д. 8, г. Владивосток, Россия  
E-mail: vasilyeva\_ms@mail.ru

**Ключевые слова:** плазменно-электролитическое оксидирование, титан, цирконий, оксиды переходных металлов

Разработка новых способов нанесения функциональных покрытий на металлы является одной из наиболее актуальных задач современной науки и техники. В последние годы широко исследуются процессы получения различными методами оксидных пленок, содержащих оксиды циркония и других переходных металлов, таких как церий, медь, марганец, никель, кобальт. Интерес к данным покрытиям обусловлен их возможным применением в качестве катализаторов или их носителей.

Одним из способов, позволяющих технологично, за короткое время формировать оксидные покрытия на металлах является плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) – электрохимическое окисление поверхности металла или сплава в условиях действия электрических искровых и дуговых разрядов [1, 2]. В данном методе, инициируемые электрическими разрядами на поверхности процессы и взаимодействия позволяют формировать в одну стадию на вентильных металлах слои, состоящие не только из оксида обрабатываемого металла, но и многофазные поверхностные структуры, включающие в состав соединения на основе компонентов электролита.

Целью данной работы являлось формирование одностадийным методом плазменно-электролитического оксидирования Zr-содержащих оксидных покрытий на титане, модифицированных различными переходными металлами и исследование их состава, морфологии и каталитической активности в реакции окисления СО.

Покрытия формировали методом ПЭО в водных электролитах, содержащих 0,05 моль/л  $Zr(SO_4)_2$  и 0,05 моль/л  $Cu(CH_3COO)_2$ ,  $CuSO_4$ ,  $Mn(CH_3COO)_2$ ,  $Ni(CH_3COO)_2$ ,  $Co(CH_3COO)_2$ ,  $Ce(SO_4)_2$ , при плотности тока  $i = 0,2$  А/см<sup>2</sup> или 0,1 А/см<sup>2</sup> в течение 1, 3, 5 и 10 мин.

Согласно данным элементного состава (рис. 1) содержание кислорода, титана и циркония практически одинаково для всех сформированных покрытий.

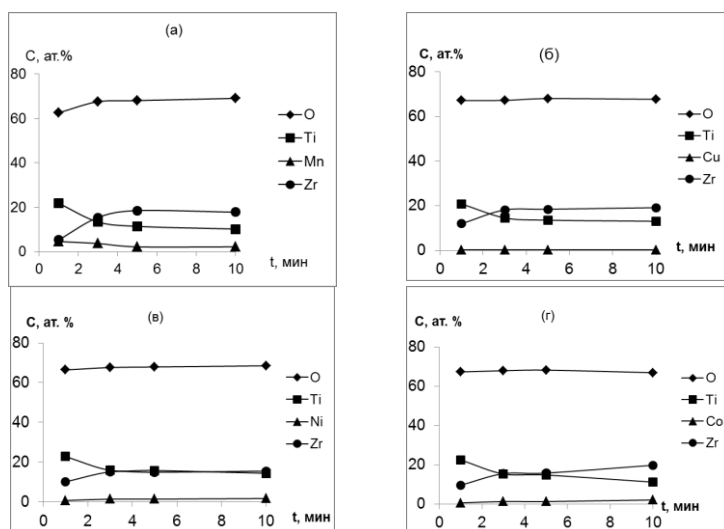


Рис. 1. Зависимость элементного состава ПЭО-слоев от времени их формирования в электролитах, содержащих 0,05 моль/л  $Zr(SO_4)_2$  и 0,05 моль/л: а –  $Mn(CH_3COO)_2$ ; б –  $Cu(CH_3COO)_2$ ; в –  $Ni(CH_3COO)_2$ ; г –  $Co(CH_3COO)_2$

Во всех случаях содержание кислорода в покрытиях не зависит от времени формирования, тогда как содержание титана уменьшается, а содержание циркония растет. Концентрация переходных металлов в составе покрытий достаточно низкая, при этом она не зависит от времени формирования или (в случае марганца) уменьшается при формировании покрытий более 3 минут.

Согласно результатам рентгенофазового анализа во всех случаях покрытия включают в состав оксид титана в рутильной и/или анатазной модификациях, оксид и/или титанат циркония, а также покрытия, включающие в свой состав медь, дополнительно содержат оксид меди, табл. 1.

Таблица 1. Фазовый состав покрытий, сформированных в течение 3 мин

№	Me(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Фазовый состав
1	-	TiO <sub>2</sub> (рутил, анатаз), ZrO <sub>2</sub>
2	Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> (рутил), ZrO <sub>2</sub> , ZrTiO <sub>4</sub>
3	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> (рутил), ZrO <sub>2</sub> , CuO
4	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> (анатаз), ZrTiO <sub>4</sub>
5	Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> (рутил, анатаз), ZrTiO <sub>4</sub>

Все полученные композиты проявляют каталитическую активность в реакции окисления CO в CO<sub>2</sub>,  
рис. 2

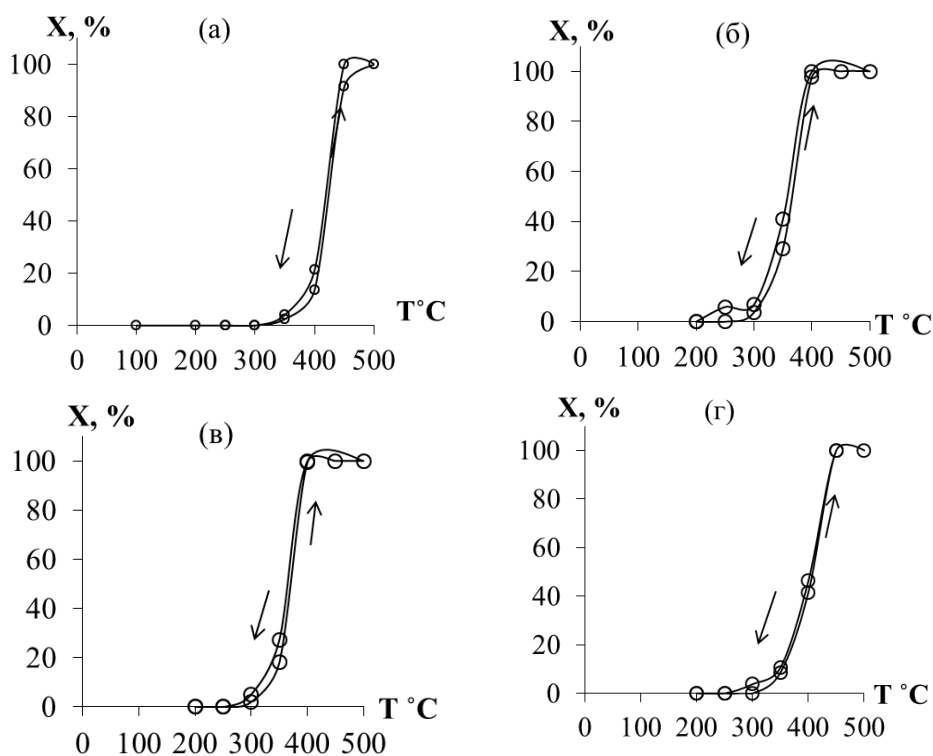


Рис. 2. Зависимости степени превращения  $X, \%$  от температуры  $T, ^\circ\text{C}$  для образцов, сформированных в течение 3 мин в электролитах, содержащих 0,05 моль/л  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  и 0,05 моль/л:  
а –  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; б –  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; в –  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; г –  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Было установлено, что время формирования покрытий практически не влияет на их каталитическую активность. Учитывая тот факт, что содержание переходного металла в составе формируемых оксидных покрытий после 3 мин окислирования не меняется или даже уменьшается, все последующие результаты приведены для покрытий, сформированных в течение 3 мин.

На основании полученных зависимостей определены температуры 50% конверсии CO –  $T_{50}$  (рис. 3). Согласно полученным данным, наиболее низкая температура полуконверсии составляет 365°C для медьсодержащего образца.

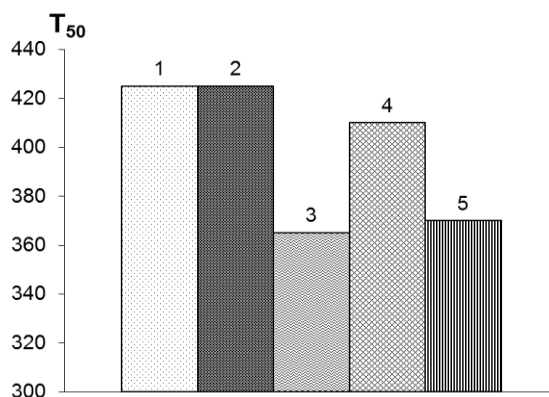


Рис. 3. Температура полуконверсии для образцов, сформированных в течение 3 мин в электролитах, содержащих 0,05 моль/л  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  и 0,05 моль/л: 1 – нет добавок; 2 –  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; 3 –  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; 4 –  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; 5 –  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Таким образом, наиболее активными в реакции окисления CO являются покрытия, полученные в электролите, содержащем наряду с сульфатом циркония ацетат меди. В электролитах, содержащих одновременно сульфаты циркония и церия и ацетат или сульфат меди, сформированы покрытия, содержащие титан, кислород, церий, цирконий, однако медь в таких покрытиях не обнаружена. Рентгенофазовый анализ показал, что покрытия содержат кристаллические фазы оксида титана в рутильной и/или анатазной модификациях и кристаллические соединения циркония.

Все покрытия, сформированные в электролитах, содержащих соли циркония, меди и церия, начинают проявлять каталитическую активность в реакции окисления CO в  $\text{CO}_2$  при 300–350°C. Самыми активными среди полученных катализаторов являются образцы, сформированные в электролитах с добавлением сульфатов циркония, церия и меди ( $T_{50} = 370^\circ\text{C}$ ), рис. 4.

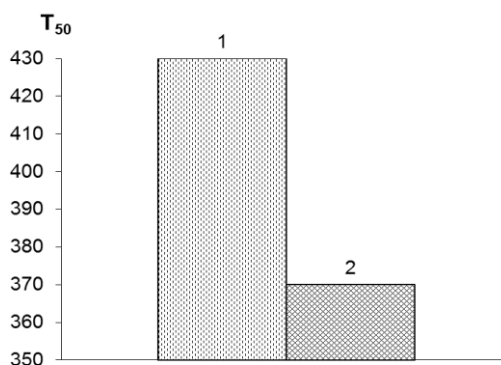


Рисунок 3 – Температура полуконверсии для образцов, сформированных в электролитах, содержащих 0,05 моль/л  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ , 0,05 моль/л  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (1) или  $\text{CuSO}_4$  (2)

Таким образом, показано, что при формировании оксидных слоев в сложных электролитах на основе сульфата циркония более 3 мин содержание переходного металла в составе покрытий не меняется или даже уменьшается. Оксидные слои на титане, сформированные в электролитах, содержащих сульфат циркония и ацетаты марганца, никеля и кобальта, содержат только кристаллические соединения циркония и титана. В электролитах с добавлением ацетата меди формируются покрытия, содержащие оксид меди. Все полученные композиты проявляют каталитическую активность в реакции окисления CO в  $\text{CO}_2$  при температурах выше 300°C. Наибольшую активность проявляют оксидные покрытия, сформированные в электролите, содержащем сульфат циркония и ацетат меди, температура полуконверсии для них составляет 365°C.

## Список литературы

1. Черненко В.И., Снежко Л.А. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991. 128 с.
2. Суминов И. В., Белкин П. Н., Эпельфельд А. В., Людин В. Б., Крит Б. Л. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов : в 2-х томах Т. II / под общ. ред. И. В. Суминова. М.: Техносфера, 2011. 512 с.

**Zr- ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՇԵՐՏԵՐԻ ՁԵԱՎՈՐՈՒՄԸ, ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆԸ և ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ, ՈՐՈՆՔ ՄՈՂԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ԵՆ ՑԵՐԻՈՒՄՈՎ, ՄԱՆԳԱՆՈՎ, ՆԻԿԵԼՈՎ ԵՎ ՊՂՆՁՈՎ**

**Վասիլևա Մ.Ս., Տիմոշենկո Ի.Պ., Ռուդնեկ Վ.Ս.**

Ուսումնասիրված են տիտանի վրա ցիրկոնիումի սուլֆատի էլեկտրոլիտներում, որոնք պարունակում են մանգանի, պղնձի, նիկելի, կոբալտի և ցերիումի աղերի հավելումներ, պլազմա-էլեկտրալիտիկ եղանակով օքսիդային շերտերի ձևավորման օրինաչափությունները: Ուսումնասիրված են նրանց բաղադրությունը, ձևաչափությունը և կատալիտիկ ակտիվությունը  $\text{CO}$ -ն մինչև  $\text{CO}_2$ -ի օքսիդացման ռեակցիայում:

## 1.2. ФОРМИРОВАНИЕ, СОСТАВ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Fe-, Cd-, Zn-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ТИТАНЕ

Васильева М.С.<sup>1,2</sup>, Тарабрина Д.А.<sup>2</sup>, Зверева А.А.<sup>2</sup>, Руднев В.С.<sup>1,2</sup>, Килин К.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии ДВО РАН, 690022, г. Владивосток -22, Проспект 100-лет Владивостоку, 159, Институт химии ДВО РАН, Россия*

<sup>2</sup>*Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, д. 8, г. Владивосток, Россия  
E-mail: vasilyeva\_ms@mail.ru*

**Ключевые слова:** плазменно-электролитическое оксидирование, оксид титан, модифицирование, фотокаталическая активность

Загрязнение водных объектов сточными водами различного состава – актуальная проблема в наши дни. Весьма перспективными технологиями разрушения широкого спектра токсичных химических веществ являются технологии безреагентной очистки воды на основе эффективных процессов окисления (“advanced oxidation processes” AOPs), в частности гетерогенный фотокатализ. Большой научный и практический интерес к гетерогенному фотокатализу в экологическом аспекте обусловлен возможностью окисления органических веществ с высокой степенью минерализации при сравнительно низкой температуре, особенно в присутствии кислорода, озона и пероксида водорода, и существенным снижением энергоёмкости водоочистки при использовании солнечного света.

Диоксид титана считается наиболее эффективным фотокатализатором для разложения широкого круга органических и неорганических токсичных веществ. Как правило, фотокатализаторы на основе оксида титана получают в виде порошков, что затрудняет широкое практическое применение этого класса материалов в технологии связи с определенными проблемами. Во-первых, в фотореакторах, в которых используется суспендированный  $\text{TiO}_2$ , глубина проникновения действующего света в значительной степени уменьшается вследствие поглощения излучения составляющими среды. Кроме того, применение суспендированного порошка в водоочистке сопряжено с необходимостью отделения его в конце технологического цикла. Для решения этих проблем можно использовать фотокатализаторы, иммобилизованные на различных носителях. В связи с этим, большой интерес представляет метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), который позволяет получать на поверхности



вентильных металлов покрытия, содержащие оксид титана с различным соотношением анатазной и рутильной модификациях, в том числе допированный или модифицированный различными переходными металлами или в комбинации с их оксидами.

Целью настоящей работы являлось формирование методом ПЭО оксидных слоёв на титане, модифицированных цинком, кадмием или железом и исследование их состава, морфологии поверхности и фотокаталитической активности в реакции деградации некоторых органических загрязнителей.

Исследование фотокаталитических свойств сформированных покрытий проводили на примере реакций разложения красителя метиленового голубого и фенола в водном растворе в условиях ультрафиолетового облучения. Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре (SHIMADZU UVmini-1240). Степень разложения вещества определяли по формуле:

$$X = (A_0 - A)/A_0 \cdot 100\%,$$

где  $A_0$  – оптическая плотность раствора до облучения,  $A$  – оптическая плотность раствора после облучения в течение 2 ч.

Zn-содержащие ПЭО-слои на титане формировали в фосфатном электролите с добавлением ацетата цинка. Все полученные покрытия содержат исключительно анатазную модификацию оксида титана, рис. 1. Согласно данным рентгеноспектрального анализа (табл. 1) все сформированные покрытия содержат кислород, титан и фосфор и цинк, содержание которого увеличивается с ростом концентрации ацетата цинка в электролите. Степень деградации красителя с участием Zn-содержащих ПЭО-слоев увеличивается с ростом содержания цинка в них цинка от 17 до 27 %.

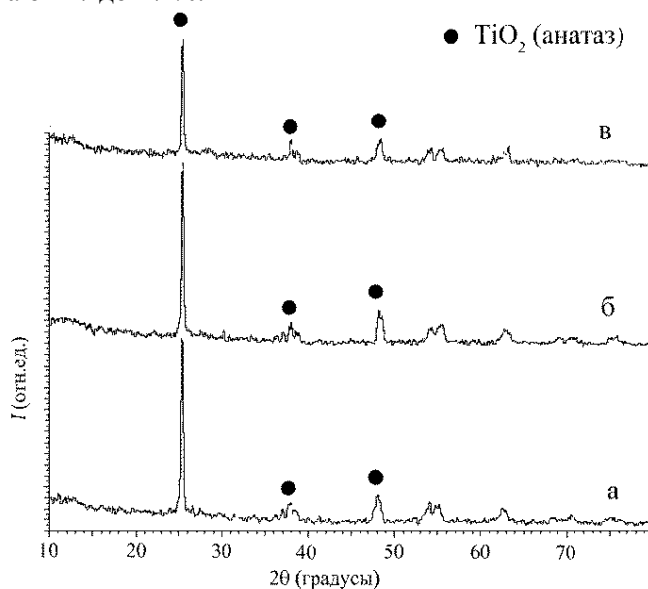


Рис.1. Рентгенограммы покрытий, сформированных в течение и 10 мин в 0,1 М растворе  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  с добавлением  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , г/л: а– 2; б – 5; в – 10

Таблица 1. Элементный состав покрытий и фотокаталитическая активность покрытий, сформированных в 0,1 М  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  с добавлением ацетата цинка

№	C ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), г/л	t, мин	X, %	Элементный состав, ат.%			
				O	Zn	P	Ti
1	2	5	17,2	69,8	1,1	6,6	22,4
2	2	10	12,9	70,8	1,2	5,2	22,9
3	5	5	24,6	70,0	1,7	5,8	22,3
4	5	10	24,7	70,4	1,5	5,3	22,7
5	10	5	25,9	67,6	2,6	8,1	19,3
6	10	10	27,3	69,9	3,1	6,7	20,2

Фотокаталитически активные Cd-содержащие покрытия были сформированы в гальваностатическом режиме в 0,1 М растворе  $\text{CdSO}_4$ . Рентгенограмма покрытия, полученного в электролите, содержащем сульфат

кадмия, приведенная на рис.2, позволила идентифицировать кристаллическую фазу оксида титана в рутильной модификации. Какие-либо следы металлического кадмия или его оксида, или каких-либо бинарных оксидных соединений кадмия не обнаружены.

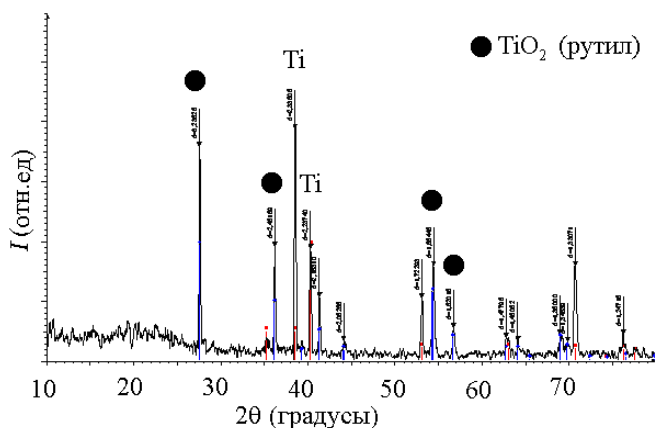


Рис.2. Рентгенограмма покрытия, сформированного в 0,1 М растворе  $\text{CdSO}_4$

Согласно данным рентгеноспектрального анализа, покрытия, сформированные в электролите, содержащем только сульфат кадмия, включает в состав до 0,5 ат.% кадмия. Можно предположить, что при столь низкой концентрации кадмия происходит допирование оксида титана, поскольку химическая модификация и образование новых кристаллических соединений происходит при более высоких концентрациях металла. Проведенные нами фотокаталитические исследования показали, что деградация красителя с участием  $\text{Cd-TiO}_2/\text{Ti}$  композита достигает 41%, что заметно выше по сравнению со степенью деградации красителя в таких же условиях на  $\text{Zn}$ -содержащих оксидных слоях.

В реакции деградации фенола в условиях ультрафиолетового облучения в присутствии пероксида водорода были изучены  $\text{FeO}_x, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2/\text{Ti}$  композиты, сформированные методом ПЭО при плотности тока  $0,08 \text{ A/cm}^2$  в водном электролите, содержащем  $0,1 \text{ моль/л Na}_2\text{SiO}_3 + 0,5 \text{ г/л K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .  $\text{Fe}$ -содержащие покрытия содержат оксид титана в модификациях рутил и анатаз, кристаллические соединения железа не обнаружены. Методом рентгеноспектрального анализа в составе покрытий обнаружено до 0,5 ат. % железа, что свидетельствует о модифицировании оксидных слоев железом. Определение степени деградации фенола проводили спектрофотометрическим методом с реактивом Фолина при длине волны 700 нм.

Из рис. 3 видно, что в условиях ультрафиолетового облучения раствора фенола с пероксидом водорода с участием  $\text{FeO}_x, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2/\text{Ti}$  композита степень деградации фенола на  $\text{Fe}$ -содержащем композите достигала 96 %, тогда как в отсутствие ПЭО-покрытий содержание фенола не уменьшалось.

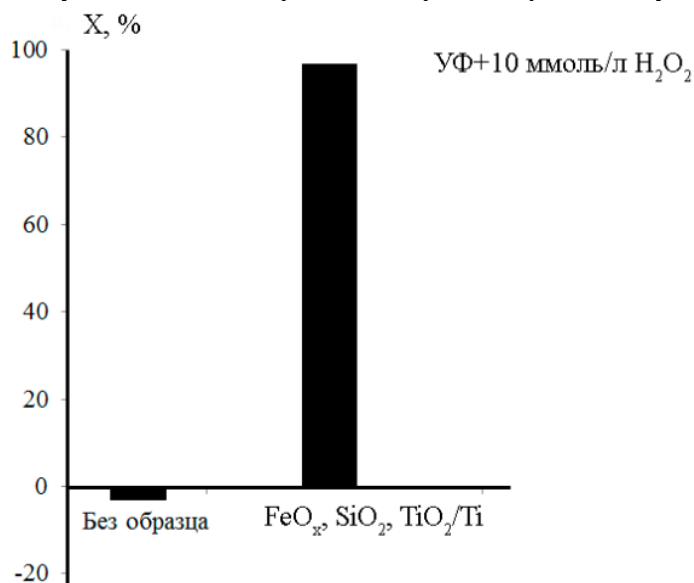


Рис. 3. Степень деградации фенола в условиях ультрафиолетового облучения

Таким образом, сформированные методом ПОЭ оксидные покрытия на титане, модифицированные цинком, кадмием и железом, могут быть использованы как фотокатализаторы для деградации различных органических загрязнителей водных объектов.

**ՏԻՏԱՆԻ ՎՐԱ Fe-, Cd-, Zn- ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՇԵՐՏԵՐԻ ՁԵՎՈՐՈՒՄԸ,  
ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆԸ և ՖՈՏՈԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

**Վասիլեվա Մ.Ս., Տարաքինա Դ.Ա., Զվերևա Ա.Ա., Ռուդնեկ Վ.Ս.**

Պլազմա-էլեկտրալիտիկ օքսիդացման եղանակով ստացված են Fe-, Cd-, Zn- պարունակող օքսիդային շերտեր տիտանի վրա: Ուսումնասիրված են նրանց ֆազային, էլեմենտային բաղադրությունները, ձևաչափությունը և ֆոտոկատալիտիկ ակտիվությունը մի շարք օրգանական նյութերի քայքայման ռեակցիաների ժամանակ:

### **1.3. СОРБЦИЯ ИОНОВ Cs<sup>+</sup> ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ АЛЮМОСИЛИКАТНЫМ СОРБЕНТОМ**

**Гордиенко П.С.<sup>1,2</sup>, Ярусова С.Б.<sup>1,2</sup>, Шабалин И.А.<sup>1</sup>, Сомова С.Н.<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)*

*Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159*

*<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Владивостокский государственный университет экономики и сервиса (ВГУЭС)*

*Россия, 690014, г. Владивосток, ул. Гоголя, 41*

*E-mail: yarusova\_10@mail.ru*

**Ключевые слова:** наноструктурированный алюмосиликат калия, сорбция, ионы цезия, морская вода

Сорбционные свойства синтетических и модифицированных природных алюмосиликатов еще до конца не исследованы. Работы в области синтеза новых силикатов и исследования их свойств активно продолжаются.

Ранее авторами [1] было показано, что максимальная сорбционная емкость синтетического наноструктурированного алюмосиликата калия (далее – САК) при сорбции ионов Cs<sup>+</sup> из водных растворов, не содержащих катионы щелочных металлов K<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup>, составляет 3,7 ммоль·г<sup>-1</sup>. Позднее [2] исследовано влияние солевого фона (различные концентрации и соотношения солей KCl и NaCl) на сорбционные свойства САК. Установлено, что наибольшее снижение сорбционной емкости (до 0,25 ммоль·г<sup>-1</sup>) наблюдается при совместном присутствии в растворе ионов K<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> с концентрациями 68 и 517 ммоль·л<sup>-1</sup> соответственно. С использованием метода радиоактивных индикаторов исследована зависимость сорбции <sup>137</sup>Cs от концентрации азотнокислых солей (NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) и получены данные по кинетике сорбции <sup>137</sup>Cs из водных растворов NaNO<sub>3</sub>. Установлено, что наибольшие значения коэффициента распределения (до 12000 мл·г<sup>-1</sup>) наблюдаются при сорбции <sup>137</sup>Cs из растворов NaNO<sub>3</sub>. Установлено, что степень сорбции <sup>137</sup>Cs достигает максимального значения (92±4 %) при сорбции из растворов с концентрацией NaNO<sub>3</sub> 0,01 моль·л<sup>-1</sup> в течение 4 ч.

В данной работе с целью продолжения вышеописанных исследований представлены экспериментальные данные по сорбции ионов Cs<sup>+</sup> синтетическим наноструктурированным алюмосиликатом калия и для сравнения сорбентом Термоксид 35 из растворов, приготовленных на основе морской воды.

В качестве сорбента был взят САК с удельной поверхностью 105±5 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, процесс синтеза, элементный, фазовый состав и морфология которого описаны в работах [1–4]. Морская вода, на основе которой были приготовлены растворы с различным содержанием ионов цезия, была отобрана в акватории Амурского залива (27.10.2013), а затем профильтрована через фильтр «белая лента». Опыты по сорбции проводили в

статических условиях при 20 °С из растворов на основе морской воды с различной концентрацией ионов  $\text{Cs}^+$  при перемешивании на лабораторном встряхивателе в течение 3 ч. Растворы карбоната цезия заданной концентрации готовили растворением точной навески  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  квалификации «ч.д.а.» в соответствующем объеме морской воды. Для получения изотерм сорбции цезия из растворов на основе морской воды в серию пробирок помещали навески сорбентов САК и Термоксида 35 по 0,5 г, заливали их 20 мл водного раствора на основе морской воды с разными начальными концентрациями ионов  $\text{Cs}^+$  в диапазоне от 0,05 до 23,07 ммоль·л<sup>-1</sup> и встряхивали. Затем растворы отделяли от сорбентов фильтрованием и определяли в нем текущие концентрации ионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{K}^+$ .

Определение химических элементов в морской воде (табл.1) было выполнено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP 6500 Duo (Thermo Electron Scientific, США).

Таблица 1

Элементный состав морской воды Амурского залива									
Элемент	Al	Ca	Fe	Ba	Cd	Cr	Mn	Pb	Sr
Содержание, мг·л <sup>-1</sup>	0.31	339.51	0.07	0.02	0.04	0.03	0.02	0.05	6.28

Содержание ионов цезия и калия в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Solaar 6 M по аналитическим линиям 852,1 и 766,5 нм соответственно. Предел обнаружения ионов цезия в водных растворах составляет 0,01 мкг·мл<sup>-1</sup>, калия – 0,002 мкг·мл<sup>-1</sup>. Относительная ошибка определения указанных ионов составляет 15 %.

Сорбционную ёмкость ( $A_c$ , ммоль·г<sup>-1</sup>), степень извлечения ионов  $\text{Cs}^+$  ( $\alpha$ , %) и коэффициент межфазного распределения ( $k_d$ , мл·г<sup>-1</sup>) рассчитывали по известным формулам.

На рисунке приведены зависимости величины сорбционной емкости сорбентов САК и Термоксида 35 по отношению к ионам  $\text{Cs}^+$  от исходной концентрации ионов  $\text{Cs}^+$  в морской воде.

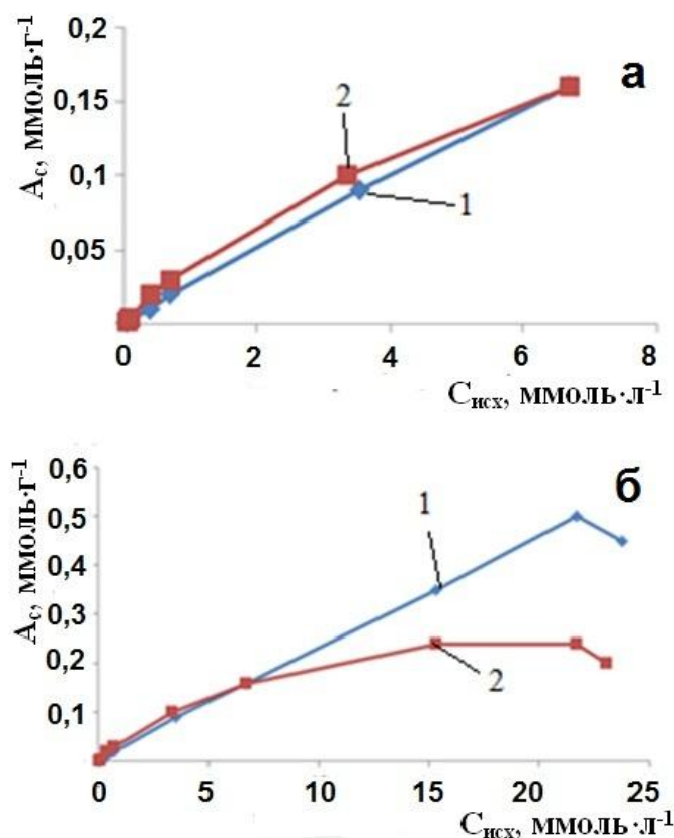


Рисунок. Зависимость величины сорбционной емкости сорбентов САК (1) и Термоксида 35(2) в морской воде: а) при концентрации ионов  $\text{Cs}^+$  в растворе до 6,7 ммоль·л<sup>-1</sup>; б) при концентрации ионов цезия в растворе до 23,07 ммоль·л<sup>-1</sup>

Из представленной на рисунке зависимости видно, что при концентрации ионов  $\text{Cs}^+$  в морской воде до  $6,7 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$  Термоксид 35 характеризуется более высоким значением сорбционной емкости, но с повышением концентрации ионов цезия выше  $6,7 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$  сорбционная емкость САК в 1,5–2 раза выше, чем Термоксида 35. Такие различия в величинах сорбционной емкости САК и Термоксида 35 связаны как с различным значением удельной поверхности сорбентов, так и их устойчивостью в щелочных средах.

Полученную зависимость сорбционной емкости для САК анализировали в соответствии с уравнением Ленгмюра:

$$\frac{1}{A_c} = \frac{1}{A_{\max} \cdot K_L \cdot C_p} + \frac{1}{A_{\max}},$$

где  $K_L$  – константа Ленгмюра,  $A_{\max}$  – максимальная сорбционная емкость.

Величина  $A_{\max}$ , определенная графически, составляет  $0,5 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ , константа Ленгмюра  $k = 0,266 \text{ л} \cdot \text{ммоль}^{-1}$ . Следовательно, при сорбции ионов  $\text{Cs}^+$  из морской воды сорбционная емкость САК примерно в 3–3,5 раза ниже, чем при сорбции из водных растворов без солевого фона [1].

В табл. 2 приведены данные по сорбционной емкости исследуемых сорбентов, степени извлечения ионов  $\text{Cs}^+$  и pH растворов после сорбции в зависимости от концентрации ионов  $\text{Cs}^+$  в исходном растворе.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что сорбционная емкость САК достигает  $0,45 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ , а для Термоксида 35  $0,2 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$  (степень извлечения ионов  $\text{Cs}^+$  48,5 и 22 % соответственно) при концентрации ионов  $\text{Cs}^+$  в растворе  $23,07 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

Таблица 2

*Зависимость величины сорбционной емкости, степени извлечения ионов  $\text{Cs}^+$  и pH растворов после сорбции в зависимости от концентрации ионов  $\text{Cs}^+$  в исходном растворе*

САК					
№ образца	Исходная концентрация ионов $\text{Cs}^+$ , $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$	Равновесная концентрация ионов $\text{Cs}^+$ , $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$	pH раствора после сорбции	$A_c$ , $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	Степень извлечения ионов $\text{Cs}^+$ , %
1	0,05	0,009	9,16	0,001	79,9
2	0,1	0,022	9,89	0,003	76,0
3	0,39	0,088	9,23	0,01	78,8
4	0,7	0,184	9,39	0,02	77,0
5	3,55	1,383	9,48	0,09	60,9
6	6,7	2,801	9,59	0,16	58,1
7	15,3	6,549	-	0,35	43,0
8	21,68	9,195	-	0,5	42,0
9	23,07	11,925	9,97	0,45	48,5

Термоксид 35					
№ образца	Исходная концентрация ионов $\text{Cs}^+$ , $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$	Равновесная концентрация ионов $\text{Cs}^+$ , $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$	pH раствора после сорбции	$A_c$ , $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	Степень извлечения ионов $\text{Cs}^+$ , %
1	0,05	0,002	8,15	0,002	95,4
2	0,1	0,001	8,65	0,004	98,7
3	0,39	0,005	8,02	0,02	98,7
4	0,7	0,055	7,9	0,03	91,1
5	3,35	1,127	7,84	0,1	68,2
6	6,69	2,684	8,31	0,16	59,9
7	15,31	9,481	-	0,24	38,0
8	21,68	15,842	-	0,24	26,0
9	23,07	18	9,98	0,2	22,0

Из табл. 2 видно, что при концентрации ионов  $\text{Cs}^+$  в морской воде  $23,07 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$  происходит увеличение pH раствора с сорбентом Термоксид 35 до 9,98. При таких значениях pH сорбционные свойства Термоксида 35 уменьшаются из-за его неустойчивости в щелочных средах и его деструкции.

Из полученных данных следует, что наноразмерный алюмосиликат калия является высокоэффективным сорбентом и может применяться при очистке морской воды, загрязненной радионуклидами цезия в статических условиях. Наиболее эффективно применять САК при концентрациях ионов  $\text{Cs}^+$  в морской воде более  $6,7 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$ , при меньших концентрациях более эффективным является Термоксид 35, обладающий более высокой избирательной способностью по отношению к ионам  $\text{Cs}^+$ .

*Исследования выполнялись при поддержке Программы стратегического развития ВГУЭС, проект 2.2.3 (2013 – 2015 гг.).*

### Литература

1. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Буланова С.Б., Шабалин И.А., Курявый В.Г. Использование синтетического алюмосиликата для сорбции ионов цезия // Химическая технология. 2013. Т.14. № 3. С.185–192.
2. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Шабалин И.А., Железнов В.В., Зарубина Н.В., Буланова С.Б. Сорбционные свойства наноструктурированного алюмосиликата калия // Радиохимия. 2014. Т.56, № 6. С. 518–523.
3. Пат. 2516639 Российская Федерация, МПК В01J 20/30; В01J 20/16. Способ получения сорбента цезия / П.С. Гордиенко, И.А. Шабалин, С.Б. Ярусова. – № 2012138232/05; заявл. 06.09.12 ; опубл. 20.05.14, Бюл. № 14.
4. Пат. 2510292 Российская Федерация, МПК В01J 20/30; В01J 20/16. Способ получения сорбента цезия / П.С. Гордиенко, И.А. Шабалин, С.Б. Ярусова. – № 2012138231/05; заявл. 06.09.12 ; опубл. 27.03.14, Бюл. № 9.

### $\text{Cs}^+$ ԻՈՆՆԵՐԻ ՍՈՐԲՑԻԱՆ ԾՈՎԻ ԶՐԻՑ ՆԱՆՈՎԱՌՈՒՑՎԱԾ ԱԼՅՈՒՄԱՍԻԼԻԿԱՏՍՅՈՒՆ ՍՈՐԲԵՆՏՈՎ

Գորդիենկո Պ.Ս.<sup>1,2</sup>, Յարուսովա Ս.Բ.<sup>1,2</sup>, Շաբալին Ի.Ա.<sup>1</sup>, Սոմովա Ա.Ն.<sup>1</sup>

Աշխատանքում շարունակվել են նանոկառուցված կալիումի ալյումասիլիկատի սորբցիոն հատկությունների ուսումնասիրությունները: Ներկայացված են  $\text{Cs}^+$  իոնների սորբցիայի փորձնական տվյալները նանոկառուցված կալիումի ալյումասիլիկատով և համեմատության համար Թերմոքսիդ – 35 սորբենտով ծովի ջրի հիման վրա պատրաստված լուծույթներից:

### 1.4. IONIC LIQUIDS – NEW CLASS OF FUNCTIONAL MATERIALS

**Kalugin Oleg N.<sup>1</sup>, Marekha Bogdan A.<sup>2</sup>, Koverga Volodymyr A.<sup>1, 2</sup>, Abdenacer Idrissi<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svoboda sq, 61022, Kharkiv, Ukraine  
e-mail: onkalugin@gmail.com*

<sup>2</sup>*University Lille 1 Science and Technology, LASIR (UMR 8516) 59655,  
Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

**Keywords:** ionic liquids, acetonitrile , propylene carbonate ,  $\gamma$ -butyrolactone, electrochemical application

During the last decade ionic liquids (ILs), which are low-temperature molten salts, have turned from promising functional materials into objects that are routinely used both in laboratory practice and at large industrial chemical enterprises. Despite the booming research activity in the field of ILs, they still constitute a considerable interest for physical chemists. One should also mention a vast variety of application fields of ILs: from solvents for carrying out organic reactions and biopolymer dissolution, up to functional materials based on magnetic ILs. Such progress in the scale and in the range of applications of ILs is determined by the unique set of properties of these substances (negligibly low vapor pressure, wide liquidus range, thermal and electrochemical stability, high dissolving capability

towards both organic and inorganic matter *etc.*) and also by enormous number of possible counterion combinations which allow one to select an IL fitting almost any requested set of properties.

ILs usually consist of asymmetrical multiatomic cation and anions. Among the cations, it is the family of dialkylimidazolium-based ILs which is the most investigated, particularly the ILs containing 1-alkyl-3-methylimidazolium cations. The selection of anion depends more on the field of application, *e.g.*, acetates are popular for cellulose dissolution, while perfluorinated anions like  $\text{BF}_4^-$  or  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  are common for electrochemical applications.

However, the effective usage of ILs is partly hindered by several disadvantages of which the very high viscosity is the primary one, while difficulties in purification and rather high cost should also be mentioned.

In particular, in the field of electrochemical applications the family of 1-alkyl-3-methylimidazolium ( $\text{Rmim}^+$ ) ILs with perfluorinated anions ( $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ) has proven to be good candidates for conducting components of various electrochemical devices such as supercapacitors or electrochemical actuators. Among the key factors which determine successful performance of these ILs in electrochemical devices, it is the mobility of ions which is limited by the inherent high viscosity of ILs stemming from strong long range Coulomb interactions between the ions.

Possibly feasible temperature variations (*ca.* by less than 50 K) would only lead to reduction in viscosity by less than one order of magnitude. However, this point can be overcome by combining the ILs with low-weight molecular solvents, which leads to an exponential decay of the viscosity as a function of molar fraction, and, then, opens new application areas and a wider range of operating conditions. Reduced consumption of ILs should be also mentioned in this perspective, keeping in mind their high cost.

In this regard, polar aprotic solvents, such as acetonitrile (AN) and cyclic organic esters and carbonates, *e.g.*,  $\gamma$ -butyrolactone ( $\gamma$ -BL) and propylene carbonate (PC), seem to be a good choice since they are well known for their good performance in conventional electrochemical systems for Li-ion battery technology and organic electrolyte-based supercapacitors. Moreover, cyclic organic esters, like  $\gamma$ -BL, and carbonates, like PC, are very promising in various fields of chemical technology due to their low volatility and flammability, as well as environmental friendliness coupled with high polarity and low viscosity. Thus, mixtures of ionic liquids with this kind of solvents can be also regarded as advantageous in the 'green chemistry' perspective.

For a broad selection of mixtures of imidazolium ILs with polar aprotic solvents showing virtually full miscibility it was found that electrical conductivity has a maximum at IL mole fraction,  $x_{\text{IL}}$ , between 0.1 and 0.2. This phenomenon is traditionally explained via the interplay between concentration and ionic association effects from one side and viscosity variation from the other. The former determine the effective number of charge carriers while the latter influences their mobility.

Indeed, admixing molecular solvent to IL should, in general, influence not only the viscosity but modulate the overall microscopic structure and dynamics as a result of concentration modulation of the interactions between the components. Depending on the propensity of each neat component to give up its inherent interaction pattern (*i.e.*, ion-ion interactions giving rise to network structure in ILs and dipole-dipole interactions in polar aprotic solvents leading to their self-association) in favor of solvation one could anticipate different concentration regimes over the entire range of compositions. At present, there exists no well-established predictive approach that would take into account such system-specific peculiarities and allow selecting a combination 'IL+molecular solvent' as well as its proper composition to suite for a particular set of properties (conductivity, electrochemical stability, thermophysical behavior *etc.*). As a result, modern approach still implies exhaustive empirical search of optimal systems to be used in practice. Thus, a comprehensive picture on the influence of the nature of constituents as well as of the concentration on the structural and dynamical properties of the mixtures of ILs with molecular solvents over the entire range of compositions at the microscopic level is of high importance. It is a crucial element for successful development of the above mentioned predictive approach which is still lacking

Here we report the results of combined investigation of the set of imidazolium-based ILs and their mixture with ACN, PC and  $\gamma$ -BL by using multitechnique approach.

On the basis of the conductometric measurements [1] it was established that ionic association in all IL-AN systems poorly correlates with the cation's structure, although strongly depends on the anion's size and internal structure. Cation and anion of ILs form the 'contact ion pairs' (CIPs), where anion is coordinated by imidazole rings.

Notably, all binary systems exhibit conductivity maximum between  $x(\text{IL})=10$  and 20% (fig. 3). This maximum slightly shifts towards smaller  $x(\text{IL})$ , as counterion gets larger. Smaller cations and anions lead to substantial conductivity growth. Our observations provide novel insights into a complicated functional dependence of ionic conductivity *versus* ionic concentration and temperature.

Translational diffusion in binary mixtures of [Bmim][PF<sub>6</sub>], [Bmim][TfO] and [Bmim][TFSI] with ACN, PC and  $\gamma$ -BL was studied in terms of self-diffusion coefficients determined by means of pulsed field gradient NMR [2]. Diffusion coefficients of all the observed species (cations, anions, solvent molecules) in the mixtures monotonously decrease upon addition of IL thus following the general trend of increase in viscosity. However, careful inspection of the relative diffusion coefficients shows two peculiarities: (i) ratio of the diffusion coefficients for the solvent and ions drastically changes its behaviour around mole fraction of IL 0.2, (ii) ratio of the diffusion coefficients for the counterions inverses around mole fraction of IL 0.5. These findings infer significant changes in dynamics of the studied systems with varying composition, presumably due to changes in solvation and association patterns.

With the aim to elucidate the rotational and translational diffusive motion of [Bmim]<sup>+</sup> cation in [Bmim][PF<sub>6</sub>] and [Bmim][TfO] ILs, and their mixtures with acetonitrile-D<sub>3</sub>, the high-resolution quasi-elastic neutron scattering (QENS) measurements were carried out as a function of composition and temperature. Translational and rotational dynamics was investigated in terms of diffusion coefficients and specific correlation times. It was found, as concentration of ILs in AN increases, the translational motion of [Bmim]<sup>+</sup> cation slows down drastically. The variation of translational diffusion as a function of temperature is expected to follow Arrhenius equation. To understand the observed regularities the different mechanisms of translational and rotational diffusion were explored.

To clarify an influence of microscopic structure and particle dynamics on macroscopic transport properties of the imidazolium-based ILs and their mixtures with molecular liquids, the state-of-the-art atomistic-precision molecular dynamics simulations have been performed on pure ILs and their mixtures with molecular liquids by applying a new methodology in the force field generation [3,4]. The conductivity correlates with a composition of ion aggregates simplifying its predictability. The maximum is found at  $x(\text{IL})$ , where the number of ion pairs starts to exceed the number of free ions.

### References

1. Kalugin O.N., Iu. Voroshylova, A.V. Riabchunova, E.V. Lukinovaa, V.V. Chaban / Conductometric study of binary systems based on ionic liquids and acetonitrile in a wide concentration range // *Electrochim. Acta*. – 2013. – V. 105. – P. 188-199.
2. B.A. Marekha, O.N. Kalugin, M. Bria, R. Buchner, A. Idrissi / Translational Diffusion in Mixtures of Imidazolium ILs with Polar Aprotic Molecular Solvents// *J. Phys. Chem. B*.- 2014.-Vol.-118. P. 5509–5517.
3. V.V. Chaban, I.V. Voroshylova, O.N. Kalugin / A new force field model for the simulation of transport properties of imidazolium-based ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. – P. 7910-7920.
4. V.V. Chaban, I.V. Voroshylova, O.N. Kalugin, O.V. Prezhdo / Acetonitrile Boosts Conductivity of Imidazolium Ionic Liquids // *J. Phys. Chem. B*. – 2012. – V. 116. – P. 7719–7727.

### ԻՈՆԱԿԱՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՆՈՐ ԴԱՍ

Կալուգին Ռ.Ն., Մարեկհաք Բ.Ա., Կովերգա Վ.Ա., Արդելնասեր Իդրիսսի

Ներկայացված է ներկայումս քիմիայի և քիմիական տեխնոլոգիայի տարբեր ճյուղերում իոնական լուծույթների օգտագործման ակնարկը: Հատուկ ուշադրություն է դարձված իոնական լուծույթների և դրանց մեկեկույթար հեղուկների հետ բինար խառնուրդների էլեկտրաքիմիական կիրառմանը: Մանրամասն դիտարկված են միկրոկառուցվածքի մոլեկուլյար մոդելավորման սեփական փորձնական հետազոտությունները և միջմասնիկային փոխազդեցության առանձնահատկությունները հետազոտվող բինար սիստեմների տրանսպորտային հատկությունների ձևավորման վրա:



## 1.5. ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ПЛОДОВО-ЯГОДНЫХ КОСТОЧЕК

<sup>1</sup>Камалян О.А., <sup>2</sup>Саргсян А.В.

<sup>1</sup> *Национальный аграрный университет Армении, г.Ереван, ул. Теряна, 74, [kamalyan@ysu.am](mailto:kamalyan@ysu.am)*

<sup>2</sup> *Арцахский научный центр, НКР, г.Степанакерт, ул. Тигран Меци, 10, [anyuta.sargsyan@mail.ru](mailto:anyuta.sargsyan@mail.ru)*

**Ключевые слова:** бифункциональные сорбенты, энтеросорбция, окисленные угли, сорбция тяжелых металлов

Неблагополучные экологические условия окружающей среды и, как следствие, такие различные заболевания, которые приводят к накоплению в организмах человека и животных различных токсических веществ, требуют нового подхода при решении проблемы защиты здоровья. В настоящее время наиболее эффективным способом решения этой проблемы является сорбционная детоксикация организма животных и людей. К ним относятся гемосорбция, т.е. очищение крови вне организма, плазмасорбция и лимфосорбция, энтеросорбция, т.е. детоксикация организма в желудочно-кишечном тракте и другие.

Наиболее перспективным методом детоксикации организма является гемосорбция, которая основана на удалении различных токсических веществ из организма при различных заболеваниях- раковых, противоимунных, инфекционных, аллергических и др.

В зависимости от типа связи между сорбентом и сорбтивом, гемосорбенты условно делят на две группы. К первой группе относятся такие нейтральные сорбенты, как активные угли, силикагели, алюмогели, нейтральные сополимеры без ионогенных групп. Их сорбционные свойства обусловлены вандерваальсовыми взаимодействиями между адсорбентом и адсорбтивом. Поэтому их сорбционная емкость определяется в основном их текстурными параметрами- удельной поверхностью, средним размером пор, удельным объемом пор, фрактальной размерностью поверхности и др.

К второй группе гемосорбентов относятся ионообменные сорбенты- сорбционные свойства которых обусловлены в основном химической природой поверхности. С практической точки зрения более широкое применение имеют комбинированные сорбенты, т.е. сорбенты, которые обладают свойствами сорбентов обоих типов. Основным способом их получения является создание различных функциональных групп на поверхности нейтральных сорбентов способом химического модифицирования [1].

Для применения в медицинских целях особое внимание уделяется углеродным сорбентам, так как они в наибольшей степени удовлетворяют достаточно жестким требованиям, предъявляемым к медицинским сорбентам. Для получения таких сорбентов обычно используют сырье растительного происхождения, в основном различные плодово-ягодные косточки, так как они не только в наибольшей степени обеспечивают химическую чистоту полученных сорбентов, но и обеспечивают необходимую воспроизводимость свойств полученных сорбентов.

В докладе представлены некоторые результаты изучения сорбционных свойств бифункциональных сорбентов, полученных из плодово-ягодных косточек- отходов переработки сельхозпродукции.

Для получения карбонизатов, т.е. продуктов термического обугливания сырья, использовали установку с вращающимся кварцевым реактором (рис.1). Данная установка позволяет провести карбонизацию как в токе различных газов, так и в атмосфере разряженного воздуха. Кроме этого она позволяет провести нагревание с определенной скоростью.

Дальнейшим окислением карбонизатов различными окислителями получили сорбенты с окисленной поверхностью.

Как было показано при помощи соответствующих измерений, наибольшее содержание поверхностных кислородсодержащих групп обеспечивается окислением карбонизатов пероксидом водорода, генерированного в электрохимической ячейке(рис.2). Оптимальным режимом окисления оказался использование в качестве электролита 5М раствора серной кислоты, а плотность тока - 15мА/см<sup>2</sup>.

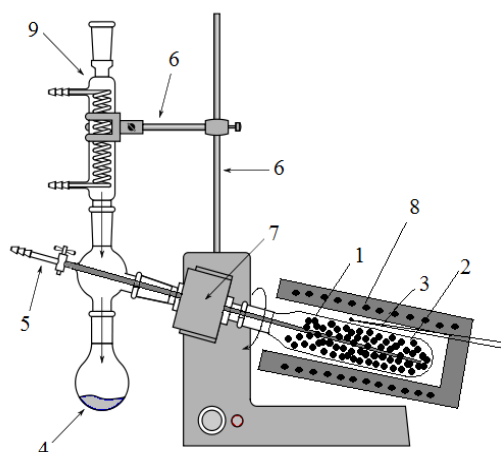


Рис.1- Схема установки получения карбонизатов

1- Вращающийся кварцевый реактор, 2- сырье, 3-термопара, 4-приемник конденсата, 5-кран подачи газа, 6-штатив, 7-электромотор, 8-нагреватель, с терморегулятором, 9-обратный холодильник

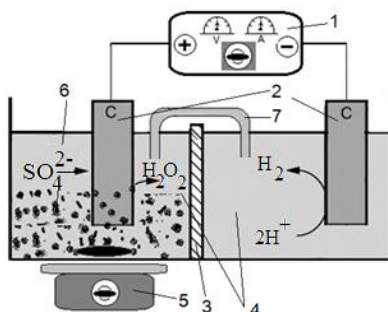


Рис. 2. Схема установки электрохимического окисления карбонизатов

1-источник питания, 2-графитовые электроды, 3-стеклянная перегородка, 4-электролит, 5-магнитная мешалка, 6- окисляемый карбонизат, 7- электролитный мостик.

Для характеристики поверхностных функциональных групп окисленных сорбентов, обычно их титрируют основаниями разной силы -  $NaHCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $NaOH$  и  $C_2H_5O$  [2]. Учитывая, что гидрокарбонат нейтрализует более сильные кислотные центры, карбонат- эти центры и карбоксильные центры,  $NaOH$ -также фенольные центры, а  $C_2H_5ONa$ - все кислотные центры, по результатам титрования этими реагентами можно судить о наличии тех или иных функциональных центров на поверхности окисленных углеродных сорбентов.

На рис 3. приведены схемы таких групп, наиболее часто обнаруживаемых на поверхности окисленных углеродных сорбентов.

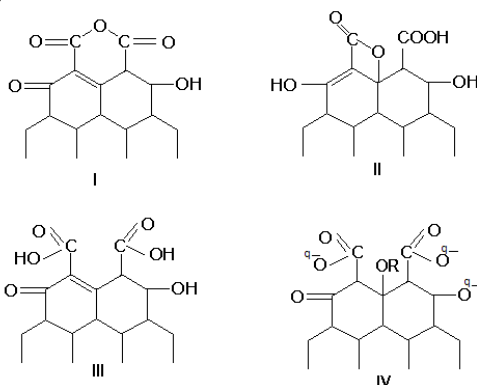


Рис.3 Схема поверхностных функциональных групп на окисленном карбонизате  
При недостаточности воды вероятнее образование поверхностных ангигридных групп (I).

В результате гидратации эта группировка переходит в состояние (II), содержащей карбоксильную группу, фенольный гидроксил и четырехчленное лактонное кольцо, который при определенных условиях, например под воздействием соды, может раскрыться и перегруппироваться в хиноидную структуру с образованием еще одной карбоксильной группы. (III) и (IV) группировки содержат типичные карбоксильные и фенольные кислотные группы, которые частично ионизованы.

В таблице 1 приведены основные физико-химические характеристики сорбента, полученного из обезжиренных косточек винограда. Он не только имеет наибольшее число функциональных групп, но и характеризуется большой удельной поверхностью, что составляет по Арановичу  $280 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Таблица 1

Основные физико-химические характеристики окисленных сорбентов

Характеристика	Величина
Насыпная плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	420
Удельная поверхность по Арановичу, $\text{м}^2/\text{г}$	280
Удельный объем пор по сорбции воды, $\text{см}^3/\text{г}$	0,35
Механическая прочность на раздавливание, $\text{кг}/\text{см}^2$	34
Зольность, %	$1,8 \pm 0,2$
Средний диаметр пор, нм	$20 \pm 2$
Сорбционная емкость по йоду, $\text{мг}/\text{г}$	$35 \pm 2$
Сорбционная емкость по метиленовому голубому, $\text{г}/\text{г}$	$25 \pm 2$

Была изучена сорбция ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  в статических условиях при  $\text{pH}=1,5-6$ . Выявлено, что наибольшая степень извлечения этих ионов наблюдается при  $\text{pH}=4,5-5,0$ . Представлены оптимальные условия извлечения различных ионов, коэффициенты распределения и статические ионообменные емкости, которые составили 52; 46; 30; 18; 16; 14 соответственно. По коэффициентам распределения указанные ионы распределяются следующим образом:  $\text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ .

### Литература

1. Пьянова Л.Г. Углеродные сорбенты в медицине и протеомике // Химия в интересах устойчивого развития, 19 (2011), с. 113-122.
2. Боэм Х.П. Химическая идентификация поверхностных групп. В кн.: Стереохимия и механизмы каталитических реакций. — М.: Мир, 1968.- с. 186-288.
3. Камалян О. А., Саргсян А.В., Камалян Т.О. Активированные угли из виноградных косточек как сорбенты для очистки вин // Межд. Конф. “Химия и полная переработка биомассы леса”.- тезисы докл. Конф. - Санкт-Петербург, 2010 , с. 44.

### ՄՐԳԱՀԱՏԱՊՏՂԱՅԻՆ ԿՈՐԻՋՆԵՐԻՑ ԲԻՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՍՈՐԲԵՆՏՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ԴՐԱՆՑ ՄԴՈՐԲՈՒՄԱՅԻՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

<sup>1</sup>Քամալյան Օ.Ա., <sup>2</sup>Սարգսյան Ա.Վ.

Զեկուցումը վերաբերում է գյուղատնտեսական մթերքների վերամշակման թափոն հանդիսացող տարբեր մրգահատապտղային կորիզներից բիֆունկցիոնալ սորբենտների ստացմանը և լուծույթներից ծանր մետաղների սորբման դրանց ումային հատկությունների ուսումնասիրությանը:

Ներկայացված են տարբեր մետաղների իոնների կորզման գործակիցները, դրանց բաշխման գործակիցները և ստատիկ իոնափոխանակային տարողությունները: Ցույց է տրված, որ ըստ բաշխման գործակիցների մետաղների իոնները բաշխվում են հետևյալ կերպ՝  $\text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ .

## 1.6. КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ СОРБЕНТОМ, ПОЛУЧЕННЫМ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА РИСА

Макаренко Н.В.<sup>1</sup>, Ярусова С.Б.<sup>1</sup>, Земнухова Л.А.<sup>1,2</sup>, Азарова Ю.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН),*

*Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159*

<sup>2</sup> *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ),*

*Россия, 690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8*

*E-mail: yarusova\_10@mail.ru*

**Ключевые слова:** отходы производства риса, рисовая мука, соли фитиновой кислоты, сорбенты, тяжелые металлы

Многотоннажные возобновляемые отходы производства риса являются перспективным источником (сырьем) для получения ряда соединений и материалов, полезных человеку. Такое сырье содержит, как правило, природные биологически активные вещества, процесс выделения которых из отходов в большинстве случаев выгоднее химического синтеза. По своему химическому составу они отличаются от отходов других злаковых культур и могут служить сырьем для получения кремния и его соединений, а также рисового масла, полисахаридов, фосфорсодержащих соединений в виде солей инозитгексафосфорной кислоты (фитиновой кислоты). Сумма производных фитиновой кислоты в муке риса (отход, образующийся при шлифовке зерна риса) составляет 6 %. Следует отметить, что строение молекулы производных фитиновой кислоты (фосфоинозитолов), входящих в состав разных растений, до сих пор точно не установлено и в настоящее время изучается учеными разных стран. Фосфоинозитолы могут содержать не все шесть остатков фосфорной кислоты, а в них могут присутствовать от одной до пяти фосфорсодержащих групп. Соли фитиновой кислоты давно используются в медицине для стимуляции обмена веществ и восстановления в организме баланса фосфора, для лечения гастрита, в виноделии при производстве вин и коньков в качестве демецализаторов. Другой перспективной областью применения производных инозитгексафосфорной кислоты и других фосфоинозитолов, как показывают наши предыдущие исследования, может быть разработка экологических безопасных ингибиторов коррозии.

Известно [1–3], что сорбенты на основе фитиновой кислоты и ее производных могут применяться для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов. Поскольку важнейшими характеристиками сорбентов при оценке их эффективности являются величина сорбционной емкости и время достижения сорбционного равновесия, представляет интерес изучение кинетических закономерностей сорбции ионов тяжелых металлов сорбентами на основе производных фитиновой кислоты, полученными из отходов производства риса, что и является целью данного исследования.

Для получения сорбента на основе производного фитиновой кислоты (далее – фитиновый сорбент) предварительно из муки риса осуществляли экстракцию фитиновой кислоты по разработанной ранее методике, описанной в работе [4]. Из очищенного методом ультрафильтрации экстракта осаждали соль фитиновой кислоты 10 %-ным раствором гидроксида натрия при pH 7.0–8.0, которую затем отделяли от раствора фильтрованием, промывали на фильтре водой, высушивали на воздухе до постоянной массы. Удельная поверхность полученного образца составляет  $6.7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ .

Опыты по кинетике сорбции проводили в статических условиях из водных растворов солей хлоридов кобальта, кадмия, цинка, никеля, меди, стронция, свинца и марганца при перемешивании на магнитной мешалке RT 15 power (IKA WERKE, ФРГ). Растворы соответствующих солей вышеуказанных металлов заданной концентрации готовили растворением их точных навесок в дистиллированной воде. В серию пробирок помещали навески сорбента по 0.05 г, заливали их 20 мл водного раствора соли соответствующего металла с начальной концентрацией ионов  $200 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$  и перемешивали при различных временных интервалах – от 1 до 180 мин. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем концентрацию соответствующих ионов.

Сорбционную емкость ( $A_c, \text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ ) исследуемого сорбента рассчитывали по формуле:

$$\dot{A}_{\bar{n}} = \frac{(C_{\bar{e}\bar{n}\bar{o}} - C_{\bar{o}})}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где  $C_{\text{исх}}$  – исходная концентрация иона металла в растворе, ммоль·л<sup>-1</sup>;  $C_p$  – равновесная концентрация иона металла в растворе, ммоль·л<sup>-1</sup>;  $V$  – объем раствора, л;  $m$  – масса сорбента, г.

Степень извлечения ионов металлов ( $\alpha$ , %) рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{(C_{\bar{e}\bar{n}\bar{o}} - C_{\bar{o}})}{C_{\bar{e}\bar{n}\bar{o}}} \cdot 100\% \quad (2)$$

Кинетические данные по сорбции ионов металлов анализировали в соответствии с кинетическими моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядков [5, 6].

Проведенные исследования показали, что в кинетике процесса извлечения исследуемых металлов фитиновым сорбентом наблюдаются различия. Равновесие в распределении ионов металлов между раствором и сорбентом устанавливается через 4 мин для ионов Pb<sup>2+</sup>, через 16 мин для ионов Zn<sup>2+</sup>, через 30 мин для ионов Cu<sup>2+</sup>, через 60 мин для ионов Cd<sup>2+</sup> и Sr<sup>2+</sup>, через 120 мин для ионов Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup>. Величины сорбционной емкости исследуемого сорбента по отношению к ионам Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup> составляют в условиях равновесия соответственно 0,4, 1,16, 1,2, 0,7, 0,8, 1,4, 1,0 и 0,8 ммоль·г<sup>-1</sup> (степень извлечения 99,0, 99,7, 97,4, 98,3, 87,0, 89,5, 73,5 и 58,3 %).

При анализе интегральных кинетических кривых установлено, что кинетическая модель псевдо-второго порядка является наиболее подходящей для описания сорбции ионов металлов фитиновым сорбентом, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции, приведенные в таблице.

Таблица

Результаты обработки интегральных кинетических кривых сорбции ионов тяжелых металлов фитиновым сорбентом в соответствии с моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядков

Ион металла	R <sup>2</sup>	
	Кинетическая модель псевдо-первого порядка	Кинетическая модель псевдо-второго порядка
Pb <sup>2+</sup>	0.9661	0.9999
Zn <sup>2+</sup>	0.9802	0.9999
Cu <sup>2+</sup>	0.8789	0.9999
Cd <sup>2+</sup>	0.7657	0.9997
Sr <sup>2+</sup>	0.9393	0.9999
Mn <sup>2+</sup>	0.9858	0.9901
Co <sup>2+</sup>	0.9723	0.9882
Ni <sup>2+</sup>	0.8897	0.9985

Таким образом, в работе исследованы кинетические свойства сорбента на основе производного фитиновой кислоты, полученного из отходов производства риса, по отношению к ионам тяжелых металлов. Установлено, что время достижения сорбционного равновесия для исследуемых ионов различно. Наибольшие величины степени извлечения в условиях равновесия наблюдаются при сорбции ионов Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup>. Проведенные исследования свидетельствуют о возможности применения производных фитиновой кислоты, полученных из отходов производства риса, в процессах очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов.

### Литература

1. Li R., Liu L., Yang F. Removal of aqueous Hg(II) and Cr(VI) using phytic acid doped polyaniline/cellulose acetate composite membrane // Journal of Hazardous Materials. 2014. Vol. 280. P 20–30.
2. Iemma F., Cirillo G., Gianfranco Spizzirri U., Puoci F., Ilaria Parisi O., Picci N. Removal of metal ions from aqueous solution by chelating polymeric microspheres bearing phytic acid derivatives // European Polymer Journal. 2008. Vol. 44. P.1183–1190.
3. Torre M., Rodriguez A. R., Saura-Calixto F. Effects of Dietary Fiber and Phytic Acid on Mineral Availability // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 1991. Vol. 30:1. P.1–22.

4. Колзунова Л.Г., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Куриленко Л.Н., Сергиенко В.И. Использование ультрафильтрации для извлечения солей фитиновой кислоты из отходов производства риса // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73, вып. 10. С. 1644–1651.
5. Coleman N. J., Brassington D. S., Raza A., Mendham A. P. Sorption of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  by waste-derived 11 Å tobermorite // Waste Management. 2006. Vol. 26. P. 260–267.
6. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes // Process Biochemistry. 1999. Vol. 34. P. 451–465.

## ԾԱՆԴ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԻՈՆՆԵՐԻ ԿԼԱՆՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԲՐՆԶԻ ԱՐՏԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԹԱՓՈՆՆԵՐԻՑ ՍՏԱՑՎԱԾ ՍՈՐԲԵՆՏՈՎ

Մակարենկո Ն.Վ., Յառուսովա Ս.Բ., Ջեմնուխովա Լ.Ա., Ազառովա Յու. Ա.

Ուսումնասիրված է բրնձի արտադրության թափոններից ստացված ֆիտինային թթվի ածանցիվների հիման վրա ստացված սորբենտով ծանր մետաղների իոնների ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) կլանման կինետիկան: Ցույց է տրված ֆիտինային թթվի աղերի կիրառման հնարավորությունը. ջրային լուծույթները ծանր մետաղների իոններից մաքրման համար:

## 1.7. ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИИ И ТИТАНЕ С ОПРЕДЕЛЕННЫМИ МАГНИТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

<sup>1,2</sup>Руднев В.С., <sup>1</sup>Лукиянчук И.В., <sup>1</sup>Адигамова М.В., <sup>1</sup>Морозова В.П.

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки. Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, пр-т 100 лет Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022, Россия*

<sup>2</sup>*Дальневосточный федеральный университет, 690950, г. Владивосток, ул., Суханова, 8, ДВФУ  
E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru*

**Ключевые слова:** плазменно-электролитическое оксидирование; покрытия с ферро-, ферри- и антиферромагнитными свойствами; нано- и микрокристаллиты

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) – формирование в электролитах оксидных слоев на поверхности вентильных металлов (Al, Ti, Zr, Nb, Mg, W и др.) действием искровых и микродуговых электрических разрядов – развитие метода традиционного анодирования. Особенности ПЭО позволяют вводить в формируемый на поверхности металла анодный оксидный слой компоненты электролита, которые подвергаются воздействию высоких температур в каналах искровых и микродуговых электрических разрядов, реализуемых в прианодной области, и их окрестностях. В результате использование метода ПЭО дает возможность осуществлять синтез определенных химических соединений в составе растущих покрытий, встраивать в покрытия дисперсные твердые частицы из электролита, т.е. формировать покрытия сложного химического и фазового составов. ПЭО применяют для формирования защитных покрытий, в частности, износостойких и защищающих изделия от коррозионных разрушений. Возможности варьирования состава покрытий, заложенные в методе, постоянно расширяют потенциальные области применения ПЭО-покрытий. Отметим, например, исследования по получению ПЭО слоев с каталитическими, биосовместимыми, биоцидными, определенными оптическими свойствами.

В 2006 г. показано [1], что встраивание дисперсных частиц железа (размерами ~5 мкм) в ПЭО-покрытия из электролита приводит к формированию на алюминии оксидных слоев, поглощающих СВЧ-излучение определенных длин волн. По мнению авторов, предложенный подход – простой и эффективный путь синтеза и дизайна поглотителей микроволн.

В 2009 г. нами опубликована первая работа по применению щелочных электролитов с коллоидными частицами гидроксидов Fe(III) для синтеза на сплаве алюминия Fe-содержащих ПЭО-покрытий с

ферромагнитными характеристиками, рис. 1 [2]. Коллоидный раствор образовывался самопроизвольно при введении оксалата Fe(III) в щелочной базовый электролит.

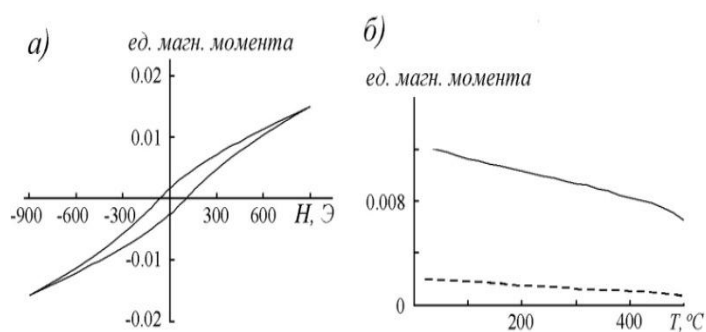


Рис. 1 [2]. Петля гистерезиса при комнатной температуре (а) и температурные зависимости (б) магнитных моментов для образцов из сплава алюминия с ПЭО-покрытиями, сформированных в коллоидном электролите состава, моль/л:  $0.066 \text{ Na}_3\text{PO}_4 + 0.034 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0.006 \text{ Na}_2\text{WO}_4 + 0.055 \text{ Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 0.025 \text{ Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Штриховая линия – остаточный магнитный момент.

В дальнейшем было показано [3-6], что ферромагнитные свойства покрытий определяют образующиеся в порах покрытий (каналах пробоев) конгломераты нано- или микроразмерных кристаллитов, состоящих преимущественно из восстановленных металлов электролита и подложки, рис. 2. Было установлено, что образование кристаллитов в порах связано с попаданием в каналы пробоев коллоидных частиц гидроксидов металлов из электролита. Было показано, что изменение концентрации Fe(III) в электролите, дополнительное введение в электролит Co(II) или Ni(II) позволяет менять состав кристаллитов и, соответственно, магнитные характеристики формируемых покрытий. Были сформированы и изучены покрытия с ферро-, ферри- и антиферромагнитными свойствами, покрытия, при определенных условиях меняющие направление намагниченности на обратное. Получены данные по влиянию электрических и временных условий, температурных воздействий на магнитные характеристики покрытий.

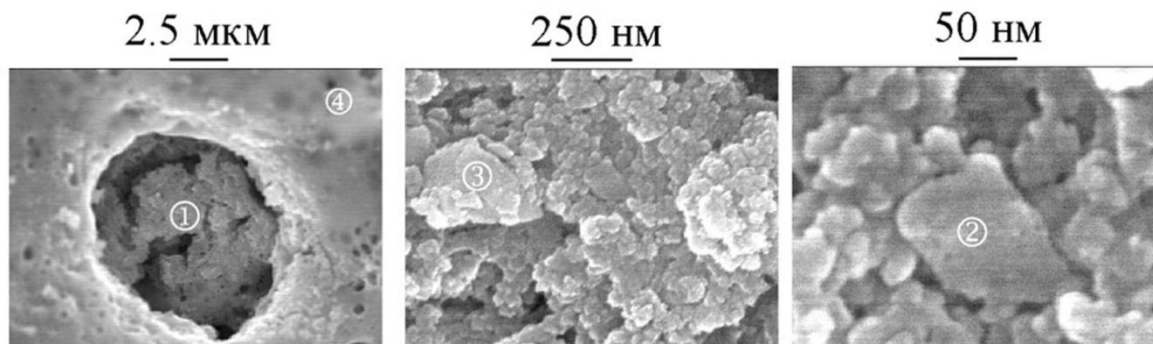


Рис. 2 [3]. Конгломерат нанокристаллитов в поре покрытия на титане. Состав нанокристаллитов, ат. %: 6.6 O; 0.9 P; 8.2 Ti; 76.8 Fe и 7.5 W

В докладе будет представлен обзор выполненных исследований, раскрыты возможности метода плазменно-электролитического оксидирования в электролитах с коллоидными частицами гидроксидов переходных металлов для формирования на поверхности алюминия, титана и их сплавов оксидных слоев с определенными магнитными характеристиками, намечены пути дальнейших исследований в этом направлении.

### Литература

1. Jin F.Y., Tong H.H., Li J. et al. // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201. № 1-2. P. 292.
2. Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В. и др. // Докл. АН. 2009. Т. 428. № 3. С. 349.
3. Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 5. С. 494.
4. Руднев В.С., Адигамова М.В., Лукиянчук И.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 5. С. 459.
5. Руднев В.С., Морозова В.П., Лукиянчук И.В. и др. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 5. С. 863.
6. Rudnev V.S., Adigamova M.V., Lukiyanchuk I.V. et al. // J. Alloy. Compd. 2015. V. 618. P. 623.

## ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԾԱԾԿՈՒՅԹՆԵՐ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ԵՎ ՏԻՏԱՆԻ ՎՐԱ, ՈՐՈՆՔ ՈՒՆԵՆ ՈՐՈՇԱԿԻ ՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐ

Ռուդնեվ Վ.Ս., Լուկիյանչուկ Ի.Վ., Ադիգամովա Մ.Վ., Մոռոզովա Վ.Պ.

Բերված են պլազմա-էլեկտրաքիմիական եղանակով օքսիդային շերտերի սինթեզման, որի ընթացքում ծածկույթների ծակոտիներում առաջանում են երկաթի կամ կոբալտի միկրո- և նանոբյուրեղներ, ասպարեզում կոլեկտիվի կատարած աշխատանքների ակնարկը: Փոխելով էլեկտրոլիտի բաղադրությունը կարելի է ուղղորդված ձևով ստանալ ծածկույթներ ֆերոի-, ֆերո- կամ անտիֆերոմագնիսական բնութագրերով:

### 1.8. КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИИ, СОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДЫ КОБАЛЬТА, МЕДИ И ЦЕРИЯ

<sup>1,2</sup>Руднев В.С., <sup>1</sup>Лукиянчук И.В., <sup>1</sup>Тырина Л.М.

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки. Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, пр-т 100 лет Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022, Россия*

<sup>2</sup>*Дальневосточный федеральный университет, 690950, г. Владивосток, ул., Суханова, 8, ДВФУ  
E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru*

**Ключевые слова:** плазменно-электролитическое оксидирование; пропитка; каталитически активные покрытия; окисление CO; оксиды переходных металлов

Многокомпонентные катализаторы на основе оксидов переходных и редкоземельных металлов находят широкое применение в реакциях окисления-восстановления [1–3]. В гетерогенном катализе для закрепления, стабилизации частиц активного компонента, поддержания их высокой дисперсности и предотвращения спекания каталитически активные соединения наносят на оксидный носитель. В системах дожигания выхлопных газов автотранспорта и промышленных производств в качестве носителей используют керамические и металлические монолиты [3, 4]. Одним из способов получения композитов ‘оксидный слой/металл’ является метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), который заключается в электрохимическом окислении вентильных металлов или сплавов в условиях действия искровых и дуговых электрических разрядов на границе раздела металл/электролит [5]. Варьируя состав электролита, режимы формирования, метод позволяет формировать на поверхности вентильных металлов оксидные слои разнообразного состава, в том числе композиции, широко используемые в гетерогенном катализе в качестве подложек и собственно катализаторов. Использование сочетания ПЭО с другими методами значительно расширяет его возможности в плане получения каталитически активных систем на металлических носителях.

Используя метод ПЭО, получены оксидные носители  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , обладающие развитой поверхностью и высокой влагоемкостью, что важно для дальнейшего нанесения каталитически активной массы с помощью пропитки. Установлено, что последовательное введение кислородных соединений Ni(II), Cu(II), Mn(II), Co(II) и Ce(III) в ПЭО-слои  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  на сплаве алюминия Д16 методом пропитки с последующим отжигом сопровождается последовательным снижением температуры полуконверсии CO в  $\text{CO}_2$ , т.е. повышением каталитической активности катализаторов (рис. 1) [6]. При этом согласно данным рентгеноэлектронной спектроскопии на поверхности таких образцов присутствуют в основном кислородные соединения меди, кобальта и церия, в то время как оксиды никеля и марганца не обнаружены.



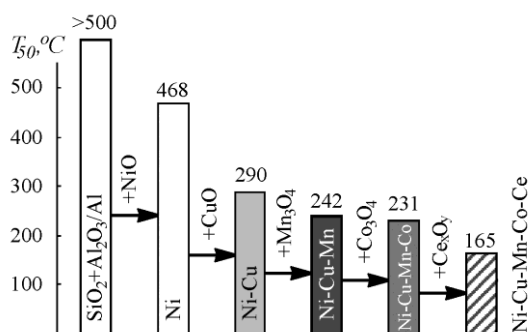


Рис. 1. Влияние последовательной пропитки композитов  $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  на температуру полуконверсии  $\text{CO}$   $T_{50}$  [6]. Исследования выполнены с помощью проточной каталитической установки BI-CATflow 4.2(A), состав исходной реакционной смеси: 5%  $\text{CO}$  + воздух, скорость потока газа – 50 мл/мин, геометрическая поверхность образцов с покрытиями –  $\sim 12 \text{ cm}^2$ .

Как и следовало ожидать, исключение стадии пропитки в растворах солей никеля и марганца практически не снижает каталитической активности  $\text{Co}$ -,  $\text{Cu}$ -,  $\text{Ce}$ -содержащих композитов. При этом последовательность пропитки в растворах нитратов кобальта и меди и ацетата церия влияет как на состав покрытий, так и на их температуру полуконверсии (рис. 2). Композиты наиболее активны в тех случаях, когда последним из наносимых слоев является слой оксида церия. Высокая активность  $\text{Co}$ -,  $\text{Cu}$ -,  $\text{Ce}$ -содержащих композитов может быть связана с сильным взаимодействием нанесённых оксидов меди и кобальта с диоксидом церия с образованием на поверхности кластеров  $\text{Cu-Co-Ce-O}$  [7].

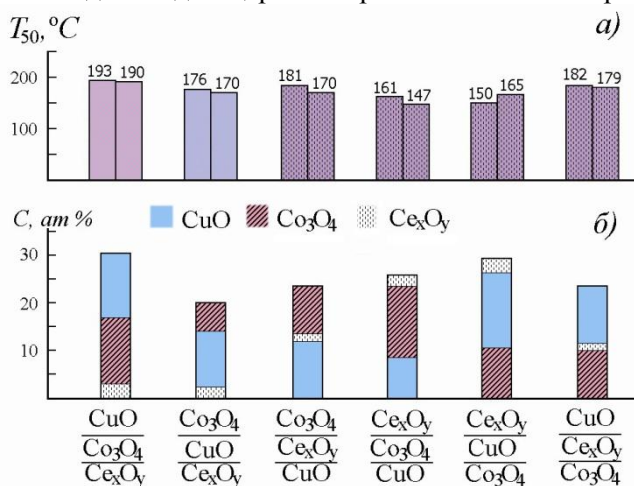


Рис. 2. Влияние последовательности трехкратной пропитки композитов  $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  на температуру полуконверсии  $\text{CO}$   $T_{50}$  (а) и на концентрацию активных элементов (переходных и редкоземельных металлов) в составе покрытий (б) по данным рентгеноспектрального микрозондового анализа. Общая высота каждого столбика (б) соответствует суммарной концентрации активных элементов в композите. Условия каталитических испытаний те же, что и на рис. 1.

Рентгеноэлектронный спектр одного из композитов показан на рис. 3. Для всех композитов в поверхностном слое присутствуют  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ . В приповерхностном слое, наряду с перечисленными выше компонентами, присутствуют медь в состоянии  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ . Наличие катионов металлов переменной валентности в смеси однофазных оксидов делает возможным протекание одноэлектронных переносов между ними, что способствует высокой каталитической активности композитов в окислительно-восстановительных реакциях.

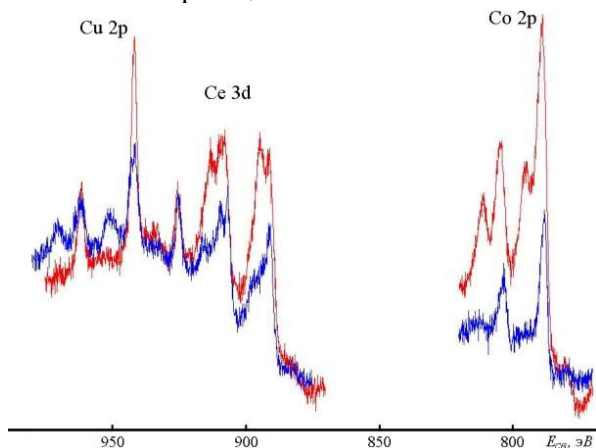


Рис. 3. Рентгеноэлектронные спектры поверхностного (нижний спектр) и приповерхностного (верхний спектр) слоев композита  $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ . РЭ-спектр приповерхностного слоя снимали после травления поверхности бомбардировкой ионами аргона с энергией 5000 эВ в течение 5 мин. В результате удалялся поверхностный слой толщиной  $\sim 3 \text{ nm}$ .

Каталитические свойства изученных систем в окислении СО воспроизводимы и стабильны во времени. Полученные образцы перспективны для испытаний в качестве катализаторов окисления других соединений, в том числе, содержащихся в отработанных газах автомобилей ( $\text{NO}_x$  и  $\text{C}_x\text{H}_y$ ).

### Литература

1. Somekawa S., Hagiwara T., Fujii K. et al. // Appl. Catal. A-Gen. 2011. V. 409-410. P. 209.
2. Saqer S.M., Kondarides D.I., Verykios X.E. // Appl. Catal. B-Environ. 2011. V. 103. P. 275.
3. Tikhov S.F., Chernykh G.V., Sadykov V.A. et al. // Catal. Today. 1999. V. 53. № 4. P. 639.
4. Avila P., Montes M., Miro E.E. // Chem. Eng. J. 2005. V. 109. № 1-3. P. 11.
5. Руднев В.С. // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 3. С. 283.
6. Тырина Л.М., Руднев В.С., Устинов А.Ю. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 4. С. 508.
7. Фирсова А.А., Хоменко Т.И., Ильичев А.Н., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 5. С. 713.

**ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎ ԾԱԾԿՈՒՅԹՆԵՐ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՎՐԱ, ՈՐՈՆՔ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՒՄ ԵՆ ԿՈՐԱԼՏԻ,  
ՊՂՆԶԻ ԵՎ ՑԵՐԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐ**

**Ռուդնեկ Վ.Ս., Տիրինա Լ.Ս., Լուկիյանչուկ Ի.Վ.**

Պլազմա-էլեկտրալիտիկ և ներծծման եղանակների համակցմամբ հետագա թրծման միջոցով ալյումինի համաձուլվածքի վրա ստացվել են ծածկույթներ, որոնք պարունակում են կորալտի, պղնձի և ցերիումի օքսիդներ: Պարզված է, որ մակերեսային շերտերի բաղադրությունը և կոմպոզիտների կատալիտիկ ակտիվությունը  $\text{CO}$ -ի օքսիդացման ընթացքում կախված է  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  կրիչի վրա ակտիվ բաղադրիչների նստեցման կարգից:

## 1.9. СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКИСЛЕННЫХ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОБЕЗЖИРЕННЫХ КОСТОЧЕК ВИНОГРАДА

<sup>1</sup>*Саргсян А.В.*, <sup>2</sup>*Камалян О.А.*

<sup>1</sup>*Арцахский научный центр,  
НКАР, г.Степанакерт, ул. Тигран Меци, 10, anyuta.sargsyan@mail.ru*

<sup>2</sup>*Национальный аграрный университет Армении,  
г.Ереван, ул. Теряна, 74, kamalyan@ysu.am*

**Ключевые слова:** бифункциональные сорбенты, окисленные угли, сорбция переходных металлов

Целью работы является выяснение возможности получения бифункциональных сорбентов комплексной переработкой косточек винограда сортов «Хндогни», «Баян-шире» и «Ркацители», выращиваемых в Нагорно-Карабахской Республике (НКР) в технических целях.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- определение физико-химических характеристик карбонизатов, полученных термообработкой в атмосфере воздуха и азота обезжиренных косточек винограда (ОЖКВ);
  - получение бифункциональных сорбентов окислением поверхности карбонизатов ОЖКВ и изучение текстурных и других физико-химических параметров их поверхности;
  - изучение адсорбции бензола, толуола, анионных ПАВ и катионов некоторых тяжелых металлов на поверхности карбонизатов ОЖКВ и бифункциональных сорбентов, полученных их окислением;
  - выяснение возможности извлечения ионов меди из модельных растворов.
  - На основании результатов исследований, показано, что:
1. В результате предварительного обезжиривания косточек винограда количество продуктов их карбонизации существенно уменьшается;
  2. Сорбенты, полученные при обработке поверхности карбонизатов ОЖКВ азотной кислотой, пероксидом водорода и другими окислителями, обладают селективными катионообменными свойствами в отношении некоторых тяжелых металлов;
  3. Сорбенты, полученные окислением карбонизатов ОЖКВ различными окислителями, бифункциональны и способны поглощать как неполярные вещества, так и катионы тяжелых металлов;
  4. Полученные углеродные сорбенты характеризуются большой сорбционной емкостью в отношении анионных ПАВ, бензола и толуола.

Карбонизацию ОЖКВ осуществили во вращающихся кварцевых реакторах в атмосфере воздуха или азота. Окисление поверхности полученных карбонизатов проводили как классическими химическими методами, с применением различных окислителей, так и хлором и пероксидом водорода, полученных в электрохимической ячейке.

Наибольшим удельным содержанием поверхностных кислородосодержащих функциональных групп (0,95 ммоль-экв/г) характеризуется сорбент, полученный окислением карбонизата (температура карбонизации 300°C) в течение 40 мин пероксидом водорода, генерированного в электрохимической ячейке.

При увеличении длительности окисления содержание таких групп уменьшается, что по видимому является следствием дальнейшего их глубокого окисления. Результатами исследования процессов окисления карбонизатов ОЖКВ установлено, что наибольшее содержание поверхностных кислородосодержащих функциональных групп составляет 0,95 ммоль-экв / г, из них карбоксильных - 0,75; лактонных - 0,04; фенольных - 0,16 ммоль-экв/г, а рассчитанная по уравнению Арановича удельная поверхность по низкотемпературной адсорбции азота - 280 м<sup>2</sup>/г. Установлено, что полученный сорбент является мезо-макропористым, отношение объемов этих пор –  $V_{\text{мезо}} : V_{\text{макро}} = 1,5 : 2$ , а максимум на кривой распределения пор по размерам расположен в области 20 нм.

**ԽԱՂՈՂԻ ՅՈՒՂԱԶԵՐԾՎԱԾ ԿՈՐԻԶՆԵՐԻՑ ՕՔՍԻԴԱՑՎԱԾ ԲԻՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՍՈՐԲԵՆՏԵՐԻ  
ՄԴՈՐԲՈՒՄԱՅԻՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

**ՄԱՐԳԱՅԱՆ Ա.Վ., ՔԱՄԱԼՅԱՆ Օ.Ա.**

Ներկայացված են Լեռնային Ղարաբաղի Հանրապետությունում տեխնիկական նպատակներով մշակվող «Խնդողնի», «Բայան-շիր» և «Ռկածիթելի» տեսակների խաղողի յուղագերծված կորիզներից ստացված բիֆունկցիոնալ սորբենտների սորբումային հատկությունները: Ցույց է տրված, որ ստացված սորբենտներն օժտված են անցումային մետաղների կատիոնների սորբման բարձր ակտիվությամբ:

# 1.10. ЛЕГИРОВАННЫЕ ПОЛИКАРБИНЫ: УДОБНЫЙ ПУТЬ К ЛЕГИРОВАННЫМ АЛМАЗНЫМ ФАЗАМ

**Сизов А.И., Седов В.С.\*, Звукова Т.М., Булычев Б.М.,  
Ральченко В.Г.\*, Хомич А.А.\***

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Россия,  
119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3, [aisizov@yandex.ru](mailto:aisizov@yandex.ru)*

*\*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, д.38,  
[sedovvadim@yandex.ru](mailto:sedovvadim@yandex.ru)*

**Ключевые слова:** легированные поликарбины, легированные алмазные фазы, синтез

Перспективы в создании электроники нового поколения, работающей в условиях экстремально высоких температур, связывают, прежде всего, с углеродными материалами. Это объясняется возможностью формировать из атомов углерода разнообразные одномерные (линейно-цепочечный углерод), двумерные (графен), а также гибридные (фуллерены, нанотрубки и т.п.) структуры, многие из которых обладают уникальными свойствами. Среди углеродных форм особое место занимает алмаз, который с одной стороны сочетает химическую стойкость, высокую теплопроводность и диэлектрические свойства, а с другой позволяет путем введения в алмазную структуру примесей различных типов получать легированные алмазные фазы с широким спектром электрофизических характеристик.

Известным методом получения легированных алмазных структур служит плазмохимический газофазный синтез (CVD-процесс), осуществляемый в присутствии легирующей добавки, в результате разложения которой легирующий элемент включается в образующуюся алмазную фазу. Этот метод имеет существенные ограничения, связанные с тем, что используемая легирующая добавка должна обладать высокой летучестью, что резко сужает круг возможных типов добавок, причем корректное введение таких добавок в газовую фазу плазмохимического реактора и поддержание их требуемой концентрации в ходе CVD-процесса часто представляет весьма сложную задачу.

Нами найдено, что для получения легированных алмазных структур могут быть использованы полимеры - предшественники алмазной фазы, в структуру которых легирующий элемент может быть предварительно химически встроен во время синтеза полимера. Предшественник алмазной фазы ряда поликарбина (рис.1) содержит стерически напряженную сеть из  $sp^3$  углеродных атомов, из которой при нагревании в благоприятных условиях формируется алмазная структура [1].

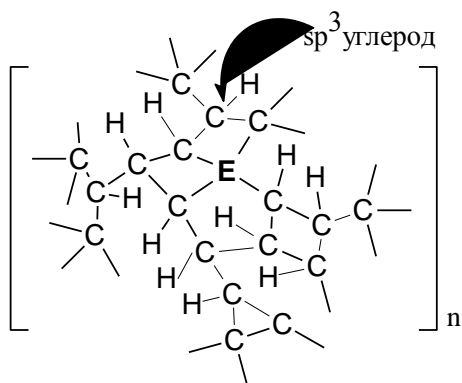
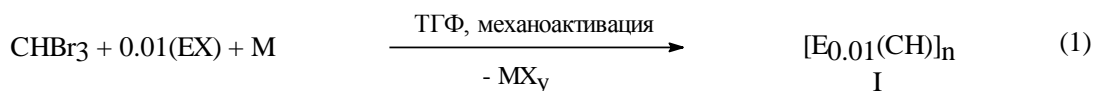


Рис. 1. Строение легированного поликарбина. Легирующий элемент Е химически связан в полициклической напряженной сети из  $sp^3$  углеродных атомов

Было установлено, что присутствие в этой углеродной сети легирующего элемента Е в количестве менее 1% ат. не изменяет механизм термического разложения полимера и такой легированный полимер способен превращаться в легированную алмазную фазу.

Для синтеза легированных поликарбинов были использованы реакции конденсации галоидных соединений двумя типами восстановителей – активными металлами и комплексами натрия с аренами. Реакции первого типа (схема 1) являются гетерогенными и протекают в условиях механической активации [2].

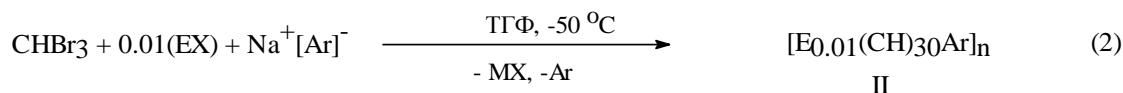


EX = SiBr<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>, GeCl<sub>4</sub>  
ZrCl<sub>4</sub>, BBr<sub>3</sub>, PBr<sub>3</sub>

M = Na, K, Ca, Mg

E = Si, Sn, Ge, Zr, B, P

В реакциях второго типа (схема 2) взаимодействие протекает гомогенно, образующиеся здесь полимеры II отличаются от полимеров I присутствием небольшого количества арена Ar, распределенного в сетке полимера [3].



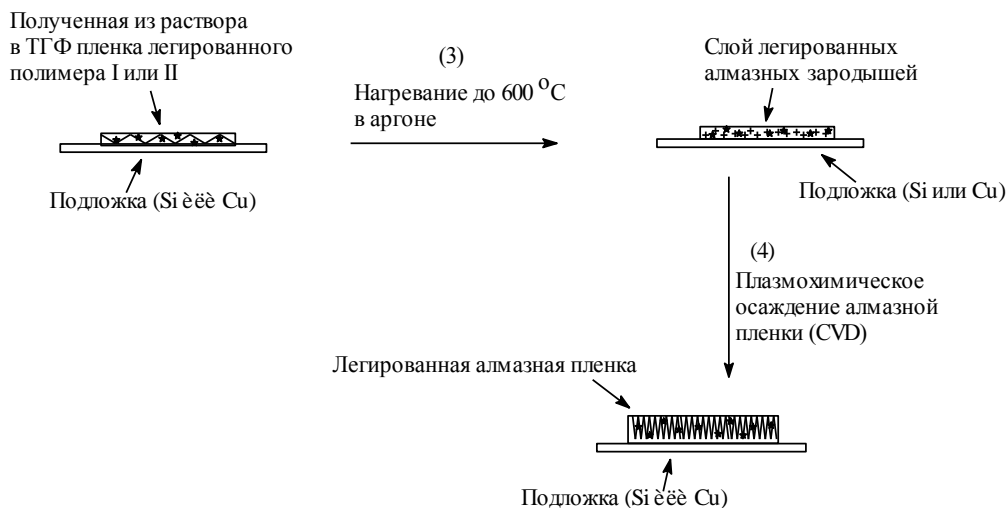
EX = SiCl<sub>4</sub>, BBr<sub>3</sub>, PBr<sub>3</sub>

Ar = дифенил, нафталин

E = Si, B, P

При очистке полимеров I и II из них были выделены фракции со средним молекулярным весом около 2500 – 3000, которые хорошо растворимы в органических растворителях (ТГФ, ДМФ). Отметим, что молекулярный вес выделяемых из реакций 1 и 2 полимеров может достигать 1000000, но плохая растворимость делают очистку и использование таких высокомолекулярных форм весьма проблематичными.

Было установлено, что необходимым условием формирования алмазной структуры из полимеров I и II является их разложение на подложке, промотирующей эпитаксиальный рост алмазной фазы. Нами были использованы два типа подложек – кремний и медь. В результате разложения нанесенной на подложку пленки полимера формируется фаза, состоящая из множества легированных алмазных зародышей (схема 3), причем плотность зародышей может достигать весьма значительной величины – 10<sup>11</sup> частиц на 1 см<sup>2</sup> поверхности подложки. Такая фаза представляет собой отличную основу для кристаллизации высококачественных алмазных покрытий в плазмохимическом синтезе, при этом легирующий элемент, присутствующий в зародышах интегрируется в структуру растущей алмазной пленки (схема 4).



Использование приведенного метода позволило получить ряд алмазных структур легированных атомами Si, Ge, Sn, B, P со степенями легирования порядка 1/1000000. Очевидным достоинством данной методики является то, что легирующей добавкой в этом случае может быть практически любое производное элемента E, а не только соединение с высоким давлением пара, как этого требует обычный метод получения легированных алмазных фаз. Так, например, по схеме 1 с использованием в качестве легирующих добавок комплексов (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub> (M = Ti, Zr; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> = цикlopентадиенил) нами были получены полимеры {[ (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>M ]<sub>0.01</sub>(CH)}<sub>n</sub>, в которых полимерная сетка легирована не отдельными атомами, а молекулярными фрагментами (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>M (такие полимеры, как оказалось, интересны не только как исходные вещества для синтеза легированных алмазных фаз, но и как катализаторы полимеризации олефинов). Вторым

преимуществом приведенного метода является значительное упрощение плазмохимического процесса. Если в обычном методе получения легированных алмазных пленок для CVD роста легированной пленки требуется предварительная искусственная нуклеация подложки ультрадисперсными алмазами и, как уже упоминалось выше, дозированное введение летучей легирующей добавки, то в приведенном методе образующийся слой легированных зародышей совмещает эти две функции - обеспечивает эффективную нуклеацию и служит источником легирующего элемента.

Таким образом, кажется весьма вероятным, что приведенный метод получения легированных алмазных структур с использованием легированных предшественников алмазной фазы ряда поликарбинов может служить удобной альтернативой известным методам синтеза легированных алмазных фаз.

### Литература

1. Bianconi P. A., Joray S. J., Aldrich B. L., et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 3191.
2. Сизов А. И., Звукова Т. М., Булычев Б. М. *Известия РАН, сер. хим.*, 2012, 3, 665.
3. Булычев Б. М., Звукова Т. М., Сизов А. И. и др. *Известия РАН, сер. хим.*, 2010, 9, 1678.

### ԼԵԳԻՐՎԱԾ ՊՈԼԻԿԱՐԲՈՆՆԵՐ՝ ՀԱՐՄԱՐ ԵՂԱՆԱԿ ԴԵՊԻ ԼԵԳԻՐՎԱԾ ԱԼՄԱՍՍՈՅԻՆ ՖԱԶԵՐԸ

Միգրով Ա.Բ., Մեդով Վ.Ս., Զվուկովա Տ.Ս., Բուլիչով Բ.Մ., Ռաչիենկո Վ.Գ., Խոմիչ Ա.Ա.

Զեկույցում քննարկվում են լեգիրված պոլիկարբոնների ստացման եղանակները, որոնցում լեգիրող համաձուլվածքում տարրը ներառված է ածխածնի  $sp^3$ - պոլիմերային կառուցվածքի ցանցում: Ցույց է տրված, որ այս տեսակի միացությունների օգտագործումը թույլ է տալիս զգալիորեն պարզեցնել նախապատրաստումը լեգիրված ալմաստային կառույցների ստացումը:

### 1.11. СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ РЗЭ, ЛЕГИРОВАННЫХ КАЛИЕМ И СЕРЕБРОМ

Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А.

ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения РАН  
Россия, 690022, Владивосток, пр. 100-летия Владивостоку, 159  
E-mail: [steblevskaya@ich.dvo.ru](mailto:steblevskaya@ich.dvo.ru)

**Ключевые слова:** манганиты РЗЭ, магнитные свойства, легирование.

В последние десятилетия проводятся обширный поиск и исследования различных оксидных систем, которые могут быть использованы в виде многофункциональных материалов, обладающих сочетанием электрических, диэлектрических, сегнетоэлектрических, магнитных и других свойств. Такие материалы могут найти применение в устройствах нового поколения для считывания и хранения информации, а также сенсорах магнитного поля. Открытие возможности управлять электрическими свойствами с помощью магнитных полей во «фрустрированных магнетиках»  $\text{RMnO}_3$ ,  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{RFeO}_3$  (R - редкоземельный элемент) с конкурирующими магнитными взаимодействиями между спинами показало, что магнитное упорядочение может стимулировать ферроэлектричество [1-3]. В частности, интерес к изучению физических свойств твердых растворов на основе  $\text{LaMnO}_3$  или  $\text{TbMnO}_3$  с замещением РЗЭ двухвалентными (Ca, Sr, Ba, Pb и др.) или одновалентными ионами (K, Na, Ag и др.) обусловлен обнаруженными в них эффектами прикладного значения, например колоссального магнитосопротивления и наличия большого магнитокалорического эффекта [4, 5]. Экспериментальные исследования систем такого типа в виде кристаллов, керамики и тонких пленок направлены на установление корреляций между составом, валентным состоянием марганца, видами и степенями порядка в кристаллических структурах и физическими свойствами. При этом прослеживается [4]

широкое варьирование физических свойств таких систем в зависимости от применяемых методов и условий синтеза.

Выбор методов синтеза оксидных функциональных композитов как в виде объемных керамических образцов, так и тонких пленок является одной из основных задач при создании материалов с определенным комплексом электрофизических, магнитных, оптических, механических и других потребительских свойств. Именно используемый способ получения материала в значительной степени влияет на состав, свойства, структуру, размеры частиц, а также технологичность процесса его получения. До сих пор одним из важных направлений современных исследований в области синтеза наноразмерных форм оксидов и материалов на их основе является разработка и совершенствование конкретных методик их получения, в том числе малоэнергетических. В этом отношении перспективными, по сравнению с высокотемпературными методами твердофазного синтеза, являются так называемые методы «мягкой химии» или растворные методы: золь-гель, осаждение из растворов, экстракционно-пиролитический [6, 7]. Последний метод можно также успешно применить для введения в композиционный материал модифицирующих добавок в любых количествах. Поскольку добавки вводятся в виде экстрактов на стадии их смешивания, получаемые прекурсоры и готовые продукты будут отличаться большой степенью однородности.

Настоящее сообщение посвящено изучению возможности получения сложнооксидных нанокompозитов марганца и лантана, марганца и тербия, в том числе допированных калием и серебром при низкотемпературном пиролизе органических экстрактов на базе экстракционных систем с различными полифункциональными лигандами, а также исследованию их магнитных свойств.

Ранее нами [8, 9] показана перспективность получения ферритов и манганитов редкоземельных элементов низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом.

Экспериментальные исследования оптимальных концентраций экстрагентов в исходной органической фазе и составов водных фаз показали, что для получения насыщенных экстрактов с целью дальнейшего использования их для синтеза мультиферроиков на основе смешанных оксидов тербия и лантана с марганцем, методом пиролиза успешно может использоваться экстракция металлов нейтральными, анионообменными и хелатообразующими экстрагентами из хлоридных растворов.

По данным проведенных магнитных исследований установлено (рис. 1), что полученный образец  $Tb_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$  при комнатной температуре проявляет парамагнитные свойства (рис. 1 – 2, кривая  $\delta$ ). При температуре 40-45 К (рис. 1 -1) исследуемое соединение переходит из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Величина коэрцитивной силы при температуре 10 К (рис. 1 -2, кривая  $a$ ) составляет 715 Э. При дальнейшем понижении температуры до 4 К в исследуемом образце  $Tb_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$  наблюдается фазовый переход ФМ – АФМ из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние (рис. 1 -1). Смещение петли гистерезиса при изменении температуры (рис. 1 -3, кривые  $a$  и  $\delta$ ) также свидетельствует о наличии обменного взаимодействия типа ферромагнетик-антиферромагнетик.

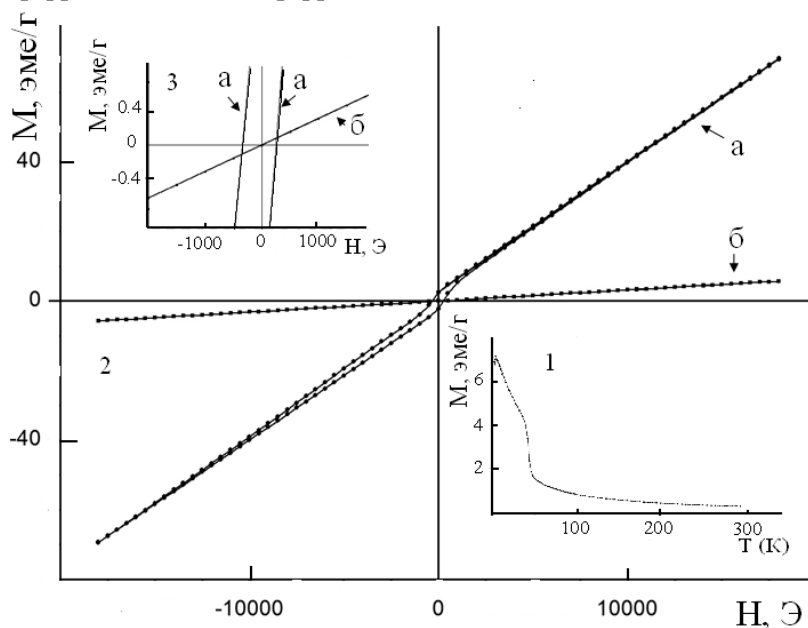


Рис. 1. Зависимость намагниченности образца  $Tb_{1-x}Ag_xMnO_3$  от температуры в поле 3000 Э (1) и напряженности магнитного поля (2, 3) при 10 К (а) и 300 К (б).



Экстракционно-пиролитическим методом синтезированы индивидуальные по данным рентгенофазового анализа манганиты  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ , где  $x = 0.1, 0.15, 0.185$ . Для определения температурной зависимости намагниченности образца манганита  $\text{LaMnO}_3$  проводили два типа измерений в режимах ZFC и FC. Данные кривые имеют характерный вид для материалов, проявляющих суперпарамагнитные свойства [10]. Кроме того, такое поведение кривых намагниченности в режимах ZFC и FC позволяет говорить о том, что образец манганита  $\text{LaMnO}_3$ , полученный низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом, состоит из наночастиц или их ансамблей. Для образца манганита  $\text{LaMnO}_3$  максимум на кривой ZFC, отвечающий за температуру блокировки, наблюдается при 20 К. После достижения  $T_b$  намагниченность уменьшается с увеличением температуры. По сути дела максимум, наблюдаемый на кривой ZFC, является суммой узких максимумов для частиц различных размеров. Наибольший вклад вносят частицы, составляющие большую объемную долю.

Согласно температурным зависимостям намагниченности, полученным в диапазоне температур 2-300 К, все соединения  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  являются ферромагнитными с температурой Кюри выше 300 К (рис.2). Образцы манганита  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  с содержанием калия 0.1 и 0.15 имеют примерно одинаковый вид температурных зависимостей намагниченности. У образца  $\text{La}_{0.815}\text{K}_{0.185}\text{MnO}_3$  проявляются при равных условиях более высокие значения намагниченности.

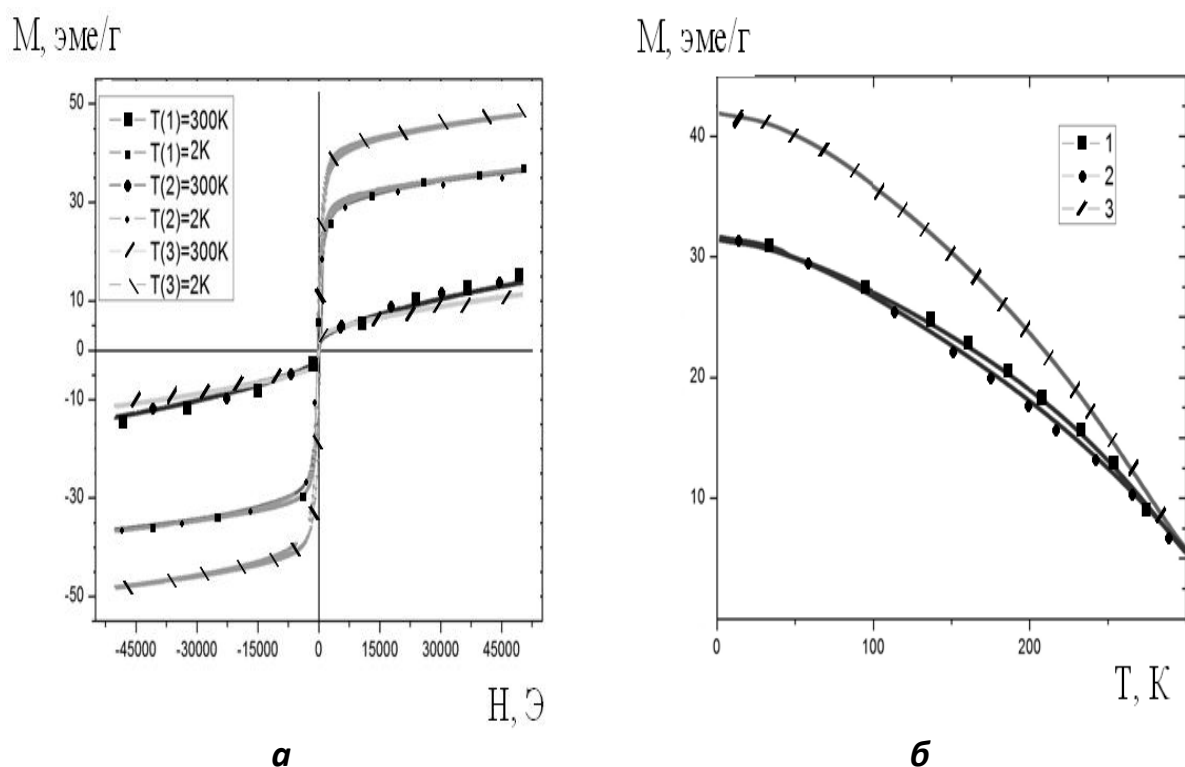


Рис.2. Полевые при 2 К и 300 К (а) и температурные в поле 10000 Э (б) зависимости намагниченности образцов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1$  (1), 0.15 (2), 0.185 (3), полученных экстракционно-пиролитическим методом.

Полученные при двух температурах 2 и 300 К полевые зависимости намагниченности показывают (рис. 2, а), что при температуре 300 К образцы  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  имеют схожие магнитные характеристики, и только в полях выше 10000 Э (рис. 2, б) намагниченность образца с  $x = 0.185$  становится выше, чем у образцов с  $x = 0.1, 0.15$ . Понижение температуры приводит к увеличению коэрцитивной силы и намагниченности насыщения, причем наибольшими значениями обладает образец со значением  $x = 0.185$ .

Таким образом, показана возможность синтеза низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом наноразмерных манганитов  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ , где  $x = 0.1, 0.15, 0.185$ . Образец  $\text{LaMnO}_3$  состоит из суперпарамагнитной и ферромагнитной фаз, причем первая фаза является преобладающей. При этом температура перехода суперпарамагнитной фазы в метастабильное состояние ( $T_b$ ) равна 20 К. Повышение содержания калия в составе образцов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  приводит к увеличению намагниченности.

## Список литературы

1. Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K. et al. // Nature. 2003, V. 426, P. 55.
2. Huз N., Pazk S., Shama P. A., Ahn J.S. et al. // Nature.. 2004, V. 429, P.392.
3. Mostovoy. M. // Phys. Rev. Lett. 2006, № 96, P. 067601
4. Abe N., Taniguchi K., Ohtani S. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. № 22. P. 1215.
5. Камиллов И.К., Гамзатов А.Г., Батдалов А.Б. и др. // Физика тв. тела. 2010. Т. 52. №. 4. С. 735.
6. Захарова Г.С, Волков В.Л., Ивановская В.В. и др.// Успехи химии. 2005. Т. 74. № 7. С. 651.
7. Холькин А.И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов. М.: КомКнига, 2006. 288с.
8. Стеблевская Н.И., Медков М.А. // Российские нанотехнологии. 2010. № 1- 2. С. 33.
9. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Белобелецкая М.В. // Хим. технология. 2009. Т. 10. № 6. С.350.
10. Hansen M.F., Murup S. // J. Magn. Mater. 1999. V. 203. P.

## ՀՀԷ-ՈՎ ՄԱԳՆԻՄԱԿԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄԻՆԵՐԱԸ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ, ՈՐՈՆՔ ԼԵԳԻՐԱՅՎԱԾ ԵՆ ԿԱԼՅՈՒՍՈՎ ԵՎ ԱՐԾԱԹՈՎ

Ստեբլևսկայա Ն.Ի., Բելոբելեցկայա Մ.Բ., Մեդկով Մ.Ա.

Ցույց է տրված բարդ օքսիդային  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{Tb}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$  և  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ , որտեղ  $x = 0.1, 0.15, 0.185$  նանոկոմպոզիտների ցածր ջերմաստիճանային էքստրակցիոն-պիրոլիտիկ ստացման եղանակի հեռանկարայնությունը:  $\text{LaMnO}_3$ -ի նմուշը կազմված է սուպերպարամագնիսային և ֆերոմագնիսային ֆազաներից, ընդ որում առաջին ֆազան գերակշռում է:  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  – ի նմուշում կայունի պարունակության աճը բերում է մագնիսականացվածության աճին:  $\text{Tb}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$  միացությունը պատկանում է բարդ մագնիսական կառուցվածքներին, որոնցում տարբեր ջերմաստիճաններում ներկա են ֆերոմագնիս-անտիֆերոմագնիս տիպի փոխանակային փոխազդեցություններ:

## 1.12. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ И ЛЮМИНИСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ РЗЭ

Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии  
Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022, Владивосток-22, проспект 100-лет  
Владивостоку, 159, e-mail: [steblevskaya@ich.dvo.ru](mailto:steblevskaya@ich.dvo.ru)*

**Ключевые слова:** люминофоры; оксиды, оксисульфиды и фосфаты РЗЭ; нанокмпозиты.

Одним из важных направлений современных исследований в области синтеза наноразмерных материалов на основе РЗЭ является разработка конкретных методик их создания и выявление наиболее эффективных из них [1-2]. Люминофоры, активированные европием или тербием, широко применяются в технике цветного телевидения и электронно-лучевых приборах различного назначения, для изготовления люминесцентных ламп, газоразрядных индикаторов, защитных покрытий, катодо- и рентгенолюминофоров. Для получения люминофоров чаще всего используются методы твердофазного синтеза [3-4]. В процессе синтеза возможно образование вторичных фаз за счет высоких температур, вследствие чего возникает химическая и гранулометрическая неоднородность продуктов синтеза, что приводит к невоспроизводимости свойств полученных материалов. Достижение однородности химического, фазового состава и однородного морфологического строения синтезированных продуктов являются теми условиями, которые определяют высокие показатели функциональных материалов РЗЭ и изделий на их основе. Для улучшения однородности продукта процессы синтеза проводят золь-гель, криохимическим, гидротермальным и другими методами [5-6]. Однако применяемые растворные методы также не универсальны. Поэтому актуальной остается

проблема разработки новых, эффективных, малозатратных методов, обеспечивающих получение функциональных материалов с высокими физическими параметрами, в том числе наноразмерных. Показана перспективность экстракционно-пиролитического метода для получения ряда функциональных материалов с полезными свойствами [7]. В последнем случае возможно получение различных форм простых и сложных по составу композитов на основе РЗЭ как в виде порошков, в том числе наноразмерных, так и тонкопленочных покрытий на различных подложках при низкотемпературном пиролизе органических экстрактов.

При использовании экстракционно-пиролитического метода следует, по-видимому, ожидать, что состав экстрактов будет определять состав, форму и размерность образующихся в результате пиролиза материалов. Предварительно для выбора наиболее эффективных экстракционных систем с точки зрения времени и энергозатрат были изучены условия термического разложения экстрактов-прекурсоров. Температура окончания термоллиза с образованием конечного продукта – оксида РЗЭ – и составы промежуточных и конечных продуктов определяются составом экстрагирующихся координационных соединений РЗЭ (таблица).

Состав продуктов пиролиза экстрактов

Экстракционная система	t,	Фазовый состав
$\text{EuCl}_3 + \text{ТАБАХ} + \text{АА}$	6	$\text{Eu}_2\text{O}_3$
$\text{EuCl}_3 (\text{TbCl}_3) + \text{ТАБАХ} + \text{АА}$	5	$\text{EuOCl} (\text{TbOCl})$
$\text{EuCl}_3$ или $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 + (\text{АА} + \text{ДП})$	3	$\text{Eu}_2\text{O}_3$
$\text{EuCl}_3 + \text{АА} + \text{ТБФ}$	7	$\text{EuPO}_4$
$\text{TbCl}_3 + \text{АА} + \text{ТБФ}$	7	$\text{TbPO}_4$
$\text{TbCl}_3 + \text{ТАБАХ} + \text{АА}$	6	$\text{Tb}_4\text{O}_7$
$\text{EuCl}_3 + \text{ДБМ} + \text{ТАБАХ}$	6	$\text{Eu}_2\text{O}_3$
$\text{TbCl}_3 + \text{ДП} + \text{АА}$	3	$\text{Tb}_4\text{O}_7$
$\text{EuCl}_3 + \text{ГФАА} + \text{ТАБАХ}$	7	$\text{EuF}_3$
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 + \text{ФЕН}$	4	$\text{Eu}_2\text{O}_3$
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 + \text{ФЕН}$	3	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$
$\text{EuCl}_3$ или $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 + (\text{АА} + \text{ФЕН})$	5	$\text{Eu}_2\text{O}_3$
$\text{TbCl}_3$ или $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 + (\text{АА} + \text{ФЕН})$	5	$\text{Tb}_4\text{O}_7$
$\text{TbCl}_3 + \text{АА} + \text{ТФФО}$	6	$\text{TbPO}_4$
$\text{EuCl}_3 + \text{АА} + \text{ТФФО}$	6	$\text{EuPO}_4$
$\text{EuCl}_3 + \text{АА} + \text{ДМСО}$		$\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$
$\text{EuCl}_3 + \text{АА} + \text{ДМСО}$		$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$

Как видно из таблицы, выбор экстракционных систем существенно влияет не только на состав продуктов пиролиза экстрактов, но и на температуру процесса. Образцы нанодисперсных оксидов и фосфатов РЗЭ после пиролиза представляют собой агломераты. После разрушения агломератов диспергированием образцов в этиловом спирте размеры частиц оксидов по данным АСМ составляют 5–10 нм. В образцах, полученных при одинаковой температуре и времени пиролизом различных по составу экстрактов, наблюдались различия в морфологии наночастиц.

Для выбора наиболее оптимальной температуры синтеза каждого из люминофоров с эффективными функциональными свойствами было изучено влияние температуры синтеза образцов люминофоров на одну из основных характеристик – интенсивность люминесценции. Следует отметить, что для каждого образца люминофора состав в изучаемом интервале температур оставался неизменным в соответствии с данными рентгенофазового анализа.

На рис. 1 приведен спектр люминесценции оксисульфида европия, полученного пиролизом смеси насыщенного экстракта европия и раствора серы в скипидаре в отношении  $\text{Eu} : \text{S} = 1 : 5$ .

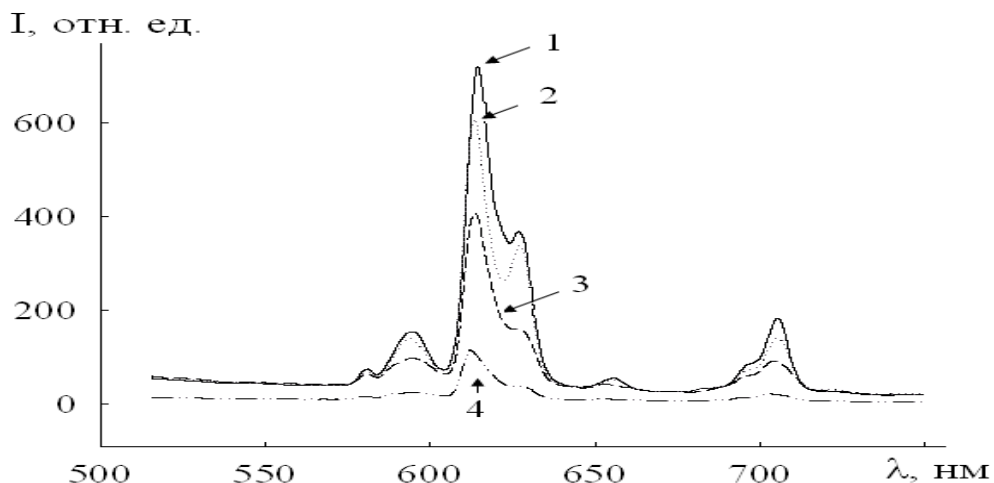


Рис. 1. Спектры люминесценции оксисульфида европия  $\lambda_{\text{exit}} = 395$  нм (300 К), полученного из экстракта европия с АА + ФЕН при температуре пиролиза: 1 – 550 °С, 2- 600 °С, 3- 650 °С, 4 – 700 °С.

В области 600–700 нм оксисульфидный люминофор европия показывает интенсивную люминесценцию красного цвета (рис. 1). Сравнение интенсивности люминесценции люминофоров, полученных при разных температурах пиролиза прекурсоров, проводили по полосе в спектре люминесценции с максимумом  $\approx 620$  нм, соответствующей переходу  $^5D_0 - ^7F_2$  иона  $\text{Eu}^{3+}$ .

Как видно на рис. 1 (кривая 1) наибольшей интенсивностью обладает оксисульфид европия, полученный при температуре 550 °С. При повышении температуры пиролиза от 600 до 700 °С интенсивность люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  постепенно снижается. Литературные данные объясняют это образованием при более низких температурах наноразмерных соединений[2].

На рис. 2 приведен спектр люминесценции образцов фосфата европия. Фосфат европия, обладающий максимальной интенсивностью полосы в спектре люминесценции с максимумом  $\approx 620$  нм, соответствующей переходу  $^5D_0 - ^7F_2$  иона  $\text{Eu}^{3+}$ , получен в отличие от оксисульфида, при более высокой температуре пиролиза, равной 700 °С (рис. 2, кривая 3).

Как понижение температуры пиролиза до 600 °С, так и повышение до 850 °С приводило к образованию фосфата, имеющего меньшие интенсивности люминесценции.

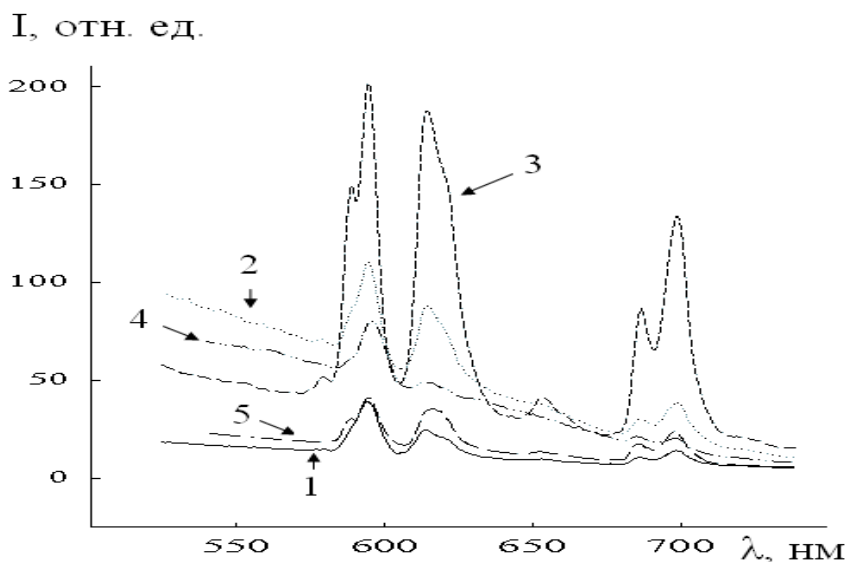


Рис. 2. Спектры люминесценции  $\lambda_{\text{exit}} = 395$  нм (300 К) фосфата европия, полученного из экстракта европия с АА + ТФФО при температуре пиролиза: 1 - 600 °С, 2- 650 °С, 3- 700 °С, 4 - 750 °С, 5 - 850 °С.

Введение в состав композита соактиватора – иттрия, приводит к увеличению интенсивности люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в несколько раз. Так, интенсивность полосы с максимумом  $\approx 620$  нм, соответствующая переходу  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ , возрастает в 5 раз.

При этом фосфат европия с активатором иттрием, характеризующийся максимальной интенсивностью люминесценции, синтезирован при более высокой температуре пиролиза прекурсора, равной  $750^\circ\text{C}$ . На рис. 2 приведены спектры люминесценции образцов фосфатов, полученных из экстракционных систем с ацетилацетоном и трифенилфосфиноксидом. При замене ТФФО на трибутилфосфат температура пиролиза в экстракционно-пиролитическом методе с получением фосфата европия и фосфата европия с активатором повышается соответственно на  $50^\circ\text{C}$  и  $100^\circ\text{C}$ .

В спектре люминесценции фосфата тербия, полученного низкотемпературным пиролизом, регистрируется полоса свечения с максимумом при 545 нм. При введении соактиваторов -гадолиния и неодима, данная полоса в спектре люминесценции сдвигается в более коротковолновую область и проявляется при 535–538 нм. При этом интенсивность данной полосы возрастает. Оба эти факта свидетельствуют об увеличении передачи энергии возбуждения на ион  $\text{Tb}^{3+}$  в присутствии соактиваторов – ионов  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$ . Причем, введение неодима в состав композита приводит к увеличению интенсивности люминесценции в два раза.

### Литература

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М: Мир, 2004. – 328 с.
2. Стороженко Г.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И. Нанодисперсные порошки: методы получения и способы практического применения// Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 1 - 2, С. 27-39.
3. Ge Shi-Chao, Huang Xi. Color Electronic-Fruorescent Display// Proc. of The SID. 1997. V. 28. №4. P. 371-379.
4. Бамбуров В.Г., Андреев О.В. Простые и сложные сульфиды щелочноземельных и редкоземельных элементов. // Журн. Неорган.химии. 2002. Т. 47. № 4. С. 676-683.
5. Siemons M., Weirich T., Mayer J., Simon U. Preparation of Nanosized Perovskite-Type Oxides via Polyol Method// Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. V. 630. № 3.P. 2083-2089.
6. Gao G.L., Fang Y., Wang M.Z., Hu D.D. Properties  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  nano-crystals prepared by thermo-decomposition of benzoic acid and nitrobenzioc acid complexes// Acta Physico-Chimica Sinica. 2002. V.18. № 5. P. 399-405.
7. Холькин А.И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов М.: КомКнига, 2006. – 288 с.

### ՀՀԷ-Ի ՎՐԱ ՀԻՄՆՎԱԾ ԼՅՈՒՄԻՆԱՖՈՐՆԵՐԻ ՑԱՐԳԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԼՅՈՒՄԻՆԵՍԵՆՏԱՅԻՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ստեփանակյա Ն.Ի., Բելոբելեցկայա Մ.Բ.

Ուսումնասիրված են էքստրակցիոն համակարգեր, որոնք թույլ են տալիս ստանալ ինտենսիվ լուսարձակող եվրոպիում և տերբիում պարունակող օքսիսուլֆիդային և ֆոսֆատային լյումինաֆորներ էքստրակցիոն-պիրոլիտիկ եղանակով: Ուսումնասիրված է պիրոլիզի ջերմաստիճանի ազդեցությունը լյումինաֆորների լուսարձակման հատկությունների վրա: Բացահայտված են ստացման բարենպաստ պայմանները և մշակված են էֆեկտիվ նանոչափերի, հազվագյուտ հողի էլեմենտներ պարունակող օքսիսուլֆիդային և ֆոսֆատային լյումինաֆորներ: Ստացված են կարմիր և կանաչ գույնի լուսարձակող լյումինաֆորներ, որոնք կարող են օգտագործվել որպես ակտիվ միջավայրեր էլեկտրոնա-ճառագայթային սարքերի էկրաններում, լյումինեսցենտային լամպերում և ինդիկատորներում:

### 1.13. ПОЛУЧЕНИЕ КАЛИЕВОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА ИЗ ДИАТОМИТОВ МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ

Баграмян В. В.

*Институт общей и неорганической химии им. М. Манвеляна НАН РА, Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, II переулок, дом 10, v\_bagramyan@mail.ru*

**Ключевые слова:** диатомит, силикат калия, микроволновая обработка, гидротермальная обработка

Силикат калия имеет широкую область применения в различных областях, от строительных материалов до косметических средств: в машиностроении, черной и цветной металлургии, в энергетической и лакокрасочной промышленности, в фармацевтике, при производстве стекла, керамики, сварочных электродов и т. д. Калиевое жидкое стекло используют в качестве связующего в составе композиционных материалов, неорганического клея, цементов, негорючих красок, моющих и чистящих средств и др.

В производстве в основном применяется двухстадийный традиционный метод получения растворов силикатов калия: получение силикат-глыбы при высоких температурах (1450-1470°C), затем растворение силикат-глыбы во вращающихся автоклавах при высоком давлении и температуре 170–180 °С в течение 5–6 ч. [1-2]. Недостатками традиционного способа производства растворов щелочных силикатов являются высокая энергоемкость, дороговизна и многостадийность производства, наличие выбросов углекислого газа и серного ангидрида в атмосферу.

Одним из направлений интенсификации и улучшения экологической чистоты производства растворов щелочных силикатов является разработка эффективных способов их получения. Таким способом является получение растворов силиката натрия гидротермальным (ГТ) методом, исключаящим высокотемпературную варку.

Фундаментальные исследования низкотемпературного производства растворов щелочных силикатов проведены в НПиП ЗАО “Камень и силикаты” и в Институте общей и неорганической химии им. М. Манвеляна НАН РА [3-5]. Показана возможность получения растворов щелочных силикатов из кремнеземсодержащих горных пород (перлит, диатомит, трепел, опока, кварцит и т.д.) при более низких температурах (90–200°C) по сравнению с традиционной технологией.

В последние годы перспективным становится микроволновая (МВ) химия. МВ нагрев реакционных смесей находит применение и при синтезе растворов щелочных силикатов [6-7]. Он имеет ряд преимуществ по сравнению с обычными методами нагрева конденсированных сред: быстрота и низкая инерционность нагрева, однородность нагрева материала по всему объему, возможность избирательного нагрева компонентов смеси веществ и высокий коэффициент полезного действия.

Исследована возможность получения силиката калия из диатомита по разработанному нами методу гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработки кремнеземсодержащих пород растворами щелочей [8-13]. Использование МВ нагрева для получения силикатов почти не изучена. Применение МВ нагрева для осуществления химических реакций открыло новые возможности и перспективы в этой области.

Цель работы – изучение кинетических закономерностей процесса получения силиката калия из диатомита гидротермально-микроволновым методом.

В качестве сырья для получения растворов силиката калия использованы диатомиты Джрагзорского месторождения РА. Среднее содержание основных компонентов составляет (в масс.%):  $\text{SiO}_2$  – 84.24;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 3.65;  $\text{TiO}_2$  – 0.31;  $\text{CaO}$  – 1.80;  $\text{MgO}$  – 1.05;  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  – 0.36;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1.75; п.п.п.+ вл. – 6.84 (вл.- 3.30). Внешне диатомиты представляют собой рыхлые или слегка уплотненные залежи мучнистого, легко растираемого в порошок пористого материала белого, светло-серого, желтоватого и розоватого цветов. Диатомиты представляют собой легкую органическую, осадочную породу, состоящую в основном из аморфного кремнезема в виде микроскопических (0.002-0.3 мкм) панцирей диатомовых водорослей. Объемный вес диатомитов в пределах 300–800 кг/м<sup>3</sup>, удельная поверхность 5–6 м<sup>2</sup>/г. Рентгенофазовый анализ показал, что диатомит – аморфное вещество. Высокое содержание кремнезема и аморфная структура диатомита делают его заманчивым сырьем для получения силикатных растворов.

Для нагрева диатомита МВ излучением определены его диэлектрические характеристики. Значение величин диэлектрических параметров диатомита – диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 7.42$ , тангенс угла  $\text{tg}\delta = 0.525$  – позволяют осуществлять МВ нагрев диатомитов для проведения химических реакций.

Эксперименты проводили в микроволновой печи марки CE1073AR фирмы “Samsung” в открытой стеклянной колбе, снабженной обратным холодильником и тефлоновой мешалкой. Получены силикаты калия ГТМВ обработкой диатомита раствором гидроксида калия. Синтез проводили при частоте микроволн 2.45 ГГц и мощности 900 Вт. Проведены сравнительные гидротермальная и гидротермально-микроволновая обработки диатомита при аналогичных соотношениях исходных компонентов при температуре кипения раствора и механическом перемешивании. Длительность реакции менялась от 3 мин до 3 ч. Полученные растворы силиката калия отделяли от осадка фильтрацией.

Поскольку диатомит содержит органические вещества, был проведен его отжиг при 600 °С для удаления органических составляющих (около 2-2,5%). Эксперименты проводили и с исходными, и отожженными образцами диатомита, размер частиц которых составлял  $\square$  1,0 мм. Концентрация исходных растворов гидроксида калия в пересчете на  $K_2O$  составляла 40-50 г/л, а соотношение молей оксида калия раствора и диоксида кремния породы составляло 0.1-1.0. Массовое соотношение жидкой (раствор щелочи) и твердой фаз (порода) Ж:Т составляло 4,0 – 6:5. Время нагрева реакционной смеси до температуры кипения при микроволновой обработке составляло 3-4 мин при мощности 900 Вт. Исследованы физико-химические свойства полученных силикатных растворов и осадков после их обработки. Кинетика процесса контролировалась изменением концентрации диоксида кремния в растворе и в осадке в зависимости от времени, исходного количества щелочи и подаваемой мощности микроволновой печи. На основании проведенных опытов исследованы зависимости:

$$M=f(C); M=f(t); g=f(C); g=f(t);$$

где  $M$  – силикатный модуль (соотношение молей  $SiO_2$  и  $K_2O$ );  $C$  – соотношение абсолютного количества щелочи раствора к абсолютному количеству кремнезема породы;  $g$  – извлечение  $SiO_2$  из породы в результате щелочной обработки;  $t$  – время обработки. Определены кинетические закономерности получения силиката калия из диатомита. Кинетические кривые получения силиката калия из диатомита показаны на рис. 1 и 2.

Как видно, при получении растворов силиката калия при одинаковых условиях синтеза скорость микроволновой обработки диатомита с растворами щелочей по сравнению с обычным способом нагрева увеличивается в 2-3 раза. Однако, максимальный выход реакций практически не меняется. Сравнение полученных данных с результатами наших предыдущих работ [8-13] выявило, что максимальный силикатный модуль силиката калия достигает до значения 4.0, а силиката натрия – 3.3. Это объясняется тем, что радиус иона калия больше, чем натрия (0.138 нм ( $K^+$ ) и 0.102 нм ( $Na^+$ )), вследствие чего ион калия связывает больше молей  $SiO_2$ , чем ион натрия.

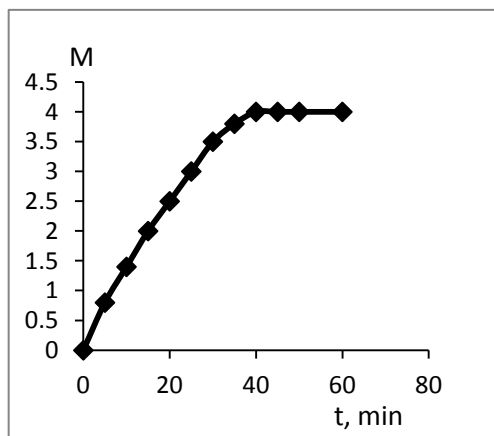


Рис. 1. Зависимость степени извлечения  $SiO_2$  из диатомита при получении  $K_2O \cdot 4SiO_2$ . 1-МВ нагрев; 2- конвективный нагрев

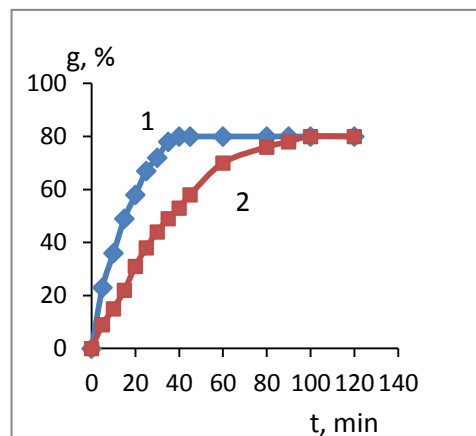


Рис. 2. Зависимость силикатного модуля  $M$ , ( $SiO_2/K_2O$ ) vs от времени ( $t$ )

Скорость реакций получения силикатных растворов также зависит от вида щелочи: обработка породы раствором  $NaOH$  идет быстрее, чем раствором  $KOH$ . Это обусловлено тем, что ион натрия в водном растворе активнее, чем ион калия. Ионные силы растворов этих катионов различны, поскольку при одинаковых зарядах имеют различные ионные радиусы.

Силикатные растворы из обожженного диатомита получаются светлее, чем из исходного необожженного, а кинетические характеристики при их гидротермальной обработке не отличаются.

На основе полученных результатов установлены оптимальные условия ГТМВ обработки диатомита с целью получения силикатного раствора калия с максимальным выходом реакции. Для получения калиевого жидкого стекла с модулем 4 оптимальные условия:  $K_2O$  – 50г/л, соотношение Ж:Т – 5,0, мощность микроволновой печи – 900 Вт, время обработки – 40 минут, выход реакции – 80%.

Таким образом, впервые проведено систематическое исследование возможности использования микроволновой энергии для получения калиевых силикатных растворов из диатомита. Исследованы кинетические закономерности и определены условия получения растворов силиката калия в условиях МВ-нагрева. Экспериментально установлены скорость нагрева реакционной смеси и время выдержки пробы для получения силикатных растворов заданного состава. Установлены оптимальные параметры ГТМВ обработки диатомитов. Установлено, что составы промежуточных и целевых продуктов синтеза растворов силиката калия идентичны, независимо от способа нагрева – микроволнового или конвективного. Исходя из этих данных, можно сказать, что роль микроволнового излучения для данных систем заключается в быстром нагреве реакционной системы. Механизм процесса гидротермальной обработки диатомита одинаков при обоих способах нагрева. Установлено, что использование энергии МВ излучения значительно интенсифицирует процесс гидротермальной обработки вследствие быстрого нагрева во всем объеме реакционной среды: поскольку диатомит диэлектрик, нагрев реакционной среды осуществляется за счет обогрева обоих компонентов реакционной смеси – диатомита и водного раствора щелочи.

Проведенные исследования показывают эффективность ГТМВ метода получения силикатных растворов калия из диатомита.

### Литература

1. Айлер Р. Химия кремнезема / пер. с англ., в 2 т., М., Мир, 1982, с.1106.
2. Корнеев В.И., Данилов В.В. Производство и применение растворимого стекла. Жидкое стекло. Л., Стройиздат, ЛО., 1991, с.176.
3. Мелконян Г.С. Гидротермальный способ приготовления комплексного стекольного сырья «каназит» на основе горных пород и продуктов их переработки. Ереван, Айастан, 1977, 232 с.
4. Баграмян В. В., Мелконян Г. С. / Сборник научных трудов, Щербинка, ВНИИТЭМР, 1984, с.119.
5. Volodya Bagramyan, Anahit Sargsyan, Vazgen Bagramyan // XX International Congress on Glass, 2004, Kyoto, Japan, Book of Abstracts, p.98.
6. Берданосов С.С. // Соросовский образовательный журнал, 2001, 7, No.1, с. 127.
7. Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Улаев Н.С., Шавшукова С.Ю. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. М., Химия, 2003, с. 220.
8. Baghrmian V. V., Sargsyan A. A., Meliksetyan A. M., Ghazaryan A. A., Leonelli C. //2GCMEA, 2012, Kalifornia, Book of Abstracts, p.98.
9. Баграмян В.В., Саркисян А.А., Меликсетян А.М., Казарян А.А., Леонелли К., Микроволновый синтез растворов силикатов щелочных силикатов, Хим.ж.Армении, 2013, т.66, No.1, с. 49-56.
10. Баграмян В.В., Микроволновый синтез растворов силикатов натрия из кварцита. Материалы III Международной конференции по химии и химической технологии, Ереван 2013, с.320-322.
11. V.V. Baghrmian, A.A.Sargsyan, A.A. Ghazaryan, R.V.Haroutunyan, G.Kh Petrosyan.A. M.Meliksetyan, C. Ponzoni, R. Rosa, C. Leonelli, The microwave synthesis of sodium silicate from perlite. 23rd International Congress on Glass, 2013, Prague, Czech Republic, Book of Abstracts, p.326.
12. В. В. Баграмян, А. А. Саркисян, К. Понзони, Р. Роса, К. Леонели. Получение растворов силиката натрия из перлита микроволновым методом, Журнал Химическая Технология. 2014, 10, с.585-590.
13. Баграмян В.В., Микроволновый синтез растворов силиката натрия из кремнеземсодержащих горных пород Армении. Вестник государственного инженерного университета Армении, 2014, 17,2, с. 9-20.



## ԿԱԼԻՈՒՄԱԿԱՆ ՀԵՂՈՒԿ ԱՊԱԿՈՒ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԴԻԱՏՈՄԻՏՆԵՐԻՑ ՄԻԿՐՈԱԼԻՔԱՑԻՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

### Բաղրամյան Վ.Վ.

Ուսումնասիրվել են հիդրոգերմային-միկրոալիքային ճառագայթման (ՀՁ ՄԱՃ) եղանակով դիատոմիտներից կալիումական հեղուկ ապակու ստացման հնարավորությունը և այդ պրոցեսի կինետիկական օրինաչափությունները: Հաստատվել է, որ միկրոալիքային քիմիան մեծ հնարավորություններ է ընձեռում անօրգանական նյութերի ստացման բնագավառում քիմիական ռեակցիաների արագության զգալի մեծացման շնորհիվ: Սովորական և ՄԱՃ տաքացման պայմաններում կատարված համեմատական փորձերի արդյունքների վերլուծությունը ցույց է տվել, որ ուսումնասիրված համակարգում քիմիական պրոցեսների մեխանիզմը նույնն է. այսինքն՝ ՄԱՃ պայմաններում ռեակցիաների արագությունների մեծացման պատճառը ռեակցիոն հատնությունի ամբողջ ծավալի հավասարաչափ և շատ արագ տաքացումն է: Չափվել են դիատոմիտի դիէլեկտրիկական բնութագրերը, որի հիման վրա կարելի է պնդել, որ ուսումնասիրված համակարգի արագ տաքացումն ապահովվում է ոչ միայն ալկալու ջրային լուծույթի, այլև պինդ ֆազի՝ դիատոմիտի, ՄԱՃ -ից անմիջական տաքացման շնորհիվ:

Այսպիսով, ցույց է տրվել մշակված հիդրոգերմային-միկրոալիքային ճառագայթման մեթոդով կալիումական հեղուկ ապակու ստացման արդյունավետությունը և միկրոալիքային մեթոդի զարգացման արդիականությունը:

### 1.14. МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ ДИОПСИДА

Баграмян В.В., Саргсян А.А.

*Институт общей и неорганической химии им. М. Манвеляна НАН РА, Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, II переулок, дом 10, v\_bagradyan@mail.ru*

**Ключевые слова:** диопсид, силикат натрия, гидротермально-микроволновая обработка

Диопсид ( $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) является одним из новых видов сырьевых материалов для производства керамики и керамических пигментов. В природе диопсид обычно встречается в виде кристаллов различной окраски, обусловленной примесями различных катионов. Существенная особенность структуры диопсида заключается в последовательном соединении между собой тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , образующих непрерывные цепочки  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Это сочленение происходит в боковом направлении за счет катионов (Ca, Mg и др.), располагающихся в разных положениях в октаэдрах относительно друг друга. Такая структура диопсида позволяет предположить возможность процесса изоморфного замещения катионов Ca, Mg и др. в составе диопсида хромоформами (V, Co, Ni, Cr, Fe и др.) [1-5]. Пигменты на основе диопсида, благодаря своим ценным свойствам, находят все большее применение в керамической промышленности.

Основные способы получения керамических пигментов следующие: прокаливание при высоких температурах смесь из природного сырья (талк, волластанит, трепел, кварц и т.д.), совместное сплавление солей или гидроксидов соответствующих металлов с последующим прокаливанием смеси, золь-гель методы [1-4, 6-9].

Хромофорные свойства пигментов зависят от того, насколько успешно идет процесс внедрения или замещения. Особенной природной склонностью к изоморфизму обладают силикаты. Как правило, процесс изоморфного замещения идет за счет таких катионов, как  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , и зависит от многих факторов: величины ионных радиусов взаимозамещающих ионов, их зарядности, химической индифферентности и т.д.

Актуальной задачей является разработка новых способов получения диопсидов для получения термостойких пигментов и расширения их цветовой гаммы.

Цель данной работы – на основе гидротермального способа с применением микроволновой энергии разработка нового метода получения смеси кальций магниевых силикатов для синтеза диопсида из принципиально нового сырья, а именно, из кремнеземсодержащих горных пород Армении: перлитов, диатомитов, кварцитов и др. В течение последних двадцати лет все возрастающий интерес проявляется к химическим реакциям, протекающим в условиях микроволнового облучения [10-16]. Микроволновая обработка, сочетаемая с гидротермальной, является эффективным способом получения неорганических материалов благодаря равномерному и быстрому нагреву, контролю за временем процесса, а также условиям высокой чистоты процесса.

Микроволновый синтез смеси гидросиликатов кальция и магния методом соосаждения из водных растворов силиката натрия и водорастворимых солей кальция и магния экономичен и прост в осуществлении. Синтез смеси гидросиликатов кальция и магния осуществляли на бытовой микроволновой печи марки “CE1073AR” фирмы “Samsung”, переделанной для проведения химических процессов в открытой стеклянной колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой. Условия синтеза: частота микроволн – 2,45 ГГц, мощность микроволновой печи – 600 Вт. Для синтеза смеси гидросиликатов кальция и магния использовали водорастворимые соли кальция и магния, полученные кислотным разложением доломита и известняка, и раствор  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ . Растворы силиката натрия получались разработанным нами гидротермально-микроволновым методом из кремнеземсодержащих горных пород [12-16]. Количества исходных растворов брались с таким расчетом, чтобы обеспечить следующий состав в конечном продукте:  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ .

Синтезы шихты осуществляли одновременным взаимодействием 0.5 М растворов азотнокислого кальция и магния, силиката натрия, поддерживая pH среды в диапазоне 7,0. При микроволновом синтезе время нагрева реакционной смеси до температуры кипения составляет 2-3 мин. Следует отметить, что приливание первых же порций растворов азотнокислого кальция и магния к раствору силиката натрия мгновенно приводило к образованию белого хлопьевидного осадка гидросиликатов кальция и магния. Для получения гомогенной массы реакционную смесь выдержали 25-30 мин при непрерывном перемешивании, после чего осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера и тщательно отмывали от ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Na}^+$  горячей водой путем репульсации, после чего высушивали в микроволновой печи. Таким образом, для получения смеси гидросиликатов кальция и магния синтез проводился в условиях одновременного реагирования всех компонентов, содержащих ионы кальция, магния и кремния. Для получения диопсида смесь гидросиликатов кальция и магния подвергали термообработке в электрической печи марки LHT 08/17 фирмы “Nabertherm”.

Согласно данным физико-химических анализов, синтезированная смесь гидросиликатов кальция и магния имеет состав  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Она представляет собой аморфное мелкодисперсное вещество. Для определения температуры образования диопсида смесь  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  нагревали до  $1500^\circ\text{C}$ . Результаты термического анализа высушенных образцов смеси гидросиликатов Mg, Ca показаны на рис. 1.

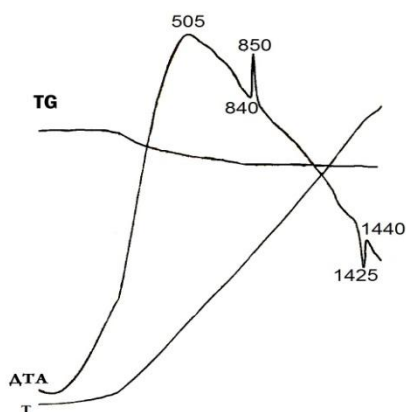


Рис. 1. Термограмма гидросиликата  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$

Дифференциальная кривая нагревания образца  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  показывает наличие экзотермического эффекта в интервале температур 840 – 860 °C с максимумом при 850 °C, обусловленным образованием диопсида (рис.1). Это установлено рентгенофазовым анализом образца кальций-магний гидросиликата, выдержанного при 850 °C в течение 2 часов (рис.2). Эндотермический эффект при 1425 °C связан с плавлением образованного диопсида (рис.1). До температуры  $1500^\circ\text{C}$  потеря массы составляет 20-

22%. По-видимому, вода в структуре гидросиликата находится в виде гидроксильных групп, и при нагревании происходит постепенное удаление гидроксильной воды (химически связанной).

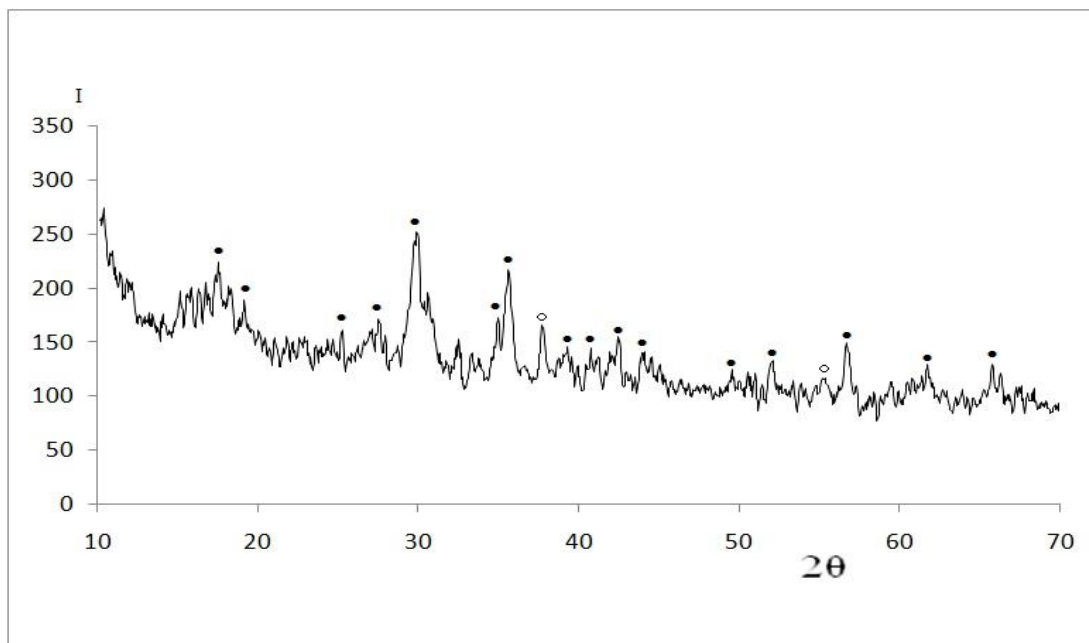


Рис. 2. Рентгенограмма образца кальций-магний гидросиликата, выдержанного при 850 °С в течение 2 часов (●-диопсид; ○ -CaO)

Проведенные исследования показали, что после термообработки при 850 °С диопсид является основной кристаллической фазой (90.0 масс.%).

Итак, микроволновый синтез дает лучшие результаты по сравнению с традиционными методами: из-за образования кристаллических центров во всем объеме реакционной смеси происходит понижение температуры образования диопсида на 200–300 °С и сокращение времени всего процесса в 2-3 раза.

### Литература

1. Масленникова Г.Н., Пиш И.В. Керамические пигменты. М., ООО РИФ "Стройматериалы", 2009, с.224.
2. Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Неволин В.М. Получение керамических пигментов на основе природного волластонита с использованием гель-метода // Стекло и керамика. 2005, № , с. 25-27.
3. Седельникова М.Б. Закономерности изменения пределов растворимости хромофоров в силикатных структурах керамических пигментов. // Известия ТПУ, Химия, 2010, Т 317. ,№.3. с. 81–86.
- 4.17. Седельникова М.Б. Критерий использования природного минерального сырья для получения керамических пигментов. // Техника и технология силикатов – 2011. Т.18. № 1. с.13-15.
5. Седельникова М.Б., Лисенко Н.В., Погребенков В.М., Керамические пигменты со структурой диортосиликатов // Известия ТПУ, Химия, 2011. Т 318. №.3, с. 31–36.
6. Kyu-Ri Pyon, Kyong-Sop Han, Byung-Ha Lee // Journal of Ceramic Processing Research, 2011, v. 12(3), p.279.
7. Alarcon J. // J. Eur. Ceram.Soc., 2000, v. 20(11), p. 1749.251
8. Valentin C., Munoz M. C., Alarcon J. // J. Sol-Gel Sci.Tech., 2000, v. 15(3), p. 221.
9. Del Nero G., Cappelletti G., Ardizzone S., Fermo P., Gilardoni S. //Journal of the European Ceramic Society, 2004, v. 24(14), p.3603.
10. Берданосов С.С. // Соросовский образовательный журнал, 2001, т. 7, <sup>1</sup>, с. 127.
11. Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Улаев Н.С., Шавшукова С.Ю. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. М., Химия, 2003, с.220.
12. Баграмян В.В., Саркисян А.А., Меликсетян А.М., Казарян А.А., Леонелли К., Микроволновый синтез растворов силикатов щелочных силикатов, Хим.ж.Армении, 2013, т.66, No.1, с. 49-56.
13. Баграмян В.В., Микроволновый синтез растворов силикатов натрия из кварцита. Материалы III Международной конференции по химии и химической технологии, Ереван 2013, с.320-322.

14. Baghramyan V.V., Sargsyan A.A., Meliksetyan A. M., Ghazaryan A.A., Leonelli C. The influence of microwave treatment on the formation kinetics of alkaline silicate solutions. 2nd Global Congress on Microwave Energy Applications, 2012, Kalifornia, Book of Abstracts, p. 98.

15. V.V. Baghramyan, A.A. Sargsyan, A.A. Ghazaryan, R.V. Haroutunyan, G.Kh. Petrosyan, A. M. Meliksetyan, C. Ponzoni, R. Rosa, C. Leonelli, The microwave synthesis of sodium silicate from perlite. 23rd International Congress on Glass, 2013, Prague, Czech Republic, Book of Abstracts, p.326.

16. В. В. Баграмян, А. А. Саркисян, К. Понзони, Р. Роса, К. Леонели. Получение растворов силиката натрия из перлита микроволновым методом, Журнал Химическая Технология. 2014, 10, с.585-590.

## ԴԻՈՊՍԻԴԻ ՄԻԿՐՈՍԻՆԹԵԶԱՅԻՆ ՄԻՆԹԵԶ

Բաղրամյան Վ.Վ., Սարգսյան Ա.Ա.

Մշակվել է դիոպսիդի ստացման նոր եղանակ միկրոալիքային քիմիայի մեթոդով՝ տեղական սիլիկահող պարունակող ապառների հիման վրա: Մեթոդի առավելությունը կայանում է նրանում, որ ապառների հիդրոթերմալ –միկրոալիքային մշակման շնորհիվ ցածր ջերմաստիճաններում ստացվում է նատրիումի սիլիկատի լուծույթ, իսկ դոլոմիտից և կրաքարից – կալցիումի և մագնեզիումի նիտրատների խառնուրդների լուծույթ: Հաջորդ փուլում ստացված լուծույթների փոխազդեցության արդյունքում սինթեզվում է կալցիումի ու մագնեզիումի հիդրոսիլիկատ, որը 850 °C - ում ջերմամշակման պայմաններում վերածվում է դիոպսիդի:

Ստացված նյութերի քիմիական բաղադրությունները, բյուրեղային կամ ամորֆ կառուցվածքը և ստացման պայմանները հաստատվել և որոշվել են քիմիական, ջերմագրական և ռենտգեն-ֆազային անալիզների արդյունքների վերլուծության հիման վրա:

Հաստատվել է, որ միկրոալիքային տաքացման կիրառումը 200-300°C–ով իջեցնում է դիոպսիդի ստացման ջերմաստիճանը և մոտ 2-3 անգամ կրճատում է ամբողջ գործընթացի տևողությունը:

## 1.15. МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ ОПАЛА

Баграмян В.В., Саргсян А.А.

*Институт общей и неорганической химии им.М. Манвеляна НАН РА  
Армения, 0051, Ереван, Аргутян II переулок, дом 10, [v.bagramyan@mail.ru](mailto:v.bagramyan@mail.ru)*

**Ключевые слова:** опал, фотонные кристаллы, микроволновая обработка

В настоящее время в материаловедении интенсивно развивается направление создания фотонных кристаллов. Фотонный кристалл – материал с упорядоченной структурой, которая характеризуется периодическим изменением показателя преломления в масштабах, сопоставимых с длинами волн излучений в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах. Одними из первых материалов, которые стали рассматриваться в качестве фотонных кристаллов, были опалы.

Микроструктура опалов представляет собой плотную упаковку монодисперсных шаров из аморфного диоксида кремния размерами от нескольких десятков до тысяч нм. Структурообразующие шары в свою очередь сложены из гораздо более мелких частиц диаметром 5-20 нм и содержат систему нанопор. Пустоты между SiO<sub>2</sub> - шарами образуют систему макропор. Поскольку периодичность структуры опала в масштабе сопоставима с длиной волны видимого света, синтетические опалы являются перспективным материалом для создания фотонных кристаллов и разнообразных нанокомпозиций на основе пространственно-упорядоченной диэлектрической матрицы. Кроме того, синтетические опалы могут использоваться в качестве темплатов для создания “обратных” структур на основе веществ с более высокими показателями преломления, чем у SiO<sub>2</sub> [1-2].

Впервые синтетический опал было получен и запатентован в 1964 году. В 1972 году в США начали его производство. В 1979 году синтетический опал был получен в Новосибирске в институте геологии и геофизики СО АН СССР. С 1980 года синтетический опал производится в Японии фирмой Киосера (Kyoto Ceramic Co.), а несколько позже и в Австралии. С 1994 года его начали производить в Китае. В XXI веке задача получения и исследования опалов и опалоподобных структур значительно расширилась.

Сферические частицы диоксида кремния были синтезированы по методу, впервые предложенному Штобером (Stöber) и др. [3] и впоследствии развитому в многочисленных работах [4-8]. Метод позволяет получать моодисперсные сферические частицы на основе диоксида кремния диаметром от 50 нм до 2 мкм. Этот процесс многоступенчатый и длительный (больше 12 часов), а закрепление структуры опалов осуществляется при высоких температурах. И вопрос разработки новых методов получения опалов становится более актуальным.

В связи с этим, цель данной работы – разработка микроволнового метода синтеза опала для сокращения времени синтеза и снижения температуры термообработки.

Для синтеза использованы тетраэтилоксисилан (ТЭОС), этанол, 25 %-ый аммиак и дистиллированная вода. Синтез опала осуществляли на бытовой микроволновой печи марки “CE1073AR” фирмы “Samsung”, переделанной для проведения химических процессов в открытой стеклянной колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой.

Определены условия синтеза: частота микроволн – 2,45 ГГц, мощность микроволновой печи – 180 Вт, время выдержки – 4 часа. Полученный осадок диоксида кремния промыли этанолом, потом дистиллированной водой; каждый раз осадок отделяли центрифугированием. Промытый осадок сушили при температуре 180 °С. Для закрепления структуры опала высушенные образцы термообработывали при 600 °С в течение 2-х часов. Результаты проведенных физико-химических анализов показали получение опаловой структуры. Рентгенофазовый анализ термообработанных образцов опала проводили порошковым методом на дифрактометре ДРОН-2,  $\text{CuK}\alpha$  излучение; а дифференциально-термический и термогравиметрический анализ до температуры 1000°С – на приборе «Дериватограф» Венгерской фирмы MOM. Электронно-микроскопические исследования осуществлены на электронном микроскопе марки FE - SEM, LEO1530. Как видно из рис. 1, структура синтезированного образца опала моодисперсная, размеры сферических частиц составляют 900 – 1000 нм.

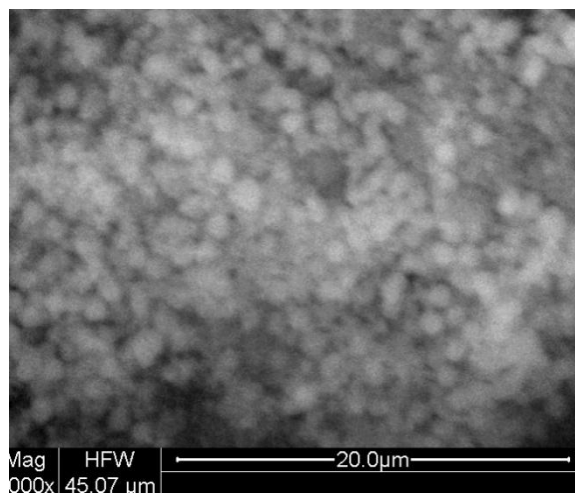


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки синтезированного опала

Быстрый микроволновый нагрев реакционной среды по всему объему приводит к образованию равномерно распределенных микрочастиц  $\text{SiO}_2$ .

Таким образом, проведенные исследования показали эффективность микроволнового метода синтеза опала: сокращается время синтеза, снижается температура термообработки.





использования концентрированных растворов бинарных экстрагентов, а также возможностей разделения лантаноидов и актиноидов. Кроме того, эти результаты могут быть полезны при разработке технологических процессов извлечения и разделения РЗМ, урана и тория. В качестве бинарных экстрагентов были использованы соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) и производных фосфиновых кислот (растворитель – толуол).

Полученные изотермы экстракции урана и тория из водных растворов в системе с диалкилфосфинатом метилтриоктиламмония в толуоле показали, что при насыщении отношение концентраций урана и тория в органической фазе к исходной концентрации бинарного реагента близко к 1, что отличается от данных по экстракции нитрата уранила из водных растворов в системах с бинарными экстрагентами меньшей концентрации [3-6]. Это, по-видимому, связано с увеличением исходной концентрации экстрагента и изменением составов экстрагируемых соединений в данных условиях. Однако в исследованных условиях разделить уран и торий не представляется возможным ввиду близких значений их коэффициентов распределения. Было установлено, что присутствие РЗМ в исходных водных растворах практически не оказывает влияния на извлечение урана и тория. Экстрагируемость урана и тория значительно выше, чем РЗМ в системе с диалкилфосфинатом метилтриоктиламмония, поэтому этот экстрагент может быть использован для разделения актиноидов и лантаноидов.

Были получены изотермы экстракции нитратов уранила и тория при их совместном присутствии из растворов в отсутствие и в присутствии нитрата лантана в системе с диалкилдитиофосфинатом метилтриоктиламмония в толуоле. Как следует из рисунка, добавление нитрата лантана приводит к увеличению коэффициентов распределения урана вследствие высаливающего действия при образовании в органической фазе урансодержащих анионных и катионных комплексов. При этом из-за снижения равновесной концентрации бинарного экстрагента коэффициенты распределения тория снижаются. Таким образом, в присутствии РЗМ в растворе резко увеличиваются коэффициенты разделения урана и тория при использовании в качестве экстрагента диалкилдитиофосфината метилтриоктиламмония.

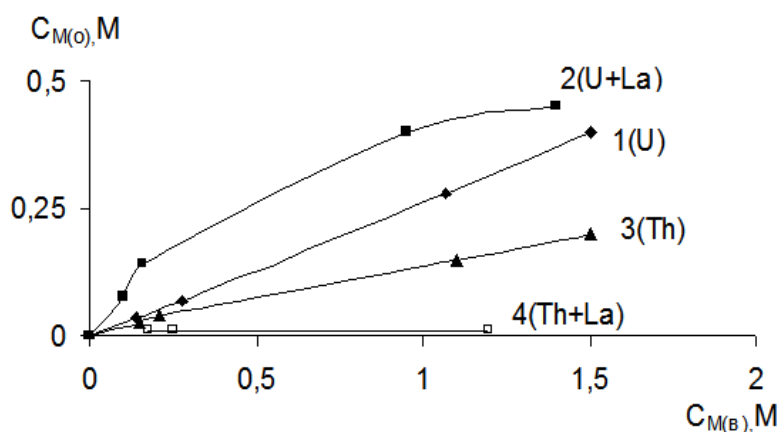


Рис. Изотермы экстракции нитратов уранила (1, 2) и тория (3, 4) при их совместном присутствии 0.5 М раствором диалкилдитиофосфината метилтриоктиламмония в толуоле из водных растворов в отсутствие нитрата лантана (1, 3) и в присутствии 2 М  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  (2, 4).

С использованием полученных экспериментальных результатов (рис.) были рассчитаны коэффициенты разделения урана и тория в отсутствие и в присутствии нитрата лантана (таб.).

Таким образом, проведенные исследования показали возможности использования бинарных экстрагентов на основе производных фосфиновых кислот и ЧАО для разделения РЗМ и сопутствующих металлов (U, Th), а также для разделения урана и тория.

Таблица. Коэффициенты разделения U и Th системе с 0.5 М раствором диалкилдитиофосфината метилтриоктиламмония в толуоле в отсутствие и присутствии 2 М нитрата лантана.

$C_{U,Th(исх.)}, M$	В отсутствие $La(NO_3)_3$			В присутствии 2 M $La(NO_3)_3$		
	$D_U$	$D_{Th}$	$\beta_{U/Th}$	$D_U$	$D_{Th}$	$\beta_{U/Th}$
0.175	0.25	0.17	1.47	0.75	0.06	12.5
0.35	0.25	0.19	1.32	0.88	0.04	22.0
1.35	0.26	0.14	1.86	0.42	0.01	42.0
1.90	0.27	0.13	2.08			

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-00490).

### Литература

1. Холькин А.И. Бинарная экстракция. Часть. 1. Основные положения. Экстракция солей // Хим. технология. 2000. № 5. С. 39–45.
2. Kholkin A.I., Belova V.V., Pashkov G.L., Fletlikh I.Yu., Sergeev V.V. Solvent binary extraction // Journal of Molecular Liquids. 1999. V.82. P.131–146.
3. Егорова Н.С., Белова В.В., Вошкин А.А., Пяртман А.К., Жилов В.И., Минаева Н.А., Кескинов В.А., Холькин А.И. Экстракция редкоземельных металлов из нитратных растворов бинарными экстрагентами на основе диалкилфосфиновых кислот // Хим. технология. 2006. № 9. С. 33–37.
4. Егорова Н.С., Белова В.В., Вошкин А.А., Холькин А.И., Пяртман А.К., Кескинов В.А. Экстракция нитрата уранила бинарным экстрагентом на основе четвертичного аммониевого основания и ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты // Хим. технология. 2007. Т. 8. № 10. С. 460–464.
5. V.V. Belova, A.A. Voshkin, A.I. Kholkin, A.K. Payrtman. Solvent extraction of some lanthanides from chloride and nitrate solutions by binary extractants // Hydrometallurgy. 2009. V. 97. № 3-4. P. 198-203.
6. V.V. Belova, A.A. Voshkin, N.S. Egorova, A.I. Kholkin. Solvent extraction of rare earth metals from nitrate solutions with di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate of methyltrioctylammonium // J. Molecular Liquids. 2012. Vol. 172. P. 144-146.

### ՈՒՐԱՆԻՑ ԵՎ ԹՈՐԻՈՒՄԻՑ ՀՀՄ-ԿՈՐԶՈՒՄԸ ԵՎ ԱՆՋԱՏՈՒՄԸ ԲԻՆԱՐ ԷԿՍՏՐԱԳԵՆՏՆԵՐԻ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ

Բելովա Վ.Վ., Խոլկին Ա.Ի.

Ուսումնասիրված է հազվագյուտ հողի մետաղների նիտրատների միջֆազային բաշխումը, երբ նրանք համատեղ գտնվում են դիալկիլֆոսֆինատի և դիալկիլդիթիոֆոսֆինատի քառորդային ամոնյակային հիմքերի աղերի հետ: Ցույց է տրված որ բինար էքստրակցիայի օգտագործումը, որոնք ստացվում են ֆոսֆինային թթուների ածանցյալների և քառորդային ամոնյակային հիմքերի աղերից, սկզբունքորեն թույլ է տալիս ՀՀՄ-ը անջատել ուղեկցող մետաղներից (U, Th), ինչպես նաև անջատել ուրանը և թորիումը:



# 1.17. STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF CdS THIN FILMS DEPOSITED BY VACUUM FLASH EVAPORATION TECHNIQUE AT DIFFERENT SUBSTRATE TEMPERATURES

Gevorgyan V.A.<sup>1</sup>, Hakhoyan L.A.<sup>1</sup>, Mangasaryan N.R.<sup>1</sup>, Gladyshev P.P.<sup>2</sup>, Khrypunov G.S.<sup>3</sup>

<sup>1)</sup> *Russian-Armenian (Slavonic) University, Armenia, e-mail:hakhlev@mail.ru*

<sup>2)</sup> *Kharkov State Polytechnic University, UA-310002 Kharkov, Ukraine*

<sup>3)</sup> *Dubna International University, Russia*

*The CdS films were fabricated by flash evaporation technique on glass substrate at temperatures of 100<sup>0</sup>C, 200<sup>0</sup>C and 300<sup>0</sup>C. All CdS films exhibit a predominant sharp peak at 2θ around 26.5<sup>0</sup> which can be assigned to the (002) plane of hexagonal structure. It is found that the intensities of diffraction peak (002) increases with a decrease of the substrate temperature. XRD analyses showed that the average grain size is about 30 nm and weakly depends on the substrate temperature. Profiler results and AFM images also show that the morphology and roughness of the surface vary insignificantly with the variation of substrate temperature.*

## Introduction

Cadmium sulfide (CdS) is a common material used in the formation of solar cells based on cadmium telluride (CdTe) and CuInGaSe<sub>2</sub> (CIGS). In such solar devices n-type CdS thin-film acts as optical window due to high bandgap energy  $E_g=2.42\text{eV}$ . For solar cells application CdS films have to have relatively high conductivity ( $>10^{16}\text{ cm}^{-3}$ ) to reduce electrical losses of solar cells, thin thickness to provide high transmission and good uniformity in order to prevent electrical short-circuit effect. The structural, optical and electrical properties of CdS thin films strongly depend on the applied technique and the substrate temperature [1]. Different techniques have been reported for the deposition of CdS thin films namely: vacuum evaporation [2], spray pyrolysis [3], electro-deposition [4] and chemical path deposition [5]. Among these vacuum evaporation technique is a well established technique for the preparation of uniform films. In this technique in contrast to many other techniques during the process of film deposition the substrate is not heated that allow to deposit films at low temperatures. Due to this feature vacuum evaporation technique is applicable for formation of solar cells on flexible polyimide substrate which represents of interest in the market for the terrestrial applications as they can easily be mounted on the surface of various shapes.

For fabrication of solar cell on flexible polyimide substrates it is necessary to use low-temperature film deposition techniques because polyimide substrates do not allow heating more than 400<sup>0</sup>C. As such techniques the most promising are the magnetron sputtering method and the method of the physical vacuum evaporation such as flash evaporation and thermal evaporation. Flash evaporation technique is most applicable for deposition of thin films of multicomponent alloys whose constituents have different vapor pressures (particularly CdS) because this technique provides the stoichiometric composition of deposited films.

The aim of this work was to study the structural and surface morphological characteristics of the CdS thin films deposited on the glass substrates by flash evaporation technique.

## 1. Experimental details

Thin films of CdS were fabricated by flash evaporation technique on commercial glass slides used as substrate with thickness 1 mm and diameter 20 mm. The substrates were thoroughly cleaned by soap-free detergent ultrasonically and then iteratively rinsing in distilled water. Thereafter the substrates were cleaned ultrasonically in ethanol. The vacuum chamber before evaporation was pumped to a base pressure of  $1.5\cdot 10^{-5}$  Torr.

The starting material was pure crystal of CdS which is pounded to a powder with particle dimensions of 50 μm – 150 μm and then placed inside a batcher. Dispensing the CdS particles from batcher onto the molybdenum boat was performed due to opening and closing of batcher outlet by the instrumentality of electro-vibrator.

The amount of CdS particles falling into the boat was controlled by opening time of outlet. The outlet is opened when electro-vibrator attracts up by electromagnet. In our experiments the opening time was varied from 0.2 to 0.5 c. The outlet is opened again for evaporation of a next new portion of CdS particles only after evaporation of all particles contained in the boat. The evaporation process monitored through the chamber's window.

Dispensing the CdS particles was started after the boat is heated up to temperature 1200<sup>0</sup>C - 1300<sup>0</sup>C suitable to evaporate the CdS powder. The distance between the boat and substrate was about 12 cm.

Distinguishing feature of this method is that the small particles of multicomponent alloy (in our case it is CdS binary semiconductor) whose constituents (Cd and S) have different vapor pressures fall from vibrator into the preheated boat and at each moment in the boat there are particles with different temperatures which are at different stages of evaporation. The presence of large quantity of particles in the boat which are at different stages of

evaporation provides at the average the same fluxes of evaporated constituents (Cd and S) and provides the stoichiometric composition of deposited film with pinpoint accuracy.

The film thickness and the duration of deposition were typically 300-600 nm and 20-40 min. The CdS films were deposited at substrate temperatures of 100°C, 200°C and 300°C. The structural properties of samples were studied by X-ray diffractometer URD-6 in the  $\theta$ -2 $\theta$  mode using Cu - K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5405$  Å) radiation. The surface morphology and roughness of CdS films were investigated in semi-contact mode by atomic force microscopy type NEXT supplied by NT-MDT Inc. The surface roughness and thickness of films were also investigated by ZYGO profiler.

## 2. Results and Discussion

### 2.1. Structural properties of CdS thin films deposited at different substrate temperatures

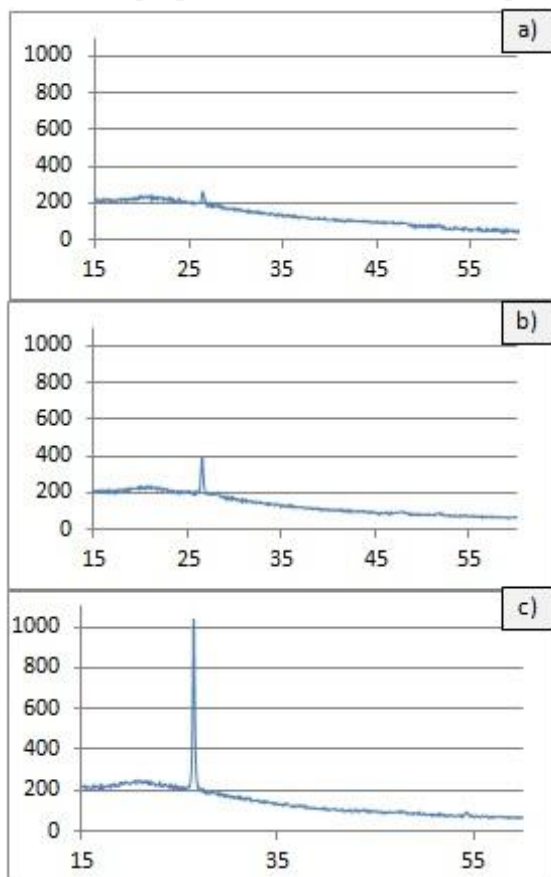


Fig. 1. XRD patterns of CdS pictures deposited at substrate temperature: a) 300°C, b) 200°C, c) 100°C

Fig. 1 shows the X-ray diffraction patterns of the CdS thin films deposited by flash evaporation technique on a glass substrate at 100°C, 200°C and 300°C temperatures. Diffraction patterns were recorded over the 2 $\theta$  range from 15° to 75°. XRD analyses showed that the CdS films were polycrystalline. All CdS films exhibit a predominant sharp peak at 2 $\theta$  around 26.5° which can be assigned to either the (002) plane in the case of hexagonal structure [JCPDS card no: 41-1049] or the (111) plane in the case of cubic structure [JCPDS card no: 10-0454].

The exact interpretation of XRD patterns it is quite difficult because most peaks of cubic and hexagonal CdS structure differ negligible within in the very small angle. The summary of XRD data of as-deposited CdS thin films at different substrate temperature are presented in Table 1.

It is seen from Table 1 that observed interplanar spacing-d and diffraction peaks in the XRD patterns when 2 $\theta$  = 26.518° (substrate temperature 100°C), 2 $\theta$  = 26.591°, 2 $\theta$  = 51.577° (substrate temperature 200°C), 2 $\theta$  = 26.473°, 2 $\theta$  = 51.546° (substrate temperature 300°C) correspond with reflection from the crystal planes (002), (112) of CdS hexagonal structure, which agrees well with standard XRD patterns (JCPDS card no: 41-1049).

It is seen from Fig.1 that the intensities of diffraction peak (002) increases with a decrease of the substrate temperature. Lattice parameter (c) was evaluated from the highest intensities of diffraction peak (002) [6]. It is seen that the observed values are in good agreement with the standard data (Table 1). The structural parameters of CdS thin films such as the average grain sizes (D), dislocation density ( $\delta$ ), the number of crystallites per unit area (N) and micro-strain ( $\epsilon$ ) are presented

in Table 1. The average grain sizes (D) of the film was calculated using the Scherrer's equation [7]:  $D = 0.9\lambda/\beta\cos(\theta)$ , where  $\lambda$  is the wavelength of the X-ray used ( $\lambda=1.5405$  Å),  $\beta$  is the full-width at half-maximum (FWHM) of the (002) peak which has maximum intensity, and ( $\theta$ ) is the Bragg's angle.

The variation of the grain size with the substrate temperature is presented in Table 1. It is seen that the grain size vary insignificantly and the biggest grain size observed at 200°C of substrate temperature.

The dislocation density  $\delta$  defined as the length of dislocation lines per unit volume, has been calculated using the equation [8]:  $\delta=1/D^2$ . The results of calculation are presented in Table 1. The small values of ( $\delta$ ) confirmed the good crystallinity of the CdS films. The number of crystallites per unit area (N) and the micro-strain ( $\epsilon$ ) of the films have been estimated with the use of the following equations [9]:  $N=t/D^3$  and  $\epsilon=\beta\cos(\theta)/4$ . It is seen from Table 1 that the lower values of micro-strains and the number of crystallites per unit area observed at 200°C of substrate temperature. The lower values of micro-strain indicate that the lowest concentration of lattice imperfection correspond to the substrate temperature 200°C.

**Table 1.** Structural parameters of CdS thin films at different substrate temperature calculated from 002 peak.

Substrate Temperature	2 $\theta$ deg	d (Å) observed from XRD	d (Å) standard JCPDS	c(Å) observed values	c(Å) standard JCPDS	FWHM (deg)	D (nm) from XRD results	[hkl] plane	$\delta$ 10 <sup>15</sup> lines/m <sup>2</sup>	$\epsilon \times 10^{-4}$	N x 10 <sup>15</sup> m <sup>-2</sup>
T=100°C	26.518	3.3614	3.3567	6.7228	6.7134	0.35	29.49	002	1.15	11.8	8.576
T=200°C	26.591	3.3523	3.3567	6.7046	6.7134	0.35	30.43	002	1.08	11.4	8.514
	51.577	1.7721	1,761	-	-	-	-	-	-	--	-
T=300°C	26.473	3.3670	3.3567	6.734	6.7134	0.35	28.95	002	1.2	12	12.353
	51.546	1.7731	1,761	-	-	-	-	-	-	-	-

## 2.2. Morphological properties of CdS thin films deposited on glass substrate by flash evaporation technique

Fig. 2 shows typical 1,5 $\mu$ m x 1,5 $\mu$ m AFM images of CdS films deposited on a glass substrate at by flash evaporation technique. For statistics a few AFM images of different sites of the surface of each sample were investigated. Profiler results and AFM images show that the morphology and roughness of the surface weakly depends on the substrate temperature. A typical AFM images are presented in Fig.2.

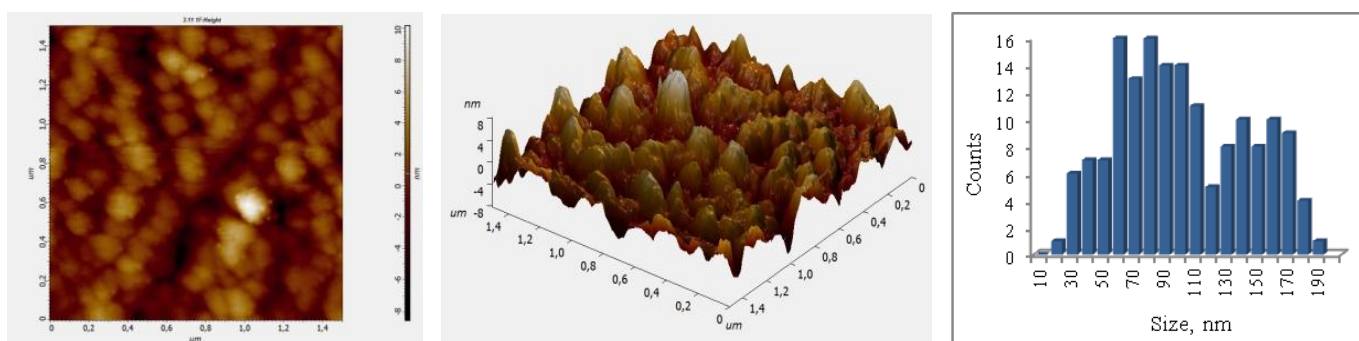


Fig.2. A typical AFM images and the distribution of grain size of CdS thin films deposited on a glass substrate by flash evaporation technique

## Conclusion

The structural and morphological properties of the CdS thin films deposited on glass substrate at different temperatures (100°C, 200°C and 300°C) by vacuum flash evaporation technique have been investigated. XRD results showed that the CdS thin films were polycrystalline and all films have hexagonal structure and exhibit a predominant sharp (002) peak at 2 $\theta$  around 26.5°. It is found that the intensities of diffraction peak (002) increases with a decrease of the substrate temperature. Using XRD results the structural parameters of CdS thin films was calculated. These results have shown that the CdS thin films with the best crystalline structure obtained at substrate temperature of 200°C. AFM images show that the morphology and roughness of the surface weakly depends on the substrate temperature.

## References

- [1] G.H.Hewing, W.H.Bloss. Thin Solid Films, **45**,1 (1977)].
- [2] K.Senthil, D.Mangalaraj, SaK Narayandass, S.Adachi. Mater Sci Eng 2000; B78:53–8.
- [3] Baykul M.C., Balcioglu A. Microelectron Eng. 51, (2000), 703.
- [4] J.Nishino, S.Chatani, Y.Uotani, Y.Nosaka. J. Electroanal. Chem. 473 (1999) 217.
- [5] H. Moualkva, S. Hariech, M.S. Aida. Thin Solid Films 2009; 518:1259–62.
- [6] K. Ravichandran, P. Philominathan. Appl Surface Sci, 255 (2009) 5736
- [7] B.D. Cullity. Elements of X-ray diffraction. Reading, MA: Addison-Wesley; 1972 p.102
- [8] V. Bilgin, S. Kose, F. Atay, I. Akyuz. Mater. Chem. Phys. 2005;94:103–8.
- [9] M.Dhanam, R.P. Rajeev, P.K. Manoj. Mater Chem Phys 2008;107:289–96
- [10] J. Tauc, R. Grigorov and A. Vancu. Physica Status Solidi 15, 627 (1966).

**ՎԱԿՈՒՈՒՄԱՅԻՆ ԴԻՍԿՐԵՏ ՓՈՇԵՑՐՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՏԱԿԴԻՐԻ ՏԱՐԲԵՐ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ  
ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ՍՏԱՅՎԱԾ CdS ԲԱՐԱԿ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ  
ԵՎ ՍՈՐՖՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

**Գևորգյան Վ.Ա., Հախոյան Լ.Ա., Մանգասարյան Ն.Ռ., Գլադիշև Պ.Պ., Խրիստիանով Գ.Ս.**

CdS թաղաթները ստացվել են ապակե տակդիրների վրա 100°C, 200°C և 300°C ջերմաստիճանային պայմաններում վակուումային դիսկրետ փոշեցրման եղանակով: Բոլոր CdS թաղաթների մոտ  $2\theta \approx 26.5^\circ$  արժեքի դեպքում դիտարկվել է սուր ընդգծված պիկ, որը վերագրվում է թաղաթների հեքսագոնալ կառուցվածքի (002) բյուրեղական հարթությանը: Տակդիրի ջերմաստիճանի նվազեցման դեպքում դիտվում է (002) դիֆրակցիոն պիկի ինտենսիվության աճ: Ռենտգենային հետազոտությունները ցույց են տվել, որ մասնիկների միջին չափսը մոտ 30 նմ է և թույլ կախվածություն ունի տակդիրի ջերմաստիճանից: Պրոֆիլոմետրով և ատոմա-ուժային մանրադիտակով կատարված հետազոտությունները վկայում են, որ տակդիրի ջերմաստիճանի փոփոխությունը շատ աննշան ազդեցություն ունի մակերևույթի անհարթությունների և մորֆոլոգիայի վրա:

### 1.18. АКТИВАЦИЯ ДАЦИТОВОГО ТУФА

**Григорян К. Г., Багинова Л. Г., Хачатрян А.А., Арутюнян Г. А., Григорян О.В., Азнаурян А.Н.**

*Институт общей и неорганической химии НАН РА, Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, II пер.,  
д. 10, Khachatryanann@rambler.ru*

**Ключевые слова:** дацитовый туф, обжиг, минерализатор, удобрение

Армения богата низкокачественными щелочными силикатами, в которых количество диоксид кремния доходит до 71%. Для комплексной переработки аналогичные породы не представляют интереса, а для использования этих пород в качестве калийных удобрений необходима технология, обеспечивающая перевод калия в усвояемую форму. Из этих соединений промышленный интерес представляют дацитовые туфы Таушского месторождения, средний химический состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1.

Химический состав туфа Таушского месторождения

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
70,65	0,40	12,80	2,16	0,88	0,01	0,34	0,97	0,43	10,59

Главными породообразующими минералами туфов являются калиевый полевой шпат с теоретической формулой KAl Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и кварц [1].

Ранее были проведены работы, позволяющие в гидротермальных условиях активизировать полевой шпат, нарушить его каркасную решетку, перевести K<sub>2</sub>O в усвояемую форму и получить медленнодействующее удобрение [2-4].

С целью связывания части SiO<sub>2</sub> дацитового туфа методом обжига использовались CaO, CaCO<sub>3</sub> и минерализатор CaCl<sub>2</sub>. К туфу добавлялся CaO с соотношением CaO/ SiO<sub>2</sub> = 0,3, CaCl<sub>2</sub> – 1 и 2% от веса туфа; все тщательно перемешивалось, смесь слегка смачивалась водой и обжигалась при 900 °С в течение 2-х часов. После окончания опыта определялись насыпной вес полученного продукта, pH и CaO свободный (т.е. не вступивший в реакцию).

Способность полученного после обжига продукта удерживать воду (влагоемкость) определялась следующим образом. К обожженной смеси добавлялась вода в соотношении Т:Ж=1:2,5. Пульпа после перемешивания в течение 0,5 часа фильтровалась. Влагоемкость (влажность) составляла 36-46%.

Одновременно измерялись pH фильтрата и количество свободного CaO в осадке. В табл. 2 приведены результаты проведенных испытаний.

Таблица 2

## Результаты проведенных испытаний

Туф, г	Добавка, г	CaCl <sub>2</sub> , г	Насып. вес, г/см <sup>3</sup>	pH филь-трата	Влагоем-кость, %	CaO св, %
50	CaO 9.9	0,5	0,71	7,5	44	0,061
50	9.9	1,0	0,63	7,0	46	отс.
50	CaCO <sub>3</sub> 17.7	0,5	0,87	7,5-8,0	36	0,071
50	17.7	1,0	0,80	7,5	38	отс.
50	CaO 9.9	-	0,78	11	30	10
50	CaCO <sub>3</sub> 17.7	-	0,82	>12	29	11

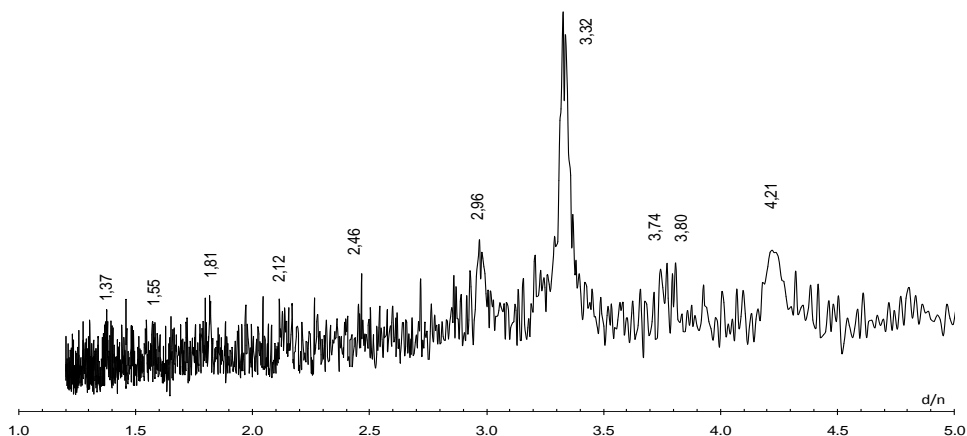
Для подтверждения разрушения скелета решетки полевого шпата снята рентгенограмма пробы опыта с CaO и 1% CaCl<sub>2</sub> (рис. 1).

На рентгенограмме отсутствуют характерные интенсивные линии ортоклаза (калиевого полевого шпата) – d/n-3,23; 2,56 Å.

Межплоскостные линии с d/n -4,21, 3,32; 2,46; 2,12; 1,81; 1,55; 1,37 Å соответствуют кварцу. Интенсивные линии с d/n-3,81; 2,96 Å можно отнести к образовавшемуся моносилкату кальция.

Согласно анализу содержание усвояемого (водорастворимого и цитратнорастворимого) калия составляет 94-98 % от общего количества калия.

Результаты опытов, проведенных без добавки CaCl<sub>2</sub> показали, что pH фильтрата составляет  $\geq 11$ . Это указывает на то, что CaO и CaCO<sub>3</sub> в отсутствие минерализатора почти не вступают в реакцию с SiO<sub>2</sub> ортоклаза.

Рис.1 Рентгенограмма продукта обжига дацитового туфа с CaO и 1% CaCl<sub>2</sub>

Таким образом, можно сделать вывод, что обжиг дацитового туфа при добавке CaO и CaCO<sub>3</sub>, взятых в соотношении CaO/ SiO<sub>2</sub> =0,3, и минерализатора CaCl<sub>2</sub> в количестве 1 и 2% от веса туфа в течение 2-х часов при 900 °C позволяет разрушить полевой шпат и активизировать дацитовый туф.

## Литература

1. Гулян Э.Х., Бартикян П.М. Новое проявление высококалийных пород в Арм. ССР, 1987, т. 85, №1, с. 35.
2. Григорян К.Г., Григорян О.В. Синтез гидросиликатов кальция на основе риолито-дацитового туфа и извести в гидротермальных условиях. // Арм.хим.ж., 1989, т. 42, №4, с. 220.
3. Григорян Г.О., Григорян К.Г., Григорян О.В., Мурадян А.Б. Взаимодействие дацитовых туфов с обожженным доломитом в гидротермальных условиях. // Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, № 1-3, с. 31.
4. Григорян Г.О., Григорян К.Г., Мурадян А.Б., Костанян А.К., Бартикян П.М. Способы получения труднорастворимых удобрений. Патент № 402 (РА) по заявке №000371 Арм. пром. собственность, №2, 1997.

## ԴԱՅԻՏԱՅԻՆ ՏՈՒՖԻ ԱՎՏԻՎԱՅՈՒՄԸ

Գրիգորյան Կ.Գ., Բազինովա Լ.Գ., Խաչատրյան Ա.Ա., Հարությունյան Գ.Ա., Գրիգորյան Օ.Վ., Ազնատրյան Ա.Ն.

Դաջիտային տուֆի թրծումը  $\text{CaO/SiO}_2=0,3$  հարաբերությամբ  $\text{CaO}$ -ի և  $\text{CaCO}_3$ -ի հետ, 1-2% միներալիզատորի ( $\text{CaCl}_2$ ) ներկայությամբ,  $900^\circ\text{C}$ -ում, 2 ժամում՝ հնարավորություն է տալիս քայքայել դաշտային շպատը և ակտիվացնել դաջիտային տուֆը:

## 1.19. АКУСТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЛИТОВ, ВСПУЧЕННЫХ ИЗ ОДНОРОДНОГО СЫРЬЯ

Гургенян Н.В., Петросян Г.Х.

*Институт общей и неорганической химии НАН РА, Армения, 0051, г. Ереван, ул. Аргутяна, II пер., дом 10, gurnelius@gmail.com*

**Ключевые слова:** вспученный перлит, коэффициент звукопоглощения, интерферометр, реверберационная камера

Решение проблемы борьбы с шумом в цехах промышленных предприятий осуществляется по двум основным направлениям:

- снижение шума в источнике его возникновения (за счет модернизации оборудования);
- снижение шума на путях его распространения с помощью строительно-акустических методов и средств борьбы с шумом.

Первое направление связано с реконструкцией шумовых механизмов, что представляет определенные трудности, связанные с финансовыми затратами. Поэтому, используются строительно-акустические методы средств борьбы с шумом в цехах и производственных помещениях, что позволяет улучшить акустический режим на шумных производствах.

Республиканским акустическим центром был подготовлен проект и разработаны мероприятия по установлению шумовых характеристик, закономерностей распространения шума в различных условиях и его допустимые уровни.

Вопросы звукоизоляции и звукопоглощения на практике решаются путем обеспечения надлежащей звукоизоляции с помощью различных звукопоглощающих облицовок помещений, штучных поглотителей, акустических экранов и т.д.

Известны поглотители в виде плит, войлока или формованных элементов из стеклянных или минеральных волокон (древесное и кокосовое волокно, шерсть) и пенопласты с открытой пористостью (чаще всего пенополиуретан). Все они обладают сквозной пористостью с размерами пор менее 1 мм. Внутри пор распространяющийся звук, затухает из-за потерь трения. Все структурные величины (диаметр пор, диаметр



волокна) очень малы по сравнению с длиной волны, что позволяет рассматривать эти материалы как однородную среду[1].

В штучных поглотителях, например, в основном используется супертонкое базальтовое волокно, которое в наших условиях является крайне дефицитным, а также довольно-таки дорогим и экологически опасным.

Для решения поставленной цели были исследованы акустические свойства экологически чистого минерального сырья – перлитов, вспученных из классифицированной по средней плотности и крупности сырья, имеющих различные характеристики, – в акустическом интерферометре и в малой реверберационной камере [2-4].

Поскольку предлагаемые вспученные заполнители имеют разную степень пористости, разный размер пор и удельную поверхность, то небезынтересно проследить их поведение в условиях шума для рекомендации наиболее оптимального заполнителя для штучных поглотителей и в качестве пористого заполнителя в композиционных акустических материалах.

Акустические свойства указанных перлитов, уложенных в специальные гильзы, оценивали по частотной характеристике (при нормальном падении звука в диапазоне частот от 100 до 2000 Гц) в акустическом интерферометре по ГОСТ 16297-80 “Материалы звукоизоляционные и звукопоглощающие”. Принятый метод позволяет получать результаты для качественной оценки звукопоглощающих свойств материалов, по которым можно проанализировать влияние различных факторов на акустические характеристики пористого заполнителя. На рис. 1( а, б, в) представлены частотные зависимости КЗП вспученного перлита от плотности и крупности вспучиваемых фракций при толщине исследуемого слоя 30 мм.

Из приведенных кривых можно заключить, что при использовании вспученного перлита, полученного из мелких фракций сырья – 0.14-0.31 и 0.31-0.63 мм – кривые звукопоглощения положе, т.е. затухание звука больше и максимумы смещены в зону низких и средних частот. С увеличением размера вспучиваемых фракций до 0.63-1.25 и 1.25-2.5мм максимумы звукопоглощения становятся круче и смещаются в зону высоких частот.

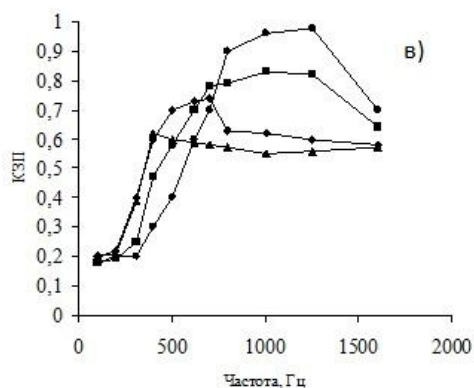
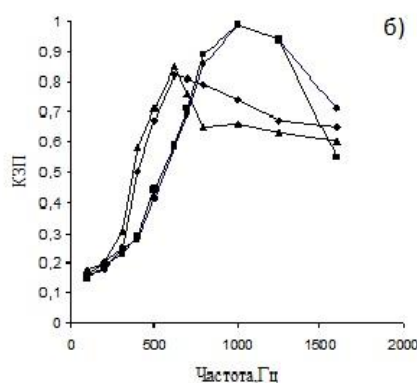
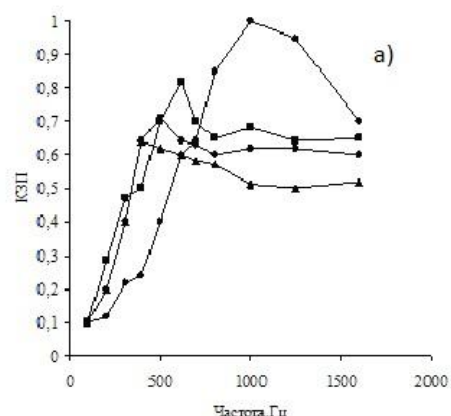


Рис.1.Зависимость КЗП

вспученных перлитов от  
плотности породы:

а) -1000, б) -1700 и в) -2200кг/м<sup>3</sup>,  
где: ●- 1.25-2.5мм; ■- 0.63-  
1.25мм;  
◆- 0.31-0.63мм; ▲- 0.14-0.31мм.

Несмотря на большую открытую пористость вспученных перлитов, полученных из пористых разновидностей перлитовой породы, КЗП их в области высоких частот ниже, чем у перлитов, вспученных из слабопористых и плотных разновидностей. По всей вероятности, в данном случае в силу вступает модуль крупности, который характеризует межзерновую пустотность насыпного материала. В области низких и средних частот КЗП вспученных песков увеличивается с уменьшением плотности исходной породы, т.е. с уменьшением модуля крупности вспученного песка, а, следовательно, и размера межзерновых пустот. Полученные результаты подтверждают зависимость КЗП от структуры материала. С уменьшением межзерновой пустотности, например, при низких и средних частотах КЗП растут, а увеличение размера межзерновых пустот приводит к сильно выраженному резонансному эффекту в области высоких частот.

Эксперименты показали, что увеличение толщины поглощающего слоя от 30 до 90 мм не приводит к ощутимому увеличению КЗП, т.е. звук затухает уже при толщине 30мм.

Исследование акустических свойств полученных вспученных перлитов проведено также в малой реверберационной камере, где условия эксперимента максимально приближены к производственным.

С этой целью сконструирован объемный поглотитель кубической формы со стороной ребра 300 мм. Поглотитель имеет перфорированную поверхность с шагом 60 мм и с диаметром 25 мм, обклеенный с внутренней стороны звукопрозрачной тканью, предотвращающей высыпание сыпучего материала. В объемных поглотителях предусмотрена возможность варьирования толщиной звукопоглощающего слоя.

В табл. 1 приведены акустические характеристики исследуемых песков в диапазоне частот от 63 до 8000 Гц.

Результаты экспериментов позволили сделать заключение о том, что основная роль в процессе звукопоглощения отводится правильному выбору модуля крупности вспученных песков. Независимо от плотности породы, перлит, вспученный из фракции сырья 0.31-0.63мм, дает максимальные КЗП в зоне низких частот (250Гц).

Таблица 1

КЗП вспученного перлита в зависимости от плотности и крупности перлита

Толщина поглотителя, мм	КЗП вспученного перлита в диапазоне частот, Гц							
	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Плотность породы 1400кг/м <sup>3</sup> (фракция 1.25-2.5мм)								
30	0.01	0.06	0.4	0.78	1.44	0.89	0.61	0.67
60	0.01	0.09	0.63	0.89	1.5	1.09	0.89	0.70
Полный куб	0.04	0.12	0.67	0.94	1.53	1.28	0.96	0.72
Фракция 0.63-1.25мм								
30	0.01	0.09	0.41	1.48	2.04	1.17	0.83	0.61
60	0.01	0.22	0.61	1.33	1.44	1.28	0.98	0.61
Полный куб	0.01	0.22	0.62	1.31	1.25	1.17	0.92	0.81
Фракция 0.31-0.63мм								
30	0,01	0,15	0,56	0,61	1,31	1,18	0,94	0,69
60	0,01	0,17	0,76	0,70	1,42	1,39	1,26	0,76
Полный куб	0,01	0,18	0,89	0,79	1,46	1,54	1,39	0,89
Фракция 0,14-0,31мм								
30	0,01	0,09	0,46	0,5	1,67	1,29	0,87	0,56
60	0,04	0,11	0,61	0,57	1,79	1,33	1,17	0,81
Полный куб	0,04	0,13	0,70	0,65	1,85	1,48	1,29	0,67
Плотность породы 1700кг/м <sup>3</sup> (фракция 1,25-2,5мм)								
30	0,02	0,09	0,35	0,65	1,65	0,93	0,70	0,46
60	0,02	0,11	0,28	0,83	1,57	1,11	0,74	0,46
Полный куб	0,02	0,09	0,74	0,83	1,57	1,39	0,83	0,70
(фракция 0,63-1,25мм)								
30	0,02	0,09	0,41	1,48	1,85	1,20	0,85	0,63
60	0,02	0,19	0,63	1,29	1,46	1,30	0,93	0,56
Полный куб	0,02	0,19	0,56	1,30	1,28	1,20	0,91	0,76
(фракция 0.31-0,63мм)								
30	0.02	0.17	0.57	0.61	1.30	1.20	0.93	0.70
60	0.02	0.17	0.74	0.67	1.41	1.33	1.20	0.74
Полный куб	0.02	0.19	0.89	0.72	1.44	1.50	1.20	0.83
(фракция 0.14-0.31мм)								
30	0,02	0,07	0,46	0,43	1,70	1,38	1,33	0,65
60	0,02	0,09	0,57	0,46	1,83	1,31	1,22	0,56
Полный куб	0.02	0.13	0.67	0.54	1.89	1.46	1.36	0.67



Плотность породы 2000кг/м <sup>3</sup> (фракция 1,25-2.5мм)								
30	0.01	0.09	0.31	0.62	1.57	0.90	0.72	0.46
60	0.01	0.13	0.59	0.78	1.59	1.13	0.78	0.50
Полный куб	0.01	0.13	0.70	0.81	1.59	1.83	0.81	0.65
(фракция 0,63-1,25мм)								
30	0.01	0.09	0.41	1.48	1.81	1.15	0.76	0.61
60	0.01	0.18	0.59	1.48	1.79	1.22	0.91	0.60
Полный куб	0.01	0.22	0.56	1.39	1.28	1.30	0.91	0.74
(фракция 0.31-0,63мм)								
30	0.01	0.17	0.56	0.56	1.25	1.17	0.89	0.65
60	0.01	0.17	0.74	0.74	1.37	1.31	1.15	0.78
Полный куб	0.01	0.20	0.83	0.81	1.41	1.41	1.28	0.52
(фракция 0.14-0.31мм)								
30	0.01	0.09	0.43	0.43	1.63	1.34	0.87	0.52
60	0.01	0.11	0.56	0.83	1.70	1.34	0.87	0.51
Полный куб	0.01	0.13	0.65	0.59	1.83	1.39	1.34	0.63

Перлит, вспученный из фракции 0.63-1.25мм, – в зоне средних частот (500-1000Гц). Здесь КЗП в основном больше единицы. Максимум звукопоглощения наблюдается именно в этой зоне (табл. 1). В данном случае наблюдается также зависимость КЗП вспученных перлитов от плотности породы, из которой они получены. Однако, как видно из данных таблицы, с переходом от плотных разновидностей к пористым модуль крупности уменьшается, т.е. опять-таки уменьшается размер пустот в межзерновом пространстве сыпучего материала. Для сравнения на рис. 3 приведена также кривая звукопоглощения, показывающая КЗП рядового вспученного перлита по ГОСТ 10832-91.

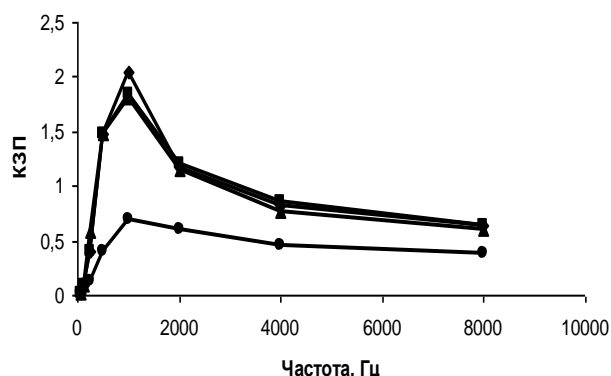


Рис.3. Зависимость КЗП перлитов, вспученных из фракции сырья 0.63-1.25 мм и разных плотностей породы от частоты звуковой волны, где:  
◆ - 1400кг/м<sup>3</sup>, ■ - 1700кг/м<sup>3</sup>, ▲ - 2000кг/м<sup>3</sup>,  
● - рядовой вспученный перлит

Полученные вспученные перлитовые заполнители по всем параметрам удовлетворяют требованиям, предъявляемым к акустическим материалам: высокие КЗП, негорючесть и низкие плотности, и показывают целесообразность классификации породы по плотности и крупности сырья.

### Литература

- Осипов Г.Л., Юдин Е.Я. Снижение шума в зданиях и жилых районах.-М.: Стройиздат, 1987.-558с.
- Гургенян Н.В., Акопян Г.Г. "Об акустических характеристиках вспученного перлита", Сб. науч. Тр. НИИ "КиС" эффективность комплексного использования каменного сырья", 1988,-С.32-35.
- Гургенян Н.В., Акопян Г.Г. "Перлитовые объемные поглотители – эффективное средство для снижения шума в помещениях", Сб. науч. тр. НИИКС "Природный камень и пути его эффективного использования", 1989.-С.15-17.
- [http://www.ssau.ru/files/education/uch\\_posob/](http://www.ssau.ru/files/education/uch_posob/) А. А. Иголкин, Л. В. Родионов, Е. В. Шахматов, А. И. Кох Звукопоглощение. Методы измерений. Электронное учебное пособие.

**ՀԱՄԱՍԵՌ ՀՈՒՄՔԻՑ ՍՏԱՑՎԱԾ ՓՔԱԾ ՊԵՌԼԻՏԻ ՁԱՅՆԱԿԼԱՆԻՉ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

**Գուրգենյան Ն.Վ., Պետրոսյան Գ.Խ.**

Ուսումնասիրվել են միջին խտությամբ և խոշորությամբ դասակարգված պեռլիտային հումքից ստացված փքած ավազների ձայնակլանիչ հատկությունները: Հետազոտությունները կատարվել են ձայնական ինտերֆերաչափում և հետարձագանքաչափում:

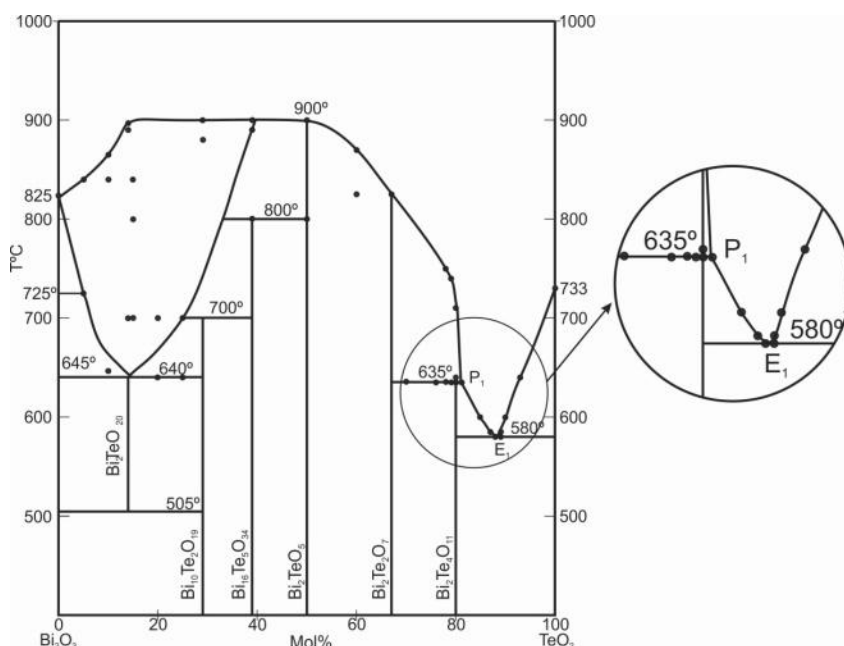
Ինչպես և սպասվում էր, համասեռ հումքի օգտագործումը նպաստում է ձայնակլանման գործակցի նկատելի աճին շարքային պեռլիտի ավազի (ըստ ԳՕՍՏ 10832-91) համեմատ:

1.20. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TeO}_2$ Казарян А.А.<sup>1</sup>, Оганесян Р.М.<sup>1</sup>, Петросян Б.В.<sup>1</sup>, Алексанян О.А.<sup>1</sup>, Джавадян В.Г.<sup>1</sup>, Тороян В.П.<sup>2</sup><sup>1</sup>“ЭНИ” Институт Электронных Материалов, РА, 0007 Ереван, пр. Аришакуняц 119, [alxas88@mail.ru](mailto:alxas88@mail.ru)<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. М. Г. Манвеляна НАН РА, РА, 0051 Ереван, ул. Аргутяна 2-ой пер., д.10.**Ключевые слова:** Диаграмма состояния, стеклообразование,  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ 

Исследование бинарной системы  $\text{TeO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3$  представляет практический интерес для создания новых стеклообразных и стеклокристаллических материалов сочетающих легкоплавкость и широкий интервал изменения ТКЛР. Однако сведения о диаграмме состояния системы  $\text{TeO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3$  весьма ограничены, а данные противоречивы. Так, авторами [1] и [2] построены диаграммы состояния данной системы, в которых выявлены пять бинарных соединений:  $\text{Bi}_{10}\text{Te}_2\text{O}_{19}$ ,  $\text{Bi}_{16}\text{Te}_5\text{O}_{34}$ ,  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5\text{--Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ . Однако в много теллуритной области составов (78-92 мол %  $\text{TeO}_2$ ) не совсем понятен на наш взгляд характер плавления соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  и исходя из этого построенные данные участки диаграмм. В одном случае по данным [1] оно имеет конгруэнтное плавление при  $662^\circ\text{C}$  и находится между двумя эвтектиками, в другом случае оно имеет инконгруэнтный характер плавления с  $T_{\text{пл}}=645^\circ\text{C}$ . В связи с этим нами была предпринята попытка ревизии как всей диаграммы, так и, в частности области содержащей 78-92 мол %  $\text{TeO}_2$ .

Нами впервые удалось выявить область стеклообразования в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TeO}_2$ , благодаря использования метода сверхбыстрого охлаждения расплава. В частности, при охлаждении расплавов со скоростью ( $10^3\text{--}10^4^\circ\text{C/сек}$ ) были получены стекла в интервале 80-92 мол %  $\text{TeO}_2$  и 5-25 мол %  $\text{TeO}_2$ . Варки стекол проводились в тиглях из кварцевого стекла при температуре  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$  в электрических печах, в атмосфере воздуха. Образцы для исследований были получены также твердофазным синтезом из исходных оксидов. Для выявления фазового состава были использованы дифференциально термический и рентгенофазовый анализы. Данные дифференциально термического анализа были получены с помощью дериватографа Q-1500, при скорости нагрева  $10^\circ\text{C/мин}$ . Рентгенофазовым анализом были идентифицированы продукты образующиеся при кристаллизации стекла и в результате твердофазного синтеза. На основе данных ДТА и РФА был построен наш вариант диаграммы состояния, представленный на рис.1.

Нами подтверждены данные авторов [1,2] о существовании эвтектики  $E_1$  между  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  и  $\text{TeO}_2$  с температурой плавления  $580^\circ\text{C}$  и перитектики  $P_1$  с температурой плавления  $635\pm 5^\circ\text{C}$  [2], связанной с инконгруэнтным плавлением соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  (рис. 1).

Рис.1 Диаграмма состояния системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TeO}_2$ , построенная по нашим данным

Для построения много теллуридной области диаграммы, нами тщательно было исследовано плавление соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ . На кривой ДТА стекла соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  наблюдаются четко выраженный экзотический эффект при  $420^\circ\text{C}$  и два эндотических эффекта при  $635^\circ\text{C}$  и  $720^\circ\text{C}$  (рис. 2). Продуктом кристаллизации при  $420^\circ\text{C}$  стеклопорошка соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  является моноклиническая модификация  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ , которая плавится при  $635^\circ\text{C}$ , что совпадает с данными [1,2]. Второй эндотермический эффект на кривой ДТА в интервале  $680-765^\circ\text{C}$  с минимумом при  $720^\circ\text{C}$  связан с растворением в расплаве  $\text{TeO}_2$ , выделяющегося во время инконгруэнтного плавления  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  (рис. 2).

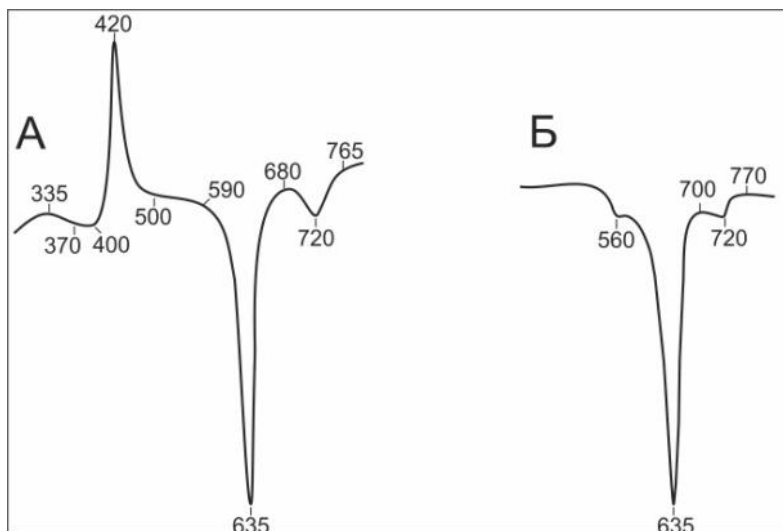


Рис.3 Кривые ДТА порошков соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  полученных в виде стекла (А) и твердофазовым синтезом (Б)

### Литература

1. Л.А. Демина, В.А. Долгих, Б.А. Поповкин, академик А.В. Новоселова “Физико-Химическое изучение системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ ” Изв. АН СССР; 1979.Том 244. N1.
2. P.Schmidt, H. Oppermann “Investigations to the Ternary System Bi/Te/O. The Phase Diagram of the Pseudobinary System  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TeO}_2$ ” Z.anorg.allg.Chem.623 (1997) p.174-178.

### $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ ԲԻՆԱՐ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՎԻՃԱԿԻ ԴԻՖԵՐԵՆՍԻԱԼՆԵՐԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ղազարյան Ա.Ա.<sup>1</sup>, Հովհաննիսյան Ռ.Մ.<sup>1</sup>,  
Պետրոսյան Բ.Վ.<sup>1</sup>, Ալեքսանյան Հ.Ա.<sup>1</sup>, Զավադյան Վ.Գ.<sup>1</sup> Թորոյան Վ.Պ.<sup>2</sup>

Բարձր զծային ընդարձակման ջերմաստիճանային գործակից ունեցող դյուրահալ կերամիկական նյութերի և ապակիների սինթեզման նպատակով ուսումնասիրվել է բինար  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$  համակարգը:  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$  համակարգը ուսումնասիրվել է հալույթների գերսառեցմամբ ստացված ապակիների և պնդաֆազ ռեակցիաներով սինթեզված միացությունների դիֆերենցիալ թերմիկ և ռենտգենաֆազային անալիզներով: Արդյունքում կառուցվել է  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$  համակարգի վիճակի դիագրամի մեր տարբերակը: Ուսումնասիրվել է նաև  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  միացության հալման վարքագիծը:

## 1.21. THE SYNTHESIS OF THERMOSTABLE INORGANIC COMPOUNDS – FIBROUS ALKALI-FREE FLUOROSILICATES FROM MINING ROCKS OF MAGNESIAL-SILICATIC COMPOSITION

Khachatryan L.A., Yeritsyan N.B.

*Institute of General and Inorganic Chemistry after M.G. Manvelyan, NAS RA, Argutyan str. 10, lane II, 0051, Yerevan, Armenia, [lidakhachat@yahoo.com](mailto:lidakhachat@yahoo.com)*

**Keywords:** fibrous alkali-free fluorosilicate, synthesis, mining rocks

The value of fibrous amphiboles, including the synthetic fibrous fluorosilicates (FFS), is determined by a multimodality of their use. A non-stoichiometric composition of these silicates serves as a basis for conducted changes in their qualities in order to get materials with improved physical, chemical and technical characteristics. These inorganic polymers in pure state or in a composition with other materials like ceramics, carbon fluoride, cement, gums, etc., are widely used in various sectors of the economy. Furthermore, a number of branches (electrotechnique, aeronautics, missilery, radiotechnique, etc.) require these silicates in form of fibrous cristalls, which do not contain alkali elements in their composition [1, 2].

To improve available methods, conventionally applied in production of fibrous alkali-free fluorosilicates (FAFFS), particularly Mg- fluorocupfferite ( $\text{Mg}_{7-x}\text{Fe}_x[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$ , where  $x < 0.2$ ), by enhancing intensity and reducing energy costs of the synthesis, we used inexpensive and readily affordable complex compounds of non-stoichiometric composition, i.e. mining rocks, as an alternative raw material. The present study is a part of the research regarded to the synthesis of thermostable inorganic compounds – fibrous silicates from the group of amphibole with a ribbon-chain structure and a typical formula of cristalls  $\text{AB}_2\text{Y}_5[\text{Z}_8\text{O}_{22}](\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})_2$ , by using initial blends based on local raw materials (mining rocks and synthetic silicates).

In the present report we have summarized the results on the solid-phase synthesis of Mg- fluorocupfferite from mining rocks of magnesian-silicatic composition: serpentinite (S), peridotite (P) and dunite (D). For the first time, model systems S-MgF<sub>2</sub>-NaCl (I), P-MgF<sub>2</sub>-NaCl (II) and D-MgF<sub>2</sub>-NaCl (III) were studied under pyrogenic conditions at 600-1000°C. Sodium chloride was introduced into blends as a fluxing agent at 5–15wt %. The mining rocks were added as fine grinded powder with the granule size of  $\leq 50\mu\text{m}$ .

The mining rocks, a phase composition of the products of synthesis and obtained FAFFS were investigated by complex thermal, crystal optical, chemical analyses, as well as X-ray diffraction at room and high temperature.

By solid-phase synthesis Mg- fluorocupfferite ( $\text{Mg}_7[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$ ) is conventionally synthesized using the initial blends of pure reactants (MgO, MgF<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, NaCl) [3].

Our experiments proved, that the phase composition of the synthesized samples, the yield of FAFFS (i.e. the rate of rock transformation into FFS), and the morphology and size of their crystals were determined by a composition of reaction blend (i.e. it's deviation from stoichiometric, mineralogical, and consequently from chemical composition), by texture-structural features of initial rocks, as well as by temperature-temporal conditions of the synthesis. The deviation of the composition of the reaction blend from the stoichiometry (i.e. increase or decrease in the content of either mining rock or fluorine-containing component MgF<sub>2</sub> or flux mineralizer NaCl) resulted in a reduction of the FAFFS outcome less than ~85, 80, and 90% (in the blends I, II, and III respectively) and in an increase in the content of impurities in form of the glass with the mean refractive index of  $n_m \approx 1.500\text{--}1.514$ , fluorides ( $n_m < 1.39$ ), fluorohectorite ( $n_m \leq 1.501$ ), the humite-group mineral-fluorochondrodite ( $n_m \approx 1.602$ ), halite (NaCl), as well as in the shortening and thickening of fluoroamphibole fibers in the synthesized samples. The maximal yield of fluoroamphibole (~85, 80, and 90% in the mixtures I, II, and III respectively) was observed in the samples prepared from reaction blends having the composition close to the stoichiometry of Mg-fluorocupfferite with a slight excess of fluorine (~0.5–1.5wt.%) and halite content of ~8-12wt.%.

The solid phase synthesis of fluorosilicates can also be affected by physicochemical features in the behavior of the reaction blends upon heating. In the temperature range 90-800°C occurred the dehydration and dehydroxylation of serpentins (chrysotil, antigorite -  $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), the decomposition of olivine ( $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ ), and the transformation of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) involved in the composition of serpentinite, dunite, and peridotite. These processes were accompanied by the pyrohydrolysis of fluorides (MgF<sub>2</sub>, SiF<sub>4</sub>, etc.) and evaporation of halogen compounds (NaCl, NaF, etc.) [4].

Complex solid-phase reactions with a participation of gaseous (H<sub>2</sub>O, HF, HCl, etc.) and liquid (a melt of oxide-salt composition) phases proceeded in the reaction blends at the temperature over 400°C. This promoted the processes of FAFFS formation in the S/D/P-MgF<sub>2</sub>-NaCl systems at relatively low temperature (~700-750°C). The

further elevation of the temperature from 700 to 900°C and prolongation of the treatment from 1 to 36h led to an increase in the number, length, and thickness of fibres and needles, which form a dense 'brush' on the surface of the bulk of refined products. The refractive indices of the fibres and needles grew parallelly from  $n_m \approx 1,587$  to  $n_m \approx 1,601$ .

These changes indicate, that the structure of the FFS was formed in the course of sequential complex transformations of the initial and intermediate compounds and that temperature elevation together with the prolongation of the synthesis favored an improvement of the crystalline lattice in the fluorosilicates. We have to note, that the formation of fibrous fluorosilicates in studied blends occurred uniformly throughout the whole bulk of the batch over a relatively wide temperature range (~700–900°C).

Thus, the studied blends I, II, and III favorably differ from the batches based on chemically pure reagents, conventionally used for the synthesis of FAFS (Mg- fluorocupferrite). The obtained samples are basically represented by a bulk of knotty fibrous structure and monomineral 'brush' of fluorosilicate fibers on the surface of synthesized product, which are up to 1mm (an average of 0.01 - 0.2mm) in the length having the thickness of ~10–200nm.

By their chemical composition, structure and properties obtained FFSs were identical with Mg-fluorocupferrite (Table).

Table

**Parameters of critical lattice, crystal-optical characteristics and properties of synthesized fibrous alkali-free fluorosilicates**

N	Parameters of critical lattice				Optical constants				$T_{\text{decompos}}, ^\circ\text{C}$
	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$	$N_g$	$N_p$	$N_g - N_p$	Extinction angle, deg.	
1.	9.509	17.94	5.29	102°14'	1.601±0.003	1.581±0.003	0.020	8	1070-1130
2.	9.508	17.95	5.28	102°11'	1.601±0.003	1.583±0.003	0.018	8°01'	1060-1130
3.	9.506	17.96	5.28	102°10'	1.601±0.003	1.583±0.003	0.022	8°02'	1060-1130

Note. Sample obtained from serpentinite (1), sample obtained from peridotite (2), and sample obtained from dunite (3)

Thus, the possibility to synthesize inorganic non-stoichiometric FAFS of Mg-fluorocupferrite compound ( $\text{Mg}_{7-x}\text{Fe}_x[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$ , where  $x < 0,2$ ) from inexpensive and readily affordable complex non-stoichiometric raw material such as mining rocks of magnesial-silicatic composition has been shown for the first time by using the approach of the solid-phase synthesis. We have traced the optimal conditions of FAFS-synthesis from serpentinite, peridotite, and dunite. It has been found that the mineralogical composition of the initial rock affects the lower limit of the temperature field in the course of fluoramphibole formation and the intensity of the process, as well as determines the maximal rate of rock transformation to the fluorosilicates and the required content of fluorine in the initial blend. The reaction blends based on the mining rocks possessed a high reactivity, owing to which the FFS were synthesized at lower temperature (~100–150°C) and the duration of the synthesis was shortened several fold. The capability of the studied rocks to be transformed into the fluoramphibole decreased within the following line: dunite-peridotite-serpentinite. The maximal yield of the FFS was observed in the dunite-containing reaction blend, and the fluorosilicate with more unisized fibers was obtained from the serpentinite-containing blend. We suggest, that the processes of fibrous alkali-free fluorosilicate synthesis from mining rocks are represented by topotactic transformations and involve a set of complex physical and chemical transitions combined with extensive re-crystallization.

### Reference

- Yeritsyan N.B., Khachatryan L.A. The solid-Phase synthesis of the Inorganic Non-Stoichiometric Compounds – fibrous Fluorosilicates. „Stoichiometry and Materials Science – When Numbers Matter“/Ed. By Alessio Innocenti, Norlida Kamarulzaman. INTECH, 2012, Chapter 13, PP. 327-355.
- Tareev B.M.(2009-2011). Electrotechnological materials. Available from: <http://aznku.ru/met.meb/elektromateria/88/indrx.html>.
- Khaji I.P., Drits V.G., Yarotski B.G., Dmitrik A.A. New data about minerals in the USSR. Moscow, 1979. Issue 28, PP. 158-169.
- Khachatryan L.A., Yeritsyan N.B. Synthesis of layered thin-scaly fluorosilicates from mining rocks. Proceedings of the IX International Conference „Eurofillers 2011“. Dresden 2011. Germany

**ՋԵՐՄԱԿԱՅՈՒՆ ԱՆՕՐԳԱՆԱԼԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԹԵԼՔԱՎՈՐ ՈՉ ՀԻՄՆԱՅԻՆ  
ՖՏՈՐՄԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ, ՍՏԱՅՈՒՄԸ ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄՄԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԼԵՌՆԱՅԻՆ  
ԱՊԱՐՆԵՐԻՑ**

**Խաչատրյան Լ.Ա., Երիցյան Ն.Բ.**

Առաջին անգամ ցույց է տրված ջերմակայուն անօրգանական ոչ ստեխիոմետրիկ միացությունների՝ ֆտորսիլիկատների (ֆտորամֆիբուլների) թելքավոր-ասեղնաձև մասնիկների տեսքով, պինդ ֆազային սինթեզով ստացման հնարավորությունը մագնեզիումսիլիկատային բաղադրության լեռնային ապարներ՝ սերպենտինիտից (Ս), պերիդոտիտից (Պ) և դունիտից (Դ): Այդ նպատակով Ս/Պ/Դ-MgF<sub>2</sub>-NaCl մոդելային համակարգերը հետազոտվել են Mg-ֆտորկուպֆերիտին համապատասխան կոնցենտրացիոն տիրույթում (Mg<sub>7-x</sub>Fe<sub>x</sub>[Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>]F<sub>2</sub>, որտեղ  $x < 0.2$ ) ջերմային պայմաններում (600-1000<sup>0</sup>C): Բացահայտված է նշված անօրգանական ոչ ստեխիոմետրիկ միացությունների սինթեզի օպտիմալ պայմանները և դրանցում քիմիական գործընթացների որոշ առանձնահատկություններ:

## 1.22. ВЛИЯНИЕ ФТОРИДА ЛИТИЯ НА СТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{La}_2\text{O}_3$ И $\text{Y}_2\text{O}_3$ СОДЕРЖАЩИХ СВИНЦОВОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ

Кочарян Г.Л., Манукян Г.Г., Князян Н.Б.

*Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН Республики Армения  
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, 2пер., дом 10 e-mail:knigo51@mail.ru*

**Ключевые слова:** диаграмма плавкости, стеклообразование, кристаллизация, показатель преломления, коэффициент дисперсии, относительная частная дисперсия.

Интенсивное развитие оптической науки и техники требует разработки новых стеклообразных материалов для прецизионного приборостроения с совокупностью оптических и физико-химических свойств, отличающихся высокой устойчивостью к кристаллизации и неизменностью спектрального пропускания в видимой области спектра. Для создания оптических систем, отличающихся отсутствием вторичного спектра, перспективны стекла с высоким показателем преломления, особым ходом и широким интервалом изменения коэффициента дисперсии, уменьшенной или увеличенной относительной частной дисперсией в коротковолновой части спектра. Определяющим фактором при получении новых стекол с особым ходом показателя преломления и дисперсии являются оптические характеристики основного стеклообразующего оксида. Свинцовосодержащие фторборатные стекла отличаются широким интервалом значений по показателю преломления и коэффициенту дисперсии. Стекла тройных и более сложных боратных оксифторидных систем, наряду с характерными оптическими свойствами, отличаются легкоплавкостью, относительно высокой кристаллизационной устойчивостью, и области ликвации выражены менее резко, чем в двойных системах [1].

Оптические постоянные стекол  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  содержащих боратных систем отличаются широким интервалом изменения благодаря весьма выгодному соотношению приращений  $n_D$  и средней дисперсии при введении указанных оксидов. На основе боролантановых систем впервые был синтезирован новый тип стекол – сверхтяжелые кроны ( $n_D \sim 1.75$ ;  $v_D \sim 45$ ). Большие возможности для создания стекол с увеличенной относительной дисперсией в синей части спектра открываются при совместном введении оксидов и фторидов, т.к. фториды обладают большим коэффициентом дисперсии.

Низкая поляризация фтора по отношению к кислороду определяет специфичность изменения оптических свойств оксифторидных стекол. Особенностью структуры оксифторидных боратных стекол является не только возможность изменения в них координационного состояния бора, но и способность ионов фтора входить в координационное окружение бора и модифицирующего катиона. Обратимые координационные переходы  $[\text{BO}_3] \rightleftharpoons [\text{B}(\text{O},\text{F})_4]$  при введении в оксидные системы ионов фтора сопровождаются деполимеризацией пространственной структуры стекла и проявляются в виде перегибов и изломов на диаграммах “состав-свойство”.

В работе приводятся результаты исследования структурных особенностей и оптических характеристик стекол оксифторидных, ранее не исследованных, систем  $\text{PbB}_2\text{O}_4$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )- $\text{LiF}$ . Области стеклообразования в обеих системах непрерывны и расположены между бинарными системами  $\text{PbB}_2\text{O}_4$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbB}_2\text{O}_4$ - $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{PbB}_2\text{O}_4$ - $\text{LiF}$  концентрационного треугольника. В бинарных системах  $\text{PbB}_2\text{O}_4$ - $\text{LiF}$ ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) стекла образуются от соединения  $\text{PbB}_2\text{O}_4$  – до 47 мол%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , до 30 мол%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и до 48 мол%  $\text{LiF}$ . В системе с  $\text{LiF}$  выявлена также область глушенных стекол, которая проявляется также в тройных системах [2].

На рис.1 представлены изменения температуры ликвидуса бинарных систем с  $\text{LiF}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в зависимости от содержания оксидов и фторида. Уменьшение температуры ликвидуса систем при введении двух оксидов и фторида способствует образованию расплава при более низких температурах и облегчает процесс стеклообразования. В системе с  $\text{La}_2\text{O}_3$  более существенное уменьшение температуры ликвидуса способствует образованию стекол в более широкой концентрационной области по сравнению с иттрийсодержащей системой. В исследованной области системы  $\text{PbB}_2\text{O}_4$ - $\text{LiF}$  образуется конгруэнтно плавящееся соединение  $\text{LiPbB}_2\text{O}_4\text{F}$  с температурой плавления  $715^\circ\text{C}$ . Ликвидус бинарной системы представлен полями первичной кристаллизации соединений  $\beta$ - $\text{PbB}_2\text{O}_4$  и  $\text{LiPbB}_2\text{O}_4\text{F}$ , где область кристаллизации  $\beta$ - $\text{PbB}_2\text{O}_4$  занимает большую часть кристаллизационного поля системы. При охлаждении из расплавов, содержащих  $\text{LiF} > 50,0$  мол.%, одновременно с  $\text{LiPbB}_2\text{O}_4\text{F}$  кристаллизуется также  $\text{LiF}$ .

В изученной части системы  $\text{PbB}_2\text{O}_4$ - $\text{La}_2\text{O}_3$  образуются два конгруэнтно плавящихся соединения  $\text{Pb}_3\text{La}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$  ( $T_{\text{пл.}}=865^\circ\text{C}$ ) и  $\text{PbLa}_2\text{B}_2\text{O}_7$  ( $T_{\text{пл.}}=1070^\circ\text{C}$ ). Ликвидус этой системы представлен полями первичной



кристаллизации соединений  $\beta\text{-PbB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Pb}_3\text{La}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$  и  $\text{PbLa}_2\text{B}_2\text{O}_7$ . Состав соединения  $\text{PbLa}_2\text{B}_2\text{O}_7$  практически находится на границе области стеклообразования.

В системе  $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$  образуются три конгруэнтно плавящихся соединения  $\text{Pb}_7\text{Y}_2\text{B}_{14}\text{O}_{31}$ ,  $\text{Pb}_2\text{Y}_2\text{B}_4\text{O}_{11}$  и  $\text{PbY}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , где область кристаллизации фазы  $\text{Pb}_7\text{Y}_2\text{B}_{14}\text{O}_{31}$  занимает большую часть кристаллизационного поля бинарной системы.

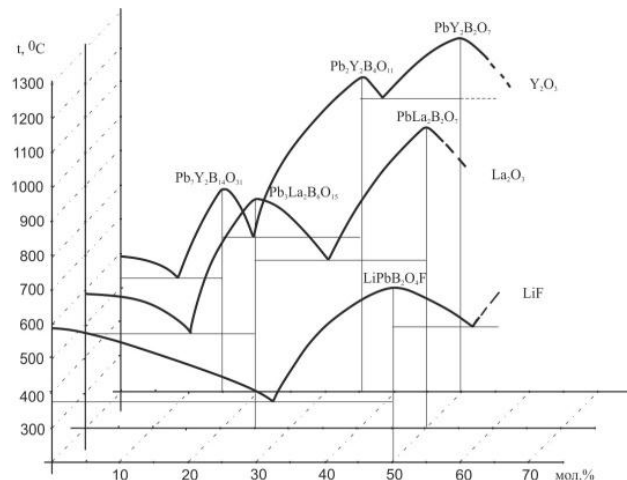


Рис.1 Диаграммы плавкости систем  $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$ ;  $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ ;  $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3$ .

На большом количестве боратов показано, что валентные колебания связей В - О в треугольниках  $\text{BO}_3$  имеют полосы поглощения в областях  $1100\text{-}1300$  и  $600\text{-}800\text{ см}^{-1}$ , а в  $\text{BO}_4$  полосы проявляются в области  $900\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ . В ИК- спектре стекла состава  $\text{PbB}_2\text{O}_4$  (рис.2.а) прослеживается наличие основных полос поглощения в областях  $1100\text{-}1500$ ,  $800\text{-}1100\text{ см}^{-1}$ , обусловленных преимущественно проявлением колебаний связей в  $\text{BO}_3$  и  $\text{BO}_4$  группировках, а также в области  $500\text{-}620\text{ см}^{-1}$ , связанных как с деформационными колебаниями связей В-О, так и связей  $\text{Pb-O}$  в  $\text{PbO}_4$  и  $\text{PbO}_8$  группах.

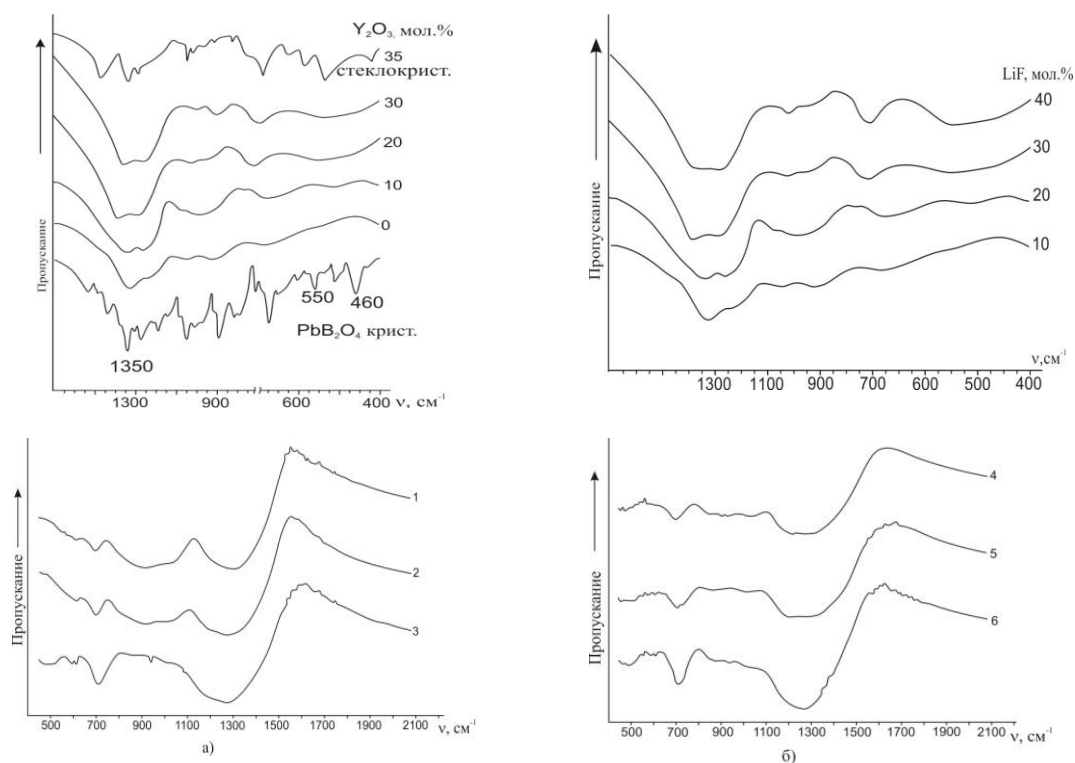


Рис. 2. ИК спектры поглощения стекол систем  $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$  ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )- $\text{LiF}$ : а-  $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ ; б-  $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$ ; в-  $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3$  (1- 10; 2- 20; 3- 30 мол.%  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), г: по разрезу  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{LiF}=1$  (4 – 20; 5 – 30; 6 – 40 мол.% ( $\text{La}_2\text{O}_3+\text{LiF}$ ))

При введении  $Y_2O_3$  (рис.2) резко возрастает интенсивность группы полос, расположенных в областях  $600-700\text{ см}^{-1}$  и  $1100-1350\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о повышении соотношения  $BO_3 / BO_4$ . Сужение всех спектральных линий указывает на увеличение степени упорядоченности структурной сетки стекол по сравнению с исходной при введении  $Y_2O_3$ . Широкая полоса поглощения в области  $400-600\text{ см}^{-1}$ , образующаяся и усиливающаяся с увеличением концентрации  $Y_2O_3$ , обусловлена колебаниями групп  $YO_4$  и  $YO_6$ . С ростом содержания  $La_2O_3$  также происходит усиление интенсивности полос поглощения  $400-700\text{ см}^{-1}$ , обусловленное колебаниями групп, содержащих лантан в шести- и восьмикоординированном состояниях. При введении LiF смещение полосы  $1000-1350\text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область свидетельствует о вхождении фтора в координационное окружение бора с образованием тетраэдров типа  $B(O_3F)$  и об изменении положения в матрице стекла тригонально координированных атомов бора и вхождении  $Li(O,F)_4$ ,  $Pb(O,F)_4$  в анионный каркас стекла [3].

Для получения апохроматных систем, в которых исправлены сферохроматические aberrации и вторичный спектр, необходимо синтезировать стекла с высоким показателем преломления, высоким и низким коэффициентами дисперсии. Стекла должны обладать уменьшенной или увеличенной относительной частной дисперсией в синей части спектра.

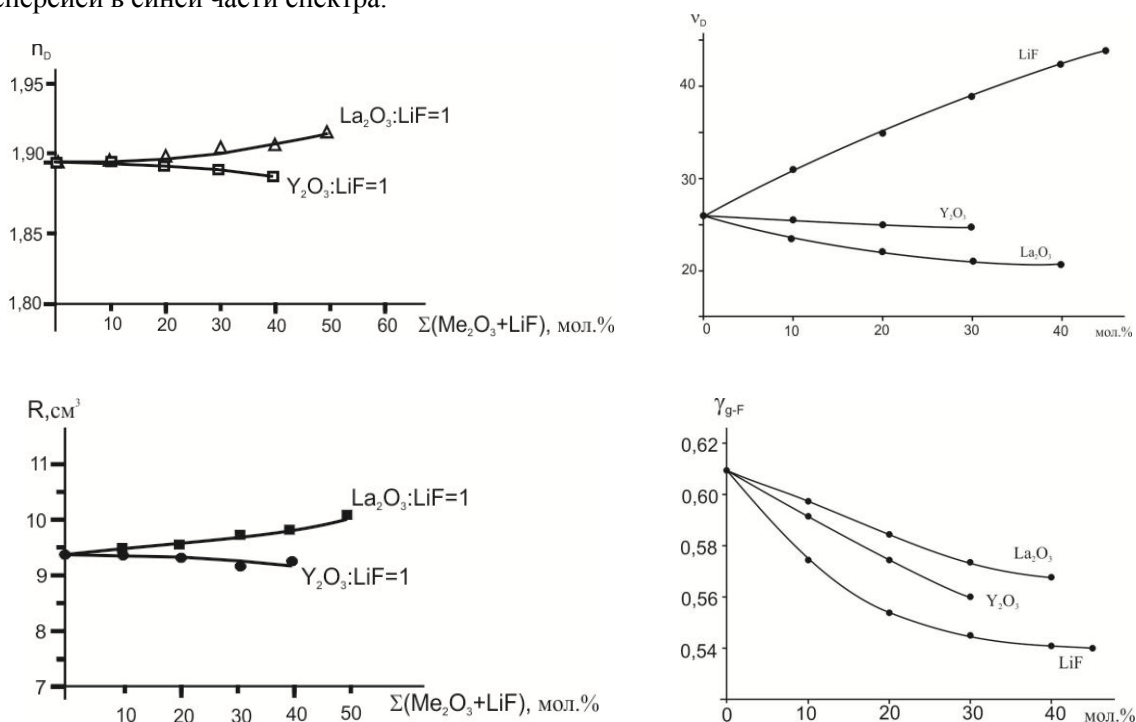


Рис.3 Зависимости  $n_D$ ,  $v_D$ ,  $R$  и  $\gamma_{g-F}$  стекол систем  $PbB_2O_4-Y_2O_3$  ( $La_2O_3$ ),  $PbB_2O_4-LiF$  и по разрезу  $LiF/Me_2O_3=1$  тройных систем от состава

На рис.3 представлены рефрактометрические характеристики синтезированных стекол. Видно, что кривые изменения  $n_D$ ,  $v_D$ ,  $R$  и  $\gamma_{g-F}$  имеют разные функциональные зависимости от изменения состава стекла, что дает возможность изменением соотношения фторидной и оксидной составляющих стекол синтезировать стекла с заданными значениями показателя преломления и коэффициента дисперсии.

Из приведенных зависимостей видно, что изменение  $\gamma_{g-F}$  при замене бора на фторид и оксиды, симбатно и повышенными значениями относительных частных дисперсий отличаются лантано-содержащие стекла, а фторсодержащие - низкими значениями  $\gamma_{g-F}$ . отличаются фторсодержащие стекла.

Разработаны оптические стекла с высокими значениями относительной частной дисперсии, низкой температурой стеклования со следующими параметрами:  $n_c=1,8131$ ,  $n_D=1,8012$ ,  $n_F=1,7896$ ,  $v_D=34,1$ ,  $\gamma_{g-F}=0,591$ ,  $TKLP(\alpha_{20-300})=94,3 \cdot 10^{-7} \text{ град.}^{-1}$ ,  $t_g=357^\circ\text{C}$ . Стекло характеризуется высокой кристаллизационной устойчивостью и меньшими отклонениями оптических параметров и можно использовать в апохроматных системах для исправления вторичного спектра.

## Литература

1. Демкина Л.И. Показатель преломления, средняя дисперсия и плотность борного ангидрида и боросиликатных стекол // Физ. хим. стекла. - 1993. - Т. 19, № 1. - с. 177-193.
2. Кочарян Г.Л., Арутюнян Н.М., Тороян В.П., Князян Н.Б. Оптические свойства стекол лантанборатной системы  $\text{LiF-La}_2\text{O}_3\text{-PbB}_2\text{O}_4$  // Хим. журн. Армении. - 2013. - Т. 66, № 1. - с. 258-266.
3. Киприанов А.А., Карпухина Н.Г. Оксигалогенидные стекла // Физ. и хим. стекла. - 2006. - Т. 32, № 1. - с. 1-22.

**ԼԻԹԻՈՒՄԻ ՖՏՈՂԻԴԻ ԱՉԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  $\text{La}_2\text{O}_3$  ԵՎ  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԿԱՊԱՐԲՈՐԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԵՎ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ**

**Քոչարյան Գ.Լ., Մանուկյան Գ.Գ., Կնյազյան Ն. Բ.**

Աշխատանքում ներկայացված են  $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-Y}_2\text{O}_3(\text{La}_2\text{O}_3)$  և  $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$  համակարգերի ապակեգոյացման և հալման դիագրամները, առաջացող բյուրեղական ֆազերը և դրանց բյուրեղացման դաշտերը: ԻՎ-սպեկտրոսկոպիկ հետազոտություններով ուսումնասիրված են սինթեզված ապակիների կառուցվածքը կապված բորի կոորդինացիոն ձևափոխությունների, ֆտոր իոնի կառուցվածքային դիրքի և օքսիֆտորիդային  $\text{B}(\text{O}_3, \text{F})$  և  $\text{Me}(\text{O}, \text{F})_n$  ( $\text{Me} = \text{Li}, \text{Pb}, \text{Y}, \text{La}$ ;  $n = 4-8$ ) խմբերի առաջացման հետ: Ռեֆրակտոմետրիկ հատկությունների ուսումնասիրությամբ պարզված է, որ նրանց փոփոխությունը ապակիների բաղադրությունից ունի տարբեր ֆունկցիոնալ կախվածություն: Պարզված է, որ օքսիդների և ֆտորիդի որոշակի հարաբերության դեպքում կարելի է սինթեզել  $n_D$  բարձր և  $\gamma_{\text{g-F}}$  ցածր արժեքներով հատուկ ֆիլմներ:

**1.23. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ ТОЛЩИНЫ ИСПОЛЬЗУЕМОГО В ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯХ CdSe ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ПЛЕНКИ**

**Кочарян А.Н., Овсепян Г.Ш., Мартиросян С.А., Бабуджян С.С.**

*Институт общей и неорганической химии им. академика М.Г. Манвеляна НАН РА*  
[hasgocharyan@mail.ru](mailto:hasgocharyan@mail.ru), [goharanna2015@mail.ru](mailto:goharanna2015@mail.ru)

**Ключевые слова:** фотоэлектрохимический преобразователь,  $\text{CdSe}$  полупроводниковый электрод, гальваностатический метод, толщина покрытия.

Наиболее эффективными, с энергетической точки зрения, устройствами для превращения солнечной энергии в электрическую являются полупроводниковые фотоэлектрохимические преобразователи (ФЭП), поскольку это прямой, одноступенчатый переход энергии. Уникальные свойства кадмийхалкогенидных соединений ( $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdTe}$  и их смешанные сплавы), такие как непосредственное преобразование, оптимальная ширина запрещенной зоны (1,35...1,75 эВ) и т.д., обусловили большой интерес к таким полупроводникам. Нами получен  $\text{CdSe}$  полупроводник электрохимическим методом [1], который кроме вышеуказанных преимуществ, имеет ряд других: низкая себестоимость, простая технология (обычный электролиз) и этим путем можно получить электроды любой формы (пористые, перфорированные, сферические, полиморфные и т.д.) и любого размера. Принцип метода заключается в следующем: на кадмиевую подложку гальваностатическим методом осаждали селен из раствора четырехвалентного селена (раствор  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{pH} = 2,2...2,3$ ). Прямо в электролизере формируется светочувствительная  $\text{CdSe}$  фаза. Полученные электрохимическим методом  $\text{CdSe}$  полупроводниковые электроды нами применялись в фотоэлектрохимических преобразователях, где переносчиком электричества внутри системы служит окислительно-восстановительный электролит. В наших ранних работах мы привели методику и режим

электролиза для формирования таких электродов [1,2]. Далее проводились исследования для установления окислительно-восстановительного электролита. Имеются большое число таких электролитов, однако мало из них удовлетворяют следующим требованиям: стабильность, высокий ток обмена, высокая электропроводность и что самое главное, его окислительно-восстановительный потенциал должен быть более электроотрицательным, чем потенциал CdSe электрода в том же электролите. В основных исследованиях в качестве окислительно-восстановительного электролита был использован полисульфидный электролит (1M NaOH : 1M Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O : 1M S, потенциал составляет -0,6 В по отношению к ртутно-оксидному электроду в 1 М растворе NaOH). На самом деле CdSe электроды не корродируют в этом электролите и термодинамически устойчивы.

С помощью сканирующей электронной микроскопии были изучены физико-химические свойства полученной нами электрохимическим путем CdSe полупроводниковой пленки, а результаты элементарного анализа показали, что массовое соотношение кадмия и селена составил 21,2 : 19,2, то есть получается Cd<sub>0,53</sub>Se<sub>0,47</sub>, который близок к составу светочувствительной моноклинной-2 фазы [3]. Нами получены также пористые CdSe электроды, так как КПД фотоэлектрохимических преобразователей (ФЭП) солнечной энергии на основе таких электродов значительно выше КПД плоских электродов. Кроме того в пористых системах формируется развитая поверхность, в окислительно - восстановительных электролитах происходит кривление энергетического уровня, который приводит также к увеличению характеристик ФЭП, по сравнению с твердофазными световыми преобразователями. В литературе нет данных о получении пористых полупроводниковых электродов с открытыми порами.

Для всех образцов в качестве результата принимали уже известным методом рассчитанные из вольт-амперной кривой характеристики ФЭП с CdSe электродами. Для получения CdSe электрохимических пленок использовали потенциостат П 5848. а фотоэлектрохимические параметры сняты в кварцевой ячейке. В качестве сравнительного вспомогательного электродов использовали платиновые электроды [1].

Результаты рентгеноструктурного анализа пористых CdSe электродов показали образование CdSeS триплетной фазы, которая также представляет собой светочувствительную фазу и образуется путем взаимодействия свободных кадмиевых островков на поверхности пор с окислительно-восстановительным электролитом [4].

Опыты проводились при концентрации SeO<sub>2</sub> 0.05 ...10 мМоль при разных плотностях тока. Исследования показали, что концентрация SeO<sub>2</sub> в этом интервале не влияет на качество покрытия. Максимальное значение КПД получается при концентрации SeO<sub>2</sub> 4 мМоль. Надо отметить, что объем электролита должен быть достаточным для получения нужной толщины покрытия. Объем раствора тоже варировали. Поскольку количество электричества, который проходит через электролит селенирования, дает понятие о толщине покрытия (электрохимические эквиваленты кадмия и селена соответственно равны 2,1 и 0,74 г/А·ч, а плотности – 8,65 и 4,4 г/см<sup>3</sup>, мольное соотношение кадмия на селен в светочувствительной фазе составляет 1:0.7), то по закону Фарадея можно рассчитать толщину CdSe полупроводниковой пленки. Расчеты показали, что количеству электричества 1 мА·мин соответствует 0,03 мкм толщина на площади 1 см<sup>2</sup>. Таким образом можно определить оптимальную толщину CdSe полупроводниковой пленки по величине пройденного через электролит количества электричества. С этой целью сначала в растворах селенирования с объемом 4 и 10 мл для максимального значения КПД, определяли оптимальное значение плотности тока. Результаты экспериментов показаны на рис.

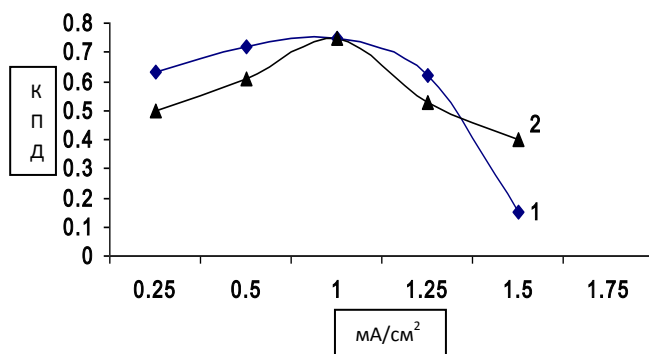


Рис.. Зависимость КПД от плотности тока  
1-для электролита объемом 4мл, 2- для электролита объемом 10мл

Из рис. следует, что для обеих электролитов оптимальный плотность тока, которая соответствует максимальному значению КПД, равна  $1,1 \text{ Ма/см}^2$ . Совпадение результатов в обоих объемах электролитов указывает на то, что уменьшение концентрации ионов селена в определенном интервале практически не влияет на свойства получаемого полупроводника. Основные исследования проводились при объеме раствора 10 мл. Определяли также оптимальное значение количества электричества для формоирования CdSe полупроводниковой пленки с максимальной толщиной слоя, который составляет примерно 20 мА·мин и соответствует толщине полупроводниковой пленки 0,6 мкм.

Надо отметить, что воспроизводимость таких систем низкая, что является их недостатком.

**Выводы:** Рассчитаны и экспериментально доказаны зависимость оптимальной толщины CdSe полупроводника, который соответствует максимальному значению КПД от плотности тока и объема электролита.

### Литература

1. Овсепян Г. Ш., Кочарян А. Н., Мартиросян С. А. Кадмий-халькогенидный электрохимический преобразователь. II Международная конференция по химии и химической технологии. Сборник материалов, Ереван 2010, с. 127-129.
2. Ս. Մարտիրոսյան, Գ. Հովսեփյան, Հ. Քոչարյան, Ս. Բաբուջյան: Բինար քվկոգենիդային կիսահաղորդչային թաղանթների ստացման էլեկտրաքիմիական եղանակ: Արտոնագիր № 2160 A2, Արդյունաբերական սեփականություն №4, 2008 թ:
3. Ս. Մարտիրոսյան, Հ.Քոչարյան, Գ.Հովսեփյան, Ս.Բաբուջյան, Հ.Մարտիրոսյան: Ծակոտկեն CdSe էլեկտրոդի սինվոդ մանրադիտակային ուսումնասիրումը: ՀՊՃՀ-Լրաբեր 76, 2009, էջ 844-847:
4. Овсепян Г. Ш., Кочарян А. Н., Мартиросян С. А. Получение и физико-химическое исследование CdSe полупроводниковой пленки. Вестник ГИУА. Серия: Химические и экологические технологии. 2012г. Вып. 15, №1. Ст. 53-58.

### ՖՈՏՈԷԼԵԿՏՐՈԿԻՄԻԱԿԱՆ ԿԵՐԱՍԳՈՒԴՆԵՐՈՒՄ ՕԳԳ-ԻՆ ՎԱՐՄԻՈՒՄ-ՍԵԼԵՆ ԿԻՍԱՀԱՂՈՐԴՉԱՅԻՆ ՕՊՏԻՄԱԼ ՀԱՍՏՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

**Քոչարյան Հ.Ն., Հովսեփյան Գ.Շ., Մարտիրոսյան Ս.Հ., Բաբուջյան Ս.Ս.**

Աշխատանքում ներկայացված է CdSe կիսահաղորդչային էլեկտրոդներով աշխատող ֆոտոէլեկտրաքիմիական կերպափոխիչներում առավելագույն ՕԳԳ –ին համապատասխանող կիսահաղորդչային թաղանթի հաստության հաշվարկային և փորձնական որոշումը կախված հոսանքի խտությունից և էլեկտրոդի ծավալից: Ցույց է տրվել, որ առավելագույն ՕԳԳ-ին համապատասխանող էլեկտրականության քանակությունը կազմում է 20 մԱ·րոպե, ծածկույթի հաստությունը՝ 0,6 մկմ, հոսանքի խտությունը՝  $1,1 \text{ մԱ/սմ}^2$ , իսկ սելենապատման էլեկտրոդի ծավալն էական ազդեցություն չունի ծածկույթի հաստության, հետևաբար և ՕԳԳ-ի վրա:

## 1.24. СНИЖЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА В СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Манукян Р.В.

*Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА, Республика Армения, Ереван, 0051, ул. Аргутяна, 2-ой пер., д. 10, [ionx@sci.am](mailto:ionx@sci.am)*

**Ключевые слова:** фильтрующий порошок, оксид железа, перлит, очистка песка, ортофосфорная кислота

Исследования касаются технологий снижения содержания оксида железа в силикатных материалах.

По данным японских исследований, снижение количества оксида железа в глинах, диатомитах, каолинах и другом керамическом сырье осуществляется путем последовательной обработки растворами сероводородной кислоты концентрацией 0.24%, затем 0.04% соляной кислотой, в результате чего после промывки и сушки концентрация оксида железа снижается до 0.22% [1].

Немаловажное значение имеет трехкратная обработка песка в присутствии гидросульфита цинка или натрия, серной или фтористоводородной кислотой. Исследования показали, что количество оксида железа снижается от 0.35% до 0.03%. Такая степень очистки песка особенно необходима для производства бесцветных стекол [2].

Нами предложен более упрощенный способ очистки песка с содержанием оксида железа 0.095%. Способ заключается в последовательной обработке сырого песка 10-25% ортофосфорной кислотой в температурном интервале 20–50 °С и при соотношении Ж:Т=2:1, а затем 20–50% серной кислотой. В результате в полученном песке содержание оксида железа понижается до 0.0080-0.0081%.

Этот способ дает возможность более простым путем в 2-10 раз уменьшить содержание оксида железа в песке и обеспечить его применение для получения стекла высокого качества, не загрязняя атмосферу [3].

Содержание оксида железа в силикатных материалах, в частности, в перлите, отрицательно влияет на цвет отфильтрованных растворов, таких как ортофосфорная кислота, триполифосфата натрия, виноматериалы, которые фильтруются через перлитовые фильтрующие порошки, в которых оксид железа намного выше, чем требуется для обеспечения качественного конечного продукта. Фильтрующие порошки должны обеспечивать осветление, стойкость виноматериалов.

К таким фильтрующим материалам относятся диатомит, бентонит, кизельгур и др., но для максимального снижения оксида железа нами предложено двукратное вспучивание перлита (с начальным содержанием оксида железа 0,1%), которое приводит к снижению оксида железа в фильтрующем порошке до 0,02-0,03%. Именно это количество оксида железа приводит к осветлению и стабилизации виноматериалов [4].

### Литература

1. Японский патент №17668, 1960.
2. Заявка Великобритании, №8135329, 1983.
3. Авторское свидетельство СССР, № 925878, 1982.
4. Авторское свидетельство СССР, № 245734, 1969.

## ՄԻԼԻԿԱՏՍՅՈՒՆ ՆՅՈՒԹԵՐՈՒՄ ԵՐԿԱԹԻ ՕՔՍԻԴԻ ՆՎԱԶԵՑՈՒՄԸ

### Մանուկյան Ռ.Վ.

Ուսումնասիրությունները վերաբերվում են սիլիկատային նյութերում երկաթի օքսիդի քանակության նվազեցմանը:

Գոյություն ունեն մի շարք մեթոդներ, որոնք բերում են երկաթի օքսիդի նվազեցմանը: Վերջինս նպաստում է որակյալ ապակիների ստացմանը:

Մեր կողմից առաջարկվում է հետևյալ եղանակը՝ 0,095% երկաթի օքսիդ պարունակող ավազը մշակվում է 10-25% օրտոֆոսֆորական թթվով՝ 20-50 °С, այնուհետև 20-50% ծծմբական թթվով, արդյունքում ստացվում է 0.008-0.0081% պարունակությամբ ավազ (2-10 անգամ պակաս):



## 1.25. НОВАЯ ИСКУССТВЕННАЯ ПОЧВА “АРАГАЦ”

Манукян Р.В.

*Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА, Республика Армения, Ереван, 0051, ул. Аргутяна, 2-ой пер., д. 10, [ionx@sci.am](mailto:ionx@sci.am)*

**Ключевые слова:** искусственная почва, перлит, садоводство, субстрат, укоренение черенков

Исследования проводились совместно с институтом Горного садоводства и цветоводства (г.Сочи). Разработана технология использования новой искусственной почвы под названием “Арагац”, сырьем для которого служит перлит Арагацкого месторождения (Армения). Выбор этого перлита не случаен, так как по своим качественным характеристикам он имеет ряд преимуществ перед другими перлитами. Например, вспучиваемость при 1050–1100 °С с получением заполнителя высокой пористости (до 98%), что и приводит к маленькому объемному весу и легкости конечного продукта – субстрата.

Предлагаемый субстрат используется в сельском хозяйстве, в декоративном садоводстве для укоренения черенков различных цветочных культур древесно-кустарниковых пород. Для исследования взяты гвоздики различных сортов. В качестве субстрата выбраны следующие фракции вспученного перлита: 3.0-2.5; 2.0-1.6; 1.5-1.2; 1.0-0.6 мм, в количествах: 40-50; 25-30; 13-20; 10-12% соответственно [1].

Применяемый субстрат имеет 1300-1500 % водопоглощение, плотность 2-3%, объемная насыпная масса 80-85%. “Арагац” обеспечивает 99.5% укоренения черенков гвоздик.

Для укоренения черенков выбраны следующие различные субстраты:

1. специальный («Арагац»);
2. болгарский;
3. крупнофракционный;
4. мелкофракционный.

Как видно из рис., хорошо развитую корневую систему имеет гвоздика, выращенная в субстрате I – специальном (в «Арагаце»).



Рис. I–специальный («Арагац»); II–болгарский; III–крупнофракционный; IV–мелкофракционный.

Более 10 лет “Арагац” использовался в совхозе “Южные культуры”, “Адлерском чайном совхозе”, в теплицах Симферополя, Донецка и др.

На основе проведенных исследований утвержден РСТ Арм.ССР, №1081-79 [2].

### Литература

1. А.С. СССР, №884633, 1981.
2. РСТ Арм. ССР №1081-79.

### ՆՈՐ ԱՐՀԵՍՏԱԿԱՆ ՀՈՂ «ԱՐԱԳԱԾ»

#### Մանուկյան Ռ.Վ.

Արագածի հանքավայրի պեռլիտից մշակվել է արհեստական հող, որը կիրառվել է մեխանիկական արմատակալման համար: Սոչիի Լեռնային այգեգործության և ծաղկեբուծության ինստիտուտի հետ համատեղ կիրառվել է պեռլիտից ստացված արհեստական հողը, որի օգտագործման դեպքում 99,9% ապահովվում է մեխանիկական սածիլների արմատակալումը: «Արագած» արհեստական հողը ապահովում է շատ լավ փնջային արմատակալում, աերացիա և այլն:



## 1.26. ГЕТЕРОФАЗНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СУЛЬФАТА МЕДИ МЕТОДОМ ВЦР

Манташян К.А.\*, Манташян А.А.\*\*\*, Арсентьев С.Д.\*\*

\*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Республики Армения, РА, г. Ереван, 0051, ул. Аргутяна, 2 пер., д.10, [kamantashyan@rambler.ru](mailto:kamantashyan@rambler.ru)\*\*Институт химической физики Национальной академии наук Республики Армения, РА, г. Ереван, 0014, ул. П. Севака, 5/2, [adolph@ichph.sci.am](mailto:adolph@ichph.sci.am)**Ключевые слова:** сульфат меди, гетерофазное превращение, метод ВЦР

Изучены некоторые новые закономерности химического превращения типично-ионного соединения – сульфата меди (II) – в условиях воздействия цепной газовой реакции окисления углеводородов (режим ВЦР) [1-3]. Обнаружены экспериментальные данные и явления, указывающие на нетривиальные и сложные принципы (механизм) протекания сопряженных гетерофазных процессов превращения неорганических соединений в условиях ВЦР [4-6]. Процесс изучался в проточном режиме осуществления цепной газовой реакции окисления пропан-бутановой смеси в цилиндрическом кварцевом реакторе с помещенным внутри образцом безводного  $\text{CuSO}_4$ . Опыты проводились в широком диапазоне определяющих параметров процесса: температуры (Т), времени контакта ( $\tau_k$ ) газовой реакции (скорости потока реакционной газовой смеси), объемного соотношения углеводорода (RH) и кислорода ( $\text{O}_2$ ) в исходной газовой смеси ( $\text{RH}:\text{O}_2$ ), времени экспозиции (t). Показано, что при воздействии цепной газовой химической реакции безводный  $\text{CuSO}_4$  (медь сернокислая) подвергается интенсивному превращению, вплоть до восстановления в металлическую медь в виде тонкодисперсного порошка.



Рис. Спектры ЭПР продуктов превращения  $\text{CuSO}_4$  в режиме ВЦР и при воздействии только углеводородными газами (пропан-бутановая смесь): а – исходный безводный  $\text{CuSO}_4$ ; б – кристаллогидрат  $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; в – воздействие только углеводородом (RH) при 373 °С (Cu – 0,  $\text{Cu}_2\text{O}$  – 4, CuO – 0,  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  – 6,  $\text{CuSO}_4$  – 90%), кристаллизация – 20%; д – воздействие цепной реакцией при  $\text{RH}:\text{O}_2 = 1,75:1$  и 339 °С (Cu – 0,  $\text{Cu}_2\text{O}$  – 8, CuO – 0,  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  – 40,  $\text{CuSO}_4$  ~ 50 %), кристаллизация – 25 %; е – воздействие только углеводородом (RH) при 400 °С (Cu – 0,  $\text{Cu}_2\text{O}$  – 8, CuO – 0,  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  – 20,  $\text{CuSO}_4$  – 72 %), кристаллизация – 20 %; ф – воздействие цепной реакцией при  $\text{RH}:\text{O}_2 = 1,75:1$  и 403 °С (Cu – 0,  $\text{Cu}_2\text{O}$  – 70, CuO – 0,  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  – 0,  $\text{CuSO}_4$  – 30 %), кристаллизация – 50 %; г – воздействие цепной реакцией при  $\text{RH}:\text{O}_2 = 1,75:1$  и 369 °С (Cu – следы,  $\text{Cu}_2\text{O}$  – 55,8, CuO – 0,  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  – 0,  $\text{CuSO}_4$  – 37 %), кристаллизация – 25 %.

Осуществление процесса методом ВЦР характеризуется существенно пониженными температурами и высокими скоростями протекания реакций, по сравнению с процессом превращения  $\text{CuSO}_4$  при воздействии только углеводородными газами. Энергия активации процесса при ВЦР-режиме составляет:  $E_{\text{ВЦР}} \sim 63$  кДж/моль, тогда как при воздействии только углеводородом –  $E_{\text{RH}} \sim 135$  кДж/моль. Ранее расчетами было показано [2], что химические взаимодействия  $\text{CuSO}_4$  с углеводород-кислородными смесями, реагирующими по цепному механизму, оказываются термодинамически также наиболее выгодными. Установлено, что в зависимости от условий процесса продуктами превращения могут быть (в том числе селективно)  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  с определенными кристаллическими структурами. Определяющее воздействие на ход превращения оказывают такие параметры, свойственные реакциям, протекающим по цепному механизму, как соотношение газофазных реагентов, время контакта и др.

Продукты превращения  $\text{CuSO}_4$ , полученные в определенных режимах ВЦР-процесса, обладают парамагнитными свойствами (рис.), что может быть использовано для их применения в различных целях (например, при катализе), а также свидетельствует о сложном характере данного радикально-цепного сопряженного процесса. Сравнение полученных данных по спектрам ЭПР для образцов, обработанных при различных условиях воздействия, показывает, что по ходу химического превращения газ – твердая фаза и физико-химических изменений в системе образуются соединения и структурные состояния с парамагнитными свойствами. Характерными для всех образцов, проявляющих парамагнитные свойства, являются низкая степень кристаллизации и наличие соединения  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Возникающие в зависимости от условий и по мере развития гетерофазного процесса превращения при ВЦР-воздействии химические соединения, структурные образования, частицы и дефекты, обладающие парамагнитными свойствами, очевидно, могут проявить повышенную активность и оказывать в свою очередь обратное воздействие на развитие цепного процесса. В результате сопряженный процесс превращения может усиливаться во времени и самоускоряться. Эти вопросы должны стать предметом более подробного и обстоятельного исследования, что может иметь важное значение для формирующихся предпосылок теории гетерофазных процессов химического превращения в условиях ВЦР. Безусловно, подробное исследование методом ЭПР процесса превращения  $\text{CuSO}_4$  в ВЦР-режиме становится необходимостью также с точки зрения получения твердофазных материалов и соединений с целевыми парамагнитными свойствами. Эти материалы (полученные нетрадиционным путем) могут иметь различное применение, в частности, как активная форма вещества для осуществления селективных каталитических процессов.

Обобщение результатов данного исследования показывает, что углеводороды сами по себе могут реагировать с типичным ионным соединением  $\text{CuSO}_4$  с образованием различных твердофазных продуктов. Однако превращение  $\text{CuSO}_4$  значительно усиливается и протекает эффективно под воздействием цепной реакции окисления тех же углеводородов при существенно пониженных температурах и с большими скоростями. Совокупность полученных результатов подтверждает представление о возможности осуществления высокоэффективных гетерофазных химических превращений твердофазных неорганических соединений под воздействием цепных газофазных реакций (метод ВЦР) [4-6] и выявляет новые типы более сложных соединений, которые могут подвергаться интенсивному химическому превращению в режиме ВЦР. Выявляются качественные и количественные предпосылки для создания научно-практических основ принципиально новых радикально-цепных сопряженных гетерофазных процессов. С теоретической точки зрения полученные результаты подтверждают и развивают зародившееся в Армении новое научное направление – превращение различного класса и строения твердофазных неорганических соединений и материалов под воздействием цепных газофазных химических реакций [4-6].

### Литература

1. Манташян А.А., Манташян К.А., Абрамян Э.М., Арсентьев С.Д., Макарян Э. М., Арцруни В.Ж., Манукян Г.А. Хим. ж. Армении, 1999, т. 52, № 3, с.42-71.
2. Манташян К., Абрамян Э., Арсентьев С., Арцруни В., Манукян Г. Годичная научная конференция ГИУА, Сборник мат., Ереван, 1999, с.53-54.
3. Манташян К.А., Абрамян Э.М., Макарян Э.М., Межлумян К.Ю., Арсентьев С.Д., Арцруни В.Ж., Манташян А.А. Химическая Наука Армении на Пороге XXI Века, Конференция, Сборник Тез., Ереван, 2000, с.175.
4. Манташян А.А., Кинетика и катализ, 1997, т.38, №5, с. 671-677.
5. Mantashyan A.A. Proceedings of 4-th International Conference of Chemical Kinetics, Gaithersburg, Maryland, USA, 1997, p.129.

6. Mantashyan A.A., Chemical Physics Reports, 2001, v.19, №11, p. 2163-2181.

## ՇՌԱ-ՄԵԹՈԴՈՎ ՊՂՆՁԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ ՀԵՏԵՐՈՖԱԶ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Մանթաշյան Կ.Ա., Մանթաշյան Ա.Հ., Արսենուն Ս.Դ.

Ուսումնասիրվել են տիպիկ իոնական միացության՝ պղնձի սուլֆատի (II) քիմիական փոխարկումները ածխաջրածինների օքսիդացման գազաֆազ շղթայական ռեակցիաների ազդեցությամբ (ՇՌԱ-ռեժիմ): Հայտնաբերվել են ՇՌԱ-պայմաններում անօրգանական միացությունների փոխարկման զուգորդված ռադիկալաշղթայական պրոցեսների ընթացքի բարդ մեխանիզմները մատնանշող նոր օրինաչափություններ: Ցույց է տրվել, որ ՇՌԱ-մեթոդով  $\text{CuSO}_4$ -ը ենթարկվում է ուժգին փոխարկմանը, ընդհուպ մինչև մանրահատիկ փոշեձև մետաղական պղնձի վերականգնումը: ՇՌԱ-ռեակցիաների իրականացումը բնորոշվում է էականորեն ցածր ջերմաստիճաններով և նրանց ընթացքի բարձր արագություններով: ՇՌԱ-պրոցեսի ակտիվացման էներգիան կազմում է  $E_{\text{շՌԱ}} = 63,4$  կՋ/մոլ, իսկ միայն ածխաջրածնի ազդեցությամբ՝  $E_{\text{RH}} = 134,7$  կՋ/մոլ: Հետերաֆազ ՇՌԱ-փոխարկման չափանիշներից կախված, ընտրողականորեն ստացվում են հետևյալ արգասիքներ՝  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  որոշակի բյուրեղական կառուցվածքներով, որոնք նաև օժտված են պարամագնիսական հատկություններով:

## 1.27. ГЕТЕРОФАЗНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА СВИНЦА В РЕЖИМЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЦЕПНЫХ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Манташян К.А.\*, Манташян А.А.\*\*\*, Арцруни В.Ж.\*, Геонджян И.Н.\*

\*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Республики Армения, РА, г. Ереван, 0051, ул. Аргутяна, 2 пер., д.10, [kamantashyan@rambler.ru](mailto:kamantashyan@rambler.ru)

\*\*Институт химической физики Национальной академии наук Республики Армения, РА, г. Ереван, 0014, ул. П. Севака, 5/2, [adolph@ichph.sci.am](mailto:adolph@ichph.sci.am)

**Ключевые слова:** диоксид свинца, радикально-цепной процесс

Показано, что под воздействием цепной газовой реакции (метод ВЦР) окисления углеводородов (пропан-бутановой смеси) при пониженных температурах, начиная с 270 °С и выше, диоксид свинца ( $\text{PbO}_2$ ) подвергается эффективным химическим превращениям до полного восстановления. Среди продуктов гетерофазного ВЦР-превращения на различных стадиях процесса обнаруживаются такие соединения, как оксиды свинца ( $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PbO}$ ), церуссит ( $\text{PbCO}_3$ ) и гидроцеруссит ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) различной кристаллической структуры. Скорость процесса зависит от объемного состава исходной углеводород-кислородной смеси ( $\text{RH}:\text{O}_2$ ), времени контакта газовой реакции ( $\text{RH}:\text{O}_2$ ,  $\tau_k$ ), температуры и других параметров, определяющих интенсивность сопряженной цепной реакции.

Процесс можно проводить до полного восстановления исходного диоксида в порошкообразный металлический свинец. Опыты проводились в широком диапазоне изменения определяющих параметров:  $T = 260 \div 450$  °С;  $\text{RH}:\text{O}_2 =$  от 1:1 до 12:1; времени контакта (скорости потока реакционной газовой смеси)  $\tau_k = 24 \div 135$  с; времени экспозиции  $t =$  от 6 до 130 мин. В изученном диапазоне температур спекания порошкообразных продуктов гетерофазного превращения, в том числе и полностью восстановленного металлического свинца, не наблюдалось.

Совокупность полученных новых экспериментальных данных и результаты ранее проведенных исследований [1-4] свидетельствуют об интенсивном воздействии цепной газовой реакции окисления углеводородов на превращение диоксида свинца. На интенсивность процесса влияют те параметры ( $\text{RH}:\text{O}_2$ ,  $\tau_k$ ), которые, в частности, влияют на интенсивность протекания цепной газовой реакции окисления

углеводородов. В связи с этим следует отметить то обстоятельство, что наличие кислорода не тормозит, а усиливает восстановительные процессы в этом сложном гетерофазном превращении. Очевидно, образующиеся и взаимодействующие с твердой фазой свободные радикалы более интенсивно участвуют в восстановительном процессе, чем газ в молекулярном состоянии. Оцененная эффективная энергия активации, рассчитанная по температурной зависимости скорости накопления  $\text{PbO}+\text{Pb}$ , составляет  $12,5 \pm 1,0$  ккал/моль. Низкие значения эффективной энергии активации также свидетельствуют об участии свободно-радикальных реакций в процессе гетерофазного химического превращения  $\text{PbO}_2$  под воздействием цепной реакции окисления углеводородов.

О сложном механизме данного радикально-цепного гетерофазного процесса свидетельствует также многообразие промежуточных продуктов, возникающих по ходу превращения с изменением времени экспозиции и различных параметров. Интересным является наличие в продуктах превращения  $\text{PbO}_2$  не только различных оксидов свинца ( $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PbO}$ ), но и церусситов ( $\text{PbCO}_3$ ,  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ). Необходимо отметить, что они образуются на ранних стадиях процесса и в значительных количествах. Это свидетельствует о прямой взаимосвязи химических превращений в газовой и твердой фазах сопряженного гетерофазного ВЦР-превращения. Как известно, в зависимости от условий цепные окислительные процессы углеводородов и водорода сопровождаются возникновением большого многообразия свободных радикалов и атомов различного строения:  $\text{R}$ ,  $\text{RO}$ ,  $\text{RO}_2$ ,  $\text{R}'\text{CO}_2$ ,  $\text{R}'\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}$ ,  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$  и т.п., а именно алкильных, алкоксильных, алкилпероксидных, арильных и др. радикалов, а также атомов водорода, кислорода, гидроксильных, и др. радикалов, включая радикалы  $\text{HO}_2$  [5-8]. Эти активные частицы могут вступать в различные элементарные реакции с твердой фазой и на разных стадиях превращения приводить к образованию различных соединений в процессе перехода  $\text{PbO}_2$  в  $\text{Pb}$ .

Обработанные цепной реакцией образцы в зависимости от условий проведения процесса проявляют выраженные парамагнитные свойства. Зарегистрированы спектры ЭПР различного вида. На рис. а и б приводятся спектры ЭПР образцов, подвергнутых ВЦР-превращениям при различных условиях. Они свидетельствуют о ВЦР-синтезе магнитно-активных образований и соединений. Говоря в целом, ВЦР-процессы могут стать также эффективным способом получения таких соединений и образований. Дальнейшее, более глубокое изучение процесса с применением метода ЭПР станет предметом специальных наших исследований.

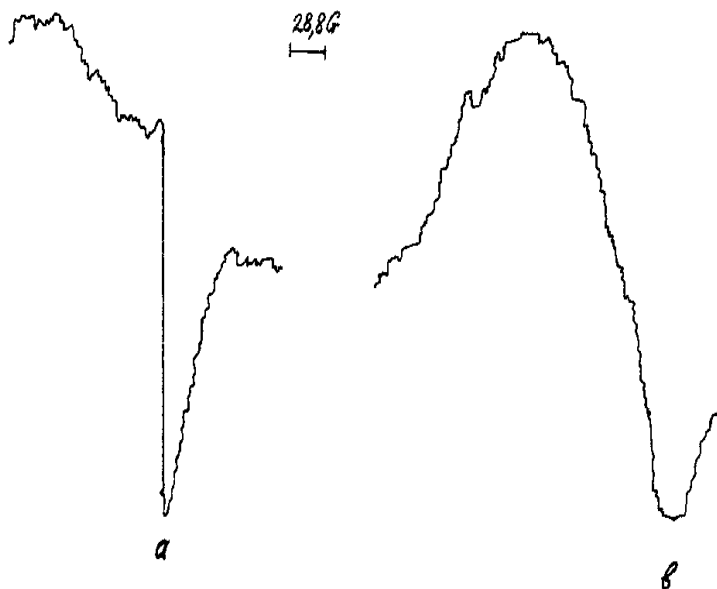


Рис. ЭПР-спектры продуктов ВЦР-восстановления  $\text{PbO}_2$  при различных условиях (зарегистрированы при напряженности магнитного поля  $H = 2500$  G).

а) ( $m = 10$  г, фракция  $< 0,15$  мм), обработка при:  $\tau_k = 89$  с,  $t = 83$  мин,  $\text{RH}:\text{O}_2 \approx 6:1$ ,  $T \approx 332$  °C ( $\text{Pb} \approx 40$  %,  $\text{PbO} \approx 55$  %,  $\text{PbO}_2 \approx 4$  %,  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  – следы);

б) ( $m=5$  г, фракция  $<0,15$  мм), обработка при  $\tau_k = 104$  с,  $t = 30$  мин,  $\text{RH}:\text{O}_2 \approx 5:1$ ,  $T \approx 333$  °C ( $\text{Pb} \approx 15$  %,  $\text{PbO} \approx 50$  %,  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 \approx 35$  %, неупорядоченная кристаллическая решетка).

Исследование элементарных стадий с участием свободных радикалов должно быть важным также для установления детального механизма данного гетерофазного процесса и может представлять общий интерес с точки зрения теории химического превращения. Полученные результаты показывают эффективность нового принципа [9-11] осуществления гетерофазных химических процессов методом ВЦР (воздействие цепной реакцией) и свидетельствуют о многообразии элементарных стадий с участием свободных радикалов в этом сложном сопряженном химическом превращении.

Полученные экспериментальные данные по гетерофазному химическому восстановлению диоксида свинца в режиме ВЦР позволяют, однозначно, предложить эффективный метод восстановления металлического свинца из его оксидов (при степени восстановления Pb не ниже 98,5 %). Учитывая энерго- и ресурсосберегающие характеристики, низкую температуру условий восстановления, одностадийность, простоту аппаратного оформления и другие преимущества нового ВЦР-процесса, на практике он может быть внедрен для промышленного производства свинца, включая переработку вторичного свинца (смеси свинца и его оксидов) аккумуляторных батарей и свинцовых оболочек.

### Литература

1. Մանթաշյան Ա.Հ., Մանթաշյան Կ.Ա., Արսենյան Ս.Դ., Մանուկյան Գ.Հ.: Գյուտի արտոնագիր № 351 А2, (1997), ՀՀ, Արդ. Սեփ., 1997, № 1(3), էջ36-37:
2. Манташян А.А., Манташян К.А., Арсентьев С.Д. Хим. ж. Армении, 1997, т. 50, № 1-2, с.5-15.
3. Манташян А.А., Манташян К.А. ДНАН Армении, 1997, т. 97, № 4, с.51-58.
4. Манташян К., Арсентьев С. Годичная научная конференция ГИУА, Сборник мат., Ереван, 1999, с.51-52.
5. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд. АН СССР, 1958.
6. Панфилов В.Н., Цветков Ю.Д., Воеводский В.В. Кинетика и катализ, 1960, т.1, с. 333.
7. Налбандян А.Б., Манташян А.А.. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, Изд. АН Арм.ССР, 1975.
8. Mantashyan A.A. Chemical Physics Reports, 1996, v.15, №4, p. 545-557.
9. Манташян А.А. Кинетика и катализ, 1997, т.38, №5, с. 671-677.
10. Mantashyan A.A. Proceedings of 4-th International Conference of Chemical Kinetics, Gaithersburg, Maryland, USA, 1997, p.129.
11. Mantashyan A.A. Chemical Physics Reports, 2001, v.19, №11, p. 2163-2181.

### ԳԱԶԱՏԱԶ ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՌԵԺԻՄՆԻՄ ԿԱՊԱՐԻ ԵՐԿՕՔՍԻԴԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ՀԵՏԵՐԱՏԱԶ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՊՐՈՑԵՍ

Մանթաշյան Կ.Ա., Մանթաշյան Ա.Հ., Արծրունի Վ.Ժ., Գեոնջյան Ի.Ն.

Ցույց է տրվել, որ ածխաջրածինների օքսիդացման զազաֆազ շղթայական ռեակցիայի ազդեցությամբ կապարի երկօքսիդը ( $PbO_2$ ) զգալիորեն ցածր ջերմաստիճաններում ենթարկվում է արդյունավետ քիմիական փոխարկմանը՝ ընդհուպ մինչև 100%-ոց վերականգնված փոշեձև մետաղական Pb: ՇՌԱ-պրոցեսի տարբեր փուլերում փոխարկման կարծրաֆազ արգասիքներում հայտնաբերվում են բազմաբնույթ բյուրեղական կառուցվածք ունեցող միացություններ՝  $Pb_2O_3$ ;  $Pb_3O_4$ ;  $PbO$ ,  $PbCO_3$  և  $2PbCO_3 \bullet Pb(OH)_2$ : Զուգորդված հետերաֆազ ՇՌԱ-փոխարկման ուժգնությունը կախված է շղթայական ազատ-ռադիկալային ռեակցիաների ընթացքը պայմանավորող չափանիշներից:  $PbO + Pb$  կուտակման արագության ջերմաստիճանային կախվածությունից հաշվարկված արդյունավետ ակտիվացման էներգիան կազմում է  $12,5 \pm 1,0$  կկալ/մոլ, որը բնորոշ է ռադիկալաշղթայական մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաներին: ՇՌԱ-վերամշակված նմուշները ցուցաբերում են պարամագնիսական հատկություններ:

## 1.28. THE ION-EXCHANGE PROPERTIES OF THE CARBON ION-EXCHANGERS SYNTHESIZED ON THE BASIS OF PEACH STONE SHELLS

Martirosyan V.G.\*, Sarkisova Yu.S.\*, Kazinyan A.A.\*, Danagulyan A.S.\*\*\*, Puskulyan K.I.\*\*\*

*\*Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA, 10 Second blind alley, Argutyan str, Yerevan 0051, Armenia, [mart\\_vardan@yahoo.com](mailto:mart_vardan@yahoo.com)*

*\*\* Nuclear physics chair of Yerevan State University, Yerevan 0025, A. Manukyan st. 1, [danag@ysu.am](mailto:danag@ysu.am)*

*\*\*\* Armenian Nuclear Power Plant, Metsamor*

**Keywords:** activation, carbonization, oxidation, carbon ion-exchangers

Carbon sorbents are widely used for environmental protection purposes, e.g. for cleaning of exhaust gases and sewage as well as in medicine for removal of toxic substances from blood, lymph, etc. The adsorptive properties of carbons are determined by the structural arrangement, surface nature, etc. In the process of modification of carbon sorbents functional groups are generated on their surfaces, which cause considerable changes in the properties of the product. Particularly, their capabilities of adsorption of electrolyte metal ions can be increased. The activity and selectivity of the carbon for metal ions depend on the type of the wood and on the conditions of carbonization and oxidation.

The synthesis of the carbon ion-exchangers on the basis of fruit stones shells by means of their modification with different oxidizers, including with ozone and air oxygen, represents significant practical and scientific interest. For example the functioning of nuclear power plant generates toxic metals, huge quantity of radioactive isotopes of  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{110}\text{Ag}$  и  $^{60}\text{Co}$ , with average life approximately 30 years, and in medicine for diagnosis of various diseases, using radioactive isotopes. There is a necessity to purify wastewaters from the radioactive isotopes, to condense the radioactivity and separation isotopes from each other.

The aim of this work is the synthesis of carbon ion-exchangers from the peach stones shells and their investigation in the processes of purification radioactive isotopes from wastewaters.

We've been studying the process of carbonization of the peach stones shells in the temperature interval of 450-500°C and with the process duration of 1-2 hours in the nitrogen medium. Activation was carried out in the heated water vapors medium at temperatures of 800-950°C and with the process duration of 1-5 hours.

To improve the ion-exchanging and selective properties of the obtained stone carbons the oxidation process of carbonize and of the activated stone carbon was studied. Synthesis of the oxidized carbons (ion-exchangers) from the activated or carbonized carbons was realized with the use of nitric acid, oxygen containing compounds (hydrogen peroxide and sodium hypochlorite), air oxygen and ozone. Definition of degrees of activation and oxidation of the received samples was carried out by physical and chemical methods of research. Infrared-spectroscopic and thermogravimetric methods of research have also been used for studying chemistry of a surface of the oxidized carbons. The oxidized carbons are endowed with the ion-exchange properties and due to their acid surface groups they can catch the radioactive metals present in the solution. These properties in combination with high thermal, chemical and radiation resistance, high porosity of carbons provided a number of advantages of these sorbents during solution of many practical tasks, including selective adsorption of radioactive isotopes from the Nuclear Power Plant sewage.

The study of the peach stones carbon ion-exchangers (exchange capacity, number of strong-acid carboxyl, weak-acid carboxyl and phenol groups) were carried out by the method [1, 2]. The  $\text{Sr}^{2+}$  adsorption from the  $\text{SrCl}_2$  solution 0.01N by the samples being investigated was determined according to the GOST 4140-95 (State Standard). The adsorption of  $\text{Cs}^+$  from the  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  solution 0.01N was carried out according to TS 6-09-638-80.

At that, strong-acid carboxyl groups form 68-75%, weak-acid – 5,7-9% and phenol groups – 12-24%. During the oxidation of activated and carbonized stone shells by the mentioned reagents an increase of the statistical exchange capacity by NaOH from zero to 3,38 meq·g<sup>-1</sup> and a simultaneous decrease of the same indicator by HCl from 1,48 meq·g<sup>-1</sup> to 0,13 meq·g<sup>-1</sup> were observed (Table 1).

The given samples have been tested and investigated in detail at the Armenian Nuclear Power Plant. The investigations of the effectiveness of filtering capability of fruit stone carbon ion-exchangers were held in laboratory conditions. For this purpose processed radioactive water flowed through the oxidized carbon column for several cycles. After each cycle an analysis of water was made. The experiments ceased when the radioactivity of the water, flown through the column practically was not changed (Table 2-3) and Fig. 1.

The experiments have shown that synthesis conditions of the carbon ion-exchangers play a main role in the question of the capability to extract radioactive isotopes from wastewater and their stability in the given

environment. As a result of research it was established, that synthesized carbon ion-exchangers are able to reduce the contents of radioactive isotopes from 9 up to 1140 times in wastewater, however, the synthesized samples showed certain instability through the formation, as a by-product during oxidation, humic acids, which decay in the further and return a part of the absorbed radioactive isotopes in the solution.

Table 1  
Change of the exchange capacity and other indicators of the activated carbon during its oxidation by different reagents

Carbon oxidized by reagents	Volumetric capacity, mg equiv/g, by		SAC <sup>*)</sup>	WAC <sup>**)</sup>	Ph <sup>***)</sup>	Activity mg/g by adsorption		
	HCl	NaOH				Cs <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Iodine
HNO <sub>3</sub>	0,13	3,38	2,27	0,23	0,88	29,7	14,9	345
NaClO	0,44	1,13	0,885	0,103	0,16	21,3	13,1	478
Ozone - O <sub>3</sub>	0,56	0,89	0,25	0,04	0,5	18,1	11,24	519
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,8	0,72	0,52	0,08	0,12	9,2	7,3	576
Air – O <sub>2</sub>	0,78	0,54	0,27	0,06	0,21	6,71	5,6	803

\*) SAC – strong-acid carboxyl groups, mg equivalent/g.

\*\*) WAC – weak-acid carboxyl groups, mg equivalent/g.

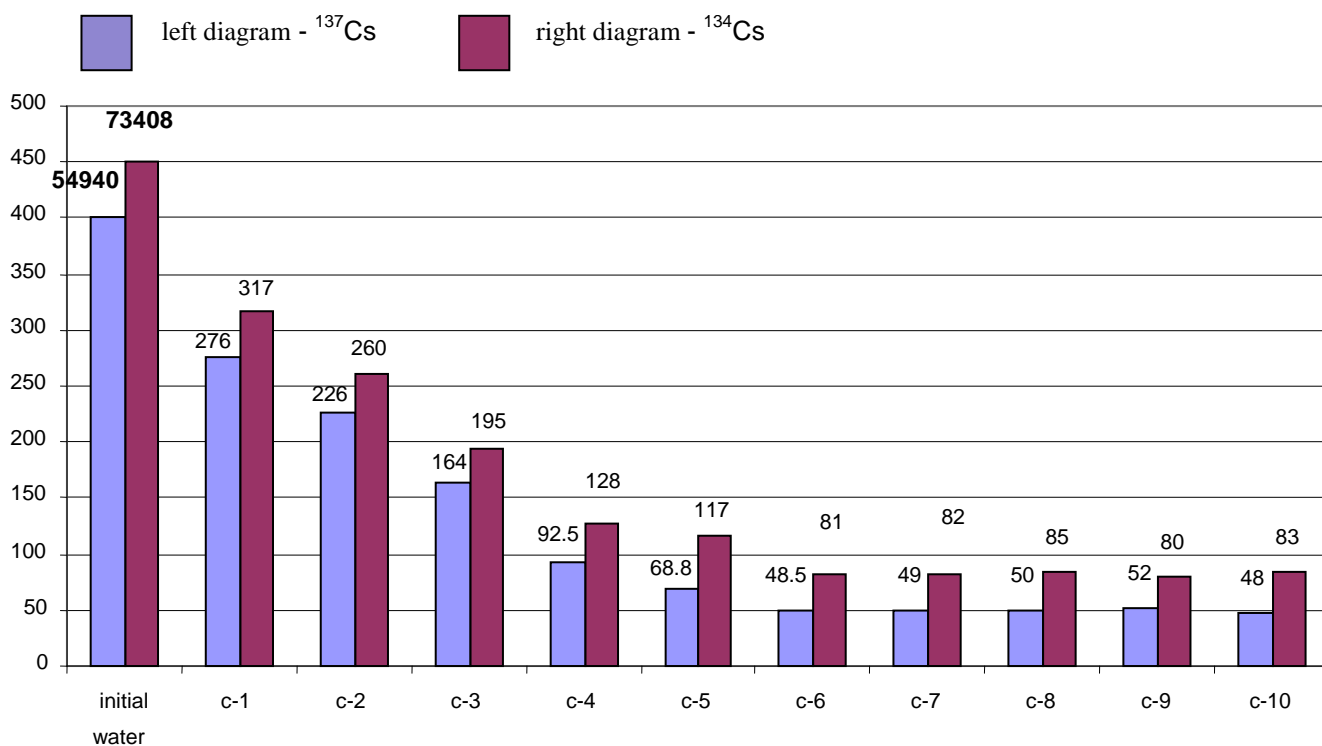
\*\*\*) Ph – phenol groups, mg equivalent/g.

Table 2  
Activity of the initial water (Metering error 1-3%).

Nuclides	Energy, keV	Activity	
		Ci/l	[Bq/l]
<sup>137</sup> Cs	662	1484x10 <sup>-9</sup>	54940
<sup>134</sup> Cs	796	1983x10 <sup>-9</sup>	73408
<sup>110m</sup> Ag	885	50,5x10 <sup>-1</sup>	1872
<sup>54</sup> Mn	835	20,2x10 <sup>-9</sup>	751
<sup>60</sup> Co	1173	147x10 <sup>-9</sup>	5452

Table 3  
Results of water sample analysis after each cycle (Metering error 2-8%)

Results of water sample analysis after each cycle (Measuring error ± 5%)				
Nuclide	Energy, keV	Activity		Ratio activities (begin to after)
		Ci/l	Bq/l	
Cycle 10				
<sup>54</sup> Mn	835	2,28x10 <sup>-9</sup>	80	9
<sup>137</sup> Cs	662	1,30x10 <sup>-9</sup>	48	1144
<sup>134</sup> Cs	796	2,24x10 <sup>-9</sup>	83	884
<sup>110m</sup> Ag	885	9,04x10 <sup>-9</sup>	180	5,6
<sup>60</sup> Co	1173	6,5x10 <sup>-9</sup>	240	22,7



*Fig. 1. Dynamics of purification  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$*

#### References

1. Tarkovskaja I. A. Oxidized carbon. Kiev, Naukova Dumka, 1981, 195p.
2. Shoshkova I. L., Prokudina S. A., et al. // Journal of Applied Chemistry, 1996, v. 69, N 3, p. 415 – 418.

#### ԴԵՂՁԻ ԿՈՐԻՁԻ ԿՃԵՊՆԵՐԻՑ ՄԻՆԹԵԶՎԱԾ ԱԾԽԱՅԻՆ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿԻՉՆԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Մարտիրոսյան Վ.Գ., Սարկիզովա Յու.Ս., Կազինյան Ա.Ա.

Աշխատանքում ուսումնասիրվել են դեղձի կորիզների կճեպներից ստացված ակտիվ ածուխների հիման վրա ածխային իոնափոխիչների սինթեզման օպտիմալ պայմանները: Ֆիզիկաքիմիական, ԻԿ-սպեկտրասկոպիկ և ջերմա-գրավիմետրիկ եղանակներով հետազոտվել են դրանց իոնափոխանակային հատկությունները: Մինթեզված ածխային իոնափոխիչները փորձարկվել են ռադիոակտիվ իզոտոպների կլանման պրոցեսում:



## 1.29. КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ В УСЛОВИЯХ ГРУНТОВОЙ КОРРОЗИИ

Оганесян Н.Р., А.В. Амян, А.Н. Кочарян, М.Г. Саргсян

*Национальный политехнический университет Армении  
Ереван 0009, Теряна 105, [www.hovnel@mail.ru](mailto:www.hovnel@mail.ru)*

**Ключевые слова:** сталь, грунтовая коррозия, потенциал коррозии, поляризационная кривая.

Многие подземные стальные трубопроводы, обеспечивающие функционирование практически любого объекта промышленного, жилищно-коммунального или сельскохозяйственного назначения, находятся в неудовлетворительном состоянии из-за грунтовой коррозии. Утрата герметичности таких трубопроводов приносит не только большие экономические потери, но и приводит к социальным и экологическим ущербам. Для решения одной из важнейших задач жизнеобеспечения - защиты металлических трубопроводов от коррозии – необходимо изучение влияния различных факторов на грунтовую коррозию.

Хлориды являются наиболее распространенными компонентами грунта, который в присутствии влаги становится коррозионноактивным электролитом. В работе [1] нами изучено коррозионно-электрохимическое поведение стали в неравномерно аэрированном модельном грунте, увлажненный водным раствором хлорида натрия, в соответствие с концентрацией грунтового электролита. Показано, что поверхность стали в более влажном грунте (20%) является анодным участком.

Цель данной работы - выявление кинетических закономерностей подземной коррозии анодных участков стали в неравномерно аэрированном грунте и изучение влияния глубины залегания образцов на потенциал коррозии.

Объектом исследования является углеродистая сталь (Ст3) - основной конструкционный материал подземных трубопроводов. В качестве модельного грунта выбран песок (влажность 20%, увлажняющий раствор 0,3 М NaCl). Методика эксперимента описана в работе [1].

В модельном грунте гравиметрическим методом исследована зависимость скорости коррозии стального образца Ст3 от времени экспозиции. Одновременно был определен pH грунта, непосредственно прилегающего к поверхности образца. Установлено, что скорость коррозии стали зависит от времени экспозиции в грунте (рис. 1).

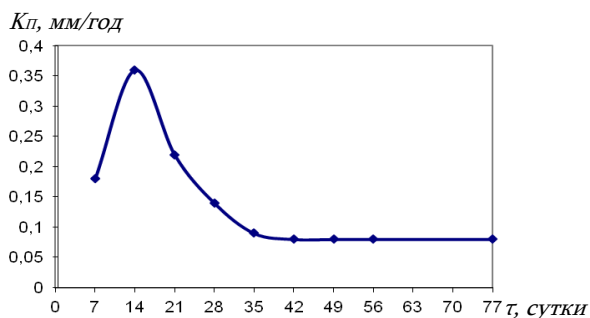


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии Ст3 от времени экспозиции в грунте, увлажненном водным раствором 0,3 М NaCl (влажность 20%).

Изменение скорости коррозии в первые 14 суток, вероятно, связано с заменой воздушно-окисной пленки на солевую [2]. Предположение подтверждается тем, что максимальная скорость коррозии, зафиксированная в коррозионных испытаниях, по величине близка к  $i_{кор}$ , определенному в растворе электролита той же концентрации и pH [3]. Дальнейшее увеличение времени испытаний приводит к снижению скорости коррозии и ее стабилизации через ~40 суток после начала испытаний. Визуальный осмотр поверхности образцов показывает, что в течение 15-20 суток на поверхности присутствуют продукты коррозии, однако их количество не велико, и они относительно слабо сцеплены с поверхностью образца.

Контроль pH грунта, непосредственно прилегающего к поверхности стального образца, показывает, что с течением времени происходит подщелачивание грунта до pH~7,2, что приблизительно на единицу выше pH исходного грунта.

Таким образом, кинетические закономерности изменения скорости общей коррозии не могут быть вызваны изменением pH приэлектродного слоя и, скорее всего, связаны с образованием на поверхности металла защитных слоев продуктов коррозии.

Известно, что подземные стальные трубы и их отдельные элементы часто расположены на различном расстоянии от поверхности почвы. На примере модельного грунта исследовано влияние глубины залегания (5-40 см) подземных стальных образцов на потенциал коррозии. Время экспозиции близко к установив-

шемуся режиму коррозії. Это підтверджується залежністю потенціала образців сталі, розположених на різній глибині, від часу експозиції (рис. 2).

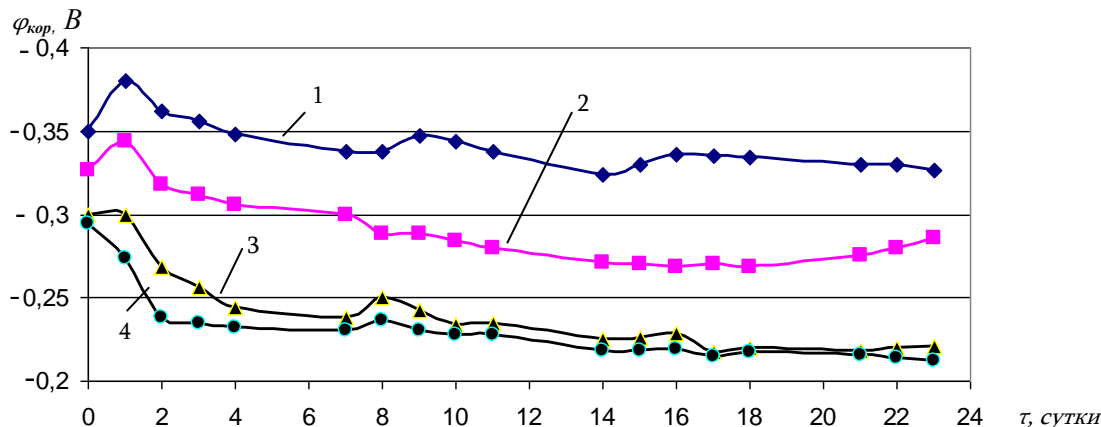


Рис. 2. Залежність потенціалу корозії Ст3 від часу експозиції образців в модельному ґрунті, розположених на різній глибині: 1 – 40...35 см, 2 – 30...25 см, 3 – 20...15 см, 4 – 10...5 см.

Візуальний огляд сталевих образців після випробувань показав, що при глибині залягання 0...40 см в модельному ґрунті на їх поверхні розвивається локальна коррозія. Потенціал сталі практично постійний і відповідає частині активної області [3].

Вероятно при довготривалому контакті сталевих образців з корозійно-активною середовищем його поверхню частково покривається пасивуючою плівкою, що передбачає протікання процесу рівномірного розчинення. Однак, розвивається локальна коррозія. Її причиною є незначительне різниця швидкостей розчинення різних фазових складових сталі при одному і тому ж потенціалі.

Отримані результати не суперечать [2], де залежність потенціалу корозії металу від глибини його розположення в ґрунті пояснюється зміною умов аерації по мірі віддалення від поверхні ґрунту, то є зміною швидкості основної деполаризуючої реакції – відновлення кисню.

Таким чином, потенціал корозії є фактором, визначаючим вид корозійного процесу на поверхні сталі. Прогнозування характеру і швидкості розвитку корозійних процесів можливо на основі анодних потенціодинамічних поляризаційних кривих [3], знятих в ґрунтового електроліта. Склад і кислотність ґрунтового електроліта відповідають електроліту, утвореному в процесі корозії поблизу поверхні сталевих образців.

### Література

1. Аветисян Г.А., Оганесян Н.Р., Амян А.В. Коррозія сталі в нерівномірно аерованому ґрунті. Вестник ИАА, 2012, т.9, №3, с. 667-670,
2. Марченко А.Ф. О коррозії трубопроводної сталі і магістральних трубопроводів в різних ґрунтово-кліматических умовах. - М.: Защита металлов. 1995. Т.31. № 2. С.161- 169,
3. Арзуманян Л.П., Оганесян Н.Р., Амян А.В. Анодне поведіння сталі в ґрунтових електролітах. Вестник ИАА, 2012, т.9, №4, с. 886-887,

**ՊՈՂՊԱՏԻ ԿՈՌՈԶԻԱԷԼԵԿՏՐՈԼԻՄԻԱԿԱՆ ՎԱՐՔԸ ԳՐՈՒՆՏԱՅԻՆ ԿՈՌՈԶԻԱՅԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ**

**Հովհաննիսյան Ն.Ռ., Ամյան Ա.Վ., Քոչարյան Հ.Ն., Սարգսյան Մ.Հ.**

Ուսումնասիրվել են Ст3 պողպատե նմուշների կոռոզիայի կինետիկական օրինաչափությունները մոդելային գրունտում և դրանց տեղադրվածության խորության ազդեցությունը կոռոզիայի պոտենցիալի վրա: Դիտարկվել է տեղային կոռոզիա: Նշվել է, որ պողպատի գրունտային կոռոզիայի բնույթը և արագությունը կարելի է կանխորոշել՝ ելնելով համապատասխան գրունտային էլեկտրոլիտում ստացված անոդային բևեռացման կորից:

1.30. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ  $V_2O_5-B_2O_3-BaF_2$ 

Петросян М.З, Аветян Р.А., Князян Н.Б.

*Народный политехнический университет Армении, Ереван- 0009, ул. Теряна-105,  
marzaqpet@mail.ru***Ключевые слова:** бораты, ванадаты, температура стеклования, электропроводность.

Исследование новых стеклообразующих систем и стеклообразных материалов с электронной проводимостью и оптимальными полупроводниковыми свойствами связано с узким температурным рабочим интервалом, недостаточной стабильностью электрических параметров массивных и тонкопленочных структур, высокой кристаллизационной способностью халькогенидных и чисто оксидных стеклообразных полупроводников [1,2].

Наличие широких областей стеклообразования в борванадатных системах с фторидами щелочно-земельных катионов позволяет полагать, что роль и положения ванадия и фтора в структуре оксифторидных стекол (координационное число ванадия и бора, локализация ионов фтора в координационном окружении бора, ванадия и щелочно-земельного катиона и т.д.) могут быть различны.

Вышеизложенное указывает на то, что на основе системы  $V_2O_5-B_2O_3-BaF_2$  можно разработать аморфные полупроводники. Такие полупроводниковые стеклообразные материалы используются для создания термосопротивлений, регуляторов температуры, тонкопленочных переключателей, элементов памяти и т.д.

Синтез стекол с содержанием до 50 мол.%  $V_2O_5$  производился в корундовых тиглях в электрической печи в атмосфере воздуха при температурах 800-1000 °C с выдержкой 60 мин. Стекла синтезировались из химически чистых реактивов  $V_2O_5$ ,  $H_3BO_3$  и  $BaF_2$  [3].

Электронно-микроскопические исследования показали, что микроструктура стекол неоднородна, и с увеличением содержания  $BaF_2$  наблюдается уменьшение степени неоднородности. Увеличение количества фторида в стекле приводит к уменьшению процесса трехмерного структурирования каркаса стекла за счет увеличения концевых связей фтора и смещения равновесия координационных переходов  $VO_4 \rightarrow VO_3$ ,  $VO_4 \rightarrow VO_5$  [3].

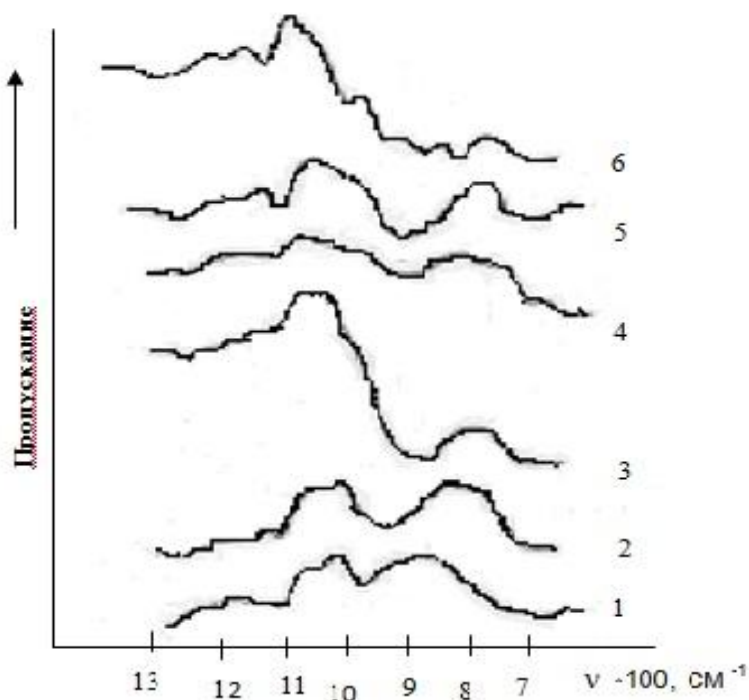


Рис. 1. ИК спектры поглощения стекол системы  $BaF_2-V_2O_5-B_2O_3$  при соотношении компонентов, мол.% 1) 0:50:50, 2) 10:50:40, 3) 20:50:30, 4) 30:50:20, 5) 40:50:10, 6) 50:50:0

На ИК спектрах поглощения стекол (рис. 1) прослеживается наличие основных полос поглощения в областях  $1180-1350\text{ см}^{-1}$ , обусловленных валентными колебаниями связей В–О в группах  $\text{BO}_3$ ,  $800-1050\text{ см}^{-1}$  приписываемых колебаниями связей В–О в группах  $\text{BO}_4$ , а также полосы поглощения в области  $620-700\text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $650\text{ см}^{-1}$  и  $740-840\text{ см}^{-1}$  обусловленных валентными колебаниями связей В–О в группах  $\text{VO}_4$  и  $\text{VO}_5$  [4]. Введение и увеличение количества фторида бария приводит к изменению интенсивностей полос поглощения, принадлежащих как к боратым группировкам, так и к ванадатным. Основные изменения в спектрах стекол происходят в областях  $800-1000\text{ см}^{-1}$  и  $700-800\text{ см}^{-1}$ , а именно уменьшение интенсивности полос поглощения, что позволяет говорить об уменьшении доли четырехкоординированного бора за счет координационных переходов ( $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$ ). Одновременно по мере увеличения соотношения  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3$  усиливается интенсивность поглощения полос принадлежащих  $\text{VO}_4$  и  $\text{VO}_5$  группам ( $645-835\text{ см}^{-1}$ ). Для стекол системы  $\text{BaF}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$  введение фторида приводит к увеличению значений ТКЛР, что связано с образованием в структурном каркасе стекол оксифторидных группировок, в которых фтор связан намного слабее и имеет большую подвижность. Одновременно вхождение крупного катиона  $\text{Ba}^{2+}$  в междоузлие каркаса стекла сопровождается образованием больших полостей пустот. На рис.2 представлены зависимости температуры стеклования и ТКЛР стекол от их состава.

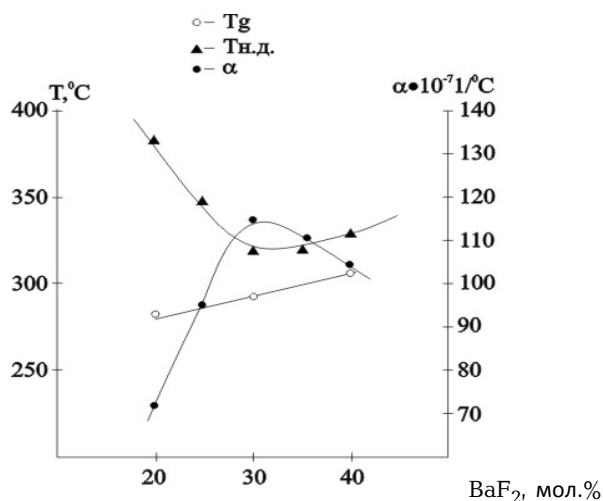


Рис.2. Зависимость температуры стеклования и ТКЛР стекол от содержания  $\text{BaF}_2$

Изменение направления хода кривых  $\alpha$  и  $t_g$  при содержании  $\text{BaF}_2=30$  мол. % объясняется переходом в многованадатную область составов стекол, в которой имеется относительно высокое содержание центрального катиона стеклообразователя с низким координационным числом. Данное явление, а именно — координационные переходы  $\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{BO}_4$  при введении  $\text{BaF}_2$ , наблюдалось нами при исследовании ИК спектров стекол. Повышение температуры стеклования при высоком содержании  $\text{BaF}_2$  в стекле объясняется увеличением взаимодействия между соседними структурными элементами. Вероятно, изоструктурное замещение  $\text{BO}_4$  на  $\text{VO}_4$  группу в этой области составов не приводит к значительному изменению симметрии ближнего порядка элементов, а нарастание в стекле содержания более тугоплавкого оксида  $\text{V}_2\text{O}_5$  способствует увеличению температуры стеклования  $t_g$  стекол. Резкое увеличение ТКЛР стекол от  $72,0$  до  $115 \cdot 10^{-7}\text{ K}^{-1}$  при введении до 30 мол. %  $\text{BaF}_2$  связано с существенными изменениями, происходящими в структуре стекла. Ввиду того, что в трехмерном каркасе стекла образуется большое количество концевых связей фтора и кислорода, можно говорить об образовании частично цепочечной структуры стекла, в которой атомы бора и ванадия входят в стеклообразный каркас с высоким координационным числом ( $\text{BO}_4$ ,  $\text{VO}_5$ ) [4].

Известно, что структура стекла зависит от его термической предистории. Процесс фазового разделения во фторсодержащих борванадатных стеклах, являющихся "короткими" стеклами с узкой температурной областью трансформации, может значительно зависеть от предварительной тепловой обработки. При термической обработке стекла происходит постепенное увеличение температуры стеклования и существенное понижение значения ТКЛР. Рост температуры стеклования  $t_g$  и деформации  $t_{н.д.}$  стекла (изменение вязкости в интервале  $10^{12,3} \dots 10^{10}\text{ Па}\cdot\text{с}$ ), свидетельствует о развитии в структуре стекла непрерывного высоковязкого каркаса.

Наши исследования стеклообразующих ванадатных систем  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2$  с типичным стеклообразователем  $\text{B}_2\text{O}_3$ , являющимся стабилизатором в многокомпонентных стеклах, показали, что при

изменении концентрации модифицирующего катиона могут реализоваться многообразные формы ближнего порядка ( $V^{IV}$ ,  $V^V$ ,  $B^{III}$ ,  $B^{IV}$ ) [3,4]. При отдаче электрона переходные элементы в стеклообразной матрице меняют координационное состояние, и при отношении гк/га  $> 0,4$  из-за сближения ионов скачкообразно может меняться проводимость.

Необходимость изучения электрических характеристик ванадийсодержащих стекол определяется возможностью получения полупроводниковых стекол, а также дополнительных данных для изучения структуры и строения стекол, содержащих элемент переменной валентности. Электропроводность синтезированных стекол в твердом состоянии была измерена в области температур от комнатной до  $200^\circ C$ , учитывая низкие значения температур стеклования стекол. Многочисленными исследованиями показано, что электропроводность ванадатных полупроводниковых стекол обусловлена перескоком электронов между разновалентными состояниями ванадия по схеме:  $V^{5+}-O-V^{4+} \rightarrow V^{4+}-O-V^{5+}$  [5]. Считается, что перескок электронов сопровождается образованием области локальной поляризации, т.е. носителями заряда могут быть как электроны, так и поляроны.

На рис. 3 представлена температурная зависимость удельного сопротивления стекол системы  $BaF_2-V_2O_5-B_2O_3$  по разрезу  $V_2O_5=50$  мол. %.

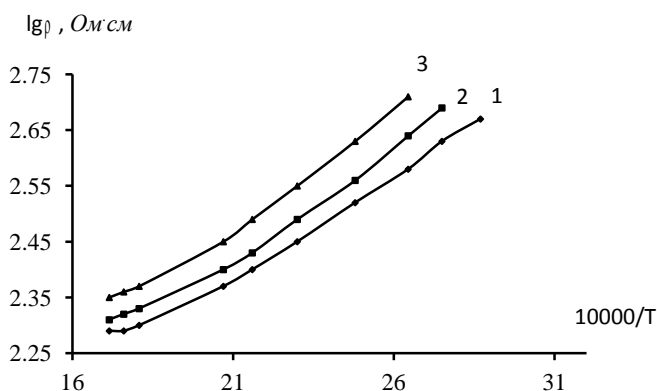


Рис.3. Температурная зависимость удельного сопротивления стекол от температуры:  
1- $V_2O_5 : B_2O_3 = 5:3$ ; 2- $V_2O_5 : B_2O_3 = 5:2$ ; 3-  $V_2O_5 : B_2O_3 = 5:1$

С увеличением соотношения  $V_2O_5 : B_2O_3$  электросопротивление стекол возрастает. Поскольку в составе стекол не содержатся щелочные катионы, то можно предположить, что электропроводность определяется только присутствием ионов  $V^{4+}$  и  $V^{5+}$ . Удельное сопротивление в целом имеет экспоненциальную зависимость от обратной величины температуры, и с повышением температуры электропроводность увеличивается. Немаловажное влияние на подвижность электронов имеют также ионный радиус и сила поля модифицирующего катиона  $Ba^{2+}$ . Имея большой ионный радиус ( $1,38 \text{ \AA}$ ) и высокую поляризуемость, катион бария препятствует переходу электронов. На политермах проводимости стекол можно выделить два линейных участка: область высоких температур, где проводимость осуществляется преимущественно электронами, локализованными на ионах ванадия ( $E_G=0,047 \text{ эВ}$ ), и область низких температур, где преобладает ионная составляющая по фтору ( $E_G=0,079 \text{ эВ}$ ).

Низкие значения энергии активации ( $E_G < 0,079 \text{ эВ}$ ) и удельного сопротивления ( $lg \rho < 2,5 \text{ Ом·см}$ ), предопределяют электронный характер проводимости стекол [6].

### Литература

1. **N. F. Mott, E.A. Davis.** Electronic processes in non-crystalline materials. – Oxford, 1981.
2. **О.Е. Modebadze.** Переключающие оксидные аморфные полупроводники и структурные превращения в процессе переключения. // Journal of Non-Crystalline Solids.- 1987.- V.90.- P. 621.
3. **М.З.Петросян, Н.Б.Князян, К.А.Костанян.** Стеклование, структурные особенности и электропроводность стекол системы  $V_2O_5-B_2O_3-BaF_2$  // Изв. НАН РА, 2006, Т.4, С.38.
4. **T.Hubert, G Mosel., K.Witke.** Structural elements in borovanadate glasses // Физика и химия стекла.- 2001.-Т. 27, N 2. - С. 172.

5. **O.Attos, M.Massot, M.Balkanski.** Structure of borovanadate glasses studied by Raman spectroscopy. /J.Non-Crystalline Solids. -1997.-V. 210 .- P.163-170.
6. **M.D. Ingram.** Semiconducting Oxide Glasses./ Phys.Chem.Glasses.- 1987.- V.28.- P.215.

#### **V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub> ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԿԻՍԱՀԱՂՈՂՉԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐ**

**Պետրոսյան Մ.Զ., Ավետյան Ռ.Ա., Կնյազյան Ն.Բ.**

Ուսումնասիրվել է V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub> համակարգի ապակիների գծային ընդարձակման ջերմաստիճանային գործակցի կախումը BaF<sub>2</sub>-ի քանակությունից: Մինչև 30մոլ % BaF<sub>2</sub>-ի ավելացումը կտրուկ մեծացնում է ԳԸՋԳ-ի արժեքը 72,0...115•10<sup>-7</sup> K<sup>-1</sup>: Ցույց է տրվել, որ ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը կախված է V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> հարաբերությունից: Պրոցեսի ակտիվացման էներգիայի և տեսակարար դիֆուզիոն ցածր արժեքների հիման վրա հիմնավորվել է հաղորդականության էլեկտրոնային ձևը բորվանադատային ապակիներում:

#### **1.31. АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ – ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ С ФЕРРОМАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

**Погосян М.А.\*, Темирязов А.Г. \*\***

\* *Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА, Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, II пер., 10, [m\\_pogosyan@mail.ru](mailto:m_pogosyan@mail.ru)*

\*\* *Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, 141190, Моск. обл. г. Фрязино, пл. Введенского, д. 1, [temiryazev@gmail.com](mailto:temiryazev@gmail.com)*

**Ключевые слова:** *стекло, ферромагнетик, атомно-силовая микроскопия, магнитно-силовая микроскопия*

Губанов [1] в шестидесятые годы двадцатого столетия впервые высказал предположение о механизме проявления магнетизма в аморфных материалах. По его мнению, магнетизм в этих материалах может возникнуть в объеме одной или нескольких элементарных ячейках структуры. Это означает, что, несмотря на аморфную структуру всего объема материала, в определенных условиях возможно формирование микрообъемов с магнитным упорядочением. Атомно-силовой микроскоп, с помощью которого можно провести атомно-силовые (АСМ) и магнитно-силовые (МСМ) исследования поверхностей материалов [2,3], по нашему мнению, может быть эффективным инструментом, проливающим свет на подтверждение или опровержение этого предположения.

Целью настоящей работы явилось исследование рельефа поверхности и магнитных свойств оксидных стекол вышеперечисленными методами для выявления причин магнетизма в аморфных средах.

В качестве объекта исследования служили два образца стекол боросиликатного и алюмосиликатного составов, содержащие в качестве магнитного компонента оксид железа. Магнитная проницаемость боросиликатного стекла составляла порядка 500-600 единиц, для алюмосиликатного стекла она менялась в пределах 750-900 единиц. Эксперименты проводились с помощью атомно-силового микроскопа SmartSPM (Аист-НТ). Для получения МСМ изображений использовались зонды с магнитным покрытием PPP-LM-MFMR (Nanosensors).

**Боросиликатное стекло.** Боросиликатный состав являлся пограничным, и при его получении в ходе охлаждения расплава от 1350-1400 °С до комнатной температуры, по визуальным оценкам, почти 60-70 % объема успевало закристаллизоваться. В результате получался композитный образец, состоящий из кристаллических фаз, распределенных в стеклообразной матрице. Неоднородность структуры боросиликатного стекла отражалась и на поверхности; даже после тщательной полировки образца, его поверхность оставалась шероховатой.

На рис. 1. представлен фрагмент оптического изображения участка поверхности боросиликатного стекла. Видно, что поверхность крайне неровная.

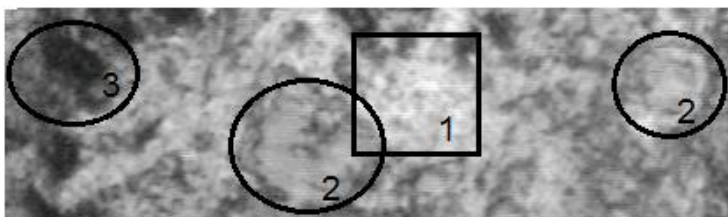


Рис. 1. Оптическое изображение участка (300 мкм x 75 мкм) поверхности боросиликатного стекла.

Проведение магнитных измерений на таких объектах, а также интерпретация полученных данных достаточно сложна. В связи с этим первой задачей был поиск относительно гладкой области поверхности для дальнейшего МСМ исследования. Выбранный участок обозначен цифрой 1. Светлая центральная часть этой области позволяет предположить наличие относительно гладкой поверхности. Отметим, что на поверхности наблюдаются, по меньшей мере, два характерных типа особенностей. Цифрой 2 обозначены участки с заметной иризацией. Цифрой 3 отмечены темные области, они занимают значительную часть поверхности.

На рис. 2 показана топография поверхности выделенного участка 1, измеренная с помощью АСМ. Приведены два типа представления данных АСМ измерений. На рис. 2(а) высота изображена цветом (чем выше, тем светлее). Конкретное значение высоты можно оценить, используя цветовую шкалу. На рис. 2(б) профиль представлен в виде квазитрехмерной картины. Сопоставляя эти данные с оптическим изображением на рис. 1, мы видим, что темные области 3 соответствуют глубоким ямам на поверхности, а области иризации 2 — относительно плоским выступающим участкам.

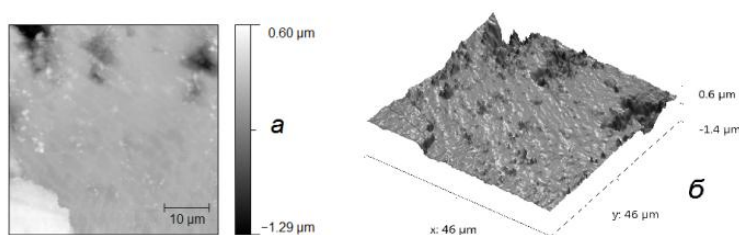


Рис. 2. Топография поверхности боросиликатного стекла.

Центральная часть участка, изображенного на рис. 2, относительно гладкая, вероятно, она однородна в фазовом отношении и является основной стеклообразной фазой, выходящей на поверхность образца боросиликатного состава. В этой области были проведены дальнейшие измерения методами магнитно-силовой микроскопии. Результаты их представлены на рис. 3.

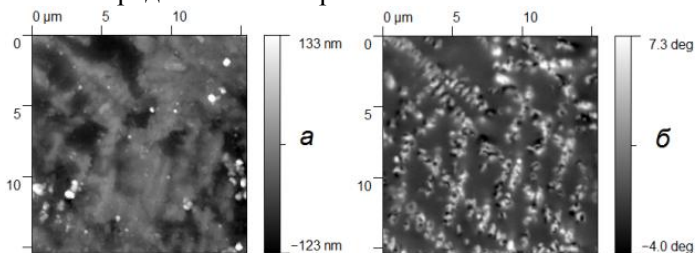


Рис. 3. Топография (а) и МСМ изображение (б) поверхности боросиликатного стекла.

На рис. 3(а) показан профиль поверхности участка с размерами 15x15 мкм. На рис. 3(б) показана картина магнитного отклика, несомненно демонстрирующая наличие магнитно-упорядоченных областей. Следует пояснить, что МСМ позволяет визуализировать магнитные поля рассеяния над поверхностью. Если быть точнее, то МСМ дает картину распределения второй производной нормальной компоненты напряженности магнитного поля ( $d^2H_z/dZ^2$ ) — эта величина пропорциональна градиенту силы, действующей на иглу с магнитным покрытием. Если зонд притягивается к поверхности, то происходит уменьшение его резонансной частоты. Если при этом возбуждение зонда осуществляется на фиксированной частоте, то уменьшение



резонансной частоты приводит к увеличению фазы колебаний зонда. Картинка на рис. 3(б) и отображает изменение фазы колебаний зонда. Серый фон соответствует отсутствию взаимодействия, светлые участки — притяжению, темные — отталкиванию. Её можно интерпретировать следующим образом. Внутри немагнитной матрицы находятся области (частицы) субмикронных размеров, обладающие магнитным моментом. В случае, когда цепочки таких частиц располагаются вблизи поверхности, мы видим создаваемые ими поля рассеяния. Частицы в общем случае намагничены хаотично, поэтому заметно и притяжение, и отталкивание. Чаще наблюдается притяжение, что может быть связано с тем, что часть частиц перемагнитилась под действием магнитного поля зонда. Альтернативная, хотя и менее вероятная интерпретация может заключаться в том, что магнитно-упорядоченные области представляют собой трубки, и наблюдается разбиение их на магнитные домены.

**Алюмосиликатное стекло.** Образец алюмосиликатного состава отличался высокой устойчивостью к кристаллизации и по внешнему виду казался полностью стеклообразным. На рис. 4 представлено оптическое изображение поверхности (рис. 4(а)) и профиль поверхности, измеренный с помощью АСМ (рис. 4(б)). Сопоставление рисунков, показывает, что темные области на оптической картинке являются глубокими ямами, а поверхность между ними достаточно гладкая.

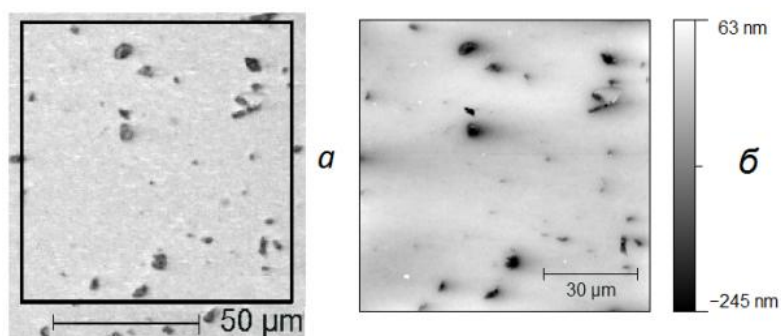


Рис. 4. Оптическое изображение (а) и топография выделенного участка (б) поверхности алюмосиликатного стекла

МСМ исследование, выполненное на ровном участке (рис. 5), показало наличие магнитного отклика. Основное отличие от боросиликатного стекла заключается в существенно большей однородности распределения магнитных частиц. Кроме того, стоит отметить, что в основном частицы светлые, то есть зонд притягивается к ним. Скорее всего, это вызвано их низкой коэрцитивностью и перемагничиванием в поле зонда. Частицы, вызывающие отталкивание зонда, наблюдались преимущественно вблизи дефектов поверхности.

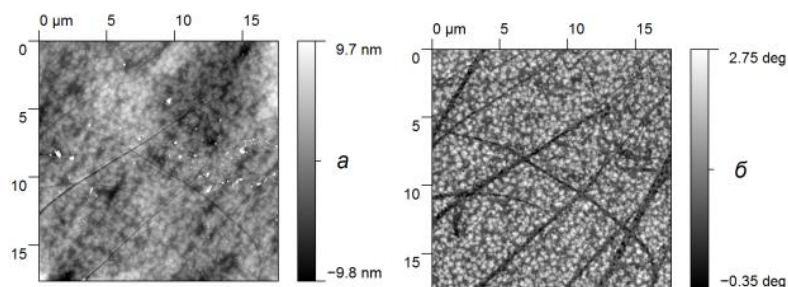


Рис. 5. Топография (а) и МСМ изображение (б) поверхности алюмосиликатного стекла.

Таким образом, можно заключить, что ответственным за ферромагнитное поведение аморфных матриц, содержащих ферромагнитные компоненты, является формирование в них субмикронных областей магнитно-упорядоченной фазы.

### Литература

1. Губанов А. И. «О ферромагнетизме аморфных веществ». ФТТ, 1960 т. 2, №3, с.502.
2. Hartmann U «Magnetic force microscopy» Annu. Rev. Mater. Sci., 1999, 29, p 53–87



3. А.Г. Темирязов, С.А. Саунин, В.Е. Сизов, М.П. Темиряева «Исследование доменных структур магнитных пленок с помощью магнитно-силовой микроскопии». Изв. РАН. Серия физическая, 2014, том 78, № 1, с. 78–81.

### ԱՏՈՄԱ-ՈՒԺԱՅԻՆ ՄԻԿՐՈՍԿՈՊԻԱՆ - ԷՖՖԷԿՏԻՎ ՄԵԹՈԴ Է ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՖԵՌՈՍՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Պողոսյան Մ.Ա., Տեմիրյազով Ա.Գ.

Աշխատանքում բերված են երկու՝ բորոսիլիկատային և ալյումոսիլիկատային ֆերոմագնիսական հատկություններով օժտված ապակիների ուսումնասիրման արդյունքները ատոմնա-ուժային և մագնիսա-ուժային միկրոսկոպի օգնությամբ: Ցույց է տրված, որ ապակեկերպ միջավայրում առաջանում են մագնիսականորեն կարգավորված սուբմիկրոսկոպիկ ծավալներ:

### 1.32. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПЕРЛИТОВ

Сагарунян С.А., Арустамян А.Г., Макарян И.М., Назарян Э.М., Сагарунян А.С.

*Институт общей и неорганической химии им. акад. Манвеляна НАН РА, Республика Армения, 0051, г. Ереван, ул. Аргутяна, 2-ой пер., д.10, ionx@sci.am*

**Ключевые слова:** перлит, кремнезем, щелочь, силикаты

Проблема получения глинозема и других алюминийсодержащих соединений не из бокситового сырья, а из высококремнеземистых пород, имеет очень важное значение, так как запасы бокситов ограничены или отсутствуют в данном регионе. Поэтому в мировой практике возникает необходимость вовлечения в переработку более бедных алюминийсодержащих пород.

Так как в РА имеются только низкосортные алюминиевые руды, такие как нефелиновые сиениты, перлиты, глины, в которых содержание  $Al_2O_3$  не превышает 21; 15; 15 в масс.% соответственно, то авторами настоящей работы предложен способ получения глинозема и других соединений алюминия из перлитов. При этом имелось в виду, что они по сравнению с нефелиновыми сиенитами и глинами легко доступны, легко поддаются измельчению, а также по выявленным запасам и качеству, низкому содержанию железа и других примесей занимают одно из первых мест в мире.

Нами ранее было доказано, что взаимодействие между каустической щелочью ( $Na_2O_{\text{каус.}}$ ) и кремнеземом ( $SiO_2$ ), содержащимся в перлите, проходит более полно в жидкой среде (при температуре плавления щелочи) и при соотношении  $Na_2O_{\text{каус.}} : SiO_2 = 1,6:1$  [1].

Учитывая это обстоятельство, нами в качестве щелочи была выбрана эвтектическая смесь гидроксидов калия и натрия, в которой содержание гидроксида калия составляло 50,6 моль%, температура плавления – 170 °С.

Таблица

Месторождения	Содержание компонентов в (масс.%)								
	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$FeO$	$TiO_2$	$CaO$	$MgO$	$Na_2O$	$K_2O$
Арагацское	74,3	15,9	0,90	0,50	0,50	0,84	0,28	3,20	3,10

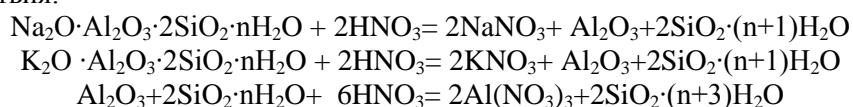
Для проведения экспериментов из измельченного до крупности частиц 1,0 мм перлита Арагацкого месторождения, содержание которого приведено в таблице, и эвтектической смеси гидроксидов калия и натрия, была приготовлена шихта при соотношении  $R_2O:SiO_2 = (1,6 \div 2,0):1,0$ ; где  $R_2O$  –  $Na_2O + K_2O$ , а  $SiO_2$  – количество кремнезема, содержащегося в перлите.

Шихту спекают в электрической печи при температуре плавления эвтектической смеси и выше (170 – 180 °С) в течение 35–40 минут. В этом процессе основная часть кремнезема вступает в реакцию с щелочью,

получается хорошо растворимая в воде смесь силикатов калия и натрия ( $K_2SiO_3$  и  $Na_2SiO_3$ ). После выщелачивания и фильтрации пульпы получают концентрат, обогащенный алюминием, в котором содержание  $Al_2O_3$  составляет ~30 масс.%, и по химическому составу он близок к нефелину. Полученный обогащенный алюминием концентрат соответствует химической формуле  $\sim R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  и является качественным сырьем для производства глинозема по существующим технологиям. Однако, так как общепринятые технологические схемы переработки указанного концентрата (его спекание с содой и известняком при 1200–1250 °С во вращающихся печах [2]) не рентабельны, нами предложено кислотное выщелачивание указанного концентрата.

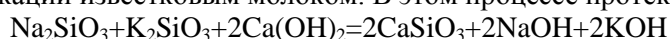
Кислотное выщелачивание проводят растворами сильных минеральных кислот (азотной, серной, хлористоводородной) при температуре 35–40 °С и постоянном перемешивании в течение 40–45 минут.

Процесс переработки концентрата проводят двухстадийно: в первой стадии кислоту подают исходя из расчета взаимодействия только с щелочными составляющими концентрата. После завершения процесса полученную пульпу фильтруют, осадок промывают. Получают раствор солей щелочных металлов соответствующей кислоты и твердый остаток, содержащий в основном  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2 \cdot nH_2O$ . Во второй стадии твердый остаток обрабатывают новой порцией раствора кислоты. Кислоту подают исходя из расчета взаимодействия только с алюминием. Процесс ведут при тех же условиях, как в первой стадии. В перечисленных процессах, когда в качестве кислотного реагента используется азотная кислота, протекают следующие взаимодействия:



Полученные соли выпаривают, получая товарные продукты. При необходимости нитрат алюминия разлагают при температуре 500–550 °С, отходящие газы в присутствии водяных паров улавливают, получают азотную кислоту, которую возвращают в процесс [3]. Полученный в этом процессе  $Al_2O_3$  не содержит кремнезем и его используют для получения алюминия высокой степени чистоты.

После кислотной обработки концентрата и отделения жидкой фазы твердую фазу, в которой содержание аморфного кремнезема составляет ~75 масс.% (остальная часть содержит железо и другие примеси, содержащиеся в сырье), обрабатывают при температуре 45–50 °С разбавленным щелочно-кремнеземистым раствором, полученным на стадии обогащения сырья. При необходимости раствор корректируют, получая оптимальную концентрацию, необходимую для получения силикатов натрия и калия. С этой целью полученный прозрачный раствор при постоянном перемешивании охлаждают до 15–20 °С и получают кристаллы указанных солей в виде товарного продукта [1]. При необходимости раствор указанных солей подвергают каустификации известковым молоком. В этом процессе протекает следующая реакция:



Процесс ведут при температуре 70–75 °С и постоянном перемешивании. Фильтрацией отделяют жидкую фазу от твердой. Твердую фазу (метасиликат кальция) прокалывают при температуре 1200 °С, получают волластонит, который используют в качестве наполнителя при производстве резины, пластмасс, в качестве компонента специальных керамик и др.

Жидкую фазу после каустификации выпаривают, получают смесь гидроксидов калия и натрия, которые посылают в процесс для приготовления шихты.

Таким образом, на основании проведенных исследований разработана технология комплексной переработки перлита при сравнительно низких температурах, позволяющая при минимальных материальных и энергетических затратах получать глинозем, другие соединения алюминия, кремнезем и соединения натрия и калия.

### Литература

1. Патент №2539А РА, C01F 7/16, 25.08.2011// Официальный бюллетень №8, 2011.
2. Лайнер А.И. Производство глинозема. М., Металлургия, 1978, 344с.
3. Захаров В.И. Химико-технологические основы и разработка новых направлений комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов. //Автореферат диссертации на соискание уч. степени д.т.н., 1994

## ՊԵՌԼԻՏԵՐԻ ՀԱՄԱԼԻՐ ՎԵՐԱՄՇԱԿՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՑՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Սահարունյան Ս.Ա., Առուստամյան Ա.Գ., Մակարյան Ի.Մ., Նազարյան Է.Մ., Սահարունյան Ա.Ս.

Մշակվել է պեռլիտների համալիր մշակման տեխնոլոգիա, ըստ որի պեռլիտները մշակում են նատրիումի և կալիումի հիդրօքսիդների էվտեկիկ խառնուրդի հալման ջերմաստիճանի միջակայքում ( $170-180^{\circ}\text{C}$ ), ստանում նեֆելինի քիմիական բաղադրության մոտ ալյումինի խտանյութ, որը քայքայում են որևէ ուժեղ հանքային թթվով, ստանում համապատասխան արգասիքներ:

## 1.33. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Տագարյան Ս.Ա., Նազարյան Ս.Մ., Արստամյան Ա.Գ., Տագարյան Ա.Ս.

*Институт общей и неорганической химии им. акад. Манвеляна НАН РА, Республика Армения, 0051, г. Ереван, ул. Аргутяна, 2-ой пер., д.10, ionx@sci.am*

**Ключевые слова:** кварцит, кремнезем, электролизер, катод, анод

Проблема получения кремнезема высокой степени чистоты, пригодного для получения специальных стекол, керамики, для использования в качестве носителя катализаторов, для хроматографии, а также для получения металлического кремния является важнейшей необходимостью. Известно, что в РА не имеются месторождения кварцевого песка, из которых можно получать вышеуказанный кремнезем. Однако, существует несколько имеющих промышленное значение месторождений кварцитов, из которых можно синтезировать диоксид кремния [1], а также высоко кремнезёмистые алюминийсодержащие породы (нефелиновые сиениты, перлиты и др.), при переработке которых получают щелочно-кремнеземистый раствор.

В одной из работ с целью получения кремнезема полученный раствор карбонизируют или нейтрализуют [2]. Полученный кремнезем по чистоте не пригоден для вышеперечисленных целей. Он на своей поверхности хорошо адсорбирует соду и другие металлические примеси, которые трудно поддаются водной промывке (при содержании  $\text{Na}_2\text{O}=5,5-6\%$  в осадке он больше не промывается). В этой же работе предложен способ очистки диоксида кремния концентрированным раствором карбоната аммония. Показано, что при репульпации осадка раствором карбоната аммония (концентрация  $200 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ ) содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в пересчете на сухой осадок доходит до  $0,51\%$ , после его многократной водной промывки – до  $0,25\%$ .

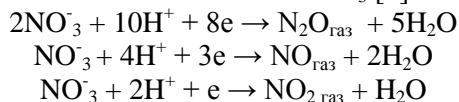
Для более высокой степени очистки диоксида кремния от ионов натрия и других примесей авторами этой работы проведена семикратная противоточная промывка предварительно очищенного кремнезема  $3\%$ -ой азотной кислотой при  $\text{Ж:Т}=3:1$ . В конечном итоге синтезируется диоксид кремния, в котором суммарное содержание примесей составило  $10^{-4}\%$ . Несмотря на то, что этот способ позволяет получать кремнезем по чистоте, пригодный для применения в вышеуказанных целях, однако, он требует многократной промывки, больших трудовых и энергетических затрат и применение особо чистых реагентов.

Известен также способ осаждения диоксида кремния из растворов силикатов щелочных металлов путем пропускания через раствор хлора или смеси его с воздухом [3]. Полученный при этом осадок кремнезема фильтруют, промывают бидистиллятом до полного удаления хлора. По утверждению авторов синтезируют кремнезем, в котором суммарное содержание примесей не превышает  $10^{-4}\%$ . Однако, по нашему мнению, указанным способом получить такой результат затруднительно; более того, для промывки осадка будет использовано огромное количество бидистиллята, а отходящие хлорсодержащие газы будут отравлять атмосферу. Следовательно, предложенный способ не найдет промышленного применения.

Целью настоящей работы является получение особо чистого диоксида кремния экологически чистым, экономически выгодным методом. Для достижения указанной цели нами предложен способ, согласно которому очистку кремнезема от примесей проводят электрохимическим способом. По этому способу очистка диоксида кремния, содержащего  $5\% \text{Na}_2\text{O}$  и  $\sim 10^{-3}$  остальных примесей, проводилась в электролизере специальной конструкции. Он состоит из двух ячеек одинакового объема: верхней – анодной и нижней –

катодной. Камеры разделяются друг от друга сетчатой перегородкой и фильтрующей тканью. В качестве электродов были использованы графитовые стержни с одинаковыми поверхностями погружения. Перед началом опыта внутренняя часть верхней камеры покрывалась мешковиной, сшитой из фильтрующей диагонали. В верхнюю камеру помещалась пульпа, состоящая из кремнезема и азотной кислоты с концентрацией  $20 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$  при Ж:Т=4:1, нижняя камера заполнялась той же кислотой с концентрацией  $10 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ . Для предотвращения осаждения твердой фазы анодная камера была снабжена мешалкой со скоростью вращения  $60-70 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ . В нижней части катодной камеры был приспособлен штуцер, который через пробковый кран и шланговые соединения присоединен к вакуум-насосу.

После приготовления пульпы все металлические примеси вступают в реакцию с кислотой, образуя азотнокислые соли соответствующих металлов. После подключения электролизера к источнику постоянного тока ионы металлов под воздействием тока через фильтр проникают в катодную камеру. В процессе электролиза на катоде происходит также восстановление ионов  $\text{NO}_3^-$  [4] по следующей схеме:



Поэтому с катодной камеры указанные газы выводятся через шланговые соединения, поглощаются водой и вместе с катодом перерабатываются. При этом одно и то же количество катода можно использовать для очистки от 5 до 10 порций кремнезема. Процесс очистки кремнезема продолжается до кипения раствора. После чего пульпу фильтруют, осадок промывают водой при Ж:Т=3:1, прокаливают, получают  $\text{SiO}_2$ , в котором содержание примесей не превышает  $3 \cdot 10^{-4}\%$ . А после повторного электролиза, трехкратной промывки водой и прокалки содержание примесей в продукте не превышает  $10^{-4}\%$ . При этом энергетические затраты для  $\text{SiO}_2$  составляют  $2 \text{ кВт} \cdot \text{час} \cdot \text{кг}^{-1}$ .

После завершения процесса очистки раствор с катодной камеры выводится, обрабатывается или нейтрализуется известняком и используется как удобрение. Фильтрат и промывные воды корректируют азотной кислотой и снова подают в процесс.

Разработанная технология позволяет получать диоксид кремния более высокого качества. Вследствие возможности регулирования и автоматического поддержания процессов она является более производительной, так как в десятки раз сокращается длительность промывки и количество промывных вод, а процесс очистки является экологически чистым, безопасным и ресурсосберегающим.

### Литература

1. С.А. Сагарунян, А.Г. Арустамян, А.М. Саркисян, И.М. Макарян, А.С. Сагарунян, "Исследование процессов переработки кварцитов в кварцевый песок", Хим. ж. Армении, т. 60, №3, 2007, с.457-463.
2. А.с. СССР 381603 //СО1В 33/12, 22.05.1973.
3. А.с. СССР 676550 //СО1В 33/12, 30.07.1979.
4. Федотьев Н., Алабышев А., Рогинян А., Вячеславов П., Животинский П., Гальнбек А. Прикладная электрохимия. Л., ГОСХИМИЗДАТ, 1962, с.639

### ՄԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԵՐԿՕՔՄԻՂԻ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՄԻԱԿԱՆ ՄԱՔՐՈՒՄԸ

Մահարունյան Ս.Ա., Նազարյան Է.Մ., Առուստամյան Ա.Գ., Մահարունյան Ա.Ս.

Ուսումնասիրվել են էլեկտրաքիմիական եղանակով սիլիցիումի երկօքսիդի մաքրման պրոցեսները: Մշակվել է տեխնոլոգիա, որը թույլ է տվել մոտ 10 անգամ կրճատելով ստացվող արգասիքի լվացման համար անհրաժեշտ ժամանակը և քիմիապես մաքրած ջրի քանակը, ստանալ հատուկ մաքուր սիլիցիումի երկօքսիդ:

### 1.34. МОНОКРИСТАЛЛЫ НИОБАТА ЛИТИЯ С НИЗКИМ ЭФФЕКТОМ ФОТОРЕФРАКЦИИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

**Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Теплякова Н.А., Яничев А.А., Крук А.А.,  
Калинников В.Т**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН. Российская Федерация, 184209, Мурманская обл., г. Анатиты, Академгородок, д. 26А.  
E-mail: [sidorov@chemy.kolasc.net.ru](mailto:sidorov@chemy.kolasc.net.ru)*

**Ключевые слова:** монокристаллы  $\text{LiNbO}_3$ , структура, легирование, фоторефракция

Нелинейно-оптический фоторефрактивный кристалл ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) относится к числу важнейших материалов акусто- и оптоэлектроники, интегральной, лазерной и нелинейной оптики. Диапазон его применений обширен: преобразователи частоты лазерного и широкополосного излучения, параметрические генераторы света, оптические сенсоры, амплитудно-фазовые и фазовые модуляторы световых пучков, дефлекторы и т.д. Разработка все новых оптических устройств и серьезная конкуренция на мировом рынке постоянно стимулируют фундаментальные исследования, направленные на модифицирование и создание новых материалов на основе монокристалла  $\text{LiNbO}_3$ . При этом фоторефрактивные свойства и тонкие особенности дефектной структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3$  в настоящее время продолжают вызывать большой интерес исследователей, поскольку многие полученные результаты неоднозначны и до сих пор остаются предметом острых дискуссий. В частности, интенсивно дискутируется вопрос о формировании особенностей фоторефрактивных свойств в зависимости от состава и условий приготовления исходных компонентов, щелочи, условий выращивания и состояния дефектности кристаллов. При этом исследования последних лет указывают на то, что возможно создание оптических материалов высокого качества на основе кристаллов ниобата лития с очень низким эффектом фоторефракции.

Ниобат лития – нестехиометрическая фаза переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме, что позволяет регулировать физические характеристики кристалла изменением стехиометрии и легированием. Кристалл любого состава характеризуется широким спектром дефектов различной природы, создающих в нем сложный и трудно моделируемый беспорядок. Роль пространственных дефектов структуры с локализованными на них электронами, а также особенностей упорядочения структурных единиц катионной подрешетки является определяющей в формировании сегнетоэлектрических, нелинейно-оптических и фоторефрактивных характеристик, структурной и оптической однородности кристалла  $\text{LiNbO}_3$ .

Эффект фоторефракции и неизбежно сопутствующее ему фотоиндуцированное рассеяние света (ФИРС), процессы перераспределения по дефектным центрам носителей зарядов вследствие их фотовозбуждения обуславливают сильную деструкцию лазерного луча в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  и являются мешающими факторами для голографической записи информации и преобразования излучения кристаллом. Ситуация усложняется еще и тем, что в фоторефрактивном кристалле лазерное излучение индуцирует как изменение показателя преломления (статическое и динамическое) за счет эффекта фоторефракции, так и фотогальванический эффект, который в принципе может приводить к изменению физических характеристик кристалла, например – к сдвигу температуры фазового перехода. В этой связи актуальны исследования, направленные на понимание природы структурных перестроек и оптических процессов, происходящих при взаимодействии лазерного излучения с фоторефрактивным кристаллом, на оптимизацию структуры и фоторефрактивных свойств, на создание высокосовершенных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  с предельно низким эффектом фоторефракции и ФИРС.

Существенно понизить фоторефрактивный эффект в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  можно путем его легирования «нефоторефрактивными» катионами  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$  и др. Однако легирование, особенно при высоких концентрациях легирующих примесей, близких к пороговым, приводит к изменению структуры и состояния дефектности кристалла, к появлению в нем микрообластей, кластеров и других пространственных дефектов, существенно ухудшающих качество оптических материалов.

Данная работа посвящена экспериментальному обнаружению и выяснению роли различного рода дефектов и особенностей структуры в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  разного состава, отличающихся низким эффектом фоторефракции, в формировании их фоторефрактивных свойств, структурной и оптической однородности.

Для исследований использованы три независимых метода: ФИРС, комбинационное рассеяние света (КРС) и лазерная коноскопия. В работе выполнен анализ зависимости фоторефрактивных особенностей кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  разного состава от стехиометрии (величины  $R=\text{Li}/\text{Nb}$ ), а также вида и концентрации легирующих «нефоторефрактивных» примесей, а также исследована динамика и особенности прохождения лазерного излучения через кристаллы, особенности проявления в ФИРС и в спектрах КРС двулучепреломления и структурной анизотропии катионной подрешетки кристаллов. Изучены возможности методов ФИРС и лазерной коноскопии для выявления структурных и оптических неоднородностей в объеме кристалла при различных мощностях лазерного излучения. Подробно исследована динамика раскрытия во времени и формирование спекл-структуры картины ФИРС. По спектрам КРС в широком диапазоне температур исследованы особенности разупорядочения структурных единиц катионной подрешетки, дефекты и структурная однородность в зависимости от состава кристалла.

Были выращены и исследованы монокристаллы ниобата лития следующих составов: номинально чистый конгруэнтный ( $R = 0.946$ ) монокристалл -  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , номинально чистые стехиометрические ( $R = 1$ ) монокристаллы, выращенные из расплава с 58.6 мол.%  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ) и из расплава конгруэнтного состава с добавлением 6 вес.% флюса  $\text{K}_2\text{O} - \text{LiNbO}_{3\text{стех}}\text{K}_2\text{O}$ . Конгруэнтные монокристаллы, легированные «нефоторефрактивными» катионами:  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.51 \text{ вес.}\%)$ ;  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.078 \text{ вес.}\%)$ ;  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.03 \text{ вес.}\%)$ ;  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.52 \text{ вес.}\%)$ ;  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.62 \text{ вес.}\%)$ ;  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.12 \text{ вес.}\%)$ ;  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.46 \text{ вес.}\%)$ . Конгруэнтный монокристалл, легированный «фоторефрактивными» катионами  $\text{Cu} - \text{LiNbO}_3:\text{Cu}(0.015 \text{ вес.}\%)$ . Конгруэнтные монокристаллы с двойным легированием «фоторефрактивными» ( $\text{Cu}$ ) и «нефоторефрактивными» ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ) катионами:  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}(0.039):\text{Gd}(0.075 \text{ вес.}\%)$ ;  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.23):\text{Mg}(0.75 \text{ вес.}\%)$ ;  $\text{LiNbO}_3:\text{Ta}(1.13):\text{Mg}(0.011 \text{ вес.}\%)$ ;  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ вес.}\%)$ . Конгруэнтные монокристаллы с двойным легированием «нефоторефрактивными» ( $\text{Mg}^{2+}$ ) и «фоторефрактивными» ( $\text{Fe}$ ) катионами:  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.86):\text{Fe}(0.0036 \text{ вес.}\%)$ .

Для выращивания монокристаллов использовалась оригинальная гранулированная шихта ниобата лития разработанная в ИХТРЭМС КНИЦ РАН. Состав шихты соответствовал составу конгруэнтного плавления (48.8 мол.%  $\text{Li}_2\text{O}$ ) при содержании катионных примесей на уровне  $\approx 5 \times 10^{-4}$  вес.%. Легирующие примеси вводились как непосредственно в расплав, так и применялся метод гомогенного легирования прекурсоров на стадии синтеза  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Все монокристаллы выращивались на установке Кристалл-2. Номинально чистые и легированные кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  выращивались из расплава конгруэнтного состава ( $R = 0.946$ ). Конгруэнтные кристаллы с двойным легированием  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.86):\text{Fe}^{3+}(0.0036 \text{ вес.}\%)$  выращены из шихты, полученной с использованием прекурсоров  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Fe}$  на стадии экстракционного выделения  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Показано, что исследованные образцы монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  подразделяются на три группы в зависимости от вида картины ФИРС. Для кристаллов первой группы:  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.51 \text{ вес.}\%)$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.078 \text{ вес.}\%)$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}(0.0036):\text{Mg}(0.86 \text{ вес.}\%)$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.2):\text{Mg}(0.75 \text{ вес.}\%)$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Ta}(1.13):\text{Mg}(0.011 \text{ вес.}\%)$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.03 \text{ вес.}\%)$  индикатриса ФИРС не раскрывается даже при мощности возбуждающего излучения 160 мВт. В то же время для кристаллов второй группы:  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.12 \text{ вес.}\%)$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}(0.015 \text{ вес.}\%)$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.52 \text{ вес.}\%)$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.62 \text{ вес.}\%)$  индикатриса рассеяния раскрывается в течение  $\sim 60$  секунд с момента облучения кристалла лазерным излучением, а для кристаллов третьей группы:  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.46 \text{ вес.}\%)$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ вес.}\%)$  – на порядок быстрее, в первые секунды с момента облучения. Это потенциально ставит кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.46 \text{ вес.}\%)$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ вес.}\%)$  в ряд перспективных материалов для голографии, электрооптических модуляторов и затворов. При этом край оптического пропускания кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  первой и третьей группы характеризуется наиболее крутым подъемом по сравнению с другими кристаллами, что свидетельствует о высокой однородности состава по объему. Аномальное поведение характерно для края оптического поглощения кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}(0.015 \text{ вес.}\%)$ , что может быть обусловлено его высокой оптической неоднородностью, вследствие неравномерного распределения дефектов, а также примесных катионов меди по объему кристалла, а также широкой областью собственного поглощения меди.

Установлено, что асимметрия картины ФИРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  разного состава обусловлена преимущественно двулучепреломлением возбуждающего лазерного излучения при распространении его перпендикулярно полярной оси кристалла. При этом вид картины ФИРС зависит от разности значений показателей преломления  $\Delta n = n_o - n_e$  и соотношения энергий  $E$  обыкновенного ( $n_o$ ) и необыкновенного ( $n_e$ ) лучей. Если  $En_o \gg En_e$ , то картина ФИРС представляет собой трехслойное круглое пятно. При равенстве энергий  $En_o \approx En_e$  картина имеет вид симметричной восьмерки. При  $En_o < En_e$ , восьмерка является асимметричной. При этом ее больший «лепесток», как и отклонение необыкновенного луча, направлен в

положительном направлении полярной оси кристалла. Форма картины ФИРС в виде асимметричной восьмерки является, очевидно, конечной стадией развития спекл-структуры для фоторефрактивных кристаллов ниобата лития.

Установлено, что асимметрия спектра КРС в фоторефрактивном кристалле ниобата лития обусловлена как наличием спонтанной поляризации, вектор которой направлен вдоль полярной оси кристалла, так и двулучепреломлением. Величина спонтанной поляризации определяется порядком расположения катионов вдоль полярной оси. При этом порядок чередования основных и примесных катионов в положительном и отрицательном направлении полярной оси в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  различен, что определяет особенности и отличия спектра КРС в «эквивалентных» геометриях рассеяния. Обнаружено, что частоты и ширины всех линий спектра КРС кристаллов конгруэнтного и стехиометрического составов в диапазоне  $100\div 440$  К линейно зависят от температуры. Экспоненциальной зависимости ширин линий, характерной для активационного механизма (перескоки или переориентации структурных единиц между равновесными положениями) не обнаружено. При этом ширина линии  $2A_1(\text{TO})$ , отвечающей преимущественно колебаниям легких ионов  $\text{Li}^+$  вдоль оси Z, гораздо менее существенно зависит от температуры, чем ширина линии  $1A_1(\text{TO})$ , отвечающей преимущественно тяжелым колебаниям ионов  $\text{Nb}^{5+}$  вдоль полярной оси. Этот факт свидетельствует о существенно большем ангармонизме колебаний ионов  $\text{Nb}^{5+}$   $A_1(\text{TO})$ , по сравнению с полносимметричными колебаниями ионов  $\text{Li}^+ A_1(\text{TO})$ , что объясняется сильным взаимодействием колебаний ионов  $\text{Nb}^{5+}$  с колебаниями ионов кислорода. Об этом взаимодействии свидетельствуют также первопринципные расчеты частот и форм колебаний (литературные данные), а также сильная зависимость от температуры ширины линии, соответствующей колебаниям  $4A_1(\text{TO})$  ионов кислорода перпендикулярно полярной оси, близкая к температурной зависимости ширины линии  $1A_1(\text{TO})$ . Впервые обнаружено, что интенсивности линий, соответствующих фундаментальным колебаниям, немонотонно зависят от температуры. В тоже время температурная зависимость интенсивности «лишних» линий строго линейна. Показано, что такое поведение интенсивностей линий, соответствующих фундаментальным колебаниям, может быть связано как с наличием в структуре кристалла кластеров и микроструктур, так и зависимостью эффекта фоторефракции от температуры, обусловленной термическим отжигом дефектов, приводящим к уменьшению рассеянного лазерного излучения.

Установлено, что характер изменения интенсивности «запрещенных» линий с уменьшением длины волны возбуждающего излучения для кристалла  $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}(0.015 \text{ вес.}\%)$ , выращенного из расплава конгруэнтного состава, и кристалла стехиометрического состава, выращенного из расплава с 58.6 мол.%  $\text{Li}_2\text{O}$ , существенно различаются. Для кристалла  $\text{LiNbO}_3\text{стех}$ , в котором эффект фоторефракции определяется собственными дефектами с локализованными на них электронами, эта зависимость носит линейный характер. Для кристалла  $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}(0.015 \text{ вес.}\%)$  в котором эффект фоторефракции определяется как собственными дефектами с локализованными на них электронами, так и фоторефрактивными катионами меди, наблюдается отчетливо выраженный максимум в видимой области. Возможно, обнаруженное такое разное поведение интенсивности «запрещенных» линий связано также с наличием поглощения кристалла  $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}(0.015 \text{ вес.}\%)$  в видимой области спектра.

### ՑԱՄԻ ՖՈՏՈՌԵՖՐԱԿՏԻՈՆ ԷՖԵԿՏՈՎ ԼԻԹԻՈՒՄԻ ՆՌՈՐԱՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐ:

#### ՍՏԱՑՈՒՄԸ, ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ, ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Միդորով Ն.Վ., Պալատնիկով Մ.Ն., Բիրյուկովա Ի.Վ., Տեպյակովա Ն.Ա., Յանիչեկ Ա.Ա.,  
Կռուկ Ա.Ա., Գալինսկիով Վ.Տ.

Լույսի ցրման կոմբինացիոն և ֆոտոհինդուկցիոն մեթոդներով, լազերային կոնտակտալայով հետազոտվել են կառուցվածքի առանձնահատկությունները, ֆոտոռեֆրակտիվ հատկությունը, կառուցվածքի և օպտիկական համասեռությունը անվանական մաքուր, ինչպես նաև լեգիրացված ֆոտոռեֆրակտիվներով և ոչ ֆոտոռեֆրակտիվ խառնուրդներով  $\text{LiNbO}_3$  –ի բյուրեղներում, որոնք տարբերվում են ցածր ֆոտոհինդուկցիոն էֆեկտով:



## 1.35. НАНОРАЗМЕРНЫЕ ФОСФАТЫ ЦЕРИЯ(III)

Скогарева Л.С.<sup>1</sup>, Баранчиков А.Е.<sup>1</sup>, Шекунова Т. О.<sup>1,2</sup>, Минаева Н.А.<sup>1</sup>, Иванов В.К.<sup>1,3</sup><sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 31<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1<sup>3</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
634050, Томск, проспект Ленина, 36E-mail: [skog@igic.ras.ru](mailto:skog@igic.ras.ru)**Ключевые слова:** церий(III), фосфаты, наночастицы

Уникальные свойства фосфатов лантанидов, в том числе допированных родственными РЗЭ и актинидами, позволяют использовать их в оптоэлектронике, люминофорах, специальной керамике и т.д. Исследование наноразмерных монацитовых ( $\text{LnPO}_4$ ) структур может еще более расширить области применения этих веществ.

В наших предыдущих работах по синтезу кристаллических фосфатов кальция для получения наночастиц мы успешно использовали метод синтеза на темплате. В качестве темплатов были взяты некоторые органические соединения – аминокислоты, полисахариды, комплексоны. Структурирующая функция таких соединений осуществляется за счёт присутствия в цепочке активных центров (групп  $\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ), на которых кристаллизуются частицы фосфата. Механизм таких реакций состоит в образовании металлокомплексов с последующим замещением органических молекул-лигандов фосфат-ионами. Наиболее эффективным темплатом оказалась глутаминовая кислота  $(\text{COOH})(\text{CH}_2)_2(\text{CH})(\text{NH}_2)(\text{COOH})$  или  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$ . Эта аминокислота была выбрана и для темплатного синтеза фосфатов церия(III).

Хлорид церия(III) взаимодействует с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при pH 2–3 с образованием гидратированного ортофосфата церия(III) состава  $\text{CePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (рабдофан). В сильноокислой среде (pH < 2) образуется устойчивый в течение длительного времени коллоидный раствор. При нагревании образца рабдофана в политермическом режиме удаление кристаллизационной воды протекает в широком интервале температур от комнатной температуры до 650°C. При потере наиболее прочно связанной воды из каналов гексагональной структуры рабдофана в области ~ 700°C происходит переход к моноклинной модификации монацита  $\text{CePO}_4$ , что отражается не только на дифрактограмме, но и на ИК-спектре, в котором полосы, отвечающие колебаниям  $\nu_3$  и  $\nu_4$ , расщепляются. После полной потери воды спектр характерен для координированных с атомом металла фосфатных групп. Морфология порошков фосфатов церия(III) зависит от темплата. В присутствии в реакционной среде глутаминовой кислоты образуются дискретные вис커еры рабдофана длиной 370–630 нм и в поперечнике ~20 нм, а при нагревании их до 1000°C – частицы монацита длиной ~150 нм и диаметром ~100 нм (рис.).

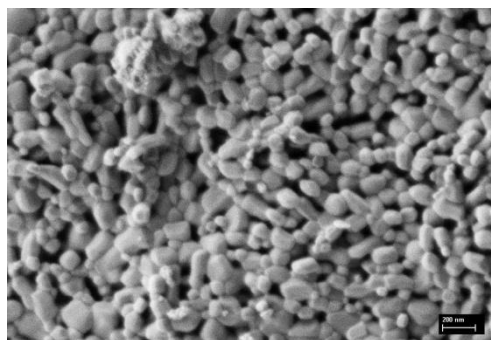


Рис. Микрофотографии порошков рабдофана (слева) и монацита (справа), полученных в среде глутаминовой кислоты.

Если в реакционной смеси отсутствует глутаминовая кислота, то полученные порошки рабдофана, выдержанные при 500°C, состоят из “сросшихся” плохо образованных вискероидов, а при 1000°C –



представляют собой сетку “проплавленных” вискеро́в, местами переходящих в частицы неопределенной формы.

Продуктом реакции хлорида церия(III) с  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в присутствии глутаминовой кислоты является кристаллически-аморфный гель фосфата церия(III) с расширенными рефlekсами рабдофана на дифрактограмме. Порошок монацита, полученный при  $1000^\circ\text{C}$  из такого геля, состоит из компактных плотно упакованных частиц диаметром 70–100 нм.

Исследовано взаимодействие диоксида церия(IV) с фосфорной кислотой в присутствии пероксида водорода. Определяющим фактором реакции является восстановление  $\text{Ce(IV)}$  до  $\text{Ce(III)}$  пероксидом водорода при повышенной температуре.

#### Список литературы

1. Л.С. Скогарева, В.К. Иванов, О.С. Иванова и др. // Неорган матер. 2013. Т. 49. № 8. С. 879.
2. Л.С. Скогарева, В.К. Иванов, А.Е. Баранчиков и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 1. С. 3.

#### ՆԱՆՈՉԱՓՄԵՐԻ ՑԵՐԻՈՒՄԻ (III) ՖՈՍՖԱՏՆԵՐԸ

Սկոգարեվա Լ.Ս.<sup>1</sup>, Բառանջիկով Ա.Ե.<sup>1</sup>, Շեկունովա Տ.Օ.<sup>1,2</sup>, Մինաեվա Ն.Ա.<sup>1</sup>, Իվանով Վ.Կ.<sup>1,3</sup>

Գլուտամինային թթվի մատրիցայի ներկայությամբ ստացվել են նանոչափսերի ցերիումի (III) ֆոսֆատ -  $\text{CePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (ռաբդոֆան) և  $\text{CePO}_4$  (մոնացիտ): Փոշիները ուսումնասիրվել են ՌՖԱ-ի, ԻԿ-սպեկտրասկոպիայի, ՌԷՄ-ի և ՋԳԱ-ԴՏԿ եղանակներով:

## 1.36. ЭЛЕКТРОФОРМИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗНЫХ ТРУБОК ДЛЯ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ СТЕНТОВ

Тавакалян Н.Б., Ерицян В.К., Сергеева С. Н., Оганесян А.Н., Мартиросян С.А.

*Научный центр радиационной медицины и ожогов, 0054, г. Ереван, Давидашен 1,  
polyfa@yandex.ru*

**Ключевые слова:** чистое железо, электроосаждение, стент, деградация

Чистое железо – потенциальный материал для изготовления биodeградируемых коронарных стентов, т.к. железо отличается биосовместимостью и механическими свойствами, сопоставимыми со свойствами сплавов для постоянных стентов.

Первая *in vivo* имплантация чистого железа была осуществлена в 2001г [1], однако до сих пор ведется поиск железа для сердечно-сосудистых стентов с умеренной и однородной деградацией [2]. Показана относительно высокая скорость деградации электроформованного железа по сравнению с индустриальным чистым железом. Если продукты *in vitro* коррозии  $x\text{Fe}^{\text{II}}\text{O} \cdot y\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  известны, то ситуация *in vivo* намного сложнее.

Исследование деструкции нескольких образцов железа позволило нам выбрать образец электроформованного железа с умеренной и однородной деградацией [3]. Для оценки *in vitro* деградации использовано электрохимическое разложение в физиологических жидкостях (Оценка биологического действия ИСО 10993. 15).

В данной работе изучены параметры электроосаждения, включая тип ванны, добавки, pH, температура, плотности тока. Рентгеновской дифракцией показано, что электроформованное железо имеет степень чистоты 99.9% (рис. 1).

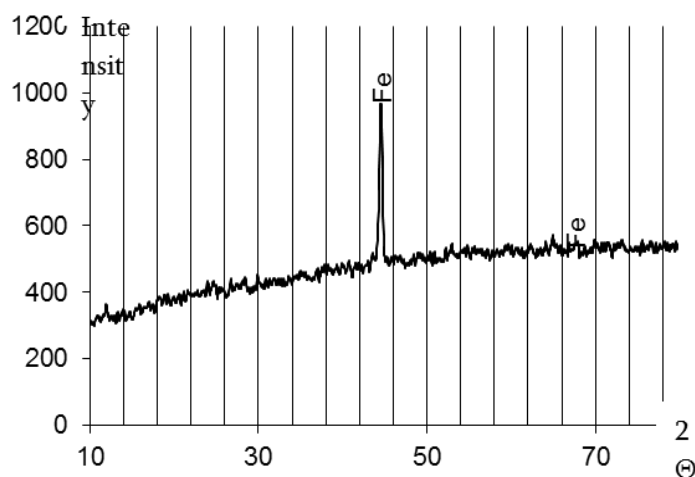


Рис.1. Рентген анализ на дифрактометре URD-63  
(идентификация по каталогу JCPDS-ICDD 1999, № 03-1050)

К преимуществам электрохимического формования относится также регулируемая толщина железного образца. Применение металлических стентов дало возможность эффективно лечить коронарные поражения разной сложности, но в тоже время была выявлена вероятность развития рестеноза (повторного сужения просвета сосуда). Существует зависимость между толщиной каркаса стента и частотой рестенозов коронарных артерий. Чем толще каркас, тем больше процент клинических и ангиографических рестенозов. Разработанным электрохимическим методом получены образцы железных трубок с толщиной стенок 50, 75, 100 мкм, для которых в настоящее время проводится изучение *in vivo* деградации на экспериментальных животных.

Методом электрохимического осаждения получено чистое железо (99,9%) с равномерной *in vitro* деградацией. Метод позволяет получить необходимую толщину стенок изделий. Материал перспективен для изготовления биodeградируемых железных стентов, так как позволяет непосредственное получение стентов одним процессом - электрохимическим осаждением.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект А-2115)

### Литература

1. Peuster, Wohlsein, Brüggmann, et al /A novel approach to temporary stenting: degradable cardiovascular stents produced from corrodible metal—results 6–18 months after implantation into New Zealand white rabbits // *Heart* 2001; 86:563–569
2. Purnama et al./ Biodegradable Metal Stents: A Focused Review on Materials and Clinical Studies // *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*. 2014, Vol. 4, 1–6
3. Yeritsyan V.K., Tavakalyan N.B., Martirosyan S.H. Pure iron as a biomaterial for degradable stents / Всероссийская конференция по химической технологии с международным участием ХТ'12 // М, 2012, Т. 2, с.35 -37

### ԿԵՆՍԱԴԵԳՐԱԴԱՑՎՈՂ ՍՏԵՆՏՆԵՐԻ ԵՐԿԱԹՅԱ ԽՈՂՈՎԱԿՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԵՎԱՎՈՐՈՒՄԸ

Թավաքալյան Ն., Երիցյան Վ., Սերգենա Ս., Հովհաննիսյան Ա., Մարտիրոսյան Ս.

Էլեկտրաքիմիական ճանապարհով ձևավորվել է շուրջ 1 մմ տրամագծով բարձր մաքրության (99.9%) երկաթյա խողովակներ, որոնք ցուցաբերել են հավասարաչափ դեգրաստացում: Մեթոդը թույլ է տալիս ստանալ խողովակի պատերի ցանկացած հաստության նստվածքներ: Այս եղանակը հեռանկարային է կենսադեգրացվող ստենտների պատրաստման համար, քանի որ թույլ է տալիս ստենտների անմիջական ձևավորում մեկ գործընթացով՝ էլեկտրաքիմիական նստեցումով:

**Секция 2. Химико-металлургические процессы переработки рудного и  
вторичного сырья**

## 2.1. ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ФЕРРОХРОМА ИЗ РУДНОГО СЫРЬЯ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

Лорян В.Э., Качин А.Р., Боровинская И.П., Хоменко Н.Ю.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Россия, 142432, г. Черноголовка, М.О., ул. Академика Осипьяна д.8.  
e-mail: loryan@ism.ac.ru*

**Ключевые слова:** феррохром, рудное сырьё, СВС, фазоразделение, содержание алюминия.

Феррохром широко применяется в качестве основного легирующего элемента при производстве широкого ассортимента различных сталей [1, 2]. Предлагаемые способы получения низкоуглеродистого феррохрома многостадийны и осуществляются с использованием внешнего подвода тепла. В настоящей работе проведены исследования возможности получения феррохрома из рудного сырья в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, не требующего затрат электроэнергии [3].

Рудный концентрат, используемый в качестве исходного сырья, согласно данным рентгенофазового анализа, представляет собой сложный оксид на основе хрома и железа -  $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  (рис.1). Химический состав используемого в работе хромита представлен в таблице 1. Концентрат размалывали до размера частиц менее 50мкм.

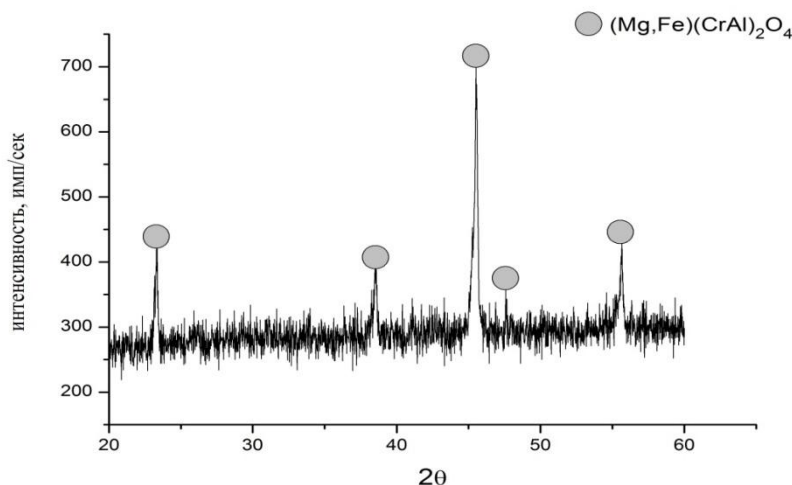


Рис.1. Фазовый состав рудного концентрата.

Таблица 1. Химический состав рудного концентрата (% вес.).

Cr	Fe	Mg	Si	Al	Ca	O
35,3	13,0	9,33	4,07	3,64	0,49	27,3

В качестве восстановителя в работе использовали алюминий АСД-1 с размером частиц, в основном, менее 50 мкм.

Синтез целевого продукта проводили по следующей химической схеме:



Смеси сжигали в графитовом стакане диаметром 40 мм и высотой 60 мм, на воздухе в атмосферных условиях. Масса исходной смеси составляла 140 гр. В экспериментах регистрировали величину фазоразделения ( $\eta_\phi$ ), которую определяли отношением массы синтезированного слитка ( $M_c$ ) к массе исходной смеси ( $M_o$ ):

$$\eta_\phi = M_c / M_o \times 100\%;$$

- величину выброса ( $\eta_p$ ) смеси при горении, полагая, что в процессе горения выбрасывается только реагирующая смесь, определяемую по формуле:

$$\eta_p = [(M_{исх} - M_k) / M_o] \times 100\% ;$$

где  $M_{исх}$  – масса сборки (графитовый стакан + смесь) до синтеза,

$M_k$  – масса сборки после синтеза,

$M_o$  – масса исходной смеси.

и выход целевого продукта в слиток ( $\eta_l$ ), определяемый отношением массы слитка ( $M_c$ ) к суммарному содержанию целевых элементов в шихте

$$\eta_l = [M_c / (M_{Fe} + M_{Cr})] \times 100\%$$

где ( $M_{Fe} + M_{Cr}$ ) суммарная масса железа и хрома в исходной смеси.

Фазовый состав продукта определяли с помощью дифрактометра «ДРОН-3М» на

Cu-K $\alpha$  излучении. Металлографические исследования проводили с помощью оптического микроскопа Axiovert 200 MAT.

Слиток целевого продукта удалось получить с введением в исходную смесь избытка восстановителя и ~7,0 (масс.%) энергетической добавки (KClO<sub>4</sub>, рис.2).

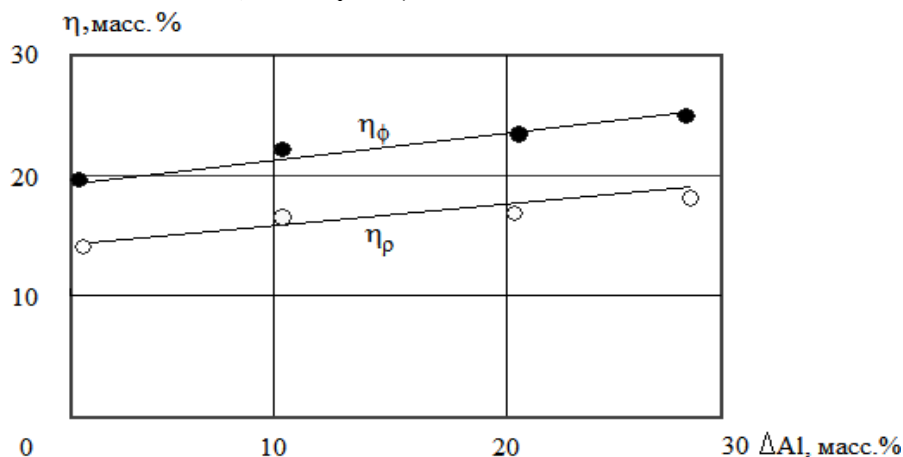


Рис. 2. Зависимость величины фазоразделения ( $\eta_\phi$ ) и величины выброса

смеси ( $\eta_p$ ) от избытка алюминия в исходной смеси:

РК : Al : KClO<sub>4</sub> = 71,43 : 21,43 : 7,14; РК - рудный концентрат

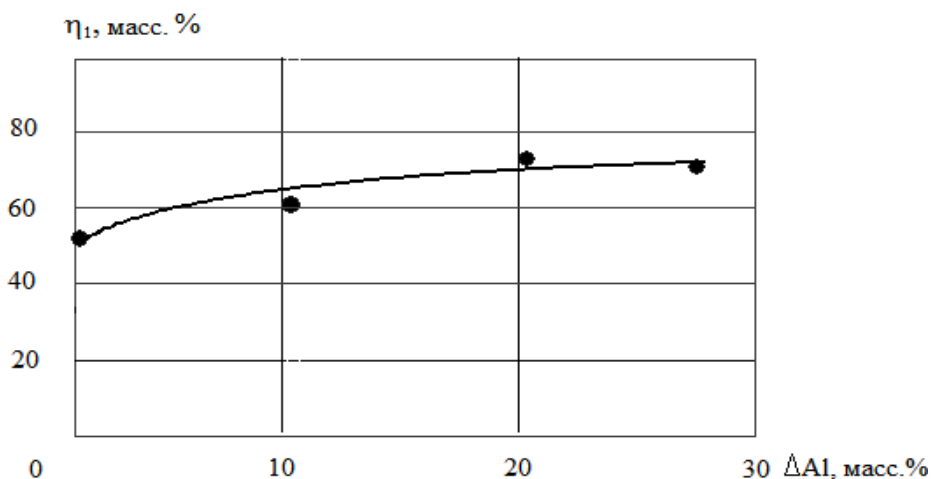


Рис.3. Зависимость выхода целевого продукта в слиток ( $\eta_l$ ) от избытка алюминия в исходной смеси.

РК : Al : KClO<sub>4</sub> = 71,43 : 21,43 : 7,14 ; РК - рудный концентрат.

Одной из основных технологических характеристик любого металлургического процесса является выход целевого продукта в слиток. В настоящей работе установлено, что, использование в качестве восстановителя алюминия марки АСД-1, в сочетании с перхлоратом калия, позволяет достичь выхода целевого продукта свыше 70% (рис.3).

Установлено, что синтезированный продукт представляет собой феррохром, рентгенограмма которого представлена на рис. 4.

Микроструктура сплава представлена крупными кристаллами твердого раствора феррохрома, разделенными светлыми границами (рис.5). Микротвердость зерна при нагрузке 50гр составляет  $H_\mu = 290 - 410$  (кг/мм<sup>2</sup>)

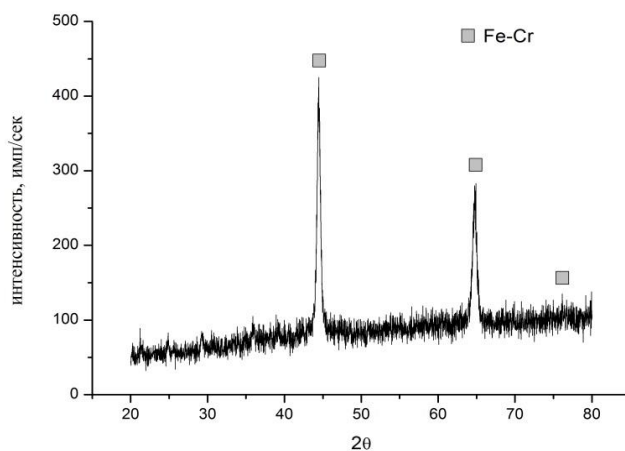


Рис. 4. Рентгенограмма синтезированного продукта Fe-Cr.

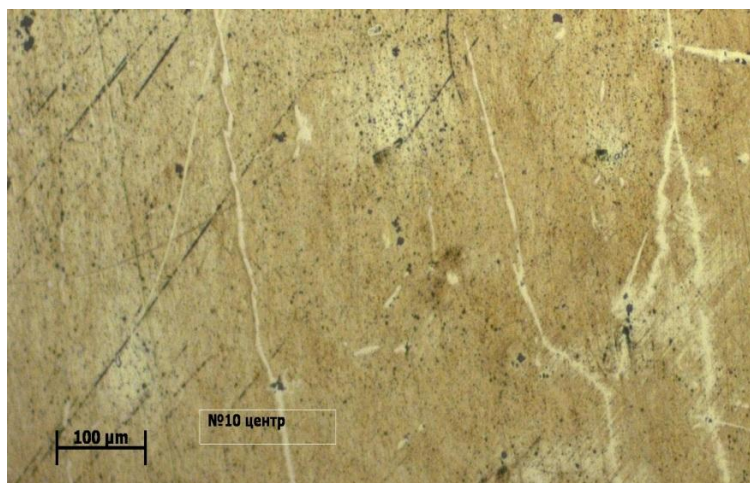


Рис. 5. Микроструктура синтезированного феррохрома.

### Литература

1. М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.И. Емлин. «Теория и технология производства ферросплавов». Москва «Металлургия» 1988, с.303, с 349.
2. М.А. Рысс. Производство ферросплавов. Москва, «Металлургия» 1985, с.198.
3. Пат. 2549820 (РФ). Способ алуминотермического получения ферросплавов /И.П. Боровинская, В.Э Лорян, А.Р. Качин, А.С. Мнацаканян. 2015.

## ՀԱՆՔԱՆՅՈՒԹՅԱՆ ԱՅՐՄԱՆ ՌԵԺԻՄՈՒՄ ՖԵՌՈՌՔՐՈՄԻ ՄԻՆԵՐԱԿԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ՖԱԶԱԲԱԺԱՆՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Լորյան Վ.Է., Կաչին Ա.Ռ., Բորովինսկայա Ի.Պ., Խումենկո Ն.Յու.

Աշխատանքում ուսումնասիրված են մետաղական և օքսիդային ֆազաների ֆազաբաժանման օրինաչափությունները և նպատակային արտադրանքի ելքը հանքանյութից այրման ռեժիմում ինքնատարածվող բարձրջերմաստիճանային սինթեզի (ԻԲ-ՋՍ) ֆեռոքրոմի ձուլածոյում: Ցույց է տրված, որ հանքանյութից ֆեռոքրոմի սինթեզման ժամանակ ֆազաբաժանման համար անհրաժեշտ է օգտագործել խառնուրդներ, մտցնելով էներգենիկ հավելում և այլումինի ավելցուկ:

## 2.2. ТЕРМООБРАБОТКА ДРМБОНСКОГО ЗОЛОТО - МЕДНОГО СУЛЬФИДНОГО КОНЦЕНТРАТА ПРИ СЕРНОКИСЛОТНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ

Мартиросян В.А.<sup>1</sup>, Саркисян К.В.<sup>2</sup>, Сасунцян М.Э.<sup>1</sup>, Айрапетян С.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный политехнический университет Армении, 0009, Ереван, ул. Теряна, 105, Армения

<sup>2</sup>Арцахский научный центр, Степанакерт, ул. Тиграна Мец, 10, Нагорно Карабахская Республика,  
[s-kris@rambler.ru](mailto:s-kris@rambler.ru)

Исследована возможность переработки дрмбонского золото-медного сульфидного концентрата методом термообработки (обжига) с целью дальнейшей интенсификации процессов сернокислотного выщелачивания. Выбраны оптимальные условия термообработки и выщелачивания для обеспечения максимального выхода меди в раствор.

**Ключевые слова:** термообработка, дрмбонский медно-сульфидный концентрат, сернокислотное выщелачивание, медь, золото.

**Введение.** В последнее время в металлургической промышленности переработки цветных металлов гидрометаллургия занимает прочное место. Основным недостатком гидрометаллургии по сравнению с пирометаллургией является невысокая интенсивность процесса. Для обеспечения более совершенного в экологическом отношении гидрометаллургического производства важное значение имеет интенсификация операции выщелачивания, а именно - повышение скорости сернокислотного выщелачивания ценных компонентов из минерального сырья методом термической активации [1,2]. Характерным примером термической активации сырья, применяемого в промышленных масштабах, является сульфатизирующий обжиг медных концентратов, в процессе которого высшие сульфиды (пирит, пирротин, халькопирит, борнит) диссоциируют с удалением части серы в элементарной форме и с образованием сульфидов железа (типа триолита). Последние отличаются значительной реакционной способностью при окислительном или кислотном режиме выщелачивания, в результате чего извлекаемые компоненты переходят в более быстро и полно растворимые формы и одновременно обеспечивают селективность их выщелачивания [3-6].

Целью работы является увеличение реакционной способности сульфидных концентратов меди методом интенсификации дальнейших гидрометаллургических процессов путем их термоактивации различными способами в присутствии  $H_2SO_4+O_2$ ,  $NaOH+NaNO_3$ ,  $NaOH+NaCl$  и последующего выщелачивания меди в водной среде и в среде серной кислоты, минуя образование  $SO_2$  газа.

**1. Методика проведения эксперимента.** Выбраны оптимальные условия термической активации и выщелачивания для обеспечения максимального выхода меди в раствор. Химический состав выбранного для изучения концентрата, %: Cu - 18,00; Fe - 35,00; S - 32,00; Ca - 1,07; Mg - 0,90; Si - 3,27, C - 0,69;  $O_2$  - 2,6; остальное - 6,47; минералогический состав, %:  $CuFeS_2$  - 36,30;  $Cu_2S$  - 6,75;  $FeS_2$  - 34,00;  $Fe_2O_3$  - 10,55;  $CaCO_3$  - 2,50;  $MgCO_3$  - 2,70;  $SiO_2$  - 7,00, остальное - 0,20. Содержание золота и серебра в концентрате: 50 г/т Au, 70 г/т Ag.

Обжиг концентрата проводили в лабораторной муфельной печи СНОЛ 20/12 с максимальной температурой нагрева 1000°C. Печь нагревали до заданной температуры, взвешивали определенное



количество концентрата, засыпали в корундовые тигли и ставили в муфельную печь. Этот момент считали началом обжига. После обжига огарок охлаждали до комнатной температуры и взвешивали.

Порядок проведения опытов выщелачивания был следующим: готовили раствор заданного состава и объема, включали мешалку, взвешивали необходимое для данного опыта количество медного концентрата, которое загружали в реактор. Этот момент считали началом опыта. На стенке стакана отмечали уровень пульпы в условиях перемешивания. В течение эксперимента добавляли воду для поддержания заданного отношения Т:Ж. По окончании опыта пульпу отфильтровывали с помощью вакуум-насоса, как тщательно промывали до полного обесцвечивания промвод, высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 120°C, взвешивали и анализировали на медь и железо. Растворы после выщелачивания анализировали на медь [4].

Рентгенофазовое исследование проводили с помощью рентгенографа марки “ДРОН-3,0” с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения и никелевого фильтра в следующем режиме: напряжение - 25 кВ, сила тока - 10 мА, скорость записи - 420 мм·ч<sup>-1</sup>. Составы полученных фаз подвергались также химическому анализу.

## 2. Экспериментальная часть.

Обсуждены различные варианты интенсификации процесса выщелачивания путем повышения реакционной способности дробонского концентрата термической активацией в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$  и смесей  $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3$  и  $\text{NaOH} + \text{NaCl}$  с дальнейшим выщелачиванием в каждом случае активированного концентрата в водной среде и в среде серной кислоты.

Расход серной кислоты принимали с учетом связывания в сульфаты извлекаемых цветных металлов (Cu+Fe). Навеску концентрата во всех опытах брали 10 г.

### 2.1. Термообработка как эффективный метод интенсификации дробонских золото-медных сульфидных концентратов при серноокислотном выщелачивании.

Предварительные термодинамические расчеты показали что реакции термической активации сульфидов с большой вероятностью могут протекать в присутствии  $\text{NaCl} + \text{NaOH}$ , так как в этом случае исключается выделение нежелательного газа  $\text{SO}_2$ .

Изучали обжиг концентрата с серной кислотой и выщелачивание после сульфатизации. Навеску концентрата, смоченного кислотой, загружали в тигель, обжигали при 200 и 250°C в течение 2-х или 4-х часов в присутствии кислорода воздуха, а продукт сульфатизации выщелачивали водой при Т:Ж=1:5,  $t = 80^\circ\text{C}$  и  $\tau_{\text{выщ}} = 1\text{ч}$ . Полученные данные показали, что сульфатизация концентрата при 250°C в 20% избытке по стехиометрическому расходу кислоты в течение 4ч обеспечивает извлечение меди при последующем выщелачивании спёка водой более 62,60% (рис1.)

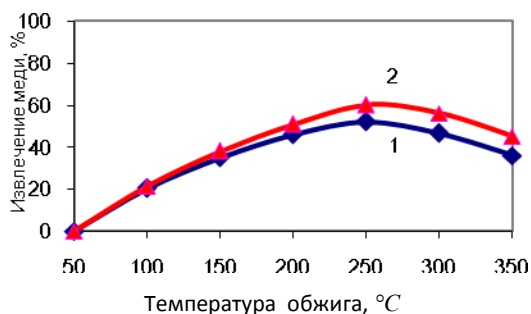


Рис. 1. Зависимость извлечения меди от температуры обжига в присутствии кислорода воздуха, и выщелачивание продукта водой при Т:Ж=1:5,  $t=100^\circ\text{C}$   $\tau = 1\text{ч}$ .

1 - расход кислоты по стехиометрии  
2 - 20% избыток от стехиометрии

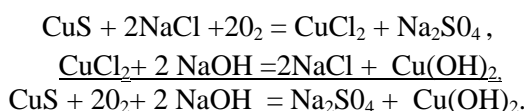
Возможно, такой вариант при соответствующей детальной переработке может обеспечить и большее извлечение меди в раствор, но проблема утилизации сернистых газов опять остаётся нерешенной.

Изучен предварительный окислительный обжиг концентрата в присутствии  $\text{NaNO}_3$  с последующим серноокислотным выщелачиванием. Результаты экспериментов показали, что предварительный окислительный обжиг концентрата при 800°C улучшает показатели выщелачивания, но извлечение не превышает 68,5%.

Обжиг концентрата в присутствии смеси  $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3$  при аналогичных условиях показал, что извлечение меди увеличивается и достигает 78,2% при продолжительности выщелачивания 3ч. Но в обоих случаях наблюдалось значительное выделение  $\text{SO}_2$ , что противоречит поставленной в работе цели.

Проблему переработки дробонского сульфидного медного концентрата, исключаяющего выделение в атмосферу вредных газов, можно решить путём предварительного хлорирующего обжига со смесью  $\text{NaOH} + \text{NaCl}$ . Обжиг проводили в соотношении по массе 2:1 по концентрату в муфельной печи при различных температурах в течение одного часа. После обжига огарок выщелачивали водой при Т:Ж=1:5,  $t=80^\circ\text{C}$ ,  $\tau=1\text{ч}$ , а пульпу фильтровали. Фильтрат нейтрализовывали до pH=6...7 с добавлением  $\text{NaOH}$  в присутствии метилоранжа. Осадок отфильтровывают. Раствор из себя представлял смесь  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaCl}$ . Затем

полученный гидратный кек меди и железа после промывки подвергается выщелачиванию серной кислотой в соотношении Т:Ж = 1:8,  $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_{\text{выщ}}$  от 1 до 2 ч,  $\text{CH}_2\text{SO}_4 = 60\text{ г/л}$ , при  $\text{pH} = 2 \dots 3$ . После фильтрации извлечение меди в раствор составлял 95,65%. Осадок представлял собой гидроксид железа с нерастворимыми сульфатами золота и серебра, который после фильтрации промывали водой в соотношении Т:Ж = 1:8. Затем подвергали аммиачному выщелачиванию. В результате получили растворимые комплексы золота и серебра. При необходимости электролизом или цементацией можно получить золото и серебро в виде свободных металлов. Отметим, что наибольшее извлечение меди в раствор достигается после обжига концентрата с хлоридом натрия при  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , которое мало зависит от концентрации кислоты и температуры выщелачивания. Существенное значение здесь имеет длительность обжига и выщелачивания. Можно полагать, что реакции в присутствии  $\text{NaCl} + \text{NaOH}$ , могут протекать по следующим суммарным стадиям:



На рис.2 показана зависимость извлечения меди в раствор от продолжительности выщелачивания. Как видно из рисунка, максимальное извлечение меди в раствор 95% достигается при обжиге концентрата в присутствии смеси  $\text{NaOH} + \text{NaCl}$  при  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа и выщелачивании продукта обжига серной кислотой при концентрации  $60\text{ г/л}$  в течение 2 часов.

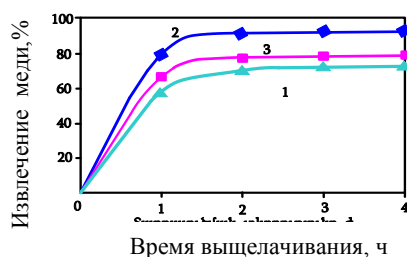


Рис.1. Зависимость извлечения меди от продолжительности выщелачивания:  
1 -  $t_{\text{обж}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 2 -  $t_{\text{обж}} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  
3 -  $t_{\text{обж}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$

Полученный кек после выщелачивания подвергали минералогическому анализу (табл.). Основными минералами в пробе являются гематит и кварц. В самых лучших экспериментах содержание меди в кеках составляло менее 1%, а железа - около 50%.

Таблица

Минеральная фаза	Химическая формула	% (об)	% (по массе)
Гематит	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	74,10	85,00
Кварц	$\text{SiO}_2$	25,90	15,00
Итого		100	100

Здесь результаты анализов золота и серебра не приводятся из-за маленьких величин.

Таким образом, максимальное извлечение меди в раствор достигается при обжиге концентрата в присутствии хлорида натрия при  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выщелачивании продукта обжига серной кислотой при концентрации  $60\text{ г/л}$  в течение 1 ч - 83%, а в течение 6 часов - 94,5%.

**Закключение.** Изучен процесс переработки концентрата при разных температурах и продолжительностях термической активации (обжига). Показано, что наивысшие результаты получаются при термоактивации концентрата в присутствии смеси  $\text{NaCl} + \text{NaOH}$  при температуре  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  и продолжительности обжига 1 час. При сернокислотном выщелачивании такого концентрата при избытке 20% от стехиометрии, Т:Ж = 1:5,  $t_{\text{выщ}} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_{\text{выщ}} = 2\text{ ч}$  выход меди в раствор наивысший и достигает 95,50%. Здесь исключается выделение нежелательного газа  $\text{SO}_2$ , т.к. вся сульфидная сера при обжиге превращается в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### Список литературы

1. Григорян Г., Абрамян А., Мирзоян В. Основные характеристики медь-золото сульфидных руд Армении (Личквас) и Арцаха (Дрмбон) // Ученые записки АргУ.- 2004.- №1(8).- С. 30-31.
2. Технологическая минералогия / Г.А. Сидоренко и др. - М.: Металлургия, 1992. - 233 с.
3. Набойченко С.С. Гидрометаллургия меди. - М.: Металлургия, 1974.- 254 с.

4. Герлах Я.К., Гокк Е.Д., Гош Ш.К. Активация и выщелачивание халькопиритных концентратов разбавленным раствором серной кислоты. - М.: Металлургия, 1978.-186 с.
5. Гучетль И.С., Друкер Е.Я., Барышников И.Ф. Переработка упорных золотосодержащих руд и концентратов.- М.: Цветметинформация, 1972.- 60 с.
6. Стрижко Л.С. Металлургия золота и серебра.- М.: Изд-во МИСИС, 2001.- 336 с.

## ԴՐՄԱՐՆԻ ՈՍԿԻ-ՊՂՆՁԱՅԻՆ ՍՈՒԼՖԻԴԱՅԻՆ ԽՏԱՆՑՈՒԹԻ ԶԵՄԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎԱՅԻՆ ԾՍՄԱԹՎԱՅԻՆ ՏԱՐԱԼՈՒԾՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

**Մարտիրոսյան Վ.Հ., Մարգարյան Կ.Վ., Սասունցյան Մ.Է., Հայրապետյան Ս.Գ.**

Ուսումնասիրված է Դրմբոնի ոսկի-պղնձային սուլֆիդային խտանյութի մշակման հնարավորությունը՝ ջերմային ակտիվացման (թրծման) մեթոդով, հետագա ծծմբաթթվային տաքրալուծման պրոցեսների ինտենսիվացման նպատակով: Ընտրված են ջերմային ակտիվացման և տաքրալուծման օպտիմալ պայմաններն՝ ապահովելու լուծույթում պղնձի առավելագույն կորզում:

### 2.3. МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ШЛАКОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ЗАВОДОВ АРМЕНИИ

**Мартиросян В.А.<sup>1</sup>, Лисовская Ю.О.<sup>2</sup>, Сасунцян М.Э.<sup>1</sup>, Закарян Э.Г.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Национальный политехнический университет Армении, 0009, Ереван, ул. Теряна, 105, Армения*

<sup>2</sup>*Белорусское гос. научно-производственное объединение порошковой металлургии 220005, г. Минск, ул. Платонова, 41*

<sup>3</sup>*“Техут” ЗАО, “Лернаметаллургии институт”, 0009, Ереван, ул. Корюна, 14, Армения  
[v.a.martirosyan@mail.ru](mailto:v.a.martirosyan@mail.ru)*

**Ключевые слова:** шлак, конвертерный, отвалный, ферросилиций, рентгенофлуоресцентный спектрометр, морфология поверхности, микрорентгеноспектральный анализ, железо, кремний.

Целью данной работы является комплексное исследование физико-химических параметров шлаков (минералогический, элементный и оксидный составы гранулометрических фракций, морфология поверхности, дисперсность фракции) на примере шлаков действующих металлургических заводов Армении для выяснения вопроса высвобождения оксидов железа и кремния из других оксидов в данных отходах и увеличения их реакционной способности за счет увеличения дисперсности и дальнейшего их совместного восстановления с получением ценного моносилцида кремния типа  $\alpha$ -FeSi. Моносилцид кремния типа  $\alpha$ -FeSi проявляет магнитные свойства и может использоваться в микроэлектронике.

Методы исследования. Для измерения параметров шлаков были использованы конвертерные шлаки (образец № 1) Алавердийского медеплавильного завода и молибденовый шлак завода “Чистое железо” (образец № 2).

Исследование элементного состава образцов (в пересчете на оксиды) проводили на аттестованном рентгенофлуоресцентном спектрометре ED 2000 фирмы “Oxford Instruments Analytical” (Великобритания) [1-3].

Морфологию поверхности покрытий изучали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения “Mira” фирмы “Tescan” (Чехия) с микрорентгеноспектральным анализатором “INCA Energy 350” [4,5]. Для изучения распределения элементов по поверхности применяли съемку в характеристическом рентгеновском излучении. Исследования проводили по площади, составляя карты характеристического рентгеновского излучения. В последнем случае на экране дисплея получали картину распределения исследуемых элементов. Концентрация элемента определялась плотностью цвета.

Дисперсные параметры изучали на лазерном дифракционном анализаторе “Malvern Mastersizer 2000” с автоматическим модулем диспергирования и подачи образца в виде суспензий и эмульсий “Hydro 2000S” (Великобритания) [6].

**Результаты исследования.** При помощи ситового анализа были определены процентные содержания (по массе) фракций в указанных образцах (образцы №№ 1 и 2), состоящих из частиц определенного размера. Анализ проводили просеиванием навески материала через набор сит, различающихся размером ячеек, и дальнейшим определением элементного состава для каждого случая.

Результаты определения зернового состава изображены графически в виде кривой просеивания. После ситового анализа каждая фракция подвергалась элементному и рентгенофлуоресцентному анализу.

Элементный состав (в пересчете на оксиды) образца №1 (табл. 1) следующий:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 63,7%,  $\text{SiO}_2$  – 27,5%,  $\text{CuO}$  – 5,6%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1,2%,  $\text{BaO}$  – 0,6%,  $\text{ZnO}$  – 0,6%,  $\text{PbO}$  – 0,3%,  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,2%, остальное – примеси. Это соответствует 44,59% Fe и 12,83% Si. Элементный состав (в пересчете на оксиды) образца № 2 (табл. 1) следующий:  $\text{SiO}_2$ –68,8%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ –12,5%,  $\text{CaO}$  – 7,0%,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 5,8%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –4,5%,  $\text{MoO}_3$  – 0,3%,  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,3%,  $\text{TiO}_2$  – 0,2%,  $\text{MnO}$  – 0,2%,  $\text{CuO}$  – 0,1%, остальное – примеси. Это соответствует 32,11% Si и 8,75% Fe, и в молибденовых шлаках, остальное – примеси.

Результаты исследования гранулометрического состава образцов №№ 1 и 2 приведены на рис. 1-2. Из рисунков видно, что 10% частиц имеют размер меньше 2,2 мкм (рис.1), 1,5 мкм (рис. 2); 50% частиц имеют размер меньше 17,3 мкм (рис. 1), 9,3 мкм (рис. 2) и 90% частиц имеют размер меньше 66,9 мкм (рис. 1) и 44,7 мкм (рис. 3).

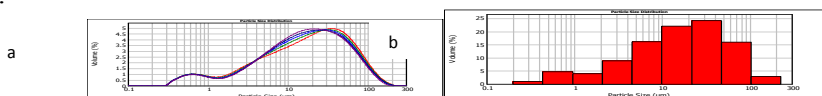


Рис. 1. Распределение частиц порошка образца № 1 по размерам в водном растворе

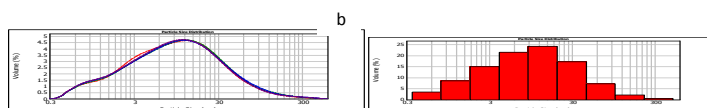


Рис. 2. Распределение частиц порошка образца № 3 по размерам в водном растворе

Таким образом, как видно из диаграмм распределения частиц образцов №№ 1, 2 и 3, во всех образцах, где содержание железа и кремния высокое, превалирует мелкая фракция. Это говорит о том, что измельчение шлаков до размера частиц меньше 44,7 ... 271,1 мкм целесообразно. Сказанное имеет смысл также с точки зрения увеличения реакционной способности железа и кремния.

Исследуя изменение морфологии поверхности, можно установить ряд закономерностей в изменении ее структуры. Так, при увеличении в 100 раз в исходном состоянии поверхность твердого шлака представляет собой совокупность зерен оксидов, связанных между собой кремниевой прослойкой (рис. 3 а). Границы фаз при этом четко выражены. При увеличении степени измельчения в 3000, 5000 и 10000 раз облучение поверхности пучками увеличивается (рис. 4, 6 в, г), и наблюдается начало плавления межфазных границ и их “размывание”. Однако, как видно из этих рисунков, распределение оксидов сохраняется, файалит и магнетит (темные зерна) находятся в среде смеси других оксидов (светлые зерна).

На рис. 3 и 4 а-г представлены результаты исследования морфологии поверхности образцов №№ 1 и 2, а также результаты микрорентгеноспектрального анализа в виде карт распределения элементов на поверхности исследуемого образца.

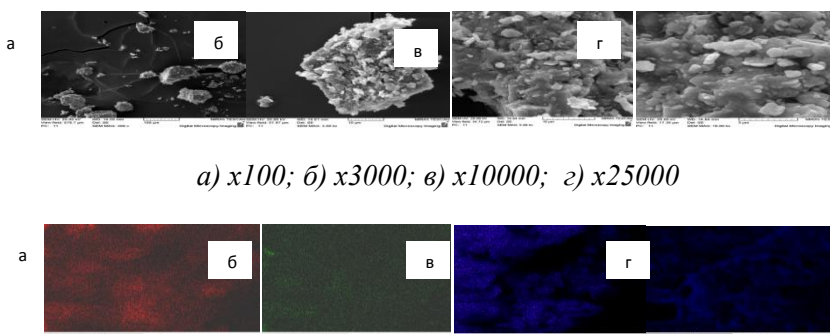


Рис. 3. Морфология поверхности образцов № 1



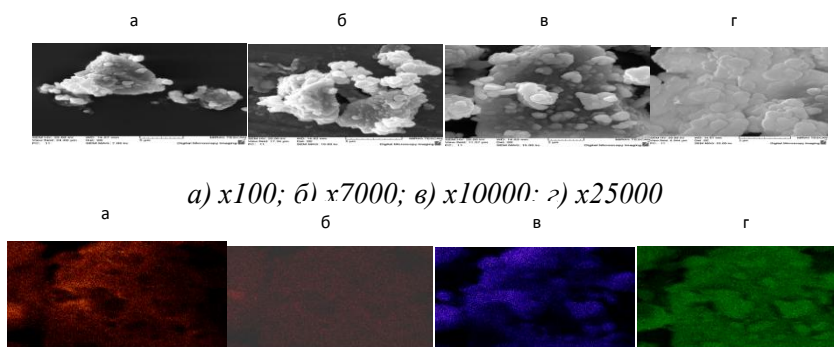


Рис. 4. Морфология поверхности образцов № 2

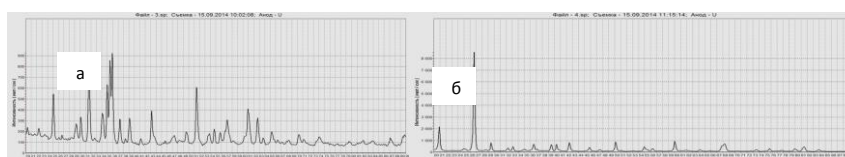


Рис. 5. Рентгенограммы шлаков: а - образец № 1; б - образец № 2;

Результаты исследований подтвердили, что указанные шлаки находятся в метастабильном состоянии и имеют кристаллическую структуру.

В результате расшифровки приведенных рентгенограмм установлено, что основной фазовой составляющей образца № 1 является фаялит ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) – 65%, а также присутствует фаза типа Cuprospinel ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) – 35% (рис. 6).

В верхней половине рис. 6 приведена рентгенограмма образца № 1, что соответствует рис. 5а. В нижней половине приведены (в зеркальной симметрии) рентгенограммы чистой фазы. В нашем случае это две фазы: фаялит (рентгенограмма болотно-зеленого цвета) и купрошпинель (рентгенограмма светло-зеленого цвета). Данный способ визуализации расшифровки рентгенограммы наиболее информативен, так как показывает, какой рефлекс на рентгенограмме образца соответствует данной фазе.

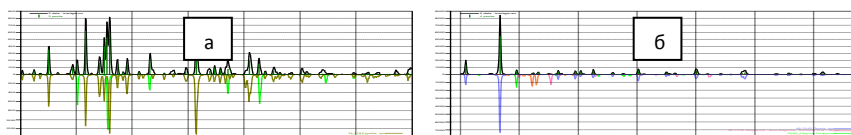


Рис. 6. Результаты расшифровки рентгенограммы образца № 1(а)и № 2(б)

Основной фазовой составляющей образца № 2 является кварц ( $\text{SiO}_2$ ) – 80%, а также присутствуют небольшие количества магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – 7%,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  – 7% и  $\text{CaCO}_3$  (рис. 10) с общим содержанием 32,11% Si.

### Выводы

1. Результаты исследования показали, что в качестве кремнийсодержащего сырья можно использовать шлаки завода “Чистое железо”, а в качестве железосодержащего сырья - отвалы или конвертерные шлаки Алавердийского медеплавильного завода. Путем совместного восстановления этих шлаков можно получить ценный ферросилиций типа  $\alpha\text{-FeSi}$  с высоким содержанием железа.
2. Комплексными физико-химическими исследованиями установлено, что основными фазами образцов № 1 и № 2 являются фаялит ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) – 65% и купрошпинель ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) – 35% (с содержанием 44,59...47,95% Fe), а образец № 3 представляет собой кварц с содержанием 32,11% Si. Оба шлака можно использовать как сырье для получения ценного продукта – ферросилиция типа  $\alpha\text{-FeSi}$  с высоким содержанием железа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКН МОН РА в рамках Армяно-белорусского совместного научного проекта №13 РБ 049. Экспериментальные данные получены в Белорусском государственном научно-производственном объединении порошковой металлургии.

## Список литературы

1. Рысс М.А. Производство ферросплавов. - М.: Металлургия, 1975. - 435 с.
2. Дуррер Р., Фолькерт Г. Металлургия ферросплавов. - М.: Металлургия, 1976. - 479 с.
3. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. - Новосибирск: Наука, 1994. - 264 с.
4. Мейер В.А., Ваганов П.А., Пшеничный Г.А. Методы ядерной геофизики. - Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1988. - 376 с.
5. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры и химическая связь. - Новосибирск: Наука, 1982. - 111 с.
6. Pichugin V.F., Yanovskiy V.P., Morosova N.S., Yermolovich I.M. // 10th International Conference on Modification of materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. - Tomsk, 2010. - P. 672 - 675.

## ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՄԵՏԱԼՈՒՐԳԻԱԿԱՆ ԳՈՐԾԱՐԱՆՆԵՐԻ ԹԱՓՈՆԱԽԱՐԱՄՆԵՐԻ ՀԱՆՔԱԲԱՆԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Մարտիրոսյան Վ.Հ., Լիսովսկայա Յու.Օ., Սասունցյան Մ.Է.

Աշխատանքի նպատակն է Հայաստանում գործող մետալուրգիական գործարանների թափոնախարամների օրինակի վրա կատարել է ֆիզիկաքիմիական պարամետրերի համալիր հետազոտություն (հանքաքանական, չափամասում տարրերի և օքսիդների հատիկաչափական կազմի, մակերեսի ձևաբանության, չափամասերի դիսպերսության), պարզելու համար երկաթի և սիլիցիումի օքսիդների ազատման հնարավորությունը տվյալ թափոններում պարունակվող խառնուրդ օքսիդներից և վերջիններիս ռեակցիոն կարողությունների մեծացման հնարավորությունը՝ մանրացման աստիճանի մեծացումից, որը թույլ կտա հետագայում այդ օքսիդների համատեղ վերականգնման միջոցով ստանալ արժեքավոր  $\alpha$ -FeSi տիպի երկաթի մոնոսիլիցիդ:  $\alpha$ -FeSi տիպի երկաթի մոնոսիլիցիդը ցուցաբերում է մագնիսական հատկություն և կարող է օգտագործվել միկրոէլեկտրոնիկայում:

## 2.4. ПОВЕДЕНИЕ ШЛАКОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ЗАВОДОВ ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Мартиросян В.А.<sup>1</sup>, Лисовская Ю.О.<sup>2</sup>, Сасунцян М.Э.<sup>1</sup>, Закарян Э.Г.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Национальный политехнический университет Армении, 0009, Ереван, ул. Теряна, 105, Армения*

<sup>2</sup> *Белорусское гос. научно-производственное объединение порошковой металлургии*

<sup>3</sup> *“Техум” ЗАО, “Лернаметаллургия институт”, 0009, Ереван, ул. Корюна, 14, Армения, [v.a.martirosyan@mail.ru](mailto:v.a.martirosyan@mail.ru)*

**Ключевые слова:** механохимия, активация, металлургические шлаки, железо, кремний

**Введение.** Обсуждается процесс механохимической активации шлаков медного (~50% FeO) и молибденового (~80% SiO<sub>2</sub>) производства действующих металлургических заводов Армении методом их тонкого измельчения в вибромельнице в водном режиме. Показано, что при тонком измельчении шлаки, содержащие сложные малореакционноспособные соединения железа и кремния (FeSiO<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), подвергаются глубоким химическим изменениям, превращаясь в аморфные оксиды. Полученные активированные оксиды могут служить сырьем для получения железо- и кремнийсодержащего сплава - ферросилиция.

Целью работы является увеличение реакционной способности указанных шлаков путем их тонкого измельчения в вибромельнице.

**Методы исследования.** Для измерения параметров шлаков были использованы отвальные (образец № 1) шлаки Алавердийского медеплавильного завода и молибденовый шлак завода “Чистое железо” (образец № 2). Исследование элементного состава образцов (в пересчете на оксиды) проводили на аттестованном рентгенофлуоресцентном спектрометре ED 2000 фирмы “Oxford Instruments Analytical” (Великобритания)

[6,7].

Дисперсные параметры (размеры частиц и функции распределения частиц по размерам) изучали на лазерном дифракционном анализаторе “Malvern Mastersizer 2000” с автоматическим модулем диспергирования и подачи образца в виде суспензий и эмульсий “Hydro 2000S” (Великобритания) [6].

Опыты механохимической активации проводили методом тонкого измельчения концентрата в вибромельнице типа М-30. Активирование проводили в водной среде, измельчение - 15 и 60 мин. Масса диспергируемых продуктов - 10...50 г. Для получения сравнительных данных диспергирование для всех шлаков проводили при одинаковых условиях.

**1. Экспериментальная часть.** Для гранулометрического исследования взяты отвальные шлаки частицами размером 2 мм. После ситового анализа каждая фракция подвергалась элементному и рентгенофлуоресцентному анализу.

Результаты определения зернового состава изображены графически в виде кривой просеивания. Как видно из рисунков и таблицы, в исходных шлаках без измельчения в образце №1 10% частиц имеют размер меньше 2,2 мкм; и в образце №2 - 12,4, а 90% частиц имеют размеры соответственно 66,9; и 271,1 мкм. При измельчении продолжительностью 60 мин эти цифры соответственно уменьшаются в 3,8 и 4,97 раза. На рис. 1-2 а, а также на диаграммах 1-2 максимумы передвигаются в сторону уменьшения частиц, т.е. влево.

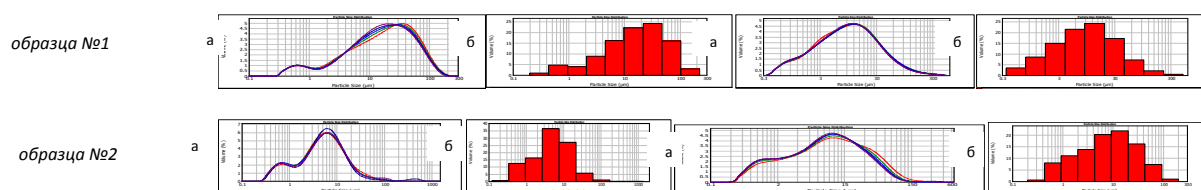


Рис. 1. Распределение частиц порошка по размерам : а-без измельчения и с измельчением б- 60 мин

По данным химического анализа, элементный состав (в пересчете на оксиды) образцов №1 и №2 следующий:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 63,7%,  $\text{SiO}_2$  – 27,5%,  $\text{CuO}$  – 5,6%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1,2%,  $\text{BaO}$  – 0,6%,  $\text{ZnO}$  – 0,6%,  $\text{PbO}$  – 0,3%,  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,2%, остальное – примеси. Это соответствует 44,59% Fe и 12,83% Si в отвальных шлаках. Элементный состав (в пересчете на оксиды) образца № 2 следующий:  $\text{SiO}_2$  – 68,8%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 12,5%,  $\text{CaO}$  – 7,0%,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 5,8%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 4,5%,  $\text{MoO}_3$  – 0,3%,  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,3%,  $\text{TiO}_2$  – 0,2%,  $\text{MnO}$  – 0,2%,  $\text{CuO}$  – 0,1%, остальное – примеси. Это соответствует 32,11% Si и 8,75% Fe в молибденовых шлаках. При этом содержание железа и кремния во всех фракциях при измельчении почти не меняется.

Таким образом, как видно из рисунков и диаграмм распределения частиц образцов №№ 1 и 2, во всех образцах, где содержание железа и кремния высокое, превалирует мелкая фракция. Это говорит о том, что измельчение шлаков до размера частиц меньше 17,8 ...54,5 мкм более целесообразно.

**2. Фазовые превращения шлаков в результате механохимической обработки.** Исследуя изменение фазового состава шлаков, можно установить ряд закономерностей в изменении ее структуры [8]. На рис.2 представлены рентгенограммы исходных шлаков.

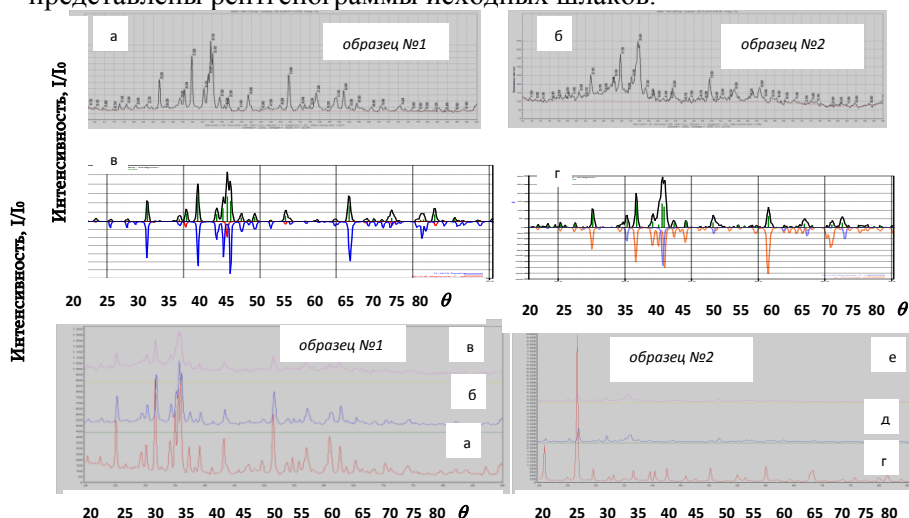


Рис.2. Результат расшифровки рент-генограммы исходных образцов: фаялит – болотно-зеленого цвета, магнетит- светло зеленого цвета , квац- синего цвета

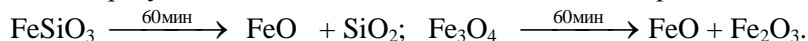
Рис.3. Рентгено-граммы образцов измельченных: а)-15 мин, б)-60 мин.

В верхней половине (рис. 2а и 2б) приведены рентгенограммы образцов №1 и №2, в нижней половине (рис. 2в и 2г) приведены (в зеркальной симметрии) рентгенограммы чистой фазы. В нашем случае - это три

фазы: фаялит (рентгенограмма болотно-зеленого цвета), магнетит (рентгенограмма светло-зеленого цвета) и кварцит (синего цвета). Данный способ визуализации расшифровки рентгенограммы наиболее информативен, так как показывает, какой рефлекс на рентгенограмме образца соответствует данной фазе.

На рис.3 представлены результаты механохимической обработки отвальных шлаков, измельченного в течение 15 (рис. 3 б), (рис. 3 д) *мин* и 60 (рис. 3 в), (рис. 3 е) *мин* в вибромельнице.

Как видно из рисунков, во всех трех случаях механохимическая обработка в вибромельнице сопровождается существенными физико-химическими изменениями. При измельчении продолжительностью 60 *мин* появляются новые рефлексы оксидов железа ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и кремния ( $\text{SiO}_2$ ). Схематически фазовые превращения фаялита в результате механохимической активации принимают следующий вид:



Наблюдается также тенденция резкого уменьшения интенсивности рефлексов фаялита и увеличения интенсивности всех прежних рефлексов, касающихся оксидов железа. В результате расшифровки приведенных рентгенограмм установлено, что основной фазовой составляющей образца отвального шлака являются оксиды железа и кремния ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ ) – 75%, а также присутствует фаза типа  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  – 25%. Иногда рефлексы магнетита совпадают с рефлексами оксидов железа. За счет этих реакций получают отдельные оксиды железа и кремния. Наблюдается также тенденция резкого уменьшения интенсивности рефлексов фаялита и увеличения интенсивности всех прежних рефлексов, касающихся оксидов железа.

В случае образца № 2 (рис. 3где) в результате расшифровки рентгенограмм установлено, что основной фазовой составляющей образца молибденового шлака после обработки является кварц ( $\text{SiO}_2$ ) – 80%, а также присутствуют небольшие количества фаялита  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  – 5% и магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  – 15%.

Сравнение рентгенограмм всех трех образцов показывает, что в зависимости от продолжительности измельчения, происходит уширение существующих рефлексов, что связано с уменьшением размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), а следовательно, и степенью кристалличности образца. Во всех случаях появляются рефлексы, которые свидетельствуют об образовании новой фазы, а также происходит значительное (практически в 20 раз), по сравнению с исходным образцом, снижение интенсивности линии (101) фаялита  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ .

Следовательно, механохимическую активацию можно считать рациональным способом интенсификации пирометаллургических методов переработки металлургических шлаков. Данный метод в настоящее время используется в технологии переработки отходов цветных металлов, особенно трудноперерабатываемых металлургических шлаков.

**Заключение.** Изучено поведение конвертерного, отвального и молибденового шлаков методом тонкого измельчения в вибромельнице в условиях водного режима продолжительностью 15 и 60 *мин*. Показано, что в результате тонкого измельчения основной компонент шлаков – фаялит подвергается глубоким химическим превращениям. При активации продолжительностью измельчения 60 *мин* в водной среде фаялит разлагается, образуя оксиды железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и кремния ( $\text{SiO}_2$ ). Полученные активные оксиды можно использовать для получения железо-кремниевых сплавов типа ферросилиция. Таким образом, механохимическая подготовка металлургических шлаков является эффективным средством повышения его реакционной способности и может найти практическое применение в металлургии.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКН МОН РА в рамках Армяно-Белорусского совместного научного проекта №13 РБ 049. Экспериментальные данные получены в Белорусском государственном научно-производственном объединении порошковой металлургии.*

## Литература

1. Рысс М.А. Производство ферросплавов. - М.: Металлургия, 1975.- 435 с.
2. Дуррер Р., Фолькерт Г. Металлургия ферросплавов. - М.: Металлургия, 1976.- 47с.
3. Аввакумов Е.Г., Болдырев В.В., Кособудский И.Д. Механическая активация твердофазных реакций. Сообщ. 1: О взаимодействии пирита с железом // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. -1972.- Вып. 4, N9.- С. 45-50.
4. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии / РАН.- 2006.- Т.75, вып. 3.- С. 203-216.
5. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. - Новосибирск: Наука, 1994. - 264 с.
6. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры и химическая связь. - Новосибирск: Наука, 1982. - 111 с.



7. Pichugin V.F., Yanovskiy V.P., Morosova N.S., Yermolovich I.M. // 10th International Conference on Modification of materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. - Tomsk, 2010. – P. 672 -675 .
8. Филиппова Н.А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. - М.: Химия, 1975.- 280 с.

## ՄԵՏԱԼՈՒՐԳԻԱԿԱՆ ԳՈՐԾԱՐԱՆՆԵՐԻ ԹԱՓՈՆԱԽԱՐԱՄՆԵՐԻ ՎԱՐՔԸ ՄԵԽԱՆԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՎՏԻՎԱՑՄԱՆ ԱՐԴՅՈՒՆՔՈՒՄ

Մարտիրոսյան Վ.Հ., Լիսովսկայա Յու.Օ., Սասունցյան Մ.Է.

Քննարկվում է Հայաստանում գործող մետալուրգիական գործարանների պղնձային (~50% FeO) և մոլիբդենային (~80% SiO<sub>2</sub>) արտադրական թափոնախարամների մեխանաքիմիական ակտիվացման գործընթացը՝ դրանց ջրային ռեժիմում թրթռաղացում նուրբ մանրացման ենթարկելիս: Ցույց է տրվել, որ նուրբ մանրացման գործընթացում խարամներում պարունակվող ցածր ռեակցիոն կարողություններ ունեցող երկաթի և սիլիցիումի բարդ օքսիդները (FeSiO<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ենթարկվում են խորը քիմիական փոխարկումների, վերածվելով ամորֆ օքսիդների: Ստացված ակտիվացված օքսիդները կարող են հումք հանդիսանալ երկաթ-սիլիցիումական համաձուլվածքի՝ ֆերոսիլիցիումի ստացման համար:

Աշխատանքի նպատակն է մեծացնել նշված թափոնախարամների ռեակցիոն կարողությունները՝ թրթռաղացում նուրբ մանրացման եղանակով:

## 2.5. ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ ЗОЛОТО-МЕДНЫХ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ДРМБОНА МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ

Мартиросян В.А.<sup>1</sup>, Саркисян К.В.<sup>2</sup>, Сасунцян М.Э.<sup>1</sup>, Айрапетян С.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный политехнический университет Армении, 0009, Ереван, ул. Теряна, 105, Армения

<sup>2</sup>Арцахский научный центр, Степанакерт, ул. Тиграна Мец, 10, Нагорно Карабахская Республика,  
[s-kris@rambler.ru](mailto:s-kris@rambler.ru)

*Исследована возможность извлечения меди из 95%-ного раствора концентрата, полученного методом обжига в присутствии NaCl при 450 °С в течение одного часа, и выщелачивания продукта обжига серной кислотой методом экстракции раствором LIX 984N. Изучен процесс реэкстракции медного раствора с получением 99%-ной меди и экстрагента.*

**Ключевые слова:** экстракция, реэкстракция, дрмбонский медно-сульфидный концентрат, сернокислотное выщелачивание, медь.

**Введение.** Золото-медный сульфидный концентрат Дрмбонского месторождения – чрезвычайно трудный объект для гидрометаллургической технологии [1,2]. Как показали предварительные исследования, для переработки такого типа сырья перспективно сочетание пиро- и гидрометаллургических процессов, в частности, обжиг концентрата в присутствии хлорида натрия при 450 °С в течение 1ч и выщелачивании продукта обжига серной кислотой при концентрации 60 г/л. При таких условиях степень извлечения меди в раствор составляет 95%. Настоящее исследование посвящено созданию эффективного и селективного способа извлечения меди из полученного раствора.

Одним из перспективных методов извлечения меди из сернокислотных растворов является экстракция [3,4]. Преимущество экстракции заключается прежде всего в организации непрерывного высокопроизводительного процесса, а следовательно, в уменьшении капитальных и эксплуатационных затрат и улучшении условий труда. Необходимо также отметить, что экстракция в большинстве случаев осуществляется при обычных давлениях и температуре.

Экстракционная технология характеризуется высокой избирательностью по отношению к извлекаемому металлу, что позволяет вести процесс при малой продолжительности технологического цикла, сравнительно небольших затратах и расходах химических реагентов. В соответствии с этим становится возможной переработка бедного сырья, извлечение металлов из которого прежде считалось экономически невыгодным.

Экстракционная технология получения меди более сложная по сравнению с цементацией меди железным скрапом, но в результате ее применения получается сразу чистая медь, в оборотных растворах не накапливается железо и, кроме того, регенерируется серная кислота. Последнее позволяет экономить на каждом килограмме меди до полутора килограмма кислоты.

В настоящее время основным промышленным методом получения меди из растворов является жидкостная экстракция [5,6]. Учитывая накопленный мировой промышленный опыт, а также результаты исследований по переработке растворов выщелачивания дрмбонской медной руды, выбран новейший экстрагент LIX 984N (20% об. раствор в керосине). Он хорошо зарекомендовал себя на ряде предприятий и принят к внедрению для переработки медных сульфидных концентратов и руд [3,4].

Технический результат заключается в снижении расхода серной кислоты, повышении извлечения меди, снижении потерь меди с отработанными растворами, повышении качества полученной меди. Способ извлечения меди из сернокислых растворов включает экстракцию при перемешивании этих растворов с раствором катионообменного органического селективного экстрагента и последующее разделение смеси отстаиванием с получением медьсодержащего экстракта и рафината экстракции [5,6].

Целью работы является извлечение меди из 95% раствора концентрата, полученного методом обжига в присутствии хлорида натрия при 450 °С в течение 1 ч, и выщелачивания продукта обжига серной кислотой при концентрации 60 г/л методом экстракции раствором LIX 984N и реэкстракции меди из экстракта с раствором серной кислоты с получением медьсодержащего реэкстракта и раствора экстрагента. Определены параметры экстракционного концентрирования меди.

**1. Методика проведения эксперимента.** Эксперименты с экстрагентом LIX 984N (20% раствор в керосине) проводили в делительных воронках объемом 100 и 500 см<sup>3</sup>. Для приготовления органической фазы использовали утяжеленный, деароматизированный керосин РЭД-1 (фракции углеводородов C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>) с температурой вспышки выше 80 °С [5].

При реэкстракции из отстоявшейся органической фазы в делительную воронку отбирали аликвоту объемом 10 мл, приливали 25 мл 15% раствора серной кислоты и дважды проводили реэкстракцию в течение 2 мин при интенсивном перемешивании. После расслоения водную фазу сливали в колбу емкостью 100 мл. Концентрацию металлов в полученном реэкстракте (общий объем 75 мл) определяли атомно-абсорбционным или электрохимическим методами [6].

## 2. Экспериментальная часть

**2.1. Свойства экстрагента и механизм экстракции.** Наиболее эффективный для меди хелатирующий экстрагент LIX 984N представляет собой смесь LIX 860N-I (альдоксим) и LIX 84-1 (кетоксим) в соотношении 1:1 (по объему). Производителем данного экстрагента является фирма Cognis Corp., подразделение концерна Henkel. Заводы по производству экстрагентов LIX расположены в США и в Ирландии. Экстрагент (LIX 984N 20%, керосин 80% об.) образует с медью хелатный комплекс.

Поскольку хелатирующие экстрагенты относят к слабым органическим кислотам, реакцию экстракции можно условно записать в виде



где  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{водн})}$  - медь в растворе, поступающем на жидкостную экстракцию;  $\text{RH}_{(\text{орг})}$  - экстрагент;

$\text{R}_2\text{Cu}_{(\text{орг})}$  - комплекс меди с экстрагентом;  $2\text{H}^{+}_{(\text{водн})}$  - кислота в рафинате.

Реэкстракцию меди из экстракта проводили водным раствором серной кислоты с концентрацией 150 г/л:



где  $\text{R}_2\text{Cu}_{(\text{орг})}$  - комплекс меди с экстрагентом;  $2\text{H}^{+}_{(\text{водн})}$  - кислота в отработанном электролите;  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{водн})}$  - медь в насыщенном электролите;  $2\text{RH}_{(\text{орг})}$  - экстрагент.

(Если концентрация серной кислоты до реэкстракции - 150 г/л, то после реэкстракции она увеличивается в зависимости от концентрации меди в экстракте на 10...15 г/л, а при электроэкстракции вновь растёт до исходной величины. Если концентрация меди в электролите, возвращаемом на реэкстракцию, составляет 50 г/л, то после реэкстракции она растёт на 5...10 г/л. Этот прирост выделяется на катоде при электроэкстракции, а остальная часть меди находится в обороте).

**2.2. Емкость экстрагента по меди.** Для определения максимальной емкости экстрагента по меди брали 25 см<sup>3</sup> свежеприготовленного экстрагента и перемешивали в течение 20 мин при 25 °С с 25 см<sup>3</sup> раствором сульфата меди (концентрация меди - 50 г/дм<sup>3</sup>, концентрация серной кислоты 10 г/дм<sup>3</sup>). В результате проведенных экспериментов установлено, что максимальная ёмкость экстрагента составляет 7 г/дм<sup>3</sup>. Таким образом, при получении богатых по меди растворов (а такие растворы с содержанием меди до 50 г/л могут получаться при переработке дрмбонского концентрата) необходимо либо разбавлять их, чтобы обеспечить

наиболее полное использование емкости экстрагента при малых соотношениях объёмов органической и водной фаз, либо брать большой объём экстрагента, либо использовать многоступенчатую экстракцию.

Поскольку, как отмечалось выше, хелатирующие экстрагенты - слабые органические кислоты, важно поддерживать необходимое значение pH водной фазы, так как в ходе экстракции оно уменьшается.

**2.3. Влияние кислотности сернокислого медьсодержащего раствора на экстракцию меди.** Для оценки влияния кислотности исходного раствора на показатели экстракции были приготовлены сернокислые водные растворы с одинаковой концентрацией меди ( $10 \text{ г/дм}^3$ ) и различной кислотностью (1,5; 2,5; 4,0; 6,25; 8,0 и  $10,0 \text{ г/дм}^3$  серной кислоты). (Близкие к указанной концентрации меди в растворе могут получаться при двустадийном выщелачивании продукта обжига дрмбонского концентрата с NaCl или одностадийном выщелачивании и тщательной отмывке кека от меди подкисленной водой). Железо в исходных растворах отсутствовало.  $25 \text{ см}^3$  каждого раствора перемешивали в течение 7 мин при  $25^\circ\text{C}$  с  $25 \text{ см}^3$  экстрагента. После расслоения водную фазу (рафинат экстракции) сливали и анализировали на медь. Результаты экспериментов приведены в таблице.

Видно, что извлечение меди более 90% достигается при кислотности исходного раствора не выше  $5...6 \text{ г/дм}^3$ , что соответствует  $\text{pH} = 1,5...1,7$ . Однако следует учесть, что в промышленности обычно используют многоступенчатую экстракцию. Поэтому для получения высокого извлечения меди допустима и более высокая исходная кислотность водного раствора.

Таблица

Результаты экспериментов по изучению влияния кислотности исходного сернокислого раствора на показатели жидкостной экстракции меди

$[\text{Cu}]_{\text{исх. в. ф.}}$ г/л	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{исх. в. ф.}}$ г/л	$[\text{Cu}]_{\text{рафинат}}$ г/л	$[\text{Cu}]_{\text{экстракт}}$ г/л	$\varepsilon, \%$
10	1,50	0,3	9,7	97,0
10	2,50	0,4	9,6	96,0
10	3,50	0,5	9,5	95,0
10	6,50	1,0	9,0	90,0
10	8,50	1,4	8,6	86,0
10	10,00	3,2	6,8	68,0

**2.4. Селективность экстрагента.** Одним из главных преимуществ хелатирующих экстрагентов (в частности, LIX 984N), способствующих их широкому применению для жидкостной экстракции меди, является их высокая селективность. Основной нежелательной примесью для электроэкстракции меди является железо. Поэтому основная цель экстракции - очистка раствора сульфата меди от ионов железа.

Для определения коэффициента разделения  $\beta = D_{\text{Cu}}/D_{\text{Fe}}$  проводили экстракцию меди из сернокислого раствора с  $\text{pH} = 2,0$ , содержащего  $10 \text{ г/л}$  меди и  $2 \text{ г/л}$  Fe(II) или Fe(III) при соотношении объёмов фаз 1:1. Коэффициент распределения меди оказался равным 4,5;  $D_{\text{Fe}^{2+}} = 0,9$ ;  $D_{\text{Fe}^{3+}} = 0,015$ ; коэффициенты разделения:  $\beta = D_{\text{Cu}^{2+}}/D_{\text{Fe}^{2+}} = 5$ ;  $\beta = D_{\text{Cu}^{2+}}/D_{\text{Fe}^{3+}} = 300$ .

Таким образом, наиболее "вредная" для меди примесь - ионы  $\text{Fe}^{2+}$ . Поэтому перед экстракцией меди необходимо окислять железо либо путём барботирования через раствор воздуха, либо путём добавления окислителя (озона, пероксида водорода, азотной кислоты и др.).

**2.5. Основные параметры предлагаемой технологии.** Предлагается следующая схема комплексной переработки золото-медного сульфидного концентрата Дрмбонского месторождения.

После обжига концентрата в присутствии NaCl при  $400...500^\circ\text{C}$ , длительностью от 1...2 ч проводится выщелачивание полученного спёка водой в соотношении Т:Ж = 1:8,  $t=25^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 1 \text{ ч}$ . Пульпа нейтрализуется 20% - ным раствором NaOH до  $\text{pH} = 6$  и фильтруется. Кек промывается водой в соотношении Т:Ж = 1:8. Затем полученный гидратный кек подвергается выщелачиванию серной кислотой в соотношении Т:Ж = 1:8,  $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $\tau$  от 1 до 3 ч,  $\text{C H}_2\text{SO}_4 = 60 \text{ г/л}$ , конечное  $\text{pH} = 3$ . Извлечение меди в раствор составляет 95,65%. Осадок представляет собой гидроксид железа, который после фильтрации промывается водой в соотношении Т: Ж = 1:8. Раствор подвергается экстракции в двух степенях: 20% об. LIX 984N в керосине,  $\text{Vo/VB} = 1:1$ . Извлечение меди в рафинат составляет 99%.

Реэкстракция проводится 15% об. раствором серной кислоты, 20% об. LIX 984N в керосине,  $\text{Vo/VB} = 2,12 : 1$ . Извлечение меди составляет 99%.

**Заключение.** Результаты проведённых по экстракции меди экспериментов вполне согласуются с данными других исследователей (см., например, [6]). Единственная разница состоит в том, что применительно к реальным растворам, получаемым при переработке дрмбонского медного концентрата, необходимо обеспечить оптимальные условия экстракции - исходную концентрацию меди и pH раствора.

## Литература

1. Григорян Г., Абрамян А., Мирзоян В. Основные характеристики медь-золото сульфидных руд Армении (Личквас) и Арцаха (Дрмбон) // Ученые записки АргУ.- 2004.- №1(8).- С. 30-31.
2. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. - М.: Металлургия, 1993.- 400 с.
3. Гиндин Ж.М. Экстракционные процессы и их применение. - М.: Наука, 1984.- 144 с.
1. Травкин В.Ф., Заставный А.М. Экстракционные и сорбционные методы переработки окисленных медных руд.- М.: ЦНИИЦветмет экономики и информации, 1980 .- 47 с.
4. Последние достижения в области жидкостной экстракции / Пер. с англ.; Под ред. К.М. Хансона .- М.: Химия, 1994.- 448 с.
5. Меретуков М.А. Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии.-М.: Металлургия, 1985.- 222 с.
6. Травкин В.Ф., Дильман С.В., Солодов А.И. Разделение эмульсий в смесительно-отстойных аппаратах для экстракции меди // Цветные металлы.- 1983.- №6 .-С. 24.

## ՊՂՆՁԻ ԿՈՐՁՈՒՄԸ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՅԻ ՄԵԹՈՂՈՎ ԴՐՄԲՈՆԻ ՈՍԿԻ-ՊՂՆՁԱՅԻՆ ՍՈՒԼՖԻԴԱՅԻՆ ԽՏԱՆՑՈՒԹՅՑ

Մարտիրոսյան Վ.Հ., Մարգարյան Կ.Վ., Մասունցյան Ս.Է., Հայրապետյան Ս.Գ.

Ուսումնասիրված է 450 °С, 1 ժամ տևողությամբ NaCl ներկայությամբ թրծման մեթոդով ստացված 95%-ոց խտանյութի լուծույթից պղնձի կորզման հնարավորությունը և թրծման արգասիքի ծծմբաթթվային տարրալուծումը էքստրակցիայի մեթոդով LIX 984N լուծույթով:

## 2.6. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА ИЗ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ МОЛИБДЕНА МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Овсебян А.О., Тадевосян Д.Р., Шолинян Г.Г.

*Институт Общей и Неорганической Химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА, Ереван 0051, ул. Аргутяна 2-ой пер., д.10, armenhovs@rambler.ru*

**Ключевые слова:** молибденовый концентрат, кремний, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, дисилицид молибдена

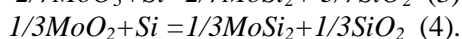
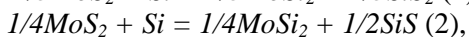
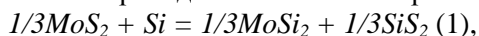
В настоящее время силициды молибдена достаточно широко используются в различных сферах науки и техники для реализации специальных технологических процессов или создания изделий с особыми свойствами. Наибольшее распространение сегодня получили дисилицид молибдена [1]. Он получил широкое применение в металлургической, химической, машиностроительной отраслях, в космической, атомной и полупроводниковой технике и т.д. Дисилицид молибдена успешно используется в качестве материала нагревательных элементов высокотемпературных печей сопротивления, а также как компонент в жаростойких сплавах для изготовления деталей газовых турбин, камер сгорания реактивных двигателей. Детали высокотемпературных термопар, изготовленные из дисилицида молибдена, позволяют измерять температуры: в воздушной среде до 1500...1800 °С, в расплавах солей и восстановительных средах – до 1950 °С [2]. Применение дисилицида молибдена в качестве лигатуры при производстве стали имеет некоторые преимущества по сравнению с ферромolibденом [3].

Существует несколько методов получения дисилицида молибдена: непосредственное взаимодействие простых веществ и осаждение из газовой фазы, и др. В 70-х годах был разработан метод получения порошка MoSi<sub>2</sub> с помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из смеси молибдена и кремния [4]. Для получения дисилицида молибдена на основе этих методов в качестве исходного материала применяется или металлический молибденовый порошок, или трехокись молибдена высокой чистоты.

Целью настоящей работы является разработка технологии получения дисилицида молибдена из смеси порошков кремния и гидрометаллургического концентрата молибдена методом СВС.

Образцы для исследования готовили следующим образом: брали концентрат молибденовый гидрометаллургический (КМГ, ГОСТ 212-76, переиздание октябрь 1997г.), содержащий: Мо 54-58%,  $WO_3$  2-2,5%,  $SiO_2$  0,1-0,4%,  $Na_2O$  0,5-0,8%, Cu 0,005-0,01%, P 0,005-0,01%, As 0,03-0,05%, S 15%, Sn-следы, рения 0%, и технического кремния марки Кр00 (ГОСТ 2169-69). В гидрометаллургическом концентрате молибден находится в двух степенях окисления VI и IV ( $MoO_3$ ,  $MoO_2$ ,  $MoS_2$ ).

Расчеты проводили по стехиометрии этих реакций:



Произведён термодинамический расчёт реакции получения дисилицида молибдена из молибденого концентрата для выяснения вероятности протекания реакции.

На рис.1 представлены расчетные кривые величин изменения энергии Гиббса протекающей реакции в зависимости от температуры. Для термодинамических расчётов из литературы [5] взяты необходимые данные.

Расчёты изменения энергии Гиббса проводились методом Темкина-Шварцмана. Приближённые расчёты производились по формуле:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0,$$

где  $\Delta G_T^0$  - изменение энергии Гиббса (кДж/мол);  $\Delta H_T^0$  - изменение энтальпии реакции; T- абсолютная температура (K);  $\Delta S_T^0$  - изменение энтропии реакции.

Как видно из результатов расчёта (рис. 1), эти реакции термодинамически протекающие. Кривые (3) и (4) показывают, что внутренняя энергия реакций (3) и (4) достаточна для проведения СВС реакции.

Исследования показали, что механизм получения дисилицида молибдена методом СВС многоступенчатый. Горение в этих системах имеет две различные химические стадии – восстановление дисульфида молибдена до металла и взаимодействие молибдена и кремния. Восстановление происходит с образованием сульфидов кремния.

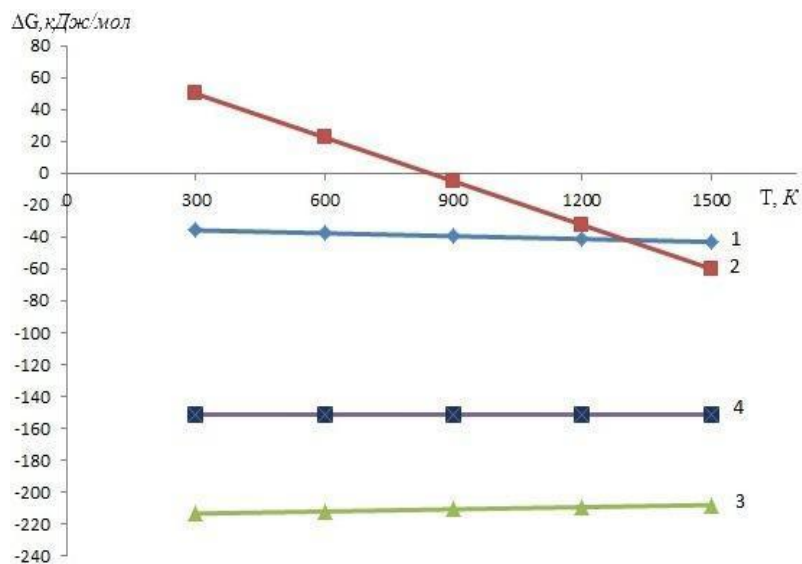


Рис. 1. Зависимость изменения значений энергии Гиббса от температуры

С повышением температуры из-за активности атомов кремния на поверхности молибдена возникает контакт с кремнием, в результате чего на этих участках образуются силицидные фазы  $Mo_3Si$ ,  $Mo_5Si_3$  и  $MoSi_2$ . В конечном итоге образуется  $MoSi_2$  как термодинамически более стойкое соединение с Мо - Si ковалентной связью.

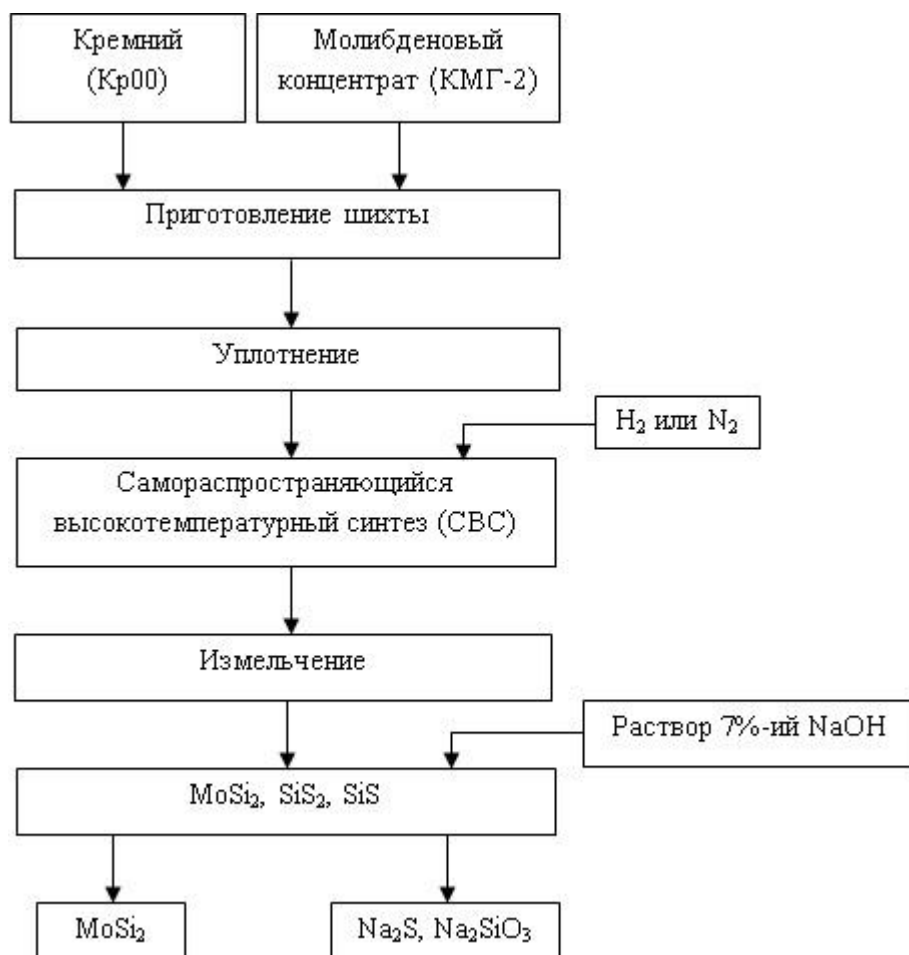


Рис.2. Технологическая схема получения дисилицида молибдена из гидрометаллургического концентрата молибдена

На рис. 2 показана технологическая схема получения дисилицида молибдена из гидрометаллургического концентрата молибдена. Как видно из рис. 2, технологическая схема получения дисилицида молибдена из гидрометаллургического концентрата молибдена состоит из следующих последовательных этапов: приготовление шихты, уплотнение, проведение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в среде инертных газов (водород, азот), измельчение, разложение в 7%-ом растворе NaOH, получение сульфида натрия и дисилицида молибдена как конечного продукта.

Заключение. Разработана технологическая схема получения дисилицида молибдена из гидрометаллургического концентрата молибдена. Исследована реакция взаимодействия гидрометаллургического концентрата молибдена и кремния. Дано термодинамическое обоснование реакции. Показано, что применением метода СВС получается дисилицид молибдена.

### Литература

1. Самсонов Г.В. Силициды и их использование в технике.- Киев: Изд-во АН УССР, 1959.-204 с.
2. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды.- М.: Металлургия, 1979.- 272 с.
3. Овсепян А.О., Кулиш В.П., Клиот С.А. Использование молибденсодержащих отходов электронагревателей при выплавке стали // Сталь.- 1985.- №2.- С. 30-32.
4. Долуханян С.К., Саркисян А.Р., Погосян А.С. СВС-дисилицид молибдена в производстве высокотемпературных нагревателей // Промышленность Армении. - 1976, №1, С. 46-47.
5. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций.- М.: Металлургия, 1975.-416с.

## ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ՍՈՒԼՖԻԴԱՅԻՆ ԽՏԱՆՑՈՒԹՅՈՒՆՑ ԲԱՐՁՐՁԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԻՆՔՆԱՏԱՐԱԾՎՈՂ ՄԻՆԵՐԻ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԵՐԿՍԻԼԻՑԻՂԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Հովսեփյան Ա.Հ., Թադևոսյան Դ.Ռ., Շոխյան Գ.Գ.

Ուսումնասիրվել է բարձր ջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզի (ԲԻՍ) եղանակի կիրառմամբ մոլիբդենի սուլֆիդային խտանյութերից և սիլիցիումից մոլիբդենի երկսիլիցիդի ստացման գործընթացը: Բացահայտվել է, որ բովախառնուրդի պատրաստման, խտացման և ԲԻՍ եղանակի կիրառման արդյունքում ստացվում է մոլիբդենի երկսիլիցիդ:

### 2.7. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА В РАСПЛАВЕ ЖЕЛЕЗА

Овсебян А.О.

*Институт Общей и Неорганической Химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА, Армения, 0051, г. Ереван, ул. Аргутяна, 2-ой пер., д.10, armenhova@rambler.ru*

**Ключевые слова:** дисилицид молибдена, железо, растворение, кинетика, механизм

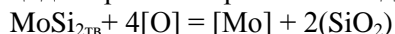
В производстве молибденсодержащих сталей легирование обычно осуществляют путем присадки ферромolibдена в печь. Продолжительность корректировки химического состава по молибдену (растворение и определение молибдена) составляет около часа [1,2].

При анализе многих технологических процессов (раскисление, легирование сталей и др.) необходимо знать скорости растворения дисилицида молибдена в стали. Для управления этими процессами важно иметь сведения о кинетике их протекания и лимитирующем звене.

В некоторых работах было предложено осуществлять процесс легирования и раскисления низколегированных сталей дисилицидом молибдена при выпуске стали в ковш [2,3]. Осуществление прогрессивной технологии раскисления и легирования стали в ковше возможно лишь при условии своевременного завершения процессов тепло- и массообмена. Применение для этой цели тугоплавких ферросплавов ограничивается относительно низкими скоростями их изотермического растворения, которое лимитируется транспортом частиц в жидкой фазе [4,5].

При попадании холодных кусков ферросплавов в жидкую сталь в начальный период наблюдается намораживание ее на их поверхности, что сказывается на длительности процесса растворения [4,5]. В связи с этим процесс растворения дисилицида молибдена следует разделить на два периода: намораживание стали на поверхности кусков дисилицида молибдена и последующее их расплавление.

При легировании низкоуглеродистых сталей, когда содержание растворенного кислорода выше 0,01%, происходит раскисление кремнием дисилицида. При этом протекает следующая реакция:



Образцы дисилицида молибдена получали методами порошковой металлургии путем обычного прессования и спекания при 1300 °С.

Для исследований использовали техническое железо следующего химического состава в %: С- 0,05, Р- 0,004, S- 0,005, Cr- 0,001, Ni- 0,04, Mn- 0,07, Cu- 0,01, Al- 0,02, N- 0,03.

Скорость растворения дисилицида молибдена в жидком железе определяли применительно к условиям выплавки низкоуглеродистой стали. Кинетику растворения изучали путем погружения на фиксируемое время образцов из дисилицида молибдена (стержни диаметром 8 и 12 мм, длиной 100 мм) в жидкое железо. Температура жидкого железа составляла 1873 К, высота погружения образцов не превышала 40 мм. Образцы до и после опыта взвешивали, затем их разрезали на части, изучали микроструктуру.

На рис. 1 показаны фотографии образцов дисилицида молибдена после выдержки их в жидком железе.



Рис. 1. Образцы дисилицида молибдена после выдержки их в жидком железе  
(а – 10 с, б – 50 с)

На рис. 2 показано изменение массы образцов Ф8 и 12 мм в зависимости от времени пребывания их в жидком расплаве (при индукционном перемешивании). Как видно из опытных данных, первый период плавления (намораживание стали на поверхности образца) заканчивается для образцов диаметром 8 и 12 мм через 10 и 18 с, второй период (диффузионный) – через 35 и 42 с.

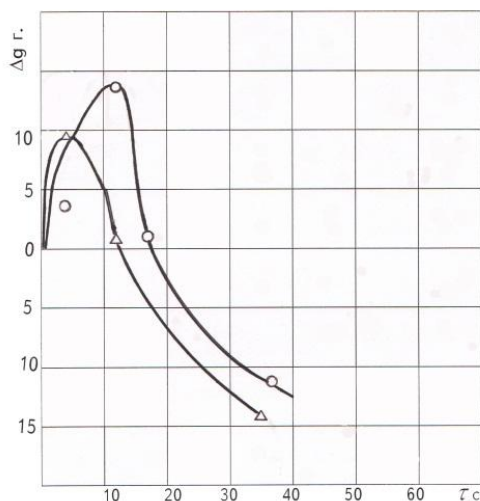


Рис. 2. Изменение массы образцов Ф8 и Ф12 мм в зависимости от времени пребывания их в жидком металле

Сравнительно быстрое растворение образцов из дисилицида молибдена обусловлено тем, что они структурно пористые, имеют меньшую прочность, а, следовательно, большую склонность к разрушению. Кроме того, в связи с протеканием экзотермических реакций (раскисления) процессы растворения и усвоения дисилицида молибдена, по сравнению с ферромolibденом, ускоряются.

На рис. 3 представлена фотография разреза дисилицида молибдена после выдержки в жидком железе в течение 5 с.



Рис. 3. Фотография разреза дисилицида молибдена после выдержки в жидком железе в течение 5 с



Распределение элементов Fe, Mo, Si в диффузионном (переходном) слое определяли с помощью микрорентгеноспектрального микроанализатора MS-46 “Самеса” (Франция).

Анализ неметаллических включений производился “в точке” и по “направлению” от края включения через его центр. На рис. 4 показаны сканограммы распределения Fe, Si и неметаллических включений в характеристическом рентгеновском излучении: размеры развернутого электронного зонда  $\times 1500$  (в пересчете на размер  $\bar{e}$  луча на осциллокопической трубке):  $U = 20$  кВ,  $I = 150$  мА, диаметр зонда - 1 мкм, локальность -  $3/4$  мкм, площадь сканирования -  $50 \times 50$  мкм. Обнаружены неметаллические включения, в частности,  $\text{SiO}_2$  и сложные силикатные соединения с железом.

Анализ граничного слоя показал, что содержание молибдена в среднем составляет 36,2–37,5 %, кремния - 6,7–7,9 %, а остальное - железо. Обнаружены силициды типа  $\text{MoFe}_2\text{Si}_2$ , структура которых принадлежит к ромбической сингонии (периоды:  $a = 4,94 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,88 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,41 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ), плавится инконгруэнтно при температуре  $1440^\circ\text{C}$ . Выявлены силициды FeSi и др.

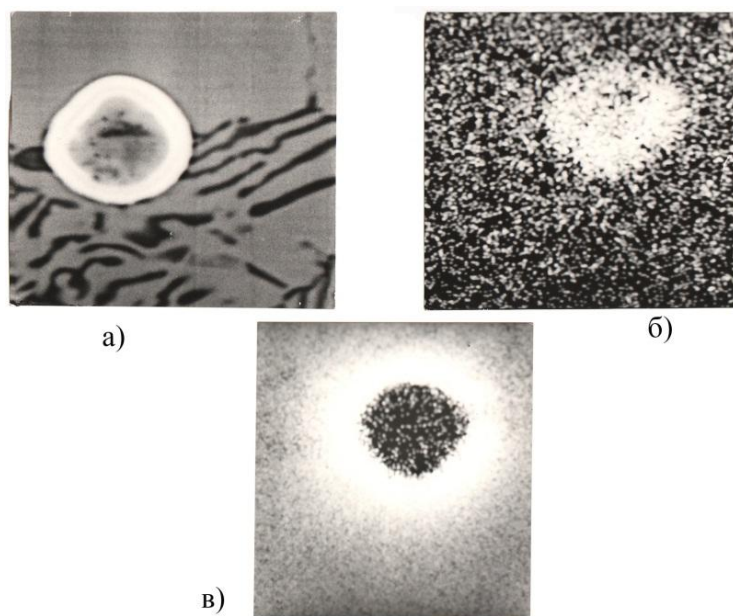


Рис. 4. Сканограммы неметаллических включений, распределение элементов: общий вид (а); Si (б); Fe(в)

Таким образом, растворение дисилицида молибдена в расплаве (жидком железе) происходит в двух стадиях:

- разрушение кристаллической решетки и переход дисилицида молибдена в жидкое железо (кинетическая стадия). Встречная диффузия железа в дисилицид молибдена, а также кремния и молибдена из дисилицида молибдена в жидкое железо;

- массопередача растворенных атомов из граничного слоя в объем расплава (диффузионная стадия). Кроме того, в связи с протеканием экзотермических реакций (раскисления) процессы растворения и усвоения дисилицида молибдена, по сравнению с ферромolibденом, ускоряются.

### Литература

1. Строганов А.И., Рысс М.А. Производство стали и ферросплавов. - М.: Металлургия, 1979.- 504 с.
2. Овсепян А.О., Кулиш В.П., Клиот С.А. Использование молибденосодержащих отходов электронагревателей при выплавке стали // Сталь.- 1985.- № 2. - С. 30-32.
3. Овсепян А.О. Тепловые процессы, протекающие при легировании и раскислении стали дисилицидом молибдена // Изв. НАН РА и ГИУА. Сер.ТН.-1998.-Т.51, № 1. - С. 40-44.
4. Казачков И.П., Паримончик И.Б. Кинетика плавления ферросплавов // Изв. ВУЗов. Черная металлургия.- 1973.- № 2. - С. 55-59.
5. Жучков В.И., Носков А.С., Завьялов А.Л. Растворение ферросплавов в жидком металле. - Свердловск: УНЦ АН СССР, 1990. - 134 с.

## ԵՐԿԱԹԻ ՀԱՆՈՒՅԹՈՒՄ ՄՈՒԻԲԴԵՆԻ ԵՐԿՄԻԼԻՑԻՆԻ ԼՈՒՍՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

## Հովսեփյան Ա.Հ.

Հետազոտվել է երկաթի հալույթում մոլիբդենի երկսիլիցիդի լուծման գործընթացը: Լուծումը կատարվում է երկու փուլով. 1) մոլիբդենի երկսիլիցիդի բյուրեղավանդակի քայքայում և մոլիբդենի ատոմների անցում հեղուկ հալույթ, 2) լուծված ատոմների զանգվածափոխանցում սահմանային շերտից հալույթի ծավալ և երկաթի թթվածնագոտում: Կապված էկզոթերմիկ ռեակցիաների ընթանալու հետ՝ լուծման գործընթացներն արագանում են: Բացահայտվել են երկաթի հալույթում մոլիբդենի երկսիլիցիդի լուծման կինետիկան և մեխանիզմը:

## 2.8. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФИДОВ МЕДИ ИЗ ОКИСЛЕННЫХ МЕДНЫХ РУД

Овсебян А.О., Тадевосян Д.Р., Мелконян М.Г., Акопян А.Р.

*Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА, Республика Армения, Ереван 0051, ул. Аргутяна, 2-ой пер., д.10, [armenhovs@rambler.ru](mailto:armenhovs@rambler.ru)*

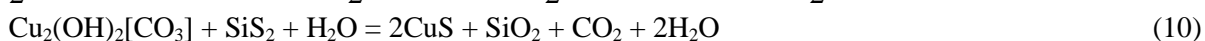
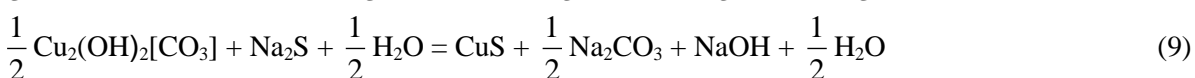
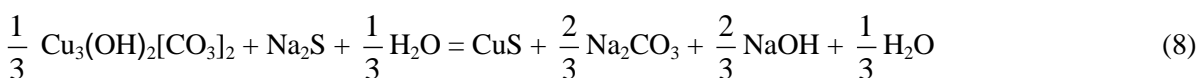
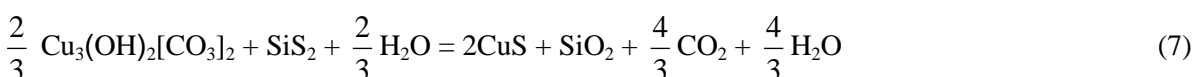
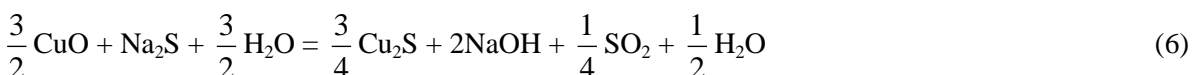
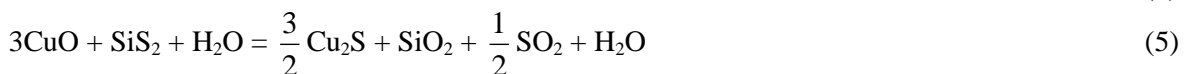
**Ключевые слова:** окисленные минералы меди, сульфидизация, сульфид кремния, тиокомплекс натрия

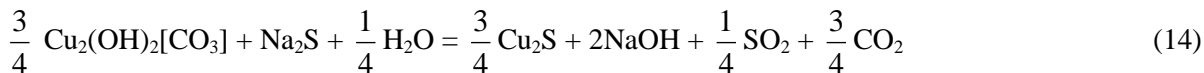
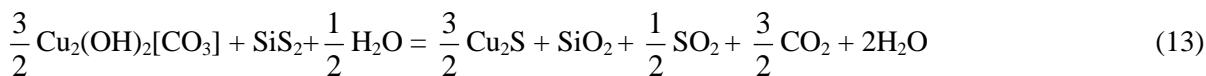
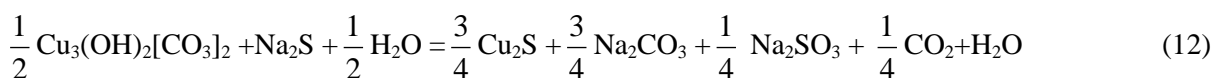
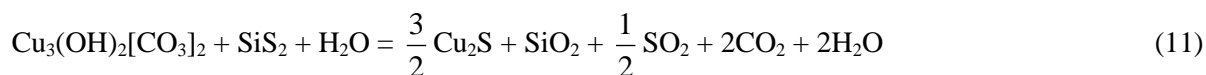
Одной из важных проблем горнодобывающих предприятий Армении является переработка отвалов труднообогатимых окисленных и смешанных руд. Эта задача до сих пор не решена. Вследствие высокой степени окисления часть руды вообще не подвергается обогащению. Следует отметить, что труднообогатимые окисленные, смешанные и некондиционные руды по действующими технологиями не обогащаются и переходят в отвальные хвосты. В этом и заключается актуальное значение разработок новых технологических методов и схем обогащения окисленных и смешанных руд.

Обработка окисленных медных и смешанных труднообогатимых минералов, их остатков, а также переработка их отходов будут способствовать решению экономических, экологических задач в сырьевой горнодобывающей промышленности Армении.

В настоящее время существует несколько методов переработки таких руд. Однако самыми распространенными из них являются прямая классическая схема флотации, сорбционно-флотационная схема, схема Мостовича, сегрегационный обжиг, кучное выщелачивание, биотехнология, экстракционно-флотационная схема [1-4]. Труднообогатимые окисленные и смешанные руды перерабатывают методом сернокислотного выщелачивания. Этот метод требует коррозионностойкого оборудования и большого расхода агрессивных и дорогостоящих реагентов.

Расчеты проводили по стехиометрии следующих реакций:





Произведён термодинамический расчёт реакции получения сульфида меди из чистых минералов меди для выяснения вероятности протекания реакции.

На рис. 1 представлены расчетные кривые величин изменения энергии Гиббса протекающей реакции в зависимости от температуры. Для термодинамических расчётов из литературы [5] взяты необходимые данные.

Расчёты изменения энергии Гиббса проводились методом Темкина-Шварцмана. Приближённые расчёты производились по формуле

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0,$$

где  $\Delta G_T^0$  – изменение энергии Гиббса (кДж/мол);  $\Delta H_T^0$  – изменение энтальпии реакции; T- абсолютная температура (K);  $\Delta S_T^0$  – изменение энтропии реакции.

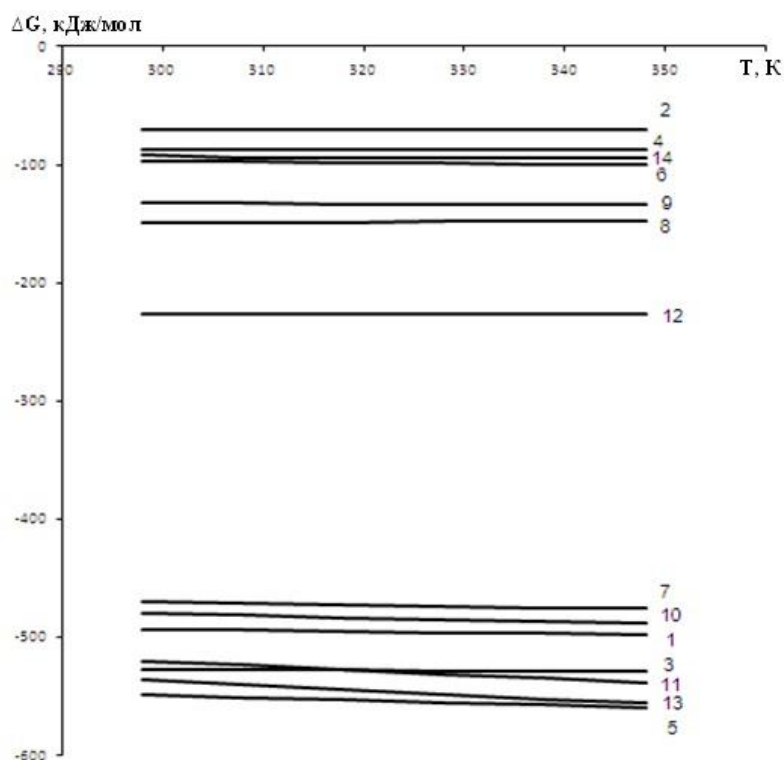


Рис. 1. Зависимость изменения значений энергии Гиббса от температуры

Как видно из результатов расчёта (рис. 1), эти реакции термодинамически протекающие. Лабораторные исследования показали, что на стадии измельчения происходит сульфидизация окисленных медных и смешанных руд сульфидами кремния или тиокомплексом натрия при низких температурах. Поверхностная сульфидизация позволяет производить флотацию этих минералов методом пенофлотации.

В результате комплексного исследования разработана технология переработки окисленных медных минералов Техутского медно-молибденового месторождения, которая включает поверхностную сульфидизацию минералов меди в процессе измельчения, пенофлотацию и получения сульфидного концентрата.

На рис. 2 показана лабораторная схема переработки окисленных медных руд Техутского месторождения РА.



Рис .2. Лабораторная схема переработки окисленных медных руд Техутского месторождения РА

### Литература

1. Абрамов А.А. Технология обогащения окисленных и смешанных руд цветных металлов. - М.: Недра, 1986. -302с.
2. Овсепян А.О., Мелконян М.Г. Сульфидизация окисленных минералов меди на стадии измельчения // Химия и химическая технология. - Ташкент, 2013. - №2 [40]. - С. 2-5.
3. Овсепян А.О., Мелконян М.Г., Тадевосян Д.Р. Исследование процесса сульфидизации окисленных минералов меди на стадии измельчения // Вестник ГИУА. Серия "Металлургия, материаловедение, недропользование". - Ереван, 2013. - Вып. 16, №1 .- С. 30-35.
4. Химия флотационных систем / А.А. Абрамов и др. – М.: Недра, 1983. -312с.
5. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций.-М.: Металлургия, 1975. -416с.

### ՊՂՆՁԻ ՕՔՍԻԴԱՑԱԾ ՀԱՆՔԱՆՑՈՒԹԵՐԻՑ ՊՂՆՁԻ ՍՈՒԼՖԻԴՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ

Հովսեփյան Ա.Հ., Թադևոսյան Դ.Ռ., Մելքոնյան Մ.Գ., Հակոբյան Ա.Ռ.

Հետազոտվել է պղնձի օքսիդացած հանքանյութերի (տենորիտ, մալախիտ և ազուրիտ) և սիլիցիումի երկսուլֆիդի կամ նատրիումի թիոկոմպլեքսի հետ փոխազդեցության ռեակցիաները: Այդ ռեակցիաների համար տրվել է թերմոդինամիկական հիմնավորում: Բացահայտվել է, որ այդ ռեակցիաները թերմոդինամիկորեն ընթացող են: Մշակվել է պղնձի օքսիդացած հանքանյութերի սուլֆիդացման տեխնոլոգիական ուրվագիծ:

**Секция 3. Технология силикатов и особо чистых веществ**

### 3.1. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРЕМНЕЗЕМА, СФОРМИРОВАННОГО ИЗ СИЛИКАТНЫХ СЛОЕВ СЕРПЕНТИНА, С ГИДРОКСИДОМ КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Габриелян А.А.

*Институт общей и неорганической химии НАН РА, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, 2-ой переулок, дом 10, [arto90@mail.ru](mailto:arto90@mail.ru)*

**Ключевые слова:** серпентин, кремнезем со слоистой структурой, NaOH, атмосферное давление, β-волластонит

Благодаря ряду свойств, а именно: низкому коэффициенту термического расширения, усадке, теплопроводности, диэлектрическим свойствам, высокой белизне, синтетический β-волластонит ( $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>) находит широкое применение в различных областях промышленности. Он используется в керамической промышленности, в литейном производстве, в производстве пластмасс, красок и отделочных материалов, изоляционных керамических материалов, бумаги, а также в медицинском протезировании (искусственные суставы, пломбы) [1].

Одним из наиболее распространённых методов получения β-CaSiO<sub>3</sub> является двухступенчатый способ, основанный на гидротермальной обработке системы Ca(OH)<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O и обжиге полученных соединений, что требует автоклавные условия, многочасовую обработку и, соответственно, большой расход энергии [2]. Необходимо отметить, что для получения β-CaSiO<sub>3</sub> обычно в качестве исходного сырья используются традиционные формы SiO<sub>2</sub>: кварц, диатомиты, разные производственные кремнеземистые отходы и т. д., и такие большие энергетические расходы необходимы для формирования из диоксидов кремния промежуточных гидро- и гидросиликатов кальция с цепочечным строением, например, тоберморита (Ca<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) или ксонотлита (Ca<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(OH)<sub>2</sub>).

Однако с помощью нового подхода к кислотной обработке термообработанных серпентинов (Mg(Fe))<sub>6</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub> удалось получить аморфный кремнезем, который по своим структурным особенностям существенно отличается от известных традиционных форм SiO<sub>2</sub> [3–5] и может значительно упростить процесс получения β-CaSiO<sub>3</sub>.

Выщелачивание термообработанного серпентина по этому способу позволяет легко отделить от силикатного слоя орто- [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, ди-[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>6-</sup> и другие олигосиликатные анионы, вовлеченные в построение силикатного слоя серпентина из оливина (Mg(Fe))<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, и перевести их в раствор в виде кремниевых кислот наряду с соединениями железа (III) и магния [5, 6]. Остальные фрагменты силикатного слоя серпентина, в которых преобладают метасиликатные цепочки (SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, перешедшие в силикатный слой из пироксенов (Mg(Fe))<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> при формировании серпентина, легко отделяются от раствора и непрореагировавшей части путем декантации и фильтрации [3]. В итоге, осадок, остающийся на фильтре после фильтрации, является аморфным кремнеземом со слоистой структурой, сформированным главным образом из метасиликатных цепочек.

Среди множества работ, связанных с синтезом β-волластонита, особое внимание привлекла статья, посвященная влиянию катионов Na<sup>+</sup> на стабильность полуаморфного гидросиликата кальция и его рекристаллизацию в тоберморит во время гидротермальной обработки, а также на температуру превращения этих соединений в волластонит при нагреве [7].

Принимая во внимание вышеизложенные структурные особенности новой нетрадиционной формы аморфного кремнезема, и тот факт, что структура волластонита также состоит из бесконечных (SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> цепочек, было проведено исследование взаимодействия между этим кремнеземом и Ca(OH)<sub>2</sub> в присутствии гидроксида натрия с помощью дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) методов анализов.

Пять образцов суспензий, приготовленных из данного аморфного кремнезема и Ca(OH)<sub>2</sub>, взятых в мольных соотношениях CaO:SiO<sub>2</sub> (для краткости далее C:S) = 1.2:1, 1:1, 1:1.2, 1:1.4, 1:1.6, дистиллированной воды при соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж = 1:15 и 1М раствора NaOH, нагревались до температуры 95 °С и обрабатывались приводной мешалкой в обычных условиях при атмосферном давлении в течение 2 час. Полученный осадок высушивался и подвергался ДТА. После ДТА полученные образцы исследовались с помощью РФА. Все рефлексы отражения расшифрованы и идентифицированы с помощью компьютерной базы данных JCPDS–ICDD 2004 года.

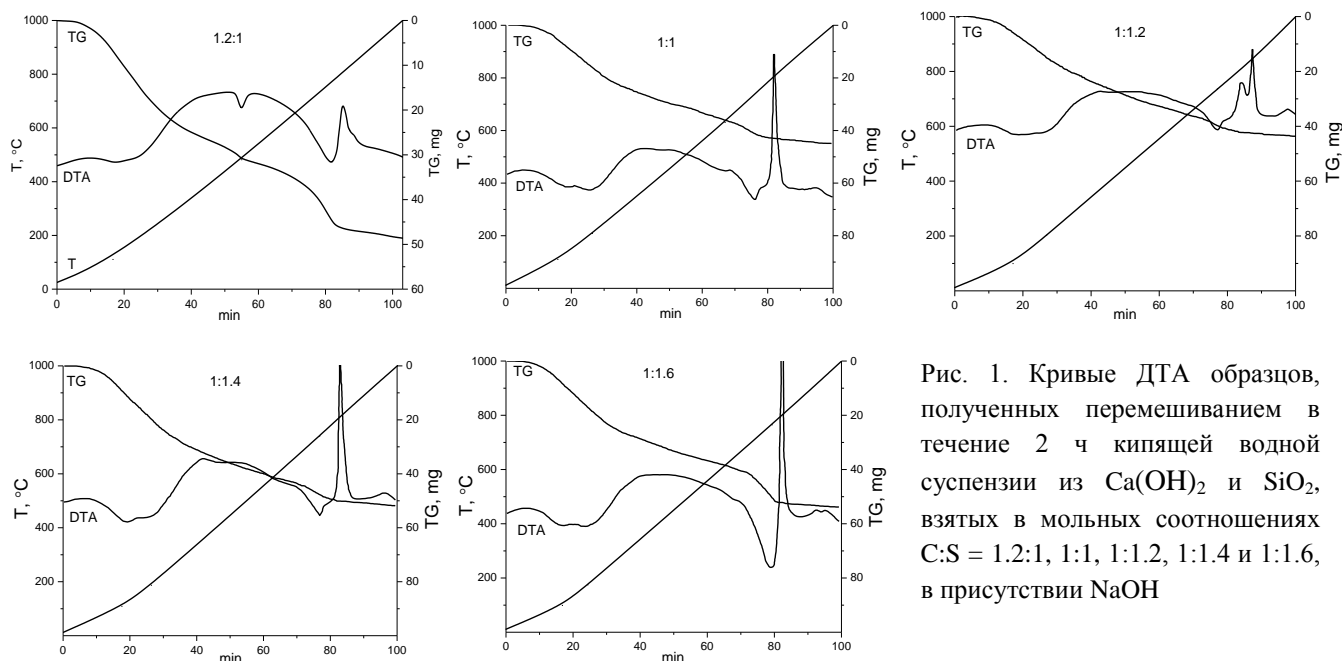


Рис. 1. Кривые ДТА образцов, полученных перемешиванием в течение 2 ч кипящей водной суспензии из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{SiO}_2$ , взятых в мольных соотношениях  $\text{C}:\text{S} = 1.2:1, 1:1, 1:1.2, 1:1.4$  и  $1:1.6$ , в присутствии  $\text{NaOH}$

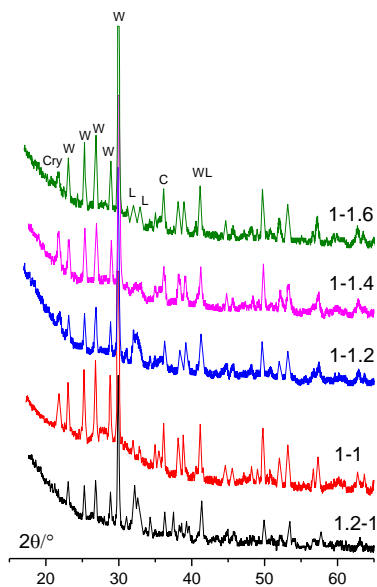


Рис. 2. Диффрактограммы образцов, полученных в результате ДТА соединений, синтезированных в присутствии  $\text{NaOH}$  из  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ , взятых в мольных соотношениях  $\text{C}:\text{S} = 1.2:1, 1:1, 1:1.2, 1:1.4, 1:1.6$ . W–β-воластонит; L–ларнит; C–оксид кальция; Cry–кристобалит.

На кривых ДТА всех образцов наблюдается ряд эндотермических эффектов до температуры  $800^\circ\text{C}$  и один интенсивный экзотермический эффект в области температур  $800\text{--}835^\circ\text{C}$  (рис. 1). Эндотермические эффекты, наблюдаемые в области низких температур ( $90\text{--}210^\circ\text{C}$ ), вызваны удалением из синтезированных гидросиликатов кальция адсорбированной и кристаллической воды; а в области  $600\text{--}800^\circ\text{C}$ , вероятнее всего, обусловлены процессом дегидроксидации содержащихся в гидросиликатах кальция гидроксильных  $\text{OH}$  групп, сопровождаемым последующим образованием и удалением конституционной воды. Это подтверждается также потерей массы на кривой ТЖ.

На кривой ДТА образца, соответствующего  $\text{C}:\text{S}=1.2:1$ , эндотермический эффект сравнительно низкой интенсивности с минимумом  $480^\circ\text{C}$  обусловлен процессом разложения непрореагировавшего излишка  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (рис. 1). Это подтверждается также результатами рентгенофазового анализа: на диффрактограмме этого образца наблюдаются рефлексы отражения  $\text{CaO}$  (Card № 82–1690), который является одним из продуктов этого разложения (Рис. 2).

После выделения конституционной воды на кривых ДТА всех образцов выше температуры  $800^\circ\text{C}$  фиксируется экзотермический эффект (рис. 1). При этом для образцов с  $\text{C}:\text{S}=1:1, 1:1.4$  и  $1:1.6$  он носит ярко выраженный стремительный характер с максимумом  $808^\circ\text{C}$ , который согласно данным РФА, в основном

обусловлен процессом образования  $\beta\text{-CaSiO}_3$  (рис. 2), т. к. на диффрактограммах этих образцов главным образом фиксируются интенсивные диффракционные пики рефлексов отражения, вызванных формированием кристаллов  $\beta\text{-CaSiO}_3$ . (Необходимо отметить, что из-за идентичности рефлексов отражения, свойственных полиморфным модификациям  $\beta\text{-CaSiO}_3$ , моноклинному (Card № 84–0654) и триклинному (Card № 84–0655), синтезируемый конечный продукт можно рассматривать как одну из разновидностей указанных модификаций или их смесь). По сравнению с выше перечисленными образцами на кривых ДТА образцов с  $\text{C}:\text{S}=1.2:1$  и  $1:1.2$  экзотермические пики выше  $800^\circ\text{C}$  с максимумами  $804$  и  $812^\circ\text{C}$  соответственно отличаются меньшей интенсивностью, а при более высоких температурах прослеживается еще один экзотермический эффект: в виде плеча и ярко выраженный с максимумом  $840^\circ\text{C}$  соответственно (рис. 1). В то время как на диффрактограммах образцов с  $\text{C}:\text{S}=1.2:1$  и  $1:1.2$  появляются интенсивные рефлексы отражения, свойственные моноклинному ларниту ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) (Card № 83–0460), и прослеживаются менее



интенсивные пики, обусловленные образованием  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> (рис. 2). Эти данные показывают, что на кривых ДТА образцов с C:S=1.2:1 и 1:1.2 сравнительно низкая интенсивность первого экзотермического пика обусловлена формированием меньшего количества  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>, а второй экзотермический эффект вызван образованием ларнита. На основе полученных результатов можно заключить, что экзотермические эффекты с максимумами в области температур 804 – 812 °C обусловлены синтезом  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>, а с максимумами 840 °C – образованием ларнита.

Рефлексы отражения кристобалита SiO<sub>2</sub> (Card № 85–0621) которые прослеживаются на диффрактограмме образцов с C:S=1:1, 1:1.2, 1:1.4 и 1:1.6, свидетельствуют о том, что излишек кремнезема, не вовлеченный в процесс формирования силикатов кальция, при нагреве подвергается кристаллизации (рис. 2).

Суммируя полученные данные, можно заключить, что наиболее оптимальным соотношением CaO и SiO<sub>2</sub>, которое будет способствовать наибольшему выходу  $\beta$ -волластонита, является C:S=1:1.

Итак, наличие метасиликатных цепочек в структуре новой нетрадиционной формы кремнезема, сформированного из силикатных слоев кремнезема, позволяет получить смешиванием при атмосферном давлении нагретой до 95 °C водной суспензии, приготовленной из Ca(OH)<sub>2</sub> и данного SiO<sub>2</sub>, в присутствии NaOH такие аморфные соединения, которые при обжиге, начиная с 800-810 °C, превращаются в  $\beta$ -волластонитна.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКН МОН РА в рамках научного проекта №SCS 13YR-1D0005.

### Литература

1. Negmatov N.S., Abdullaev Z.Z. High-Voltage Electric Insulators Based on Wollastonite. // Glass Ceram. 2001. V. 58. № 11-12. P.396–397.
2. Wu H., Yang J., Ma H.W., Wang M.W. Preparation of acicular wollastonite using hydrothermal and calcining methods. //Integrated Ferroelectrics. 2013.V. 146. № 1.P. 144–153.
3. Zulumyan N.O., Isaakyan A.R., Oganessian Z.G. A new promising method for processing of serpentinites. // Russ J Appl Chem. 2007. V. 80. № 6. P. 1020–1022.
4. Isahakyan A.R., Beglaryan H.A., Pirumyan P.A., Papakhchyan L.R., Zulumyan N.H. An IR spectroscopic study of amorphous silicas. // Russ J Phys Chem A. 2011. V. 85. №1. P.72-75.
5. Zulumyan N.O., Isaakyan A.R., Pirumyan P.A., Beglaryan A.A. The structural characteristics of amorphous silicas. //Russ J Phys Chem A. 2010. V. 84. №4. P. 700-702.
6. Zulumyan N., Mirgorodski A., Isahakyan A., Beglaryan H. The mechanism of decomposition of serpentines from peridotites on heating. // J Therm Anal Calorim. 2014. V. 115. № 2. P.1003-1012.
7. Matekonis G., Šiaučiūnas R., Vaičiukynienė D. Hydrothermal synthesis and characterization of Na<sup>+</sup> and [Al<sup>3+</sup>+Na<sup>+</sup>]-substituted tobermorite in CaO-SiO<sub>2</sub>-nH<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O system. // Materials science (Medžiagotyra). 2010.V. 16, № 3. P. 242–248.

### ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՀԻՂՐՕՔՄԻՐԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՍԵՂՊԵՆՏԻՆԻ ՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ՇԵՐՏԵՐԻՑ ԿՈՐԶԿԱԾ ՍԻԼԻԿԱԶՈՂԻ ԵՎ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՀԻՂՐՕՔՄԻՐԻ ՓՈԽԱԶՂԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գաբրիելյան Ա.Ա.

Առաջնային (SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> շղթաների առկայությունը սիլիկատների կառուցվածքում, որը ձևավորվել է սերպենտինների սիլիկատային շերտերում, այն NaOH-ի առկայությամբ խառնելով Ca(OH)<sub>2</sub>-ի ջրային կախույթի հետ մթնոլորտային ճնշման պայմաններում մինչև 95 °C ջերմաստիճանը, հնարավորություն է տալիս ստանալու այնպիսի ամորֆ միացություններ, որոնք թրծման ժամանակ սկսած 800-810 °C ջերմաստիճանից փոխարկվում են  $\beta$ -վոլաստոնիտի՝  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> և լարնիտի՝ Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:



### 3.2. ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА

Гордиенко П.С.<sup>1,2</sup>, Ярусова С.Б.<sup>1,2</sup>, Козин А.В.<sup>3</sup>, Лизунова П.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Владивостокский государственный университет экономики и сервиса (ВГУЭС)*

*Россия, 690014, г. Владивосток, ул. Гоголя, 41*

<sup>2</sup> *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)*

*Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159*

*E-mail: yarusova\_10@mail.ru*

<sup>3</sup> *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ)*

*Россия, 690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8*

*E-mail: prosek@mail.ru*

**Ключевые слова:** гидросиликаты кальция, ксонотлит, тоберморит, техногенные отходы, борогипс, бетон, прочность

Известно, что гидросиликаты кальция  $n\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$  используются при создании композиционных строительных материалов и изделий. Так, ксонотлит  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$  широко применяют в качестве теплоизоляционного материала или в качестве волокнистой добавки в строительные материалы, поскольку продукт отличается значительной стабильностью при высокой температуре. Промышленным способом ксонотлит производится только за рубежом [1]. В докладах Всесоюзного семинара «Гидросиликаты кальция и их применение» (Каунас, 1980 г.) неоднократно был сделан акцент на необходимости вовлечения промышленных отходов (нефелиновый шлам, отходы производства фтористого алюминия и др.) в процессы синтеза гидросиликатов кальция с целью расширения сырьевой базы и интенсификации процессов синтеза [2, 3].

В Институте химии ДВО РАН показана возможность комплексной переработки отходов производства борной кислоты (борогипса) с получением гидросиликатов кальция, волластонита и калийных удобрений. Были исследованы кинетические закономерности ультразвукового, микроволнового и автоклавного синтеза силикатов кальция из борогипса [4–6]. Позднее были проведены исследования по влиянию добавки на основе волластонита, полученного при автоклавной обработке борогипса, на прочность мелкозернистого бетона при изгибе и при сжатии. Полученные результаты показали, что добавка 3,5 % материала на основе волластонита позволяет увеличить предел прочности мелкозернистого бетона при сжатии до 35 % и при изгибе до 50 % [7].

Целью данной работы является исследование влияния добавки на основе игольчатых гидросиликатов кальция (ксонотлита и тоберморита), полученных из борогипса при автоклавном синтезе, на прочность мелкозернистого бетона.

Для получения гидросиликатов кальция и волластонита использовали отходы производства борной кислоты – борогипс с содержанием основных компонентов, масс. %:  $\text{SiO}_2$  – 32.2;  $\text{CaO}$  – 28.4;  $\text{SO}_3$  – 31.3;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 2.7. Борогипс смешивали с раствором гидроксида калия квалификации «ч.д.а» в стехиометрическом соотношении. Синтез проводили в автоклаве компании Parr Instrument (USA) 4848 при температуре 220 °С в течение 3 ч. После окончания заданного интервала времени полученную смесь извлекали из автоклава, промывали осадок дистиллированной водой, нагретой до 60–70 °С, отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента» и сушили при температуре 85 °С в течение нескольких часов.

Согласно данным рентгенофазового анализа, в составе синтезированного образца обнаружены кристаллические фазы непрореагировавшего безводного сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$ , тоберморита  $\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и ксонотлита  $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$ . Удельная поверхность полученного осадка составляет  $30.7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ .

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, полученный образец состоит из агломератов наноразмерных частиц, имеющих преимущественно игольчатую форму (рисунок). Фактор анизотропии (L/d) варьирует от 70 до 140.

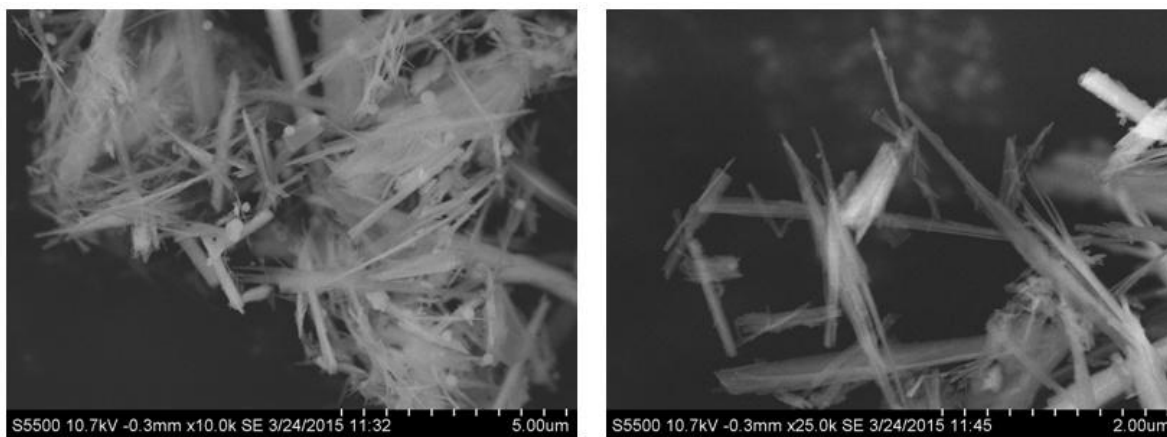


Рисунок. СЭМ-изображения микрочастиц образца, полученного в результате автоклавного синтеза, после сушки при температуре 85 °С

Прочностные характеристики мелкозернистого бетона определялись на образцах-балочках. Для изготовления балочек применяли суперпластификатор С-3. Для введения в бетон применяли водный раствор суперпластификатора С-3, к которому добавляли материал на основе ксонотлита и тоберморита в виде порошка, и перемешивали миксером в течение 2 мин до получения однородной суспензии. Добавка на основе гидросиликатов кальция вводилась в количестве от 1 до 4 % от массы цемента. Цемент в количестве 500 г засыпали в чашу лабораторного смесителя (тип 1.0203.01 компании «Testing») и к нему приливали воду, затем перемешивали при 140 об/мин в течение 30 сек для получения цементного теста. В получившуюся массу добавляли приготовленную суспензию и перемешивали в течение 30 сек с целью обеспечить равномерное распределение гидросиликатов кальция. Общее количество воды составляло 210 мл, т.е. соотношение В/Ц=0,42. Следующим этапом в смесь постепенно вводили песок в количестве 1500 г и перемешивали при 140 об/мин в течение 2 мин и при 285 об/мин в течение 30 сек. Приготовленную смесь вручную послойно укладывали в форму 3ФК и на виброплощадке (модель СМЖ-539) вибрировали в течение 10 сек. Форму с образцами накрывали стеклом, и по истечении 1 суток проводили распалубку. Изготовленные образцы укладывали в камеру нормального твердения (модель КПУ-1М) на подкладки и хранили 27 суток. Температура в камере 20°C, относительная влажность воздуха 95 %. По истечении 28 суток с даты изготовления образцы вынимали из камеры. В течение 4 ч образцы находились в естественных условиях помещения, в котором впоследствии испытывались, т.е. при температуре воздуха в пределах 20±5 °С и относительной влажности воздуха не менее 55 %. Далее образцы испытывали на изгиб и на сжатие на комбинированной машине (тип 1.0244 компании «Testing»).

Полученные к настоящему моменту результаты показали, что добавка материала на основе ксонотлита и тоберморита, полученная при автоклавном синтезе из борогипса, в количестве 2 % приводит через 7 суток к увеличению предела прочности мелкозернистого бетона при сжатии на 19 % и при изгибе на 21 %. Результаты измерений через 28 суток, а также при введении добавки в количестве 3 и 4 % будут получены в ближайшее время и приведены в последующих работах.

*Исследования выполнялись при поддержке Программы стратегического развития ВГУЭС, проект 2.2.3 (2013–2015 гг.).*

### Литература

1. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Андреева Н.Н., Холькин А.И. Получение ксонотлита и перспективы его применения // Химическая технология. 2000. № 11. С. 2–9.
2. Корнеев В.И. Синтез и применение гидросиликатов кальция из промышленных продуктов и отходов, содержащих высокоосновные силикаты кальция // Тезисы докладов Всесоюзного семинара «Гидросиликаты кальция и их применение», Каунас, 23–24 апреля 1980 г. – Каунас: КПИ, 1980. С.67–68.
3. Саснаускас К.И. Гидросиликаты кальция и их применение // Тезисы докладов Всесоюзного семинара «Гидросиликаты кальция и их применение», Каунас, 23–24 апреля 1980 г. – Каунас: КПИ, 1980. С.108–112.
4. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Колзунов В.А., Сушков Ю.В., Чередниченко А.И., Крысенко Г.Ф., Баринов Н.Н. Получение силикатов кальция из отходов переработки борсодержащего минерального сырья // Химическая технология. 2011. Т. 12. № 3. С. 142–147.

5. Гордиенко П.С., Баграмян В.В., Ярусова С.Б., Саркисян А.А., Крысенко Г.Ф., Полякова Н.В., Сушков Ю.В. Влияние микроволновой обработки на кинетику формирования и морфологию гидросиликатов кальция // Журнал прикладной химии. 2012. Вып. 85. № 10. С. 1582–1586.
6. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Супонина А.П., Сушков Ю.В., Степанова В.А. Влияние ультразвуковой обработки на кинетику формирования гидросиликата кальция из борсодержащих техногенных отходов // Химическая технология. 2014. Т.15, № 10. С. 577–581.
7. Гордиенко П.С., Козин А.В., Ярусова С.Б., Згиблый И.Г. Комплексная переработка отходов производства борной кислоты с получением материалов для стройиндустрии // Архитектура и строительство Дальнего Востока: Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). Отдельные статьи (специальный выпуск). 2014. № 12. М: Изд-во «Горная книга», 2014. С.60–66.

## ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՀԻՂՈՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՍՏՍՑՎԱԾ ՀԱՎԵԼՈՒՅԹՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԱՆՐԱՀԱՏԻՎ ԲԵՏՈՆԻ ԱՍՐՈՒԹՅԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Գորդիենկո Պ. Ս., Յառուստլա Ս.Բ., Կոզին Ա.Վ., Լիզոնովա Պ.Յու.

Ցույց է տրված բորազիպսի հիդրոթերմալ մշակման ժամանակ ասեղնաձև մասնիկներով կալցիումի հիդրոսիլիկատի ստացման հնարավորությունը: Պարզված է, որ քսոնոտրիտի և տոբերմորիտի հիման վրա բորազիպսից ստացված նյութի ավելացումը բարձրացնում է սեղման և ճկման ժամանակ մանրահատիկ բետոնի ամրության սահմանները:

## 3.3. РАВНОВЕСНОЕ ДАВЛЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССАХ ТЕХНОЛОГИИ КВАРЦЕВЫХ СВЕТОВОДОВ

Ероньян М. А.

АО «НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. С. И. Вавилова». Россия, 192171, Санкт-Петербург,  
ул. Бабушкина 36/1, E-mail: [eronyan@mail.ru](mailto:eronyan@mail.ru)

**Ключевые слова:** равновесное давление, высокотемпературные процессы, технология световодов.

Модифицированный метод химического парофазного осаждения (MCVD) широко используется для изготовления кварцевых световодов, обладающих наиболее широкими функциональными возможностями. Высокие температуры процесса и малая толщина стеклообразных слоев дает основания считать, что состав конденсированной фазы определяется условиями ее равновесия с газовой средой. В соответствии с правилом фаз Гиббса состав кварцевого стекла определяется двумя степенями свободы, которыми могут быть температура и равновесное давление кислорода. Для легированного кварцевого стекла число степеней свободы увеличивается на количество введенных компонентов.

При изменении температуры и парциального давления кислорода в оксидном стекле могут происходить окислительно-восстановительные процессы, для анализа которых необходимо знать температурную зависимость равновесного давления кислорода. В справочной литературе представлены такие зависимости, но без учета влияния на них переменного состава конденсированной фазы, отражающего равновесие:



где  $(m\theta)$  и  $(z)$  - твердое и газообразное состояние вещества, соответственно.

В работе [1] Юмашевым Л. А. на основании молекулярно-кинетической теории разработана универсальная единая для всех веществ температурная зависимость равновесного давления газообразных компонентов. Единообразие этой зависимости обусловлено ее представлением в виде:

$$\lg(P, \text{атм}) = 6,3 - (6,3 T_{\text{кип}})/T,$$

где:  $P$  – давление газообразного компонента,  $T_{\text{кип}}$  – температура  $^{\circ}\text{K}$  кипения или равновесия при давлении, равном 1 атм,  $T$  – температура  $^{\circ}\text{K}$ .

Целью работы является решение ряда проблем в высокотемпературных процессах MCVD технологии кварцевых световодов на основе универсальной температурной зависимости равновесного давления кислорода

### 1. Снижение избыточных оптических потерь одномодовых германосиликатных световодов

MCVD технология изготовления заготовок световодов состоит из двух основных стадий: осаждения слоев оболочки и сердцевины на внутреннюю поверхность опорной кварцевой трубы и ее высокотемпературного сжатия в штабик. Одномодовые световоды с германосиликатной сердцевиной характеризуются избыточными оптическими потерями, которые увеличиваются с температурой вытягивания и содержанием  $\text{GeO}_2$  в сердцевине. Особо остро проявилась эта проблема в технологии специальных световодов с его содержанием более 20 моль %. Природа этого явления связана с рассеянием света [2] на микронеднородностях, обусловленных концентрационным разделением германосиликатной матрицы стекла [3].

Спекание германосиликатных слоев происходит при температуре 1600  $^{\circ}\text{K}$  ( $T_{\text{кип}}$ ) и давлении кислорода близком к 1 атм. Эти параметры определяют равновесное содержание кислорода в стекле. Последующее высокотемпературное сжатие трубки производят при 2300-2400  $^{\circ}\text{K}$ . Равновесное давление кислорода при  $T = 2400$   $^{\circ}\text{K}$  ( $10^4/T \approx 4,2$ ) увеличивается до 100 атм (линия 1 на рис. 1). В этих условиях он испаряется с поверхности осажденного слоя стекла во внутренний канал трубки, где давление кислорода равно атмосферному. При этом в германосиликатном стекле сердцевины, особенно в ее центральной части, снижается содержание кислорода. Этот процесс приводит к восстановлению легированного германием кварцевого стекла, его концентрационному разделению на силикатную и германатную матрицы, вызывая избыточные оптические потери за счет рассеяния передаваемого по световоду излучения [3].

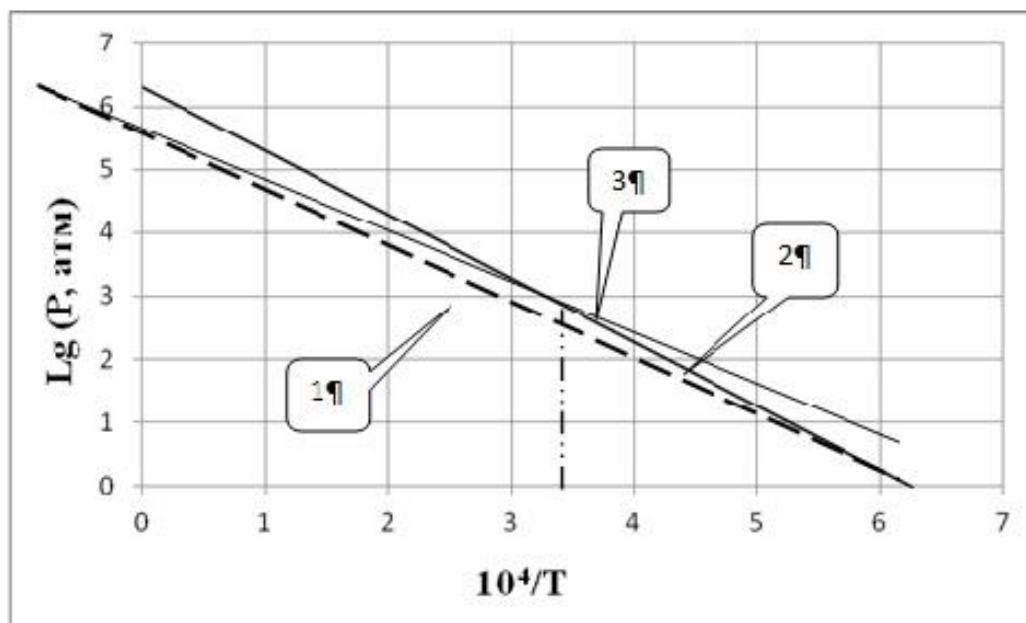


Рис. 1. Температурная зависимость равновесного давления кислорода для кварцевого стекла, легированного:  $\text{GeO}_2$  (1);  $\text{P}_2\text{O}_5$  совместно с F (2);  $\text{B}_2\text{O}_3$  совместно с  $\text{GeO}_2$  (3).

Поэтому для снижения избыточных оптических потерь таких световодов целесообразно удалять газофазным травлением центральную часть сердцевины, обедненной кислородом, после предварительного сжатия заготовки [4], или, как предложено в изобретении компании «Furukawa Electric North America Inc» [5], снижать содержание  $\text{GeO}_2$  в этой области сердцевины.

### 2. Снижение содержания примесных ОН – групп в сердцевине световодов

На рисунке (2) приведены экспериментальные результаты (линия 1) по влиянию содержания ОН групп на оптические потери серии световодов на длине волны 1,5 мкм. Концентрация гидроксила представлена величиной поглощения на длине волны 1,38 мкм.

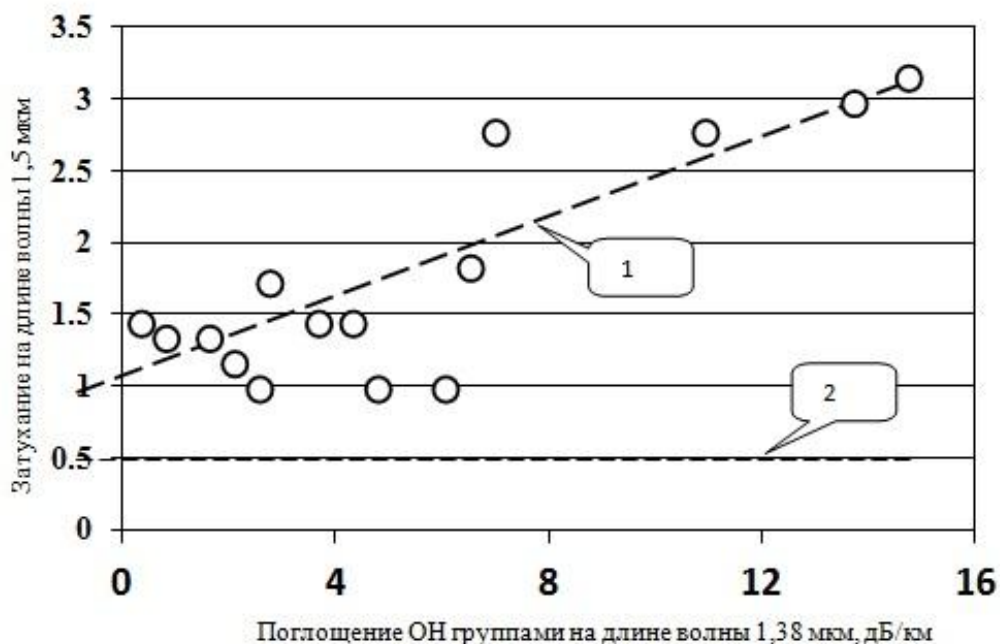


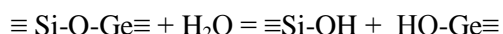
Рис. 2 Экспериментальные данные по влиянию содержания OH-групп на затухание световодов.

Пунктирной горизонтальной линией (2) указан предельно нижний уровень оптических потерь стекла сердцевин, обусловленный суммарным рэлеевским рассеянием германо- и фторсиликатной составляющих сердцевин. Разброс экспериментальных точек свидетельствует о разном характере влияния OH-групп на оптические потери световодов, минимально возможный уровень которых требует устранения этой примеси.

В MCVD процессе изготовления заготовок световодов содержащийся в опорных кварцевых трубах водород может диффундировать в слои сердцевин, увеличивая ее оптические потери из-за восстановления  $\text{GeO}_2$  с образованием у атома германия одного несвязанного электрона по реакции:



Образование OH-групп в процессе высокотемпературного сжатия при внедрении влаги из кислорода в слои германо- и фторсиликатной сердцевин происходит по другой реакции, которая не приводит к восстановлению диоксида германия:



Для ограничения диффузии водорода на внутреннюю поверхность опорной трубы наносят барьерные слои кварцевого стекла, легированного фосфором и фтором. Совместное легирование этими добавками позволяет оставлять показатель преломления кварцевого стекла без изменения. Повышенное их содержание может снизить температуру спекания осаждаемых барьерных слоев до 1450 °К, обеспечив тем самым высокое равновесное давление кислорода в процессе высокотемпературного сжатия (линия 2 на рис. 1). Это способствует эффективному поглощению водорода, диффундирующего из опорной кварцевой трубы. Поглощение OH группами на длине волны 1,38 мкм снижается до 0,5 дБ/км при заметном уменьшении оптических потерь в области 1,55 мкм. При этой длине волны совместное присутствие в стекле фосфора и OH-групп вызывает дополнительные оптические потери для одномодовых световодов, в которых часть излучения распространяется по оболочке.

### 3. Устранение вспенивания борсодержащего кварцевого стекла

MCVD технология изготовления одномодовых световодов, сохраняющих поляризацию излучения, включает операцию нанесения слоев оболочки из кварцевого стекла, легированного бором и германием.

Повышенный коэффициент термического расширения такой оболочки и ее эллиптическая форма создают анизотропию напряжений, обеспечивая поляризационную устойчивость передаваемого по световоду излучения. Высокое содержание  $\text{B}_2\text{O}_3$  в этой оболочке (до 20 моль %) приводит к резкому снижению

температуры спекания осажденных частиц и, как следствие, к высокой термодинамической активности кислорода. Поэтому в процессе высокотемпературного сжатия равновесное давление кислорода может достигать 1000 атм (линия 3 на рис 1). После осаждения последующих слоев сердцевины в процессе высокотемпературного сжатия борсодержащая оболочка вспенивается.

Для устранения этого явления целесообразно производить осаждение тонких слоев борсодержащей оболочки при температуре существенно превышающей температуру их спекания. В этом случае можно существенно снизить равновесное давление кислорода для такого стекла в процессе высокотемпературного сжатия заготовки и предотвратить его вспенивание. Аналогичного результата можно добиться, вероятно, при снижении парциального давления кислорода в газовой фазе при осаждении слоев этого стекла.

### Литература

1. Юмашев Л.А. Обобщение экспериментальных данных по давлению насыщенного пара тугоплавких соединений металлов // Труды ЦАГИ. М, 1980., вып. 2045, с. 1-44.
2. Лихачев М.Е., Бубнов М.М., Семенов С.Л., Швецов В.В., Хопин В.Ф., Гурьянов А.Н., Дианов Е.М. Механизмы оптических потерь в световодах с высокой концентрацией оксида германия // Квантовая Электроника, 2003, т. 33, стр. 633-638.
3. Ероньян М.А., Комаров А.В., Хохлов А. В., Безбородкин П. В. Природа избыточных оптических потерь одномодовых волокон, легированных Ge MCVD методом // Сборник трудов конференции «Прикладная оптика 2014», С-Петербург, 2014, т. 3, с. 105.
4. Гурьянов А.Н., Салганский М.Ю., Хопин В.Ф., Бубнов М.М., Лихачев М.Е. Разработка и исследование одномодовых волоконных световодов с высоким содержанием оксида германия и малыми оптическими потерями // Неорганические материалы. – 2008. - Т. 44, № 3. - С. 331-338.
5. Patent, EP 1612192 A1, Methods for optical fiber manufacture, 04.01.2006.

### ՔՎԱՐՑԱՅԻՆ ԼՈՒՍԱՏԱՐՆԵՐԻ ԲԱՐՁՐ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅՈՒՄ ԳԱԶԱՅԻՆ ՎԻՃԱԿՈՒՄ ԳՏՆՎՈՂ ԲԱՂԱԴՐԻՉՆԵՐԻ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒՄԻՆ ՃՆՇՈՒՄԸ

#### Երոնյան Մ.Ա.

Քվարցային լուսատարների մի շարք տեխնոլոգիական խնդիրների լուծման համար օգտագործվել է ունիվերսալ, բոլոր նյութերի համար ընդհանուր կոնդենսացվող ֆազաների հավասարակշռային ճնշման ջերմաստիճանային կախումը: Տրված են առաջարկներ գերմանասիլիկատային լուսատարների օպտիկական կորուստների նվազեցման և արգելակային շերտի էֆեկտիվության բարձրացման համար, որոնք սահմանափակում են OH-խմբերի դիֆուզիան դեպի նրանց միջուկը և վերացնում են ապակու փրփրումը:

### 3.4. ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННОГО ФТОРОМ, ОБЛАДАЮЩИХ ПОВЫШЕННОЙ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ.

Кашайкин П.Ф.<sup>1,2</sup>, Салганский М.Ю.<sup>3</sup>, Томашук А.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Научный центр волоконной оптики РАН, 119333, г. Москва, ул. Вавилова, 38,

e-mail: [kpf@fo.gpi.ru](mailto:kpf@fo.gpi.ru)

<sup>2</sup>Институт физики и химии МГУ им. Н.П. Огарёва, г. Саранск

<sup>3</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН, г. Нижний Новгород, 603950, ГСП-75, ул. Тропинина, 49, e-mail: [misalgan@yandex.ru](mailto:misalgan@yandex.ru)

**Ключевые слова:** волоконный световод, фторированное кварцевое стекло, радиационно-наведённое поглощение

При работе в условиях повышенного уровня радиационного фона в сетке кварцевого стекла волоконного световода (ВС) происходит разрыв связей и образование радиационных центров окраски (РЦО), которые поглощают световой сигнал, распространяющийся по световоду. Данное явление вызывает дополнительное радиационно-наведённое поглощение света (РНП). Поэтому для ряда применений (атомная энергетика, космос, авиация и т.д.) необходимы специальные радиационно-стойкие волоконные световоды, в которых эффект РНП минимизирован или полностью подавлен.

Мировыми рекордсменами среди радиационно-стойких ВС в ближнем ИК-диапазоне в коммуникационных окнах являются ВС с фторированной сердцевиной [1]. Заготовки таких световодов изготавливаются по технологии плазмохимического осаждения из газовой фазы (PCVD) [2], или при последовательном применении двух технологий: технологии парофазного аксиального осаждения (VAD) для синтеза сердцевины, и технологии внешнего парофазного осаждения (OVD) для синтеза оболочки [3]. Наши недавние исследования показали, что кварцевые ВС, заготовки которых были изготовлены методом модифицированного химического осаждения из паровой фазы на внутреннюю поверхность опорной кварцевой трубы (MCVD), в которых при осаждении стекла сердцевины создавался существенный избыток кислорода над тетрахлоридом кремния в парогазовой смеси, не уступают по радиационной стойкости световодам с фторированной сердцевиной [4].

В данной работе было проведено сравнение радиационной стойкости лабораторных образцов ВС, изготовленных в НЦВО РАН [5] с некоторыми зарубежными коммерческими аналогами ВС. Исследования проводились в спектральном диапазоне 1,1 – 1,7 мкм в процессе  $\gamma$  – облучения до дозы 94 кГр (мощность дозы 8.7 Гр/с). Световоды подвергались облучению в течение 180 минут, а в течение 30 минут после завершения облучения были измерены наведённые потери при релаксации. В результате прямого сравнительного эксперимента было выявлено, что световоды ИХВВ-НЦВО РАН в 6 - 8 раз превосходят по радиационной стойкости световоды зарубежной фирмы “J - fiber” в диапазоне длин волн 1,1 – 1,7 мкм при максимальной поглощённой дозе 94 кГр.

#### Литература

1. Wijnands Th. et al., IEEE Transactions on Nuclear Science, 55, 2216-2222 (2008).
2. Matthijsse P. et al., US Patent 7689093 B2, 30.03.2010.
3. Aikawa K. et al., US Patent 7440673 B2, 21.10.2008.
4. Tomashuk et al., “Enhanced radiation resistance of silica optical fibers fabricated in high O<sub>2</sub> excess conditions”, J.Lightwave Technol. 32(2), 213-219 (2014).
5. А.Л.Томашук и др., Патент РФ № 2537523 C1, 07.10.2014.



## ՖՏՈՐՈՎ ԼԵԳԻՐԱՅՎԱԾ ՔՎԱՐՑԱՅԻՆ ԱՊԱԿՈՒ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԹԵԼԱՅԻՆ ԼՈՒՍԱՏԱՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ, ՈՐՈՆՔ ՈՒՆԵՆ ԲԱՐՁՐ ՌԱԴԻԱՑԻՈՆ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆ

Կաշայկին Պ.Ֆ., Սալգանսկի Մ.Յու., Տոմաշուկ Ա.Լ.

Քննարկված է  $\text{SiO}_2\text{-F}$  ապակե թաղանթով և չլեգիրացված  $\text{SiO}_2$  միջուկով թելային լուսատարների ռադիացիոն ուղղորդված կլանման եղանակը, որի էությունն է գազային ֆազայից (MCVD) ապակե միջուկի մոդիֆիկացված քիմիական նստեցման պրոցեսում,  $\text{O}_2$ -ի ավելցուկով գազա-գոլորշային խառնուրդ միջավայրի ստեղծումը:

### 3.5. ВЛИЯНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЧНОСТЬ КВАРЦЕВЫХ СВЕТОВОДОВ

Кулеш А. Ю.<sup>1</sup>, Ероньян М. А.<sup>2</sup>, Мешковский И. К.<sup>1</sup>, Парфенов П. С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Университет «ИТМО». Россия, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр. 49. E-mail: [parkur89@yandex.ru](mailto:parkur89@yandex.ru)

<sup>2</sup> ОАО «НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. С. И. Вавилова». Россия, 192171, Санкт-Петербург, ул. Бабушкина 36/1. E-mail: [eronyan@mail.ru](mailto:eronyan@mail.ru).

**Ключевые слова:** термохимическая обработка, кварцевое стекло, световоды, прочность.

Теоретическая прочность кварцевого стекла по разным оценкам находится в пределах от 22 до 44 ГПа<sup>1</sup>. Экстраполяция экспериментальной зависимости прочности кварцевых световодов (КС) от размера дефекта<sup>2</sup>:

$$\sigma = 0.474 \cdot 10^{-3} / r^{0.5}, \text{ ГПа}$$

на его размер ( $r$ ) равный межатомному расстоянию Si-O ( $0.16 \cdot 10^{-9}$  м) дает значение прочности 37,5 ГПа, близкое к теоретическим оценкам. Однако реальная прочность таких световодов находится на уровне 6 ГПа. Разрушение стекла, как правило, начинается с поверхности. Поэтому ее состояние существенным образом определяет прочностные свойства стекловолокна. Трещины в поверхностном слое волокна поглощают влагу, которая активизирует процесс разрушения стекла. Полимерные оболочки КС не препятствуют проникновению влаги из окружающей среды к поверхности волокна.

Целью данной работы было исследование влияния некоторых видов химической и термохимической обработки на состояние поверхности стекловолокна и прочность КС в полимерном защитном покрытии.

В качестве образцов были использованы КС двух типов: стандартные световоды фирмы Corning с диаметрами 125/205 мкм стекла и полимера (эпоксикарилат) соответственно, и «толстое» волокно собственного производства с соотношением диаметров 200/510 мкм. В числе используемых реагентов были: концентрированные кислоты HCl и HF, тетрахлорид кремния  $\text{SiCl}_4$ . Испытания на прочность проводили при различных уровнях влажности. Для этого обработанные в реагенте волокна нагревали в воздушной атмосфере до температуры 100°C с целью удаления влаги с поверхности волокна и полимерной оболочки. Другие уровни влажности обеспечивали испытаниями в воде и комнатной атмосфере с 50% содержанием влаги.

Измерения прочности КС проводили динамическим методом двухточечного изгиба с приборной погрешностью 0,05 мм, что соответствует ошибке в оценки прочности 0,2 и 0.1 ГПа для волокна диаметром, соответственно, 125 и 200 мкм. Для режима термохимической обработки проводили серии из 20 измерений диаметра критического изгиба с оценкой среднеквадратичного отклонения.

Обработку в парах тетрахлорида кремния  $\text{SiCl}_4$  проводили при комнатной температуре в закрытой ёмкости с выдержкой 1 день и в печи с продувкой смесью сухого кислорода +  $\text{SiCl}_4$  при  $T=100^\circ\text{C}$ . Время выдержки во втором случае составляло 10 минут.

Результаты обработки представлены на Рис.1. Обработка в парах  $\text{SiCl}_4$  при комнатной температуре без дополнительной осушки показала лучшие результаты как по кратковременной прочности, так и по



сохранению остаточной дополнительной прочности. Так, прочность КС диаметром 125 и 200 мкм увеличилась, соответственно, на 7 и 47 %.

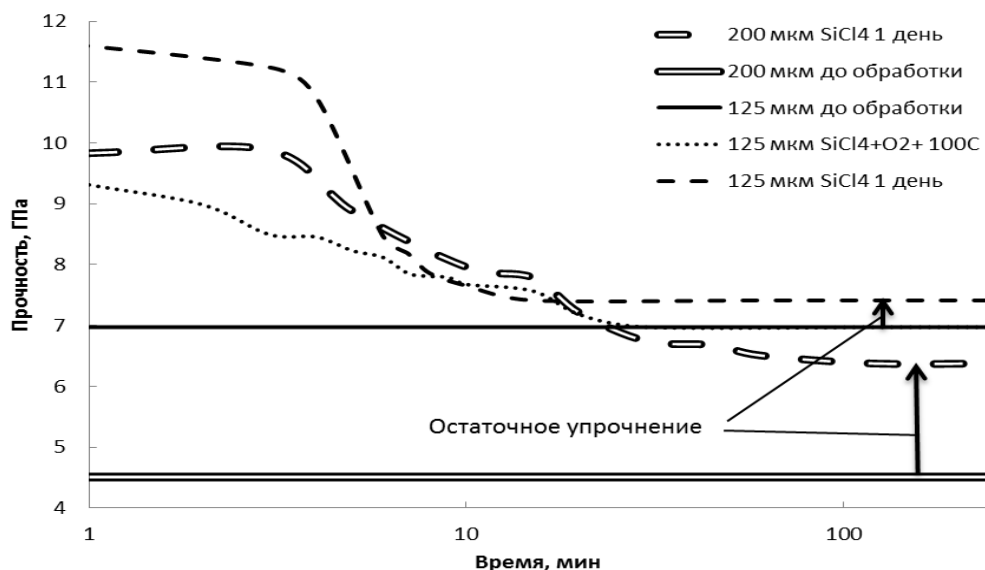


Рис.1. Результаты обработки КС двух типов в парах  $\text{SiCl}_4$ .

Результаты исследований по упрочнению кварцевого волокна в парах  $\text{SiCl}_4$  дают основания полагать, что присутствие этого реагента в полимерной оболочке определяет два процесса. Первый заключается в поглощении воды, диффундирующих в полимер из окружающей среды, по реакции  $\text{SiCl}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{HCl}(\text{г}) + \text{SiO}_2(\text{тв})$  с образованием в пустотах полимера конденсированного продукта. Второй процесс обусловлен взаимодействием  $\text{SiCl}_4$  с влагой, адсорбированной поверхностной трещиной и ее «цементацией» продуктами гидролиза. Вероятно, этот процесс не происходит при дополнительной осушке волокна сухим кислородом и температурной обработкой, т.к. при этом влага из поверхностных трещин удаляется до реакции с  $\text{SiCl}_4$ .

Существенное упрочнение световодов в парах  $\text{SiCl}_4$  может иметь практическое значение для обеспечения кратковременной экстремальной прочности КС, предназначенных для управления нестационарными короткоживущими объектами разового использования. Увеличение остаточной прочности приведет к существенному повышению срока службы нагруженных световодов.

После обработки в кислотах световоды промывались в дистиллированной воде в течение часа, а затем просушивались в атмосфере рабочей комнаты в течение 2 часов. За 2 минуты в HF диаметр стеклянной части уменьшился до 122 мкм, а прочность при этом снизилась до 4 ГПа в среднем при значительно большем разбросе результатов измерений (3,2 – 5 ГПа). Обработка в HCl привела к увеличению уровня прочности на 0,4 ГПа (7%), которое сохранилось при испытаниях с различным уровнем влажности.

Результаты испытаний КС после их обработки в кислотах свидетельствуют о сохранении величины порядка реакции механически стимулированного гидролиза. Это говорит о том, что рост трещины происходит в области чистого кварцевого стекла, не содержащего посторонние примеси.

### Литература

1. S. M. Wiederhorn. Fracture surface energy of glass // J. Amer. Ceram. Society, 1969, v. 52, No.2, p.99 -105.
2. S. Sakaguchi, M. Nakahara, Y.Tajima Drawing of high- strength long-length optical fiber // J. Non-Cryst. Solids, 1984, v. 64, № 1-2, p. 173-183.

## ԹԵՐՄՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՄՇԱԿՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔՎԱՐՑԱՅԻՆ ՄԱՆՐԱԹԵԼԱՅԻՆ ԼՈՒՍԱՏԱՐՆԵՐԻ ԱՄՐՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Կուլեշ Ա.Յու.<sup>1</sup>, Երոնյան Մ.Ա.<sup>2</sup>, Մաշկովսկի Ի.Կ.<sup>1</sup>, Պարֆյոնով Պ.Ս.<sup>1</sup>

Ուսումնասիրված է ջերմաքիմիական տարբեր եղանակներով քվարցային լուսատարների մշակման ազդեցությունը նրանց ամրության վրա: Դիտարկված են քվարցային ապակու մեխանիկորեն խթանված հիդրոլիզի արագության վրա ազդող հիմնական գործոնները: Ցույց է տրված սիլիցիումի տետրաքլորիդի գոլորշիներում և ջրազրկված թթվածնում քվարցային թելերի մշակման բարձր արդյունավետությունը 100-200°C պայմաններում:

### 3.6. ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ВОЛЛАСТОНИТА ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ В РОССИИ

Ярусова С.Б., Гордиенко П.С.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного  
отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)  
Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159  
E-mail: yarusova\_10@mail.ru*

**Ключевые слова:** волластонит, техногенные отходы, борогипс

Важными технологическими свойствами волластонита  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$  являются высокая химическая стойкость в различных средах, небольшой удельный вес, уникальные диэлектрические свойства и низкая теплопроводность, а также экологическая чистота и безопасность применения. Этим обусловлено широкое применение волластонита при производстве строительных материалов, бумаги, красок, пластмасс, композиционных полимерных и металлокерамических материалов, сорбентов для очистки вод. Этот минерал является эффективным заменителем ряда материалов: асбеста, каолина, мела, талька, диоксида титана при производстве отделочных материалов, изделий на асбестоцементной основе звуко- и теплоизоляционных материалов и т. д. Волластонит используется в качестве различных добавок в материалы с целью увеличения их прочности, жаростойкости, химической стойкости и износостойкости, улучшения диэлектрических и электрических характеристик, сокращения длительности технологических процессов при их изготовлении, снижения температуры обработки [1,2]. В обзоре рынка волластонита, выполненном исследовательской группой «Инфолайн», отмечается, что в настоящее время по объемам производства, потребления и экспорта волластонита на первом месте находится Китай, где объем производства волластонита превышает 300 тыс. т/год. Второе место в мире по объемам производства волластонита занимает Индия, третье – США, где добыча волластонита ведется уже более 60 лет [3].

В Российской Федерации, несмотря на существующую потребность многих отраслей отечественного производства в волластоните и наличие разведанных месторождений данного минерала, его добыча практически отсутствует. При этом о «волластонитовой проблеме» неоднократно упоминали ученые, работающие в области материаловедения, химической технологии, геологии, экономики [4–7].

Однако в Российской Федерации, кроме природных месторождений волластонита, существует большое количество так называемых «техногенных месторождений», являющихся перспективным сырьевым источником для получения синтетического волластонита. Анализ проводимых научных исследований и существующих научных работ за период с 70-х гг. XX в. по настоящее время показал, что российскими учеными и учеными бывшего СССР активно проводились и проводятся исследования, связанные с использованием кальций- и кремнийсодержащих техногенных отходов для получения волластонита. Разработано большое количество способов получения синтетического волластонита, в частности, из таких отходов как фосфогипс, белитовый (нефелиновый) шлам, электротермофосфорные шлаки, отходы производства фтористого алюминия. Причем в ряде работ для синтеза волластонита использовано два или

более видов техногенных отходов. Виды некоторых кальций-и кремнийсодержащих отходов и ссылки на ряд научных работ, посвященных получению волластонита с их использованием, приведены в таблице.

Как видно из представленной таблицы, существует достаточно большой перечень сырьевых источников для получения волластонита из кальций- и кремнийсодержащих в виде многотоннажных техногенных отходов.

С 2007 г. Институтом химии Дальневосточного отделения Российской академии наук совместно с Владивостокским государственным университетом экономики и сервиса, Дальневосточным федеральным университетом и армянскими учеными активно проводятся работы, связанные с разработкой физико-химических основ комплексной переработки борогипса с получением гидросиликатов кальция, волластонита и калийных удобрений. Борогипс представляет особый интерес, поскольку содержит в своем составе как кальциевую, так и кремниевую составляющие в оптимальном соотношении для получения волластонита, в связи с чем не требуется сырье из дополнительных источников для дошихтовки исходной смеси. В результате проведенных работ исследованы кинетические закономерности ультразвукового, микроволнового и автоклавного синтеза силикатов кальция из борогипса [33–35]. Продолжением работ стало получение волластонита автоклавным способом с игольчатой формой частиц, что является важным аспектом, учитываемым при выборе областей применения.

Таблица

*Виды некоторых техногенных отходов, используемых в исследованиях по получению синтетического волластонита в период с 70-х гг. XX в. по настоящее время*

№ п/п	Отходы	Литература
<b>Кальцийсодержащие отходы</b>		
1	Фосфогипс	1, 8–13
2	Отход производства кальцинированной соды	14
3	Отходы со стадии сепарации производства карбида кальция	15
<b>Кремнийсодержащие отходы</b>		
4	Отходы производства фтористого алюминия (кремнегель)	8–12, 16
5	Отходы ферросплавного производства (микрокремнезем)	17–19
6	Золошлаковые отходы от сжигания бурых углей	20
<b>Отходы, содержащие кальций и кремний</b>		
7	Белитовый (нефелиновый) шлак	19, 21–26
8	Электротермофосфорный шлак	27–30
9	Шлаки металлургического производства	31
10	Борогипс	32–35

Таким образом, в России существует ряд предпосылок для производства синтетического волластонита:

- широкий спектр кальций и кремний-содержащих техногенных отходов, накопленных на территории РФ (практически в каждом регионе) в большом количестве;
- проведенные обширные научные исследования с вовлечением техногенных отходов в процесс получения волластонита;
- научные разработки, позволяющие получать волластонит высокого качества одновременно из двух и более видов техногенных отходов, а также из отходов, содержащих кальциевую и кремниевую составляющие в оптимальном соотношении.

Все эти предпосылки способствуют снижению потребности России в волластонитовом сырье и избавят от необходимости импортозамещения при одновременном решении проблемы утилизации техногенных месторождений.

### Литература

1. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Андреева Н.Н., Холькин А.И. Получение и применение синтетического волластонита из природного и техногенного сырья // Химическая технология. 2004. № 9. С.4–11.
2. Тюльнин В.А., Ткач В.Р., Эйрих В.И., Стародубцев Н.П. Волластонит: уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения. М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2003. 144 с.
3. Обзор рынка волластонита в СНГ // Исследовательская группа «Инфолайн». М., 2011. 99 с.

4. Гладун В.Д., Холькин А.И., Акатьева Л.В. Перспективы создания производства синтетического волластонита в России // Химическая технология. 2007. Т. 8. № 5. С. 201–204.
5. Эйрих Ю.В. Экономическое обоснование целесообразности освоения месторождений волластонитовых руд : автореф. дис. ... канд. экон. наук / Московский государственный горный университет – Москва, 2007. 19 с.
6. Гусев А.И. Проблемы волластонитового сырья в России // Успехи современного естествознания. 2014. № 2. С. 55–59.
7. Плотникова Е.Н. Оценка освоения волластонитовых месторождений в геопространстве // Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2012. VIII Междунар. науч. конгр., 10–20 апреля 2012 г., Новосибирск : Междунар. науч. конф. «Геопространство в социальном и экономическом дискурсе» : сб. материалов в 2 т. Т. 2. – Новосибирск : СГГА, 2012. С. 144–147.
8. Холькин А.И., Гладун В.Д., Акатьева Л.В. Физико-химический анализ как методологическая основа процессов переработки минерального сырья и получения неорганических материалов // Химическая технология. 2011. Т.12. № 8. С.449–464.
9. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Холькин А.И. Синтетические силикаты кальция. М.: Изд-во «ИРИСБУК», 2011. 232 с.
10. Пат. 2090501 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С 01 В 33/24. Способ получения тонкодисперсного волластонита / В.Д. Гладун, Н.Н. Андреева, А.П. Нилов, А.П. Волошкин, А.Н. Ивашкевич, С.А. Романчук, В.А. Ильин. – № 96100936/25 ; заявл. 17.01.96 ; опубл. 20.09.97, Бюл. № 26.
11. Патент 2091304 Российская Федерация, МПК С01В 33/24. Способ получения волластонита / Л.А. Башаева, И.А. Башаева, В.Д. Гладун, Л.К. Дубинина, В.А. Ильин. – № 96101391/25; заявл. 23.01.1996 ; опубл. 27.09.97.
12. Пат. 2213054 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 01 В 33/24. Способ получения тонкодисперсного силиката кальция (варианты), тонкодисперсный силикат кальция (варианты), окрашенная композиция / В.Д. Гладун, А.И. Холькин, Л.В. Акатьева, Н.Н. Андреева. – № 2002129936/12 ; заявл. 11.11.02 ; опубл. 27.09.03.
13. А. с. 827386 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения синтетического волластонита / Г.О. Григорян, Е.М. Хечумян. – № 2517256/23-26; заявл. 01.08.77 ; опубл. 07.05.81, Бюл. № 17.
14. А. с. 1126540 А СССР, С 01 В 33/24. Шихта для синтеза волластонита / И.Д. Зайцев, В.И. Жуковин, Г.А. Ткач, А.Я. Белик, М.И. Рыщенко, Г.А. Солдатов, В.А. Шеховцова, А.З. Иващенко. – № 3522674/23-26; заявл. 13.12.82 ; опубл. 30.11.84, Бюл. № 44.
15. Патент 2181105 Российская Федерация, МПК С01В 33/24. Синтетический волластонит и способ его получения / А.В. Мананков, А.А. Локтюшин, Л.И. Кутянин, Е.В. Богач, И.М. Мильготин, В.Г. Сидоров, О.И. Стужук, Т.Д. Бульдина. – № 2000122812/12; заявл. 01.09.2000 ; опубл. 10.04.02.
16. 38. А. с. 865794 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения волластонита / А.К. Гармуте, К.И. Саснаускас. – № 2871321/23-26; заявл. 22.01.80 ; опубл. 23.09.81, Бюл. № 35.
17. Патент 2380340 Российская Федерация, МПК С04В 33/24. Способ получения шихты для синтеза волластонита и ее состав / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, Н.П. Шляева. – № 2008147453/03; заявл. 01.12.2008 ; опубл. 27.01.10.
18. Карионова Н.П. Пористые волластонитсодержащие керамические материалы на основе композиций высококремнеземистого сырья с природными и техногенными компонентами : автореф. дис. ... канд. тех. наук / ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». – Томск, 2013. 22 с.
19. Антипина С.А., Верещагин В.И., Егорова С.В. Синтез волластонита на основе нефелинового шлама // Техника и технология силикатов. 2010. № 4. С. 28 – 30.
20. Павлов И.В., Павлов В.Ф., Шабанов В.Ф. Способ получения волластонита из золошлаковых отходов от сжигания бурых углей // Химическая технология. 2011. Т.12. № 4. С. 193–197.
21. А. с. 681018 СССР, С 04 В 33/02. Шихта для изготовления стеновых керамических изделий и способ ее приготовления / П.А. Иващенко, Н.А. Хренов, В.П. Варламов, А.И. Березин. – № 2586191/29-33; заявл. 03.03.78 ; опубл. 25.08.79, Бюл. № 31.
22. А. с. 682449 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения синтетического волластонита / П.А. Иващенко, Л.А. Кройчук, Н.А. Хренов, В.П. Варламов. – № 2583131/23-26; заявл. 2.02.78 ; опубл. 30.08.79, Бюл. № 32.
23. А. с. 694480 СССР, С 04 В 35/14; С 04 В 33/13. Шихта для синтеза волластонита / П.А. Иващенко, В.П. Варламов, Н.А. Хренов, А.И. Березин. – № 2597027/29-33; заявл. 15.03.78 ; опубл. 30.10.79, Бюл. № 40.

24. А. с. 1011514 А СССР, С 01 В 33/24. Способ получения волластонита / А.В. Мананков, В.М. Яковлев, А.Д. Строителей, Л.Д. Проскуряков, Д.М. Черток, Е.Г. Задов. – № 3349215/23-26; заявл. 16.10.81 ; опубл. 15.04.83, Бюл. № 14.
25. А. с. 1331827 А1 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения волластонита / А.В. Мананков, В.М. Яковлев, Е.Я. Горюхин, В.В. Хахлов. – № 4047702/31-26; заявл. 01.04.86 ; опубл. 23.08.87, Бюл. № 31.
26. Еромасов Р.Г., Никифорова Э.М., Ступко Т.В., Кравцова Е.Д., Спектор Ю.Е. Оптимизация технологических параметров получения облицовочных керамических материалов на базе кальций-силикатного техногенного сырья // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 6; URL: <http://www.science-education.ru/106-r8048>.
27. Патент 21203 Республика Казахстан, МПК C01B 33/24. Способ получения волластонита // В.Ф. Вернер, Т.М. Худякова, В.И. Михайлова. – № 2008/0466.1; заявл. 21.04.2008 ; опубл. 15.05.09, Бюл. № 5.
28. Патент 27449 Республика Казахстан, МПК C01B 33/24. Способ получения волластонита // Р.И. Батькаев, Л.Р. Батькаева, Н.Р. Батькаева. – № 2012/0509.1; заявл. 28.04.2012 ; опубл. 15.10.13, Бюл. № 10.
29. Патент 2089527 Российская Федерация, МПК C04B 35/22; C04B 35/653; C01B 33/24; C04B 5/06. Способ получения волластонита / К.Х. Ахатов, Л.А. Башаева, Б.Л. Левинтов. – № 94025009/03; заявл. 13.07.1994 ; опубл. 10.09.97.
30. Патент 25064 Республика Казахстан, МПК C01B 33/24. Способ получения тонкодисперсного волластонита // В.Ф. Вернер, В.К. Бишимбаев, Т.М. Худякова, К.М. Гаппарова. – № 2011/0305.1; заявл. 29.03.2011 ; опубл. 15.12.11, Бюл. № 12.
31. Шабанов В.Ф., Павлов В.Ф., Павленко Н.И. Пористый волластонит на основе шлаков металлургического производства // Строительные материалы. 2002. № 4. С. 40–42.
32. А. с. 1446129 А1 СССР, С 04 В 35/22. Способ получения синтетического волластонита и диоксида серы / В.А. Ершов, Л.В. Юмашев, В.Л. Кузнецова, А.А. Егоров, Е.В.
33. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Колзунов В.А., Сушков Ю.В., Чередниченко А.И., Крысенко Г.Ф., Баринов Н.Н. Получение силикатов кальция из отходов переработки борсодержащего минерального сырья // Химическая технология. 2011. Т. 12. № 3. С. 142–147.
34. Гордиенко П.С., Баграмян В.В., Ярусова С.Б., Саркисян А.А., Крысенко Г.Ф., Полякова Н.В., Сушков Ю.В. Влияние микроволновой обработки на кинетику формирования и морфологию гидросиликатов кальция // Журнал прикладной химии. 2012. Вып. 85. № 10. С. 1582–1586.
35. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Супонина А.П., Сушков Ю.В., Степанова В.А. Влияние ультразвуковой обработки на кинетику формирования гидросиликата кальция из борсодержащих техногенных отходов // Химическая технология. 2014. Т. 15, № 10. С. 577–581.

## ՌՈՒՍԱՍՏԱՆԻ ՏԵԽՆՈԳԻԱԿԱՆ ԹԱՓՈՆՆԵՐԻՑ ՄԻՆԹԵՏԻԿ ՎՈԼԱՍՏՈՆԻՏԻ ՍՏԱՑՆԱՆ ՀԵՌԱՆԿԱՐՆԵՐԸ

**Յառուստվա Ս.Բ., Գորդիենկո Պ. Ս.**

Աշխատանքում ներկայացված են XX դարի 70-ական թվականներից մինչև մեր օրերը տարբեր բնույթի տեխնոլոգիաների թափոններից սինթետիկ վոլաստոնիտի ստացմանը, որը նվիրված է գիտական հետազոտությունների վերլուծությանը: Ցույց է տրված բորի արտադրության բազմատոննաժային տեխնոլոգիաների թափոնից ասեղնային վոլաստոնիտի ստացման հնարավորությունը:

## 3.7. МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ ГИДРОСИЛИКАТОВ МАГНИЯ

Баграмян В.В.

*Институт общей и неорганической химии им.М. Манвеляна НАН РА, Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, II переулок, дом 10, v\_bagramyan@mail.ru*

**Ключевые слова:** гидросиликат магния, гидротермально - микроволновая обработка, энстатит, форстерит

Благодаря своим специфическим свойствам силикаты магния в настоящее время получили широкое применение в качестве поглотителей, обесцвечивающих агентов, катализаторов, наполнителей для красок, в производстве стекла, керамики, для тонкослойного хроматографического разделения смесей веществ, извлекаемых из биологических объектов.

Синтез гидросиликатов магния из водных растворов описан в литературе [1-5]. Синтез высокомолекулярных силикатов магния методом осаждения из водных растворов силиката натрия и растворимых солей магния прост в осуществлении и экономичен. Однако, в течение последних двадцати лет все возрастающий интерес проявляется к химическим реакциям, протекающим в условиях микроволнового облучения [6-11]. Микроволновая обработка, сочетаемая с гидротермальной, благодаря равномерному и быстрому нагреву реакционной смеси, контролю за временем процесса, а также условиям высокой чистоты процесса, является эффективным способом получения неорганических материалов.

Цель данной работы – разработка метода получения высокомолекулярных гидросиликатов магния из водных растворов посредством гидротермально-микроволнового способа и изучение основных физико-химических процессов, протекающих при их термообработке до 1500 °С.

Для синтеза использовали хлорид магния  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  марки “х. ч.” и  $Na_2O \cdot nSiO_2$  с молярным соотношением оксидов  $SiO_2:Na_2O=(3-1):1$ . Раствор  $Na_2O \cdot nSiO_2$  получили гидротермально-микроволновой переработкой перлитов Арагцкого месторождения [11]. Очистку силикатного раствора от красящих примесей (оксидов железа и др.) осуществляли способом, разработанным нами [12]. Расчет количеств исходных реагентов вели согласно реакциям, приведенным ниже:



Синтез гидросиликатов магния осуществляли на бытовой микроволновой печи марки “CE1073AR” фирмы “Samsung”, переделанной для проведения химических процессов в открытой стеклянной колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой. Условия синтеза: частота микроволн – 2,45 ГГц, мощность микроволновой печи – 600 Вт.

Синтез осуществляли взаимодействием растворов хлорида магния и силиката натрия, поддерживая pH среды 7,0. Приливание первых же порций  $MgCl_2$  к раствору силиката натрия мгновенно приводило к образованию белого хлопьевидного осадка. После выдержки в течение 10-15 минут при непрерывном перемешивании и при температуре кипения осадок отфильтровывали на лабораторном нутч-филт্রে и тщательно отмывали от ионов  $Cl^-$  горячей водой путем репульсации, после чего высушивали при 120 °С.

Определение  $SiO_2$  и  $MgO$  проводили весовым методом. Количественное определение  $Fe_2O_3$  в силикатах проводилось химическим и спектрофотометрическим методами анализов. Спектрофотометрический анализ проводили на спектрофотометре ААС-1.

Рентгенофазовый анализ термообработанных силикатов  $MgO \cdot SiO_2$ ,  $MgO \cdot 2SiO_2$ ,  $MgO \cdot 3SiO_2$  проводили порошковым методом на дифрактометре ДРОН-2,  $CuK\alpha$  излучение; а дифференциально-термический и термогравиметрический анализ до температуры 1000 °С на приборе «Дериватограф» Венгерской фирмы МОМ.

В табл. 1 приведены условия синтеза и количества исходных материалов. Результаты химических анализов 3-х параллельных опытов синтеза силикатов магния приведены в табл. 2.

Согласно данным химических анализов осадка (силикатов магния) и растворов, при молярном соотношении  $SiO_2:Na_2O=1$  в исходном растворе силиката натрия синтезированная твердая фаза имеет состав

$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , а при мольном соотношении  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=2$  и  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=3$  –  $\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  соответственно.

Результаты термического анализа  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , высушенных при  $120^\circ\text{C}$ , приведены на рис. 1, а в табл. 3 – температуры эндотермических и экзотермических процессов.

Эндотермические эффекты сопровождаются потерей массы, обусловленной уходом воды. Причем потеря воды происходит в 2-3 стадии. То есть, кроме адсорбционной воды, уходящей в первой стадии, имеется химически связанная вода. Для выявления процессов, происходящих при экзотермических эффектах, проведены рентгеновские исследования образцов, выдержанных при температурах  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1300^\circ\text{C}$ ,  $1500^\circ\text{C}$  в течение одного часа.

Результаты в виде штрихрентгенограмм приведены на рис. 2. В табл. 4 даны фазы, обнаруженные рентгенофазовым анализом

Таблица 1

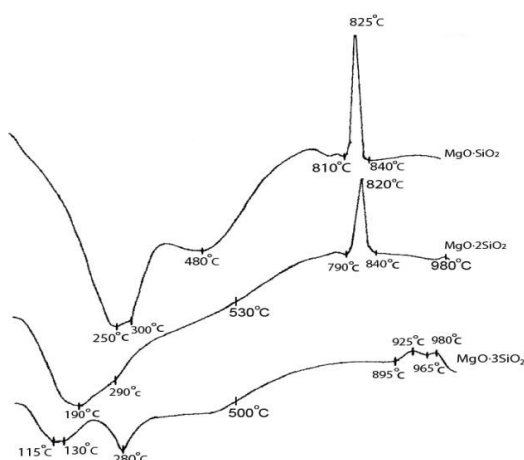
Условия синтеза и количество исходных материалов

№	Условия синтеза		Исходные вещества					
	T °C	pH	Na <sub>2</sub> O·nSiO <sub>2</sub>				MgCl <sub>2</sub>	
			Na <sub>2</sub> O, г/л	SiO <sub>2</sub> , г/л	$M(\frac{\nu\text{SiO}_2}{\nu\text{Na}_2\text{O}})$	объем, мл	MgO, г/л	объем, мл
1	60	7,0	93,0	90,0	1.0	250	102.0	562
2	60	7,0	68,3	132,3	2.0	250	102.0	413
3	60	7,0	53,9	156,5	3.0	250	102.0	322

Таблица 2

Средний химический состав синтезированных силикатов магния в пересчете на сухое вещество

№	Соединение	Состав масс. %		SiO <sub>2</sub> , моль	MgO, моль	$M(\frac{\nu\text{SiO}_2}{\nu\text{MgO}})$
		SiO <sub>2</sub>	MgO			
1	MgO · SiO <sub>2</sub>					
	хим. анализ	28,05	71,85	0,46	0,47	0,98
	расчетный	28,17	71,83	0,47	0,47	1,00
2	MgO · 2SiO <sub>2</sub>					
	хим. анализ	43,80	56,20	0,73	0,37	1,97
	расчетный	44,05	55,95	0,73	0,36	2,00
3	MgO · 3SiO <sub>2</sub>					
	хим. анализ	53,65	46,35	0,89	0,30	2,60
	расчетный	54,30	45,70	0,90	0,30	3,00

Рис. 1. Дифференциально-термические кривые образцов  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2$

Исходя из проведенных дифференциально-термического, термогравиметрического и рентгенофазового исследований, можно констатировать, что при синтезе силикатов магния образуются химические соединения и твердые растворы  $\text{SiO}_2$  в гидросиликатах с общей формулой  $\text{MgO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $n=1-3$ ).

Таблица 3

Термические эффекты образцов  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2$

Образцы	Температуры эндотермических процессов, °C				Температуры экзотермических процессов, °C	
$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	250	300	480	-	825	-
$\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	190	290	530	-	820	980
$\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2$	115	130	280	500	925	980

Таблица 4

Кристаллические фазы, образовавшиеся при термообработке образцов  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2$

Образцы	Температура Выдержки, °C 1 час		
	1000	1300	1500
$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	Энстатит	Энстатит	Форстерит
$\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	Энстатит, Кристобалит	Энстатит, Кристобалит	Энстатит, Кристобалит, Форстерит
$\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2$	Энстатит, Кристобалит	Энстатит, Кристобалит	Энстатит, Кристобалит, Форстерит

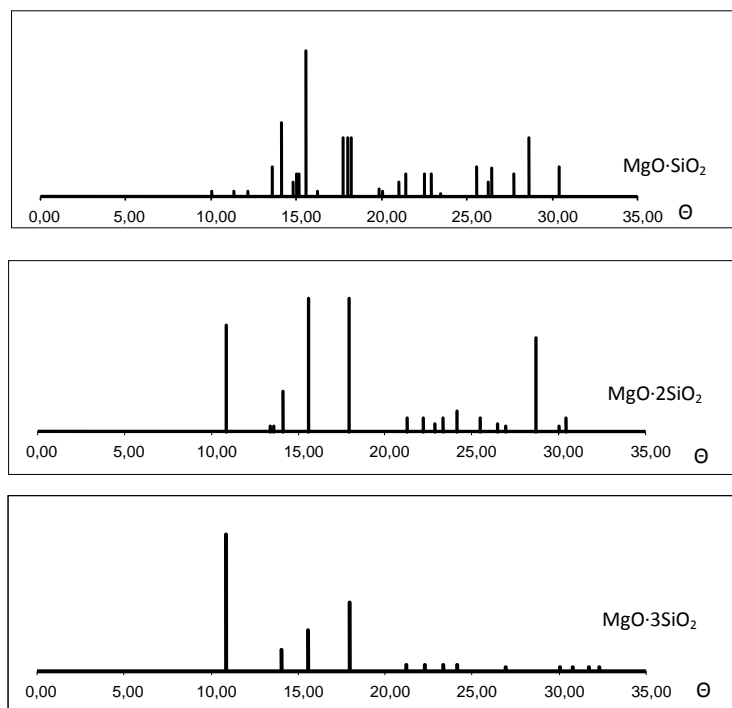


Рис. 2. Штрихрентгенограммы  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2$ , термообработанных при 1000 °C  
Физико-химические исследования показали:



**MgO·SiO<sub>2</sub>** – эндотермические эффекты при 250 °С, 300 °С и 480 °С, экзотермический эффект при 825 °С. Эндотермические эффекты обусловлены удалением адсорбционной и химически связанной воды. Экзотермический эффект при 825 °С соответствует переходу аморфного метасиликата магния в кристаллический с образованием кристаллической фазы энстатита (MgSiO<sub>3</sub>). Образцы MgO·SiO<sub>2</sub>, термообработанные при 1300 °С также имеют кристаллическую фазу энстатита, который при 1500 °С переходит в форстерит (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>).

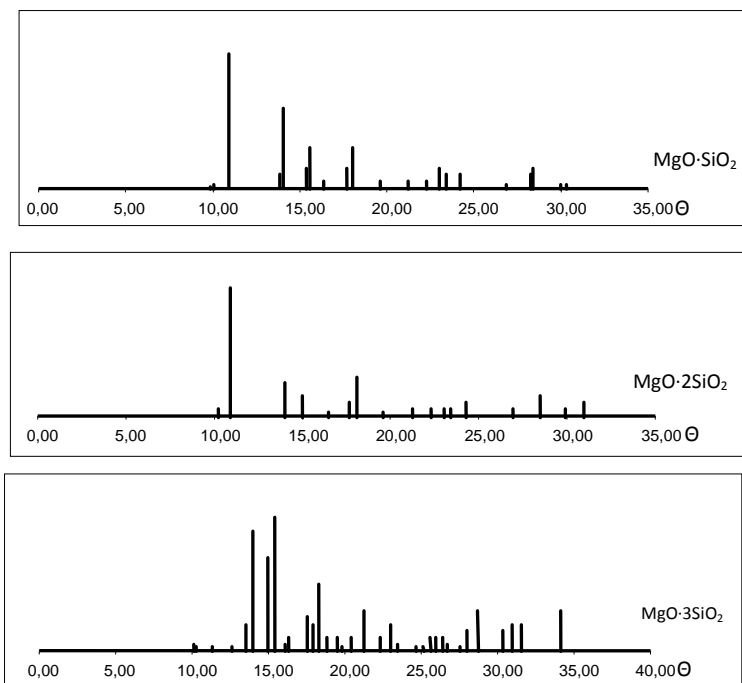


Рис. 3. Штрихрентгенограммы MgO·SiO<sub>2</sub>, MgO·2SiO<sub>2</sub>, MgO·3SiO<sub>2</sub>, термообработанных при 1300 °С

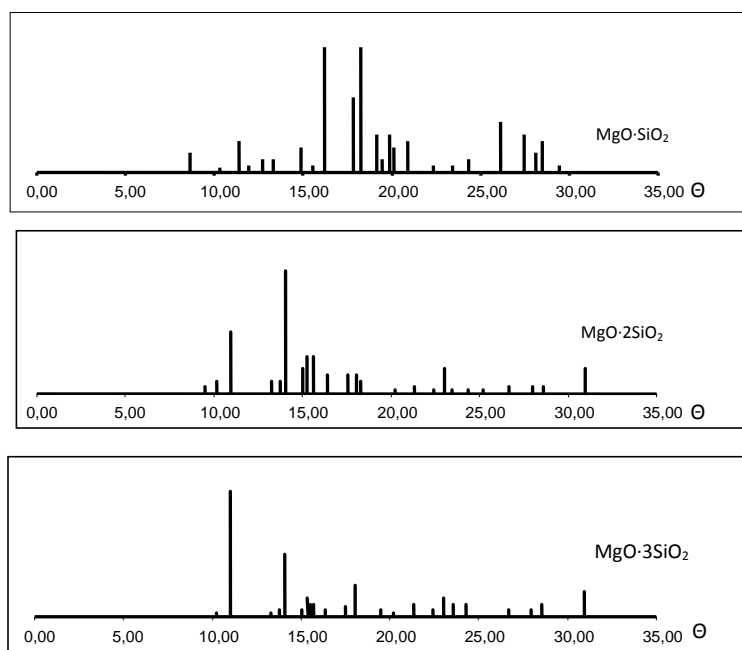


Рис. 4. Штрихрентгенограммы MgO·SiO<sub>2</sub>, MgO·2SiO<sub>2</sub>, MgO·3SiO<sub>2</sub>, термообработанных при 1500 °С

**MgO·2SiO<sub>2</sub>** – эндотермические эффекты при 190 °С, 290 °С и 530 °С, экзотермические при 820 °С и 980 °С. Эндотермические эффекты обусловлены удалением адсорбционной и химически связанной воды. Экзотермический эффект при 820 °С и 980 °С соответствует переходу аморфного дисиликата магния в

кристаллический с образованием кристаллической фазы энстатита и кристобалита. Образцы  $\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , термообработанные при 1300 °С, также имеют кристаллическую фазу энстатита и кристобалита, а при 1500 °С – энстатита, кристобалита и форстерита.

$\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2$  – эндотермические эффекты при 115 °С, 130 °С, 280 °С и 480 °С, экзотермический эффект при 925 °С и 980 °С. Эндотермические эффекты обусловлены удалением адсорбционной и химически связанной воды. Экзотермический эффект при 925 °С и 980 °С соответствует переходу аморфного трисиликата магния в кристаллический с образованием кристаллической фазы энстатита и кристобалита. Образцы  $\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2$ , термообработанные при 1300 °С также имеют кристаллическую фазу энстатита и кристобалита, а при 1500 °С – энстатита, кристобалита и форстерита.

Установлено, что силикатный модуль синтезированного силиката магния ( $\text{MgO} \cdot n\text{SiO}_2$ ) строго соответствует силикатному модулю исходного раствора силиката натрия ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ). Показано, что микроволновый нагрев приводит к ускорению процессов синтеза. Установлено, что при термообработке синтезированных силикатов магния происходят фазовые превращения аморфной структуры силиката магния с образованием кристаллических фаз в виде энстатита, кристобалита и форстерита.

Таким образом, микроволновый синтез вследствие образования кристаллических центров во всем объеме реакционной смеси при синтезе гидросиликатов дает лучшие результаты по сравнению с известными методами и приводит к сокращению времени всего процесса в 2-3 раза.

### Литература

1. Ермоленко Н.Ф., Папкович Г.А., Фрунтова Н.Д. Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов. -Минск: Наука и техника.1971. -285 с.
2. Третьяк М.Г., Пионтковская М.А., Косматый Е.С. и др. Структура и свойства силиката магния-эффективного адсорбента в анализе песцититов. -Журн. прикл.химии,1971,44, вып.1, с.34-39.
3. Егиазарян Дж.П. Синтез высококремнеземистых гидратированных силикатов Ca, Mg, Zn из различного кремнийсодержащего сырья и их применение. Автореферат кандидатской диссертации, Москва -1984.
4. Баграмян В.В., Саркисян А.А., Бабалян Г.Г. Синтез и физико-химические исследования высокомолекулярных гидросиликатов магния. Труды международной научно-практической конференции. Наука и технология силикатных материалов-настоящее и будущее, г. Москва, 2003, с 168-171.
5. Н.И. Малявский, В.В. Зверева, Новый метод золь-гель синтеза ортосиликатов, Вестник МГСУ.2013,10, с.140-146.
6. Берданосов С.С. // Соросовский образовательный журнал, 2001, т. 7, №1, с. 127.
7. Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Улаев Н.С., Шавшукова С.Ю. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. М., Химия, 2003, с.220.
8. Баграмян В.В., Саркисян А.А., Меликсетян А.М., Казарян А.А., Леонелли К., Микроволновый синтез растворов силикатов щелочных силикатов, Хим. ж. Армении, 2013, т.66, No.1, с. 49-56.
9. Баграмян В.В., Микроволновый синтез растворов силикатов натрия из кварцита. Материалы III Международной конференции по химии и химической технологии, Ереван 2013, с.320-322.
10. Baghramyan V.V., Sargsyan A.A., Meliksetyan A. M., Ghazaryan A.A, Leonelli C. The influence of microwave treatment on the formation kinetics of alkaline silicate solutions. 2-nd Global Congress on Microwave Energy Applications, 2012, Kalifornia, Book of Abstracts, p. 98.
11. В. В. Баграмян, А. А. Саркисян, К. Понзони, Р. Роса, К. Леонели. Получение растворов силиката натрия из перлита микроволновым методом, Журнал Химическая Технология. 2014, 10, с.585-590.
12. Баграмян В.В., Саркисян А.А., Очистка жидкого стекла микроволновым методом в сочетании с электромагнитной обработкой, Журнал Химическая Технология. 2015, 8, с.392-397.

### ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ՀԻՂՈՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ՄԻԿՐՈԱԼԻՔԱՅԻՆ ՄԻՆԹԵԶ

#### Բաղրամյան Վ.Վ

Մշակվել է մագնեզիումի հիդրոսիլիկատների ստացման նոր եղանակ միկրոալիքային քիմիայի մեթոդով՝ տեղական սիլիկահող պարունակող ապառի պեդիտների հիման վրա: Մեթոդի առավելությունը կայանում է նրանում, որ պեդիտի հիդրոթերմալ –միկրոալիքային մշակման շնորհիվ ցածր ջերմաստիճաններում ստացվում է նատրիումի սիլիկատի լուծույ: Ստացված նատրիումի

սիլիկատի և մագնեզիումի քլորիդի լուծույթների փոխազդեցության արդյունքում սինթեզվում են տրված բաղադրության մագնեզիումի հիդրոսիլիկատներ, որոնք ջերմամշակման պայմաններում վերածվում են էնստատիտի և ֆորստերիտի:

Ստացված նյութերի քիմիական բաղադրությունները, բյուրեղային կամ ամորֆ կառուցվածքը և ստացման պայմանները հաստատվել և որոշվել են քիմիական, ջերմագրական և ռենտգենաֆազային անալիզների արդյունքների վերլուծության հիման վրա:

Հաստատվել է, որ միկրոալիքային քիմիայի մեթոդը արագացնում է մագնեզիումի սիլիկատների բյուրեղական ֆազերի առաջացումը և մոտ 2-3 անգամ կրճատում է ամբողջ գործընթացի տևողությունը:

### 3.8. ВЛИЯНИЕ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ НА СИНТЕЗ $\beta$ -ВОЛЛАСТОНИТА, ИСПОЛЬЗУЯ КРЕМНЕЗЕМ, СФОРМИРОВАННЫЙ ИЗ СИЛИКАТНЫХ СЛОЕВ СЕРПЕНТИНА

Бегларян А.А., Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Габриелян А.А., Терзян А.М.

*Институт общей и неорганической химии НАН РА, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, 2-ой переулок, дом 10,  
[Nayk\\_b@mail.ru](mailto:Nayk_b@mail.ru)*

**Ключевые слова:** серпентин, кремнезем со слоистой структурой, NaOH,  $\beta$ -волластонит, ларнит

Для получения  $\beta$ -волластонита ( $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>) очень часто используется двухступенчатый способ, основанный на многочасовой гидротермальной обработке системы Ca(OH)<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O в автоклавных условиях и обжиге полученных соединений, что естественно связано со сложностью аппаратуры и требует большой расход энергии, который необходим для формирования из традиционных форм диоксидов кремния SiO<sub>2</sub>, (кварц, диатомиты, разные производственные кремнеземистые отходы и т. д) промежуточных гидро- и гидроксосиликатов кальция с цепочечным строением, например, тоберморита (Ca<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) или ксонотлита (Ca<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(OH)<sub>2</sub>) [1].

Однако экспериментальные данные показали, что если в качестве исходного сырья использовать новую нетрадиционную форму аморфного кремнезема, сформированного из силикатных слоев серпентина (Mg(Fe))<sub>6</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub> при помощи нового подхода к кислотной обработке термообработанных серпентинов, то можно значительно упростить процесс и условия получения  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> [2]. Применение этого кремнезема позволяет избежать многочасовую автоклавную обработку и получить смешиванием нагретой до температуры кипения суспензии из Ca(OH)<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в условиях атмосферного давления такие аморфные гидро- и гидроксосиликаты кальция, которые при обжиге, начиная с температуры 800-810 °С, превращаются в  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> с игольчатым габитусом кристаллов. Такой малый расход энергии объясняется структурными особенностями данного кремнезема, а именно наличием готовых метасиликатных цепочек, вовлеченных в его структуру при формировании во время выщелачивания дегидратированных серпентинов по новому методу [3, 4], поскольку структура волластонита также состоит из бесконечных (SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> цепочек.

Формирование силикатных слоев серпентинов протекало в гидротермальных условиях при температурах ниже 500 °С в “серпентинизирующем” растворе путем поликонденсации гидратированных кремниевых кислот, заранее образованных из орто- [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> и метасиликатных [(SiO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>]<sub>n</sub> анионов, перешедших в раствор при растворении оливина (Mg(Fe))<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и пироксенов (Mg(Fe))<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> соответственно. При кислотной обработке дегидратированного серпентина орто- [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, ди- [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>6-</sup> и другие олигосиликатные анионы, вовлеченные в построение силикатного слоя серпентина из оливина, легко отделяются от силикатного слоя и переходят в раствор в виде кремниевых кислот наряду с соединениями железа (III) и магния [2, 5]. Остальные фрагменты силикатного слоя серпентина, главным образом состоящие из метасиликатных цепочек (SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, перешедших в силикатный слой из пироксенов при формировании серпентина, легко отделяются от раствора и непрореагировавшей части путем декантации и фильтрации [2]. В итоге, осадок, остающийся на фильтре после фильтрации, является аморфным кремнеземом со слоистой структурой, сформированной главным образом из метасиликатных цепочек, что является главным фактором, позволяющим избежать многочасовую автоклавную обработку и получить  $\beta$ -волластонит обжигом соединений, полученных в обычных условиях при атмосферном давлении в течение двух часов простым перемешиванием кипящей суспензии из Ca(OH)<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O.

Однако, среди множества работ, связанных с синтезом  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>, особое внимание привлекла статья, посвященная влиянию катионов Na<sup>+</sup> на стабильность полуморфного гидросиликата кальция и его рекристаллизацию в тоберморит во время гидротермальной обработки, а также на температуру превращения этих соединений в волластонит при нагреве [6].

Принимая во внимание вышеизложенный факт, было проведено исследование влияния гидроксида натрия NaOH на синтез  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> при применении аморфного кремнезема, сформированного из силикатных слоев серпентина с вовлечением дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) методов анализов.

Восемь образцов суспензий приготавливалось из данного аморфного кремнезема и CaO, взятых в мольных соотношениях CaO:SiO<sub>2</sub>=1:1, дистиллированной воды при соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж =1:15 и разного мольного содержания раствора NaOH в пересчете на его оксид: n= 0, 0.0125, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.15, которые после нагревались до температуры 95 °С и обрабатывались приводной мешалкой в обычных условиях при атмосферном давлении в течение 2 час. Полученный осадок высушивался и подвергался ДТА. После ДТА полученные образцы исследовались с помощью РФА. Все рефлексы отражения расшифрованы и идентифицированы с помощью компьютерной базы данных JCPDS–ICDD 2004 года.

На кривых ДТА всех образцов, наблюдается ряд эндотермических эффектов до температуры 800 °С и интенсивных экзотермических эффектов в области температур 800–835 °С (рис. 1). Эндотермические эффекты, наблюдаемые в области низких температур (100–210 °С), вызваны удалением из синтезированных гидросиликатов кальция адсорбированной и кристаллической воды; а в области 600–800 °С обусловлены процессом дегидроксидации содержащихся в гидросиликатах кальция гидроксильных ОН групп, сопровождаемым последующим образованием и удалением конституционной воды.

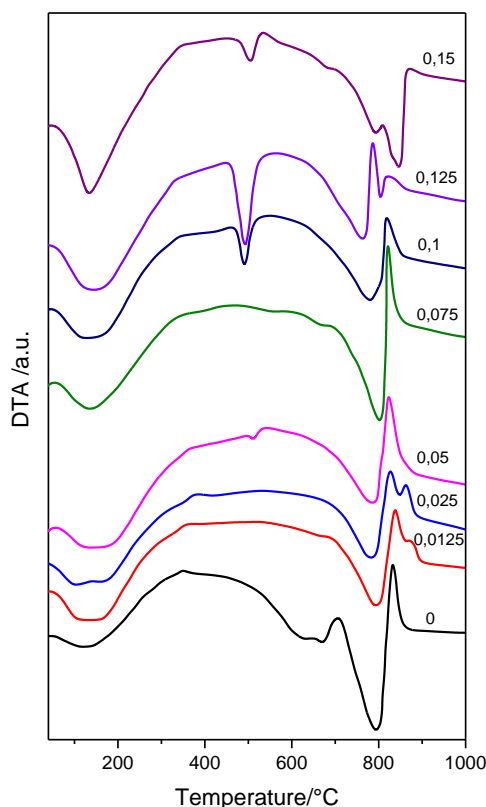


Рис. 1. Кривые ДТА образцов, полученных перемешиванием в течение 2 ч кипящей водной суспензии из Ca(OH)<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> и NaOH при n= 0, 0.0125, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.15

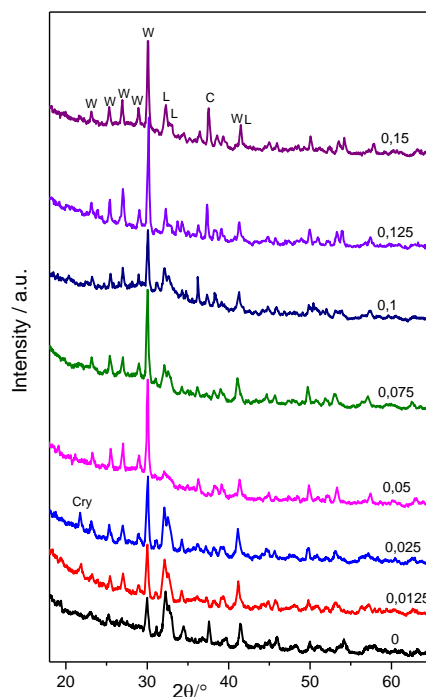


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученных в результате ДТА соединений, синтезированных из CaO, SiO<sub>2</sub> и NaOH при n= 0, 0.0125, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.15. W–β-волластонит; L–ларнит; C–оксид кальция; Cry–кристобалит

На кривых ДТА образцов, соответствующих n=0.05, 0.1, 0.125, 0.15, эндотермический эффект сравнительно низкой интенсивности с минимумом 500°С обусловлен процессом разложения

непрореагировавшего  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (рис. 1). Это подтверждается также результатами рентгенофазового анализа: на диффрактограммах этих образцов наблюдаются рефлексы отражения  $\text{CaO}$  (Card № 82–1690), который является одним из продуктов этого разложения (рис. 2).

После выделения конституционной воды на кривых ДТА всех образцов в интервале 800–835 °С фиксируются в основном ярко выраженные экзотермические эффекты (рис. 1), которые, согласно данным РФА, главным образом обусловлены процессами образования силикатов кальция, а именно,  $\beta\text{-CaSiO}_3$  и моноклинного ларнита ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) (Card № 83–0460) (рис. 2). Необходимо отметить, что из-за идентичности рефлексов отражения, свойственных полиморфным модификациям  $\beta$ -волластонита, моноклинному (Card № 84–0654) и триклинному (Card № 84–0655), синтезируемый конечный продукт можно рассматривать как одну из разновидностей указанных модификаций или их смесь. На диффрактограмме образца с  $n=0$  фиксируются наименьшей интенсивности рефлексы отражения, соответствующие образованию кристаллов  $\beta\text{-CaSiO}_3$ , и самые интенсивные пики, вызванные формированием ларнита (рис. 2). Интересно, что несмотря на то, что на кривой ДТА данного образца не прослеживается никакого экзотермического эффекта, вызванного разложением  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (рис. 1), на его диффрактограмме фиксируются рефлексы отражения  $\text{CaO}$  (рис. 2). Увеличение концентрации  $\text{NaOH}$  в исходном растворе, приводит к увеличению количества синтезируемого  $\beta\text{-CaSiO}_3$  и уменьшению образуемого ларнита, что подтверждается повышением интенсивностей диффракционных пиков, характерных для  $\beta\text{-CaSiO}_3$  на диффрактограммах образцов с  $n=0.0125, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.15$ , и менее интенсивными рефлексами отражения ларнита для образцов с  $n=0.0125, 0.025, 0.075, 0.1, 0.125, 0.15$  (рис. 2). На диффрактограмме образца с  $n=0.05$  фиксируются только наиболее интенсивные пики  $\beta\text{-CaSiO}_3$  при отсутствии рефлексов отражения, вызванных формированием ларнита (рис. 2), что свидетельствует о том, что данное количество  $\text{NaOH}$  является оптимальным для получения  $\beta\text{-CaSiO}_3$ .

На основе данных РФА можно заключить, что экзотермические эффекты с максимумами 830, 809 и 812 °С на кривых ДТА образцов с  $n=0, 0.075, 0.1$  соответственно являются результатом наложения на синтез  $\beta\text{-CaSiO}_3$  процесса образования ларнита (рис. 1). И только на кривой ДТА образца с  $n=0.05$  экзотермический пик с максимумом 810 °С вызван процессом формирования кристаллической решетки  $\beta\text{-CaSiO}_3$  (рис. 1). Что же касается двух, следующих друг за другом, экзотермических эффектов с максимумами 828 и 863, 812 и 852, 771 и 808, 788 и 851 °С для образцов с  $n=0.0125, 0.025, 0.125$  и  $0.15$  соответственно, то первый из них обусловлен образованием  $\beta\text{-CaSiO}_3$ , а второй – ларнита (рис. 1). При этом количество  $\text{NaOH}$ , добавляемое в случае образцов с  $n=0.125$  и  $0.15$ , приводит к значительному снижению температур формирования кристаллов  $\beta\text{-CaSiO}_3$  (рис. 1).

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКН МОН РА в рамках научного проекта №SCS 13YR-1D0005.

### Литература

1. Wu H., Yang J., Ma H.W., Wang M.W. Preparation of acicular wollastonite using hydrothermal and calcining methods. // *Integrated Ferroelectrics*. 2013. V. 146. № 1. P. 144–153.
2. Zulumyan N.O., Isaakyan A.R., Oganessian Z.G. A new promising method for processing of serpentinites. // *Russ J Appl Chem*. 2007. V. 80. № 6. P. 1020–1022.
3. Isahakyan A.R., Beglaryan H.A., Pirumyan P.A., Papakhchyan L.R., Zulumyan N.H. An IR spectroscopic study of amorphous silicas. // *Russ J Phys Chem A*. 2011. V. 85. №1. P.72–75.
4. Zulumyan N.O., Isaakyan A.R., Pirumyan P.A., Beglaryan A.A. The structural characteristics of amorphous silicas. // *Russ J Phys Chem A*. 2010. V. 84. №4. P. 700–702.
5. Zulumyan N., Mirgorodski A., Isahakyan A., Beglaryan H. The mechanism of decomposition of serpentines from peridotites on heating. // *J Therm Anal Calorim*. 2014. V. 115. № 2. P.1003–1012.
6. Matekonis G., Šiaučiūnas R., Vaičiukynienė D. Hydrothermal synthesis and characterization of  $\text{Na}^+$  and  $[\text{Al}^{3+}+\text{Na}^+]$ -substituted tobermorite in  $\text{CaO-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$  system. // *Materials science (Medžiagotyra)*. 2010. V. 16, № 3. P. 242–248.

**ՍԵՐՊԵՆՏԻՆԻ ՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ՇԵՐՏԵՐԻՑ ՁԵՎԱՎՈՐՎԱԾ ՍԻԼԻԿԱԶՈՂԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՄԲ  $\beta$ -ՎՈԼԱՍՏՈՆԻՏԻ ՄԻՆԹԵԶԻ ՎՐԱ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Բեգլարյան Հ.Ա., Զուլումյան Ն.Հ., Իսահակյան Ա.Ռ., Գաբրիելյան Ա.Ա., Թերզյան Ա.Մ.**

Ուսումնասիրվել է NaOH-ի տարբեր կոնցենտրացիաների ազդեցությունը  $\beta$ -վոլաստոնիտի սինթեզի վրա, որը ստացվում է 95 °C-ում և մթնոլորտային ճնշման պայմաններում ամորֆ սիլիկահողի, NaOH-ի և  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  խառնմամբ և ստացված միացությունների անմիջական թրծմամբ: Սիլիկահողը վերցվել է սերպենտինի սիլիկատային շերտերից: Որոշվել է NaOH-ի օպտիմալ այն քանակությունը, որը նպաստում է գերազանցապես  $\beta$ -վոլաստոնիտի առաջացմանը:

### 3.9. СИНТЕЗ КАТОДОЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТА ЦИНК-БЕРИЛЛИЯ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ

Егизарян Д.П., Князян Н.Б.

*Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА, Республики Армения, Ереван, 0051, ул. Аргутяна 2-ой пер., д. 10, ionx@sci.am*

**Ключевые слова:** катодолуминофор, силикат цинк-бериллия, осаждение

Люминофоры на силикатной основе получают все более широкое распространение в качестве катодолуминофоров для электронно-лучевых приборов. Они обладают рядом достоинств: высокой интенсивностью свечения, стабильностью при действии электронного пучка, устойчивостью к химическим и тепловым воздействиям. Активированный марганцем цинк-бериллий силикат  $(\text{ZnBe})_2\text{SiO}_4$ , является одним из наиболее эффективных катодолуминофоров, используемый в производстве проекционных кинескопов и осциллографических труб.

Основу люминофора готовят прокаливанием смеси оксидов цинка и бериллия с двуокисью кремния, предварительно измельченных в шаровой мельнице и просеянных через сито (содержание окиси бериллия составляет 13 моль%). Для большей полноты реакции смесь двукратно прокаливают при 1250 °С с промежуточным измельчением.

Настоящая работа посвящена возможности получения цинк-бериллий ортосиликатного люминофора, активированного марганцем, методом осаждения из растворов. В качестве исходных растворов были использованы щелочно-кремнеземистый раствор с кремневым модулем  $\text{SiO}:\text{NaO}=0,5$  водные растворы хлорида цинка и бериллия (содержание  $\text{BeO}$  13 моль%), водный раствор хлористого марганца  $\text{MnCl}_2$ . Опыты проводились при температуре 25° С в реакторе емкостью 0,5л, снабженном мешалкой (240 об/мин). Расчетные количества исходных растворов сливались в реактор при непрерывном перемешивании. Образовавшаяся пульпа перемешивалась в течение 0,5 часов, после чего фильтровалась. Осадок на фильтре промывался дистиллированной водой (20-25°С) при Ж:Т=6:1 с дальнейшей термообработкой при температуре 1100 °С в течение 2-х часов.

Полученные осадки исследовались рентгенографическим и ИК-спектроскопическими методами.

Измерение люминесцентных характеристик, например, относительной яркости свечения при возбуждении вакуумным ультрафиолетом, осуществлено газоразрядной кварцевой ртутной лампой.

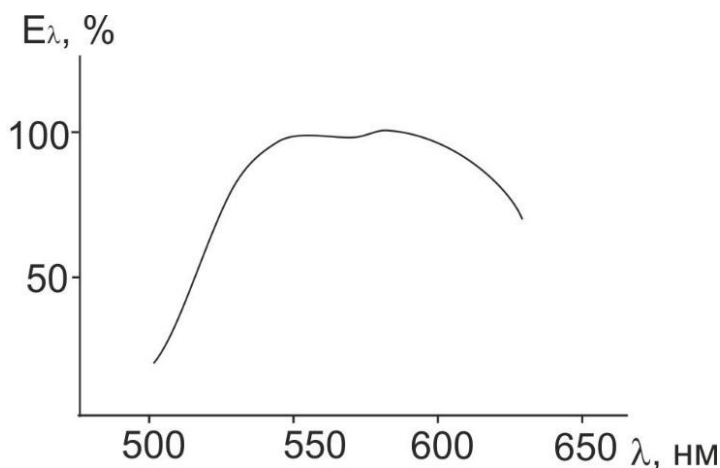


Рис. Спектр излучения цинк-бериллий силикатного люминофора

Цинк-бериллий силикатный люминофор  $(\text{ZnBe})_2\text{SiO}_4$ , активированный марганцем, имеет спектр излучения при 610 нм (рис.) и люминесцирует желтым цветом (табл.).

В отличие от твердофазного способа при получении люминофоров методом соосаждения исключается необходимость создания восстановительной атмосферы для перевода активатора в более низкую валентность, снижается оптимальная температура с уменьшением длительности процесса. Люминофоры, полученные методом осаждения, характеризуются большей гомогенностью и чистотой, чем люминофоры, синтезированные традиционным методом.

Таблица

Параметры относительной яркости свечения и гранулометрический состав  $(\text{ZnBe})_2\text{SiO}_4\text{Mn}$  люминофоров в зависимости от способа его получения

Люминофор	Способ получения	Цвет свечения	Относительная яркость свечения, %	Средний размер зерен, мкм
Типовой образец $(\text{ZnBe})_2\text{SiO}_4\text{Mn}$	твёрдофазный	желтый	100	5 - 10
Опытный образец $(\text{ZnBe})_2\text{SiO}_4\text{Mn}$	Соосаждение	желтый	99	7 - 12

### ՑԻՆԿ-ԲԵՐԻԼԻՈՒՄ ՄԻԼԻԿԱՏՍՅՈՒՆ ԼՅՈՒՄԻՆԱՑՈՐԻ ՄԻՆԹԵԶ ՀԱՄԱՆՍԵՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Եղիազարյան Զ.Պ., Կնյազյան Ն.Բ.

Ուսումնասիրված է  $(\text{ZnBe})_2\text{SiO}_4\text{Mn}$  լյումինաֆորի ստացման հնարավորությունը համանստեցման եղանակով, օգտագործելով հիմնասիլիկատային՝  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Zn}$ -ի և  $\text{Be}$ -ի քլորիդների լուծույթներ՝ ակտիվատորի ( $\text{Mn}^{2+}$ ) առկայությամբ, հետագա ջերմամշակմամբ 1150 °C-ում:

### 3.10. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОСКИХ МЕМБРАННЫХ КОНТАКТОРОВ С КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫМ СЛОЕМ $\text{Co}_3\text{O}_4$

Зубов В.П., Яровая О.В., Мостовая У.Л., Никовский И.А., Лемешев Д.О.

ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»  
125047 Российская Федерация, г. Москва, Миусская пл., д. 9, [diolem@muctr.ru](mailto:diolem@muctr.ru)

**Ключевые слова:** мембранный контактор, каталитическое жидкофазное окисление, наночастицы,  $\text{Co}_3\text{O}_4$

Материалы на основе оксида иттрия и иттрий-алюминиевого граната обладают высоким показателем светопропускания в видимой области спектра. Такая керамика может заменить стекло в приборах, работающих в условиях ночного видения, высоких температур, агрессивных сред и т. д. Кроме того, керамика на основе иттрий-алюминиевого граната – один из перспективных материалов благодаря высокой температуре плавления, отсутствию полиморфных превращений, хорошим электрофизическим показателям, стойкости в плазме щелочных металлов, высокой термостойкости. Относительно недавно люминофоры со структурой граната, активированные церием, стали использовать для светоизлучающих диодов белого цвета свечения. Введение в керамику ионов-активаторов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  позволяет использовать ее в качестве рабочего тела твердотельного лазера.

В последние годы мембранные технологии активно развиваются. Перспективным направлением является разработка и внедрение мембранных контакторов – устройств, позволяющих интенсифицировать процессы, происходящие на границе фаз. Одним из возможных применений таких контакторов является жидкофазное каталитическое окисление органических соединений в сточных водах. При наличии на поверхности мембраны каталитически активного слоя она могла бы обеспечивать эффективный контакт трех фаз: газовой фазы, содержащей кислород; жидкой фазы, содержащей органическое соединение; и твердой фазы – каталитически активного компонента [1].

В литературе описаны подобные мембранные контакторы, которые представляют собой трубчатые ультрафильтрационные мембраны, выполненные из диоксида циркония, на поверхность которых в качестве катализатора нанесена платина [2]. В качестве катализаторов окисления альтернативой металлам платиновой группы могут выступать оксиды переходных металлов, в частности,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

На кафедре коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева были разработаны методики синтеза агрегативно устойчивых водных дисперсий наночастиц (золей) кислородсодержащих соединений кобальта,



получены образцы нанесенных катализаторов, и подтверждена их высокая каталитическая активность в реакции окисления монооксида углерода [3]. Это позволило предположить, что данные золи  $\text{Co}_3\text{O}_4$  могут быть использованы для получения мембранных контакторов, применимых в реакции жидкофазного каталитического окисления.

Несмотря на растущий интерес к применению каталитических мембранных реакторов, данные об их использовании в жидкофазных процессах крайне ограничены, и практически отсутствуют данные о влиянии характеристик каталитически активного слоя на каталитическую активность. Целью данной работы являлось получение плоских мембранных контакторов с нанесенным микрофльтрационным слоем  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

В качестве подложек для мембранных контакторов использовали керамические микрофльтрационные мембраны диаметром 60 и толщиной 3 мм, полученные по технологии, разработанной на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров. Исходная шихта состояла из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и глины Дружковского месторождения, в качестве спекающей добавки использовали  $\text{MnTiO}_3$ , что позволило снизить температуру обжига до 1200 °С. Полученные мембраны имели пористость около 45%, наивероятнейший радиус пор 0,8-0,9 мкм, максимальный радиус пор 2 мкм (в подложках имелись единичные дефекты радиусом до 3,5 мкм). Фотографии микроструктуры поверхности подложки, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, приведены на рисунке 1.

Для нанесения слоя  $\text{Co}_3\text{O}_4$  использовали золь, синтезированный по методике, подробно описанной в работе [3]. На рисунке 2 приведены фотографии микроструктуры частиц золя, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии. На основании статистической обработки данных о размерах наночастиц (длине ребра куба) было установлено, что размер частиц лежит в интервале от 20 до 60 нм, причем наивероятнейший размер составляет 30-35 нм.

Измерения электрофоретической подвижности частиц дисперсной фазы золь показали, что наночастицы заряжены положительно, электрокинетический потенциал частиц, рассчитанный по уравнению Гельмгольца-Смолуховского, составил  $50 \pm 3$  мВ, при величине рН дисперсионной среды  $7,5 \pm 0,2$ . Экспериментально было показано, что при выдержке материала подложек в дисперсионной среде золя (отделенной методом ультрафильтрации), на их поверхности формируется отрицательный заряд. С учетом того, что электрокинетический потенциал невелик и не превышает  $-(3-5)$  мВ, можно сделать вывод о том, что на поверхности присутствует слабо развитый двойной электрический слой, и, вероятно, данное значение рН ( $7,5 \pm 0,2$ ) лежит вблизи изоэлектрической точки.

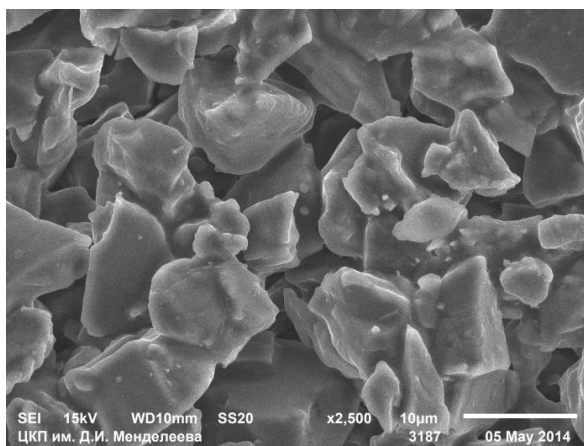


Рис. 1. SEM-фотография поверхности подложки

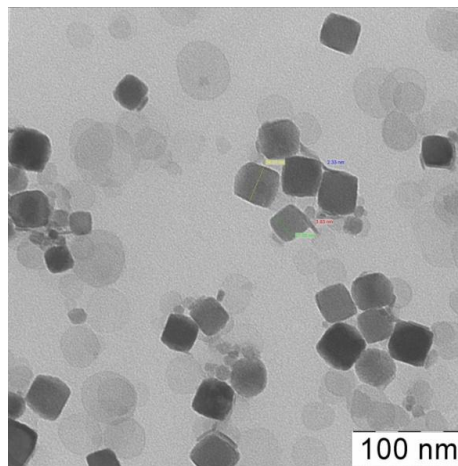


Рис. 2. SEM-фотография наночастиц золя  $\text{Co}_2\text{O}_4$

Нанесенный слой  $\text{Co}_3\text{O}_4$  формировали при приведении одной плоской стороны дисковой подложки в контакт с золем  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Сушку влажного слоя проводили на воздухе при комнатной температуре. Выбор режима термообработки мембран с высушенным слоем  $\text{Co}_3\text{O}_4$  осуществляли на основании данных термического анализа порошка, полученного сушкой золя  $\text{Co}_3\text{O}_4$  при 25 °С. Анализ дериватограммы показал, что при увеличении температуры наблюдается трехступенчатая потеря массы. При температуре 100 °С наблюдается эндотермический эффект, который обусловлен удалением капиллярной и слабосвязанной воды. Второй эндотермический эффект, наблюдаемый при 180 °С, может объясняться структурным превращением  $\text{CoOOH}$  в  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [4]. Третий эндотермический эффект при 272 °С может быть отнесен к дегидратации и разложению остаточного количества  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  [4]. Все изменения полностью заканчиваются при температуре 340-360 °С.

При термообработке мембран с нанесенным слоем скорость подъема температуры составляла 1 град./мин, выдержку в течение 1 часа производили при температурах 100 °С; 272 °С и конечной температуре обжига. В качестве конечных температур обжига были выбраны 400 и 600 °С.

Размеры пор полученных контакторов оценивали пузырьковым методом. Анализ полученных результатов показал, что максимальный и наивероятнейший радиус пор исходной подложки и мембраны с нанесенным слоем практически идентичны, характер распределения пор по размеру также меняется незначительно. Следует отметить, что наблюдается снижение количества пор, что может быть объяснено формированием нанесенного слоя, который частично закрывает поры. На рисунке 3 приведены фотографии микроструктуры поверхности и скола нанесенного слоя, (температура термообработки 600 °С), полученные методом просвечивающей электронной микроскопии. Анализ микрофотографий показал, что толщина нанесенного слоя составляет 3-5 мкм.

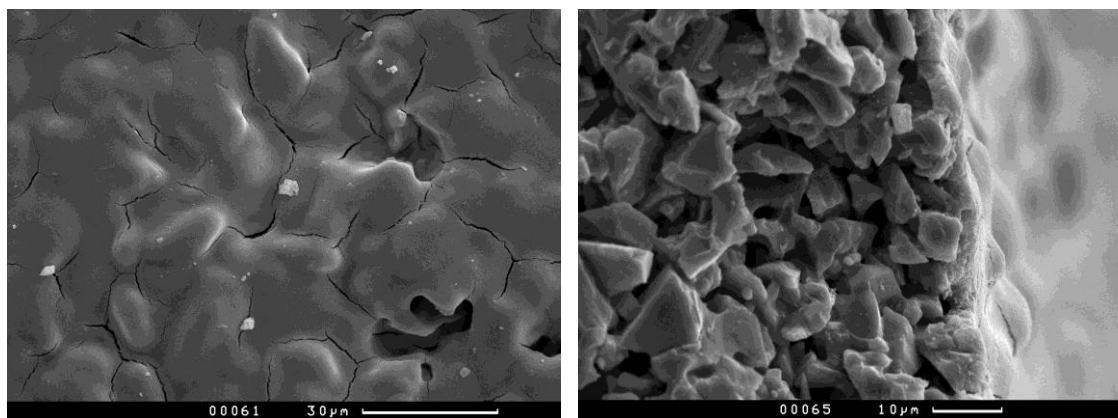


Рис. 3. SEM-фотографии поверхности (слева) и скола (справа) мембраны с нанесенным слоем  $\text{Co}_3\text{O}_4$

Для оценки удельной поверхности нанесенных слоев  $\text{Co}_3\text{O}_4$  были получены образцы дробленой подложки, дробленой мембраны с нанесенным слоем, а также образцы ксерогелей (порошков, полученных сушкой золя), подвергнутых термообработке в режиме, выбранном для получения контакторов. Удельная поверхность дробленой подложки и мембраны с нанесенным слоем составили около 0,2 м<sup>2</sup>/г, различия между ними лежат в пределах погрешности. Это можно объяснить крайне малым вкладом нанесенного слоя – массовое содержание слоя не превышает 0,2-0,3% масс. Значения удельной поверхности порошков, полученных после термообработки при 400 и 600 °С, составили 40 и 13 м<sup>2</sup>/г, соответственно.

Таким образом, в ходе работы были получены и охарактеризованы образцы плоских мембранных контакторов с нанесенным слоем  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Предварительные эксперименты показали, что данные контакторы проявляют каталитическую активность в реакции жидкофазного окисления фенола, проводимой в мягких условиях.

Фотографии микроструктуры частиц были получены на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912AB OMEGA фирмы «Carl Zeiss» в ЦКП МГУ им. М.В. Ломоносова «Просвечивающая электронная микроскопия». Микрофотографии подложек и нанесенных слоев были получены на сканирующем электронном микроскопе JSM 6510 LV SSD X-MAX (JEOL Oxford Instruments, Великобритания), удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной десорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости Gemini 2390t (Micromeritics, США) в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева. Авторы выражают благодарность Н.Н. Гавриловой, доценту кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева, за помощь при проведении данных исследований.

### Литература

1. Miachon S. Catalysis in membrane reactors: what about the catalyst? // S. Miachon, J.-A. Dalmon // Topics in Catalysis. 2004. Nos. 1-2. P. 59-65.
2. Iojoiu E.E. Wet air oxidation in a catalytic membrane reactor: Model and industrial wastewaters in single tubes and multichannel contactors // E.E. Iojoiu, S. Miachon, E. Landrion, J.C. Walmsley, H. Raeder, J.-A. Dalmon // Applied Catalysis B: Environmental. 2007. Vol. 69. P. 196-206.

3. Яровая О.В. Получение нанесенных катализаторов  $\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с использованием наночастиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$  // О.В. Яровая, У.Л. Мостовая, В.В. Назаров // Химическая промышленность сегодня. 2014. №7. С. 11-19.
4. Корзанов, В.С. Исследование термического поведения соединений кобальта / В.С. Корзанов, А.А. Кетов // Вестник пермского университета. Серия «химия». 2012. Выпуск 2. №6. С. 48-54.

### ՀԱՐԹ ՄԵՄԲՐԱՆԱՅԻՆ ՀՊԱԿՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ $\text{Co}_3\text{O}_4$ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎ ՇԵՐՏՈՎ

Զուրով Վ.Պ., Յառովայա Օ.Վ., Մոստովայա Ու.Լ., Նիկոլսկի Ի.Ա., Լեմելով Դ.Օ.

Ստացված են հարթ մեմբրանային հպակներ, որոնք իրենցից ներկայացնում են սկավառակային խեցեղենային միկրոֆիլտրացիոն մեմբրաններ՝  $\text{Co}_3\text{O}_4$  շերտով: Որոշված են շերտի հաստությունը, ծակոտիների չափերի բաշխվածությունը, կատարված է տակդիրի և պատված  $\text{Co}_3\text{O}_4$  շերտի տեսակարար մակերեսի գնահատում: Ցույց է տրված, որ ստացված մեմբրանային հպակները պիտանի են հեղուկ ֆազում ֆենոլի կատալիտիկ օքսիդացման համար՝ մեղմ պայմաններում:

### 3.11. ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКАТОВ МАГНИЯ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СЕРПЕНТИНОВ

Зулумян Н.О.\*, Исаакян А.Р.\*, Бегларян А.А.\*, Овсепян Т.А.\*, Казанчян А.М.\*, Меликян С.А.\*\*

*\*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Республики Армения  
Республики Армения, 0051, Республика Армения, Ереван, ул. Аргутяна, 2 пер., дом 10,  
[Zulumnshan@rambler.ru](mailto:Zulumnshan@rambler.ru)*

*\*\*Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна, Республика Армения,  
0010, Ереван, Тигран Меци пр., 17 дом*

**Ключевые слова:** серпентин, аморфный кремнезем, золь-гель синтез, кристаллизация, форстерит, энстатит

Силикаты магния, а именно форстерит  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и энстатит  $\text{MgSiO}_3$ , находят широкое применение в различных областях промышленности.  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  является основным компонентом в производстве керамики, стекла, люминофоров, огнеупоров. В свою очередь стеатитовая керамика на основе  $\text{MgSiO}_3$  является широкощелевым диэлектриком и употребляется в электронике, электротехнике, энергетике в качестве компонента для производства высоковольтных электроизоляторов и высокочастотной керамики.

Одним из наиболее распространенных методов получения силикатов магния является золь-гель синтез. Обычно мономинеральный форстерит получают в результате обжига аморфного гидроортосиликата магния, синтезированного путем взаимодействия растворов ортосиликата натрия и хлористого магния  $\text{MgCl}_2$  с дальнейшей фильтрацией и промывкой полученного соединения [1]. Энстатит синтезируют посредством термообработки геля, заранее полученного из раствора метасиликата натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , при котором кристаллизация энстатита наблюдается при температуре 900 °С. В качестве прекурсора для получения орто- и метасиликатов натрия используются традиционные формы  $\text{SiO}_2$  (кварц, диатомит, диоксид кремния, полученных из жидкого стекла и т. д.) [2].

Новый подход к термокислотной обработке серпентинов  $(\text{Mg}(\text{Fe}))_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  позволил отделить из силикатных слоев минерала орто-  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , ди-  $[\text{SiO}_7]^{6-}$  и другие силикатные анионы и наряду с соединениями железа и магния перевести их в раствор в виде растворимых кремниевых кислот, в результате поликонденсации которых синтезируется новая нетрадиционная форма аморфного кремнезема  $\text{SiO}_2$  [3]. Остальная непрореагировавшая часть породы, отделенная от раствора, после дополнительной кислотной обработки превращается в еще один кремнезем, состоящий из оставшихся фрагментов силикатных слоев серпентина, в основном построенных из первичных метасиликатных  $(\text{SiO}_3)_n$  цепочек минерала.

Данная работа посвящена исследованию получения силикатов магния на основе двух выше приведенных нетрадиционных форм аморфных кремнеземов, выделенных из серпентинов с использованием

гидроксида натрия NaOH и  $MgCl_2$ . Фазовые изменения, а также синтезируемые соединения изучались при помощи дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) методов анализов.

Два образца водных суспензий приготавливались из двух форм аморфных кремнезёмов,  $MgCl_2$ , взятых в мольных соотношениях 1:1 и 1:2, и 1М раствора NaOH. Полученная суспензия нагревалась до температуры 95 °С и обрабатывалась приводной мешалкой в обычных условиях при атмосферном давлении в течение 2 час. Синтезированный осадок высушивался и подвергался ДТА. После ДТА полученные образцы исследовались с помощью РФА. Все рефлексы отражения расшифрованы и идентифицированы с помощью компьютерной базы данных JCPDS–ICDD 2004 года.

На кривых ДТА двух образцов наблюдается ряд эндотермических эффектов и один стремительный ярко выраженный экзотермический эффект с максимумом 803 и 698 °С для соединений, полученных перемешиванием нагретых до температуры кипения суспензий на основе кремнезёмов, в первом случае, синтезированного поликонденсацией кремниевых кислот, а во втором, сформированного из силикатных слоев серпентина, соответственно.

Согласно результатам РФА, термообработка суспензии, полученной при применении аморфного кремнезёма, являющегося результатом поликонденсации кремниевых кислот, в конечном итоге приводит к формированию форстерита, интенсивные рефлексы отражения которого четко фиксируются на дифрактограмме (Card № 86–0433) (рис.2, I).

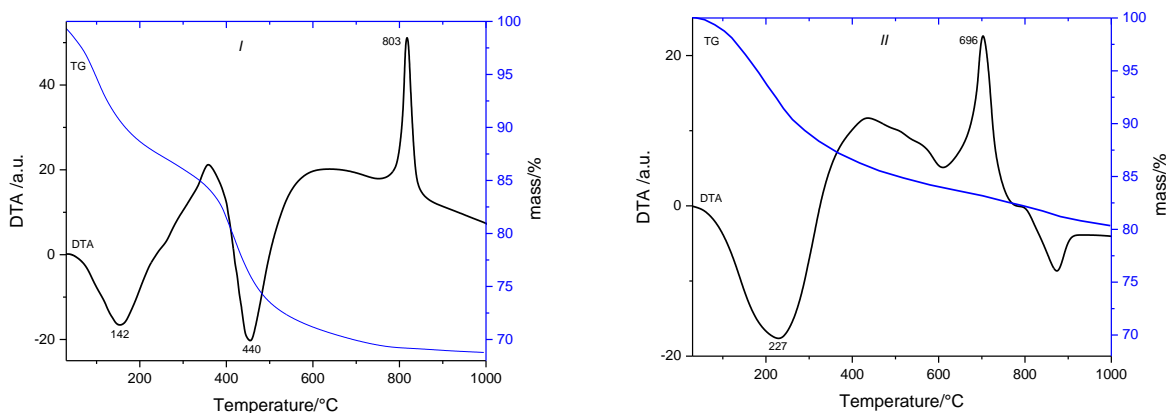


Рис. 1. Кривые ДТА образцов, полученных перемешиванием в течение 2 ч кипящей водной суспензии из  $MgCl_2$  и кремнезёма I – полученного поликонденсацией кремниевых кислот и II – сформированного из силикатных слоев серпентина, и NaOH

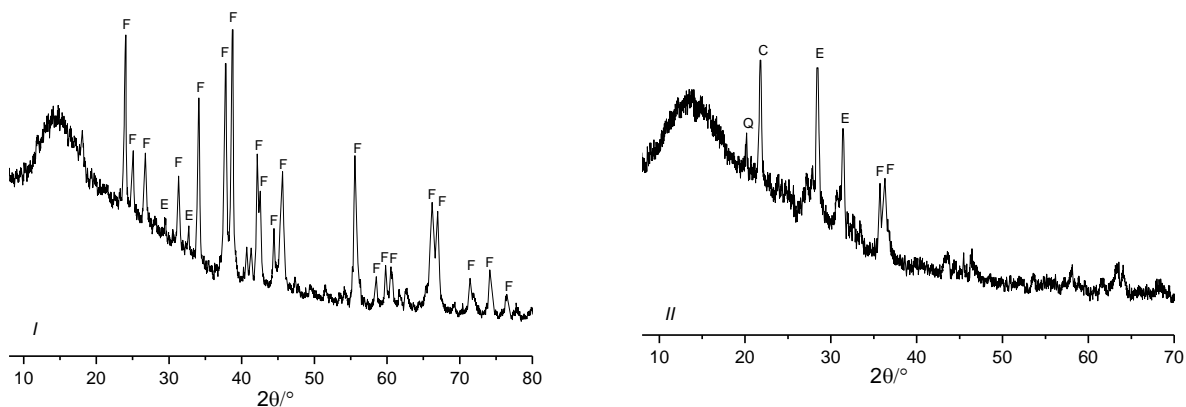


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученных в результате ДТА соединений, синтезированных в присутствии NaOH из  $MgCl_2$  и кремнезёмов: I – полученного поликонденсацией кремниевых кислот и II – сформированного из силикатных слоев серпентина. Е–энстатит, F–форстерит, С–кristобалит.

Вовлечение же в процесс аморфного кремнезёма, сформированного из фрагментов силикатного слоя серпентин, способствует образованию таких соединений, которые при нагреве превращаются главным образом в энстатит, доказательством чего являются дифракционные пики, характерные для энстатита (Card № 85–1362) (рис. 2, II).

Следовательно, ярко выраженные экзотермические эффекты на кривых ДТА исследуемых образцов вызваны формированием кристаллических решеток силикатов магния: в первом случае – форстерита (рис. 1, I), а во втором – энстатита (рис. 1, II).

### Литература

1. Саямян Э.А., Наджарян А.К., Оганесян Э.Б. и др. Способ получения форстерита. Патент SU 14900762012. 1989.
2. Tran Van Long. Synthesis of nanometer enstatite from precursor gels prepared by the geopolymer technique. // *Ceramics International*. 2008. V. 34. № 7. P. 1763–1766.
3. Zulumyan N.O., Isaakyan A.R., Oganessian Z.G. A new promising method for processing of serpentinites. // *Russ J Appl Chem*. 2007. V. 80. № 6. P. 1020–1022.

### ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ՄԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՄԵՐՊԵՆՏԻՆՆԵՐԻՑ ՍՏԱՑՎԱԾ ՄԻԼԻԿԱԶՈՂԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Զուլումյան Ն.Հ., Իսահակյան Ա.Ռ., Բեգլարյան Հ.Ա., Հովսեփյան Թ.Հ., Ղազանչյան Ա.Մ., Մելիքյան Ս.Ա.

NaOH-ի առկայությամբ մինչև 95 °C ջերմաստիճանը մթնոլորտային ճնշման պայմաններում խառնելով MgCl<sub>2</sub>-ի լուծույթը մի դեպքում սերպենտիններից ստացված սիլիկաժելի հետ, իսկ մյուս դեպքում՝ շերտային սիլիկահողի հետ, ցույց է տրվել, որ առաջացած ամորֆ զանգվածները առաջին դեպքի համար հիմնականում ապահովում են ֆորստերիտի՝ Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, իսկ երկրորդ դեպքի համար էնստատիտի՝ MgSiO<sub>3</sub> բյուրեղներ:

### 3.12. ПОЛУЧЕНИЕ ЭНСТАТИТА ИЗ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА И ХЛОРИДА МАГНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Исаакян А.Р.\*, Зулумян Н.О.\*, Овсепян Т.А.\*, Казанчян А.М.\*, Меликян С.А.\*\*

*\*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Республики Армения  
Республики Армения, 0051, Республика Армения, Ереван, ул. Аргутяна, 2 пер., дом 10,  
[Isahakyananna@yahoo.com](mailto:Isahakyananna@yahoo.com)*

*\*\*Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна, Республика Армения,  
0010, Ереван, Тигран Меци пр., 17 дом*

**Ключевые слова:** тетраэтоксисилан, хлорид магния, кристаллизация, энстатит

Энстатит является низкотемпературной модификацией силиката магния MgSiO<sub>3</sub>. В настоящее время стеатитовая керамика на основе энстатита является широкощелевым диэлектриком и находит практическое применение в электронике, электротехнике, энергетике в качестве компонента для производства высоковольтных электроизоляторов и высокочастотной керамики. Материал на его основе, обладающий высокой диэлектрической прочностью в широком интервале температур и влапоустойчивостью, отличается также механической прочностью.

Одним из наиболее распространенных методов получения силикатов магния (энстатита и форстерита Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) является золь-гель синтез. В литературе описывается способ получения энстатита из тетраэтоксисилана (ТЭОС) и нитрата магния Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, основанного на гидролизе ТЭОС в растворе Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и обжиге полученного соединения, который превращается в энстатит при температуре 800 °C [1]; приводится также синтез энстатита посредством термообработки геля, заранее полученного из раствора метасиликата натрия Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O и Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, при котором кристаллизация энстатита наблюдается при температуре 900 °C [2].

Данное исследование посвящено получению энстатита золь-гель методом из ТЭОС и хлорида магния MgCl<sub>2</sub> в присутствии гидроксида натрия NaOH. Изучено влияние мольного соотношения ТЭОС и MgCl<sub>2</sub> на

полноту синтеза получаемых продуктов при помощи дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) методов анализов.

Два образца водных суспензий приготавливались из ТЭОС, хлорида магния  $MgCl_2$ , взятых в мольных соотношениях 1:1 и 1:2, и 1М раствора NaOH. ТЭОС подвергался гидролизу в дистиллированной воде, затем к полученному раствору добавлялся NaOH и  $MgCl_2$ , после чего он нагревался до температуры 95 °С и обрабатывался приводной мешалкой в обычных условиях при атмосферном давлении в течение 2 час. Синтезированный осадок высушивался и подвергался ДТА. После ДТА полученные образцы исследовались с помощью РФА. Все рефлексы отражения расшифрованы и идентифицированы с помощью компьютерной базы данных JCPDS–ICDD 2004 года.

На кривых ДТА в области температур 800–845 °С наблюдается один ярко выраженный стремительный экзотермический эффект высокой интенсивности с максимумом 832 и 840 °С для образцов, взятых в мольных соотношениях 1:1 и 1:2 соответственно (рис. 1).

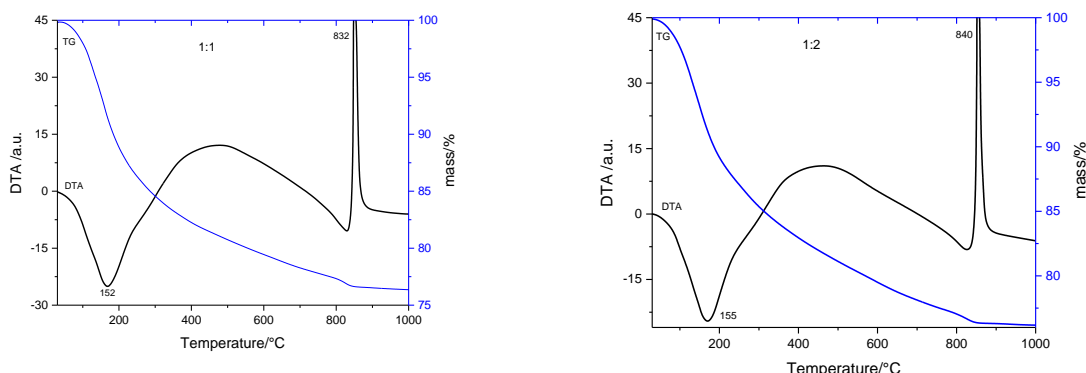


Рис. 1. Кривые ДТА образцов, полученных перемешиванием в течение 2 ч кипящей водной суспензии из ТЭОС и  $MgCl_2$ , взятых в мольных соотношениях 1:1 и 1:2, в присутствии NaOH

Согласно данным РФА, в первом случае этот эффект является результатом наложения нескольких одновременно протекающих процессов: формирования кристаллических решеток энстатита, форстерита и кристобалита  $SiO_2$ , что подтверждается появлением рефлексов отражений, характерных для перечисленных соединений –  $MgSiO_3$  Card № 86–0433;  $Mg_2SiO_4$  Card № 85–1362;  $SiO_2$  Card № 85–0621 (рис. 2). Во втором же случае, этот эффект обусловлен главным образом процессом образования энстатита, т. к. на диффрактограммах этого образца в основном фиксируются интенсивные дифракционные пики, вызванные формированием энстатита, и слабые рефлексы, соответствующие форстериту (рис. 2).

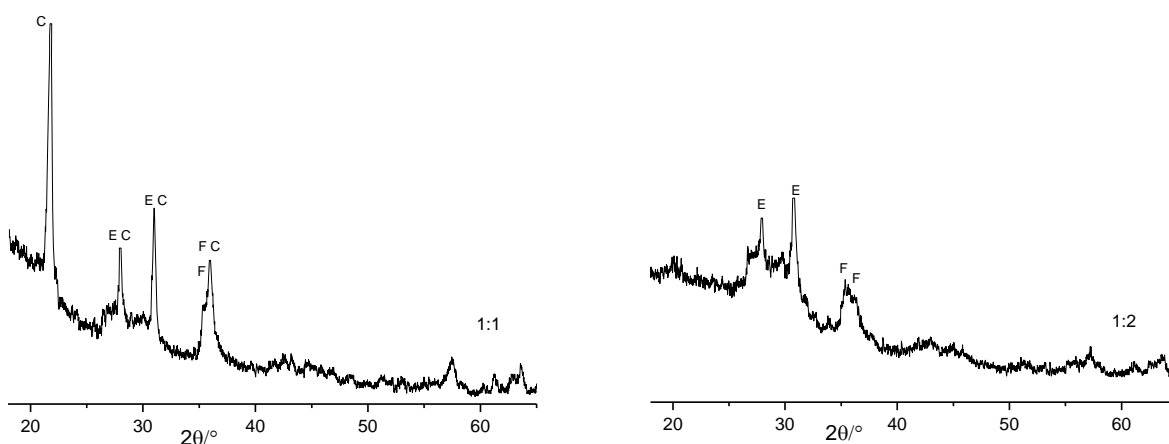


Рис. 2. Диффрактограммы образцов, полученных в результате ДТА соединений, синтезированных в присутствии NaOH из ТЭОС и  $MgCl_2$ , взятых в мольных соотношениях 1:1 и 1:2. Е–энстатит, F–форстерит, С–кристобалит

Эндотермический эффект на кривых ДТА с минимумом 152 и 155 °С для образцов, взятых в мольных соотношениях 1:1 и 1:2 соответственно, вызван процессом дегидратации гидросиликата магния, синтезированного золь-гель методом.



Итак, на основе экспериментальных данных можно заключить, что соотношение ТЭОС к  $MgCl_2$ , способствующее получению более однофазного состава энстатита путем обжига осадка, полученного смешиванием при атмосферном давлении нагретой до 95 °С водной суспензии, приготовленной из этих соединений при добавлении NaOH, составляет 1:2.

### Литература

1. Andr'e Douy. Aqueous syntheses of forsterite ( $Mg_2SiO_4$ ) and enstatite ( $MgSiO_3$ ). // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2002. V. 24. P. 221–228.
2. Tran Van Long. Synthesis of nanometer enstatite from precursor gels prepared by the geopolymer technique. // Ceramics International. 2008. V. 34. № 7. P. 1763-1766.

### ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՀԴՂՕՔՄԻԴԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՏԵՏԴԱԷՏՕՔՄԻՄԻԼԱՆԻՑ ԵՎ ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴԻՑ ԷՆՍՏԱՏԻՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Իսահակյան Ա.Ռ., Զուլումյան Ն.Հ., Հովսեփյան Թ.Հ., Ղազանչյան Ա.Մ., Մելիքյան Ս.Ա.

Ուսումնասիրվել է տետրաէտոքսիլանի ( $SiO_4$ ) և մագնեզիումի քլորիդի  $MgCl_2$  մոլային հարաբերության ազդեցությունը էնստատիտի  $MgSiO_3$  սինթեզի վրա, որը ստացվում է 95 °С-ում և մթնոլորտային ճնշման պայմաններում NaOH-ի ներկայությամբ  $SiO_4$ -ի և  $MgCl_2$ -ի խառնմամբ ստացված ամորֆ զանգվածի անմիջական թրծմամբ:

### 3.13. ПРИРОДНЫЕ ВУЛКАНИЧЕСКИЕ И ОСАДОЧНЫЕ ГОРНЫЕ ПОРОДЫ АРМЕНИИ – ЦЕННОЕ СЫРЬЁ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО СТЕКОЛЬНОГО СЫРЬЯ «КАНАЗИТ» И РЯД СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ.

Мелкоян Р. Г.

*Московский государственный горный университет Россия, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.6., e-mail: mrg-kanazit@mail.ru*

Использование новых видов кремнеземсодержащего сырья для стекольной и керамической промышленности является актуальной. Это особенно важно для тех регионов и стран, где объемы потребления стекла значительны, а развитие стекольной промышленности сдерживается из-за отсутствия кварцевых песков. К таким регионам относится Закавказье, и в частности, Республика Армения. Однако, Армения располагает практически неисчерпаемыми запасами высококачественных перлитов, которыми можно заменить применяемые в стеклоделии кварцевые пески. Итак, используя положительные структурные особенности аморфных горных пород в Ереванском институте НПО "Камень и силикаты" был разработан новый гидротермальный способ переработки горных пород на комплексное стекольное сырье "Каназит" различных химических составов и на ряд силикатных продуктов, в том числе материалов строительного назначения.

В свете вышесказанного, нами разработанная технология комплексной гидротермальной переработки кремнеземсодержащих горных пород на ряд силикатных продуктов (жидкое стекло, девятиводный метасиликат натрия, материалы строительного назначения и др.), а также комплексное стекольное сырье «Каназит» различных химических составов (состава хрусталя, состава флот-стекла и светотехнического стекла, сортовой посуды и. т.д.) приобретает особую актуальность. В процессе варки стекольной шихты, приготовленной на традиционных сырьевых материалах (кварцевый песок, доломит, сода, глинозем и др.) сухим способом, взаимодействие стеклообразующих компонентов вначале происходит в смеси твердых веществ с образованием моносилкатов (стадия силикатообразования), затем взаимодействие компонентов происходит между образовавшимися первичным моносилкатным расплавом и оставшимися кварцевыми зернами с образованием высокомолекулярных силикатов (стадия стеклообразования).

В отличие от сухого способа, по предложенной технологии перемешивается раствор стеклообразующих компонентов или их суспензии. Изучая физико-химические свойства

каназитообразующих компонентов дифференциально-термическим, термовесовым, рентгенофазовым анализами и инфракрасной спектроскопией, впервые установлено, что все они в исходном виде аморфны или содержат небольшое количество кристаллических соединений, легко разлагающихся при температурах ниже 500 °C.

Необходимость обеспечения безотходной технологии комплексной переработки горных пород привела к разработке как «новых» строительных материалов, так и старых – новыми способами. В процессе гидротермально-щелочной переработки горных пород остается и нерастворимый в щелочах остаток, количество которого определяется химическим составом исходного сырья. Исследованиями установлено, что это так называемое вторичное сырье наиболее активное, т.е. более реакционно-способное, чем природные материалы. Нами из каназитового сырья получены следующие строительные материалы: пеностекло, пенотуф, перлитокремнезист, ситаллы и др.

### ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԲՆԱԿԱՆ ՀՐԱԲՈՒՅԻՆ ԵՎ ՆՍՏՎԱԾՔԱՅԻՆ ԼԵՌՆԱՅԻՆ ԱՊԱՐՆԵՐԸ՝ ԱՐԺԵՔԱՎՈՐ ՀՈՒՄՔ ՀԱՄԱԼԻՐ ԱՊԱԿԵ ՀՈՒՄՔԻ «ԿԱՆԱԶԻՏ» ԵՎ ՄԻ ՇԱՐՔ ՄԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Մելքոնյան Ռ.Գ.

Օգտագործելով լեռնային ապարների դրական կառուցվածքային առանձնահատկությունները Երևանի ինստիտուտում ՇՆՉԿ «Քարեր և սիլիկատներ» մշակվել է նոր հիդրոթերմալ եղանակ տարբեր քիմիական բաղադրությամբ համալիր ապակե հումք «Կանազիտ» և մի շարք սիլիկատային նյութերի, այդ թվում շինարարական իրերի ստացման նպատակով:

### 3.14. ФОСФАТ – ФОРСТЕРИТОВЫЕ БЕТОНЫ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРОМЫШЛЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Саакян Э.Р., Арзуманян А.А., Карапетян А.К.

*Национальный университет архитектуры и строительства Армении  
375009, Ереван 9, ул. Теряна 105, тел. (8851) 54-77-23  
E-mail: info@nuasa.am*

**Ключевые слова:** форстеритовый огнеупор, высокотемпературная теплоизоляция футеровка, магнезиально-силикатные породы.

В Армении одним из перспективных производств по выпуску огнеупорной продукции может явиться выпуск изделий и материалов на основе местного сырья – магнезиальных пород Шоржинского и др. месторождений.

В настоящее время при разработке новых материалов и технологий первоочередной задачей является создание малоэнергоемких технологий, как то снижение температуры обжига огнеупоров или вообще исключение процесса обжига, с ориентацией на получение огнеупорных бетонов и др.

Зарубежными фирмами в Англии, Германии, Австрии, Голландии, России и др. фостеритовые (магнезиально-силикатные) безобжиговые изделия и бетоны плотной структуры применяют для футеровки стекловаренных печей, в цветной металлургии, для сталеразливочных ковшей. Предельная температура их применения - 1600° С.

Наряду с огнеупорной футеровкой промышленного оборудования применяется также его теплоизоляция огнеупорными теплоизоляционными материалами.

Промышленная теплоизоляция занимает значительное место в современной индустрии. Теплоизоляция тепловых агрегатов способствует экономии топливно-энергетических ресурсов. Так, к.п.д. стекловаренных печей составляет не более 20...25%. При этом потери тепла через огнеупорную футеровку в окружающую среду в тепловом балансе печи составляют 30...40%. В масштабах всей отрасли эти потери огромны, и потому работы, направленные на снижение теплотерь за счет теплоизоляции тепловых агрегатов, приобретают особую актуальность.



Крупнейший мировой производитель высокотемпературной изоляции – корпорация “UNIFRAX” (США) решает вопрос теплоизоляции посредством нанесения на футеровку волокнистой пеноизоляции толщиной 59...70 мм. Специально обработанные керамические волокна марок “Isofoam/Foamfrax” смешиваются со связующим и водой и в процессе подачи состава к обрабатываемой поверхности образуют однородную мелкопористую пеноволоконистую смесь.

С учетом снижения тепловых потерь через кладку и стоимости материалов ряд авторов рекомендуют в составе наиболее эффективных конструктивных вариантов тепловой изоляции стекловаренных печей в качестве первого слоя ячеистый фосфатный бетон.

Наиболее перспективными являются огнеупорные легковесные теплоизоляционные материалы на основе фосфатных связующих [табл. 1].

В известных разработках жаростойкие фосфатные ячеистые бетоны получают на основе различных глиноземистых и алюмосиликатных заполнителей: шамота, белого электрокорунда, отработанного катализатора производства синтетического каучука ИМ-2201 – материалов достаточно распространенных в разных странах.

В Армении при полном отсутствии указанных материалов целесообразно ориентироваться на местное огнеупорное сырье, в частности на ультраосновные породы: дуниты, серпентиниты и их промежуточные разновидности.

Авторами на основе Шоржинских дунитов разработаны:

- огнеупорные форстеритовые бетоны с огнеупорностью 1700°C, пределом прочности при сжатии 40...60 МПа, средней плотностью 2300...2550 кг/м<sup>3</sup>, истинной пористостью 23...28 %, температурой начала размягчения 1600°C и коэффициентом теплопроводности 3,38...3,377 Вт/(м·°C);

Таблица 1  
Характеристика теплоизоляционных материалов на фосфатных связках

Материал	Средняя плотность кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при сжатии, МПа	Коэффициент теплопроводности при 600°C Вт/(м·°C)	Максимальная температура применения, °C
Ячеистый фосфатный бетон	800...1100	5	0,41	1500-1600
Фосфатный жаростойкий газобетон	400...1200	1-9	-	1350...1700
Фосфокерамзитобетон	1200	6	0,46	1200...1270
Фосфоперлит	250...300	0,5	0,14	800
Керамоверликулит	350	0,5-1	0,21	1000

- жаростойкие бетоны с огнеупорностью 1480...1580°C, пределом прочности при сжатии – 33...110 МПа, термостойкостью (1300°C - вода) – более 5 циклов, линейной температурной усадкой – 1,0...3,5%;
- теплоизоляционный дунит – фосфатный ячеистый бетон со средней плотностью 400...700 кг/м<sup>3</sup>, истинной пористостью 78...88%, пределом прочности при сжатии 1,3...5,3 МПа, температурой начала размягчения 1320 °C, температурой плавления 1560 °C, термостойкостью (1300°C- вода)>5 теплосмен и коэффициентом теплопроводности при 25 °C – 0,23 Вт/(м·°C), и при 400° - 0,25...0,3 Вт/(м·°C).

Разработанные огнеупорные и теплоизоляционные материалы целесообразно использовать совместно в виде дву- или многослойной композиции, которая призвана экономить тепло высокотемпературного промышленного оборудования.

Приведенные показатели разработанных плотных и ячеистых форстеритовых бетонов хорошо согласуются с литературными данными и, с использованием которых, нами графически представлены зависимости коэффициентов теплопроводности от температуры и плотности форстеритовых бетонов с интерполяцией до более низких значений плотности (рис. 1).

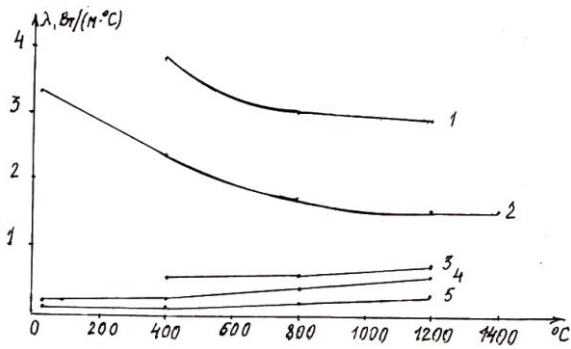


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплопроводности форстеритовых материалов от температуры и плотности  $\rho \times 10^{-3} \text{ кг/м}^3$ : 1) -  $3,36 \div 3,19$ ; 2)  $-2,28 \div 2,55$ ; 3)  $-1,05 \div 0,95$ ; 4)  $-0,6$ ; 5)  $-0,4$ .

В соответствии с порядком расчета тепловой изоляции промышленного оборудования производился расчет теплопроводности двухслойной конструкции, состоящей из форстеритового огнеупора толщиной  $\sigma_1$  и теплоизоляции толщиной  $\sigma_2$ , значения которых определяются уравнениями:

$$\delta_1 = \frac{\lambda_1(t - t_{l-2})}{q}, \delta_2 = \frac{\lambda_{из}(t_{l-2} - t_H)}{q},$$

где  $\lambda_1$  и  $\lambda_{из}$  - коэффициенты теплопроводности огнеупора и изоляционного материала,  $\text{Вт/м}^\circ\text{C}$ ,

$t$  - температура теплоносителя,  $^\circ\text{C}$ .

$t_{l-2}$  - температура между слоями огнеупора и изоляции,

$t_H$  - температура на наружной поверхности изоляции,

$q$  - плотность теплового потока,  $\text{Вт/м}^2$ .

Поверхностная плотность теплового потока  $q$ ,  $\text{Вт/м}^2$  для двухслойной изоляции плоской стенки определяется по формуле:

$$g = \frac{(t^B - t_2^H)}{\left(\frac{1}{\alpha_B} + R_N + \frac{1}{\alpha_H}\right)} = \frac{t_B - t_H}{\frac{1}{\alpha_B} + \frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \frac{1}{\alpha_H}},$$

где  $t^B$  - температура внутренней поверхности конструкции,  $^\circ\text{C}$ ,

$t_2^H$  - температура наружной поверхности изоляции,  $^\circ\text{C}$ ,

$R_w = R_1 + R_2$  - сумма термических сопротивлений огнеупора и изоляции соответственно,  $\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C/Вт}$ ,

$\alpha_H$  - коэффициент теплоотдачи от поверхности изоляции,  $\text{Вт/м}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ .

Для определения температур в конструкции используются формулы:

$$t_1 = t_1 - \frac{1}{\alpha_B} \cdot q, \quad t_2 = t_1 - R_1 \cdot q, \quad t_3 = t_2 - R_2 \cdot q, \quad t_H = t_3 - \frac{1}{\alpha_H} \cdot q.$$

Результаты расчетов некоторых вариантов совмещенных форстеритовых конструкций с рабочей температурой в интервале  $1200 \dots 1400^\circ\text{C}$  показаны на рис.2.

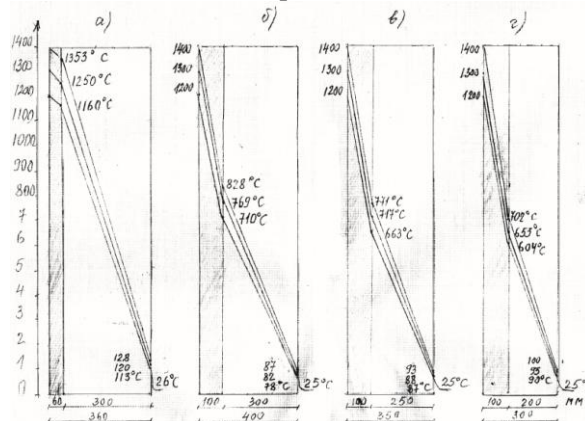


Рис. 2. Варианты форстеритовых огнеупор-теплоизоляция совмещенных конструкций для высокотемпературного промышленного оборудования

Важно отметить, что использование таких конструкций обеспечивает сохранение большого количества тепла и, что немаловажно комфортные условия ( $t=25^{\circ}\text{C}$ ) производства.

### **ՖՈՍՖԱՏ-ՖՈՐՍԵՐԻՏԱՅԻՆ ԲԵՏՈՆՆԵՐ ԲԱՐՁՐԱՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԱՂՅՈՒՆԱԲԵՐԱԿԱՆ ՍԱՐՔԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐԻ ՆԵՐՊԱՏՎԱԾՔՆԵՐԻ ՀԱՄԱՐ**

**Սահակյան Է.Ռ., Արզումանյան Ա.Ա., Կարապետյան Ա.Կ.**

Քննարկվում է կրակահեստ նյութերի արտադրության ընթացքում էներգիայի խնայողության անհրաժեշտությունը և բերվում են էներգախնայող տեխնոլոգիայով ստացվող խիտ և ծակոտկեն ֆորստերիտային բետոնների ցուցանիշները: Մշակված կրակահեստները և ջերմամեկուսիչ նյութերը առաջարկվում են համատեղված ներպատման համար և բերվում են հաշվարկային և փորձնական տվյալները, որոնք անհրաժեշտ են կառուցվածքների նախագծման համար:

### **3.15. ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ ФТОРИРОВАНИЯ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА**

**Устинов С.В., Кулеш А.Ю., Ероньян М. А., Безбородкин П.В.**

**АО «НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. С. И. Вавилова». Россия, 192171, Санкт-Петербург, ул. Бабушкина 36/1.  
E-mail: [eronyan@mail.ru](mailto:eronyan@mail.ru)**

**Ключевые слова:** фторирование, кварцевое стекло, трубы, технология световодов.

Для изготовления кварцевых световодов, обладающих наиболее широким спектром функциональных возможностей используется в основном модифицированный метод химического парофазного осаждения на внутреннюю поверхность кварцевой трубы. Ее легирование фтором позволяет существенно расширить возможности этой технологии. Использование фторсиликатных труб способствует повышению радиационно-оптической устойчивости световодов, снижению их оптических потерь. Фтор снижает вязкость кварцевого стекла, что позволяет увеличить диаметр заготовок, сократить длительность высокотемпературных процессов сжатия трубки и кругления заготовки при изготовлении анизотропных световодов. Технология изготовления легированных фтором кварцевых труб в литературе по понятным причинам не приводится. Цель настоящей работы заключалась в исследовании процессов изготовления пористой трубчатой заготовки и ее газофазного высокотемпературного фторирования совместно со спеканием.

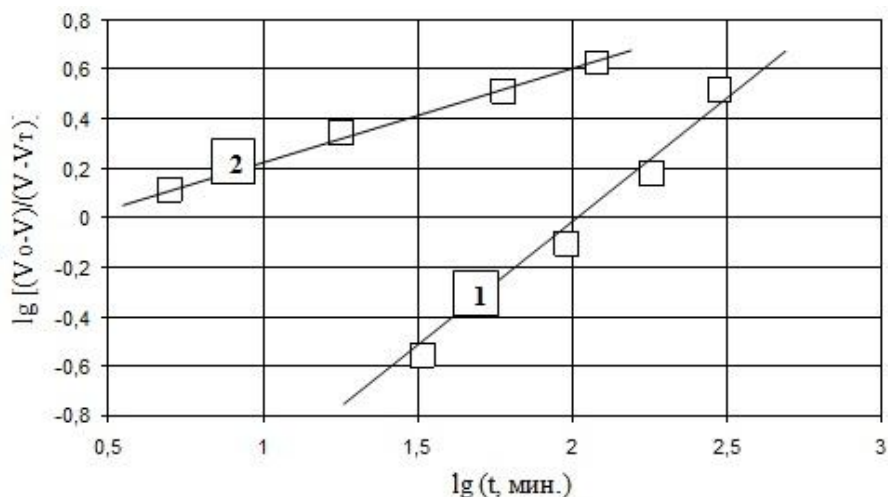
Пористую заготовку изготавливали методом наружного осаждения частиц диоксида кремния на графитовый стержень в процессе пламенного гидролиза паров тетрахлорида кремния. Спекание, фторирование и сушку осуществляли в муфельной печи с нагревателем из высокотемпературного сплава, позволяющего проводить обработку с нагревом вплоть до  $1200^{\circ}\text{C}$ . В качестве муфеля использовали трубу из кварцевого стекла.

После определенного времени спекания образец извлекали из печи и определяли его объем ( $V$ ). Исходная толщина пористого слоя составляла 6 мм. Эффективность спекания определяли по соотношению объемов образца:

$$(V_0 - V) / (V - V_T)$$

где:  $V_0$  – исходный объем,  $V$  – объем в процессе спекания,  $V_T$  – объем беспористого стекла.

Результаты экспериментов по спеканию заготовок с пористостью 75-78 % в атмосфере газообразного  $\text{SiF}_4$  (рисунок) показали, что в течение часа при  $1100^{\circ}\text{C}$  открытая пористость исчезает. Плотность стекла достигает  $2,17 \text{ г/см}^3$ .



Спекание пористой заготовки в атмосфере тетрафторида кремния при 1000 (1) и 1100 (2) °С

Таким образом, результатами работы определены параметры технологического процесса получения кварцевых труб легированных фтором с возможностью спекания пористых заготовок при температуре не более 1100 °С. Возможность использования печи с проволочным нагревателем, работающим в воздушной атмосфере, существенно упрощает процесс спекания стекла.

#### ՔՎԱՐՑԱՅԻՆ ԱՊԱԿՈՒ ՖՏՈՐԱՅՄԱՆ ԳԱԶԱՖԱԶ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Ուստինով Ա.Վ., Կուլեշ Ա.Յու., Երոնյան Մ.Ա., Բեգբորդյան Պ.Վ.

Աշխատանքի արդյունքում որոշված են քվարցային ապակեխողովակները ֆտորով լեգիրացման պարամետրերը, հետագայում ծակոտկեն նախապատրաստվածքները 1100 °С-ից ոչ բարձր ջերմաստիճանում թրծելու հնարավորությամբ: Մետաղալարային տաքացուցիչով մթնոլորտի միջավայրում աշխատող վառարանի օգտագործման հնարավորությունը զգալիորեն պարզեցնում է ապակու թրծման պրոցեսը:

**Секция 4. Технология дисперсных, наноразмерных и композиционных  
материалов**

#### 4.1. ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

Жевтун И. Г., Гордиенко П. С., Ярусова С. Б.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии ДВО РАН,  
г. Владивосток, Россия, E-mail: [jevtun\\_ivan@mail.ru](mailto:jevtun_ivan@mail.ru)*

**Ключевые слова:** титановые сплавы, композиты, карбид титана, пористая микроструктура.

Все больший интерес исследователей в последние годы привлекает возможность получения пористых структур на основе керамических материалов, металлов и их карбидов, что обусловлено широким применением пористых материалов в различных областях в качестве фильтрующих элементов, футеровочных и термоизоляционных материалов, а также материалов с пористым охлаждением, газовых сепараторов, носителей катализаторов, имплантатов медицинского назначения и др. [1 - 5]. Для последних особенно актуально использование в качестве основы титановых сплавов, благодаря их совокупности показателей биосовместимости, а также коррозионных и механических свойств. Пористая структура является очень важным фактором для хирургического имплантата, т. к. за счет нее увеличивается удельная площадь поверхности, что способствует более глубокому врастанию костной ткани, обеспечивая высокую прочность сцепления костных структур с имплантатом [6].

Для получения микропористых материалов для имплантатов на основе титана используются различные методы [7 – 9], наиболее изученными и распространенными из которых являются методы порошкового спекания [10, 11], а также СВС [12, 13]. Уже около 20 лет для этих целей успешно применяют МДО, который позволяет формировать пористые покрытия на поверхности титана.

Однако, при использовании МДО для получения микропористой структуры поверхности пористостью обладает не сама основа, а нанесенный оксидный слой, у которого адгезионная прочность сцепления с основой значительно зависит от режимов оксидирования и состава электролита и в ряде случаев недостаточна для эксплуатации [14]. Кроме того, обработка поверхности может приводить к снижению сопротивления усталости сплава на 25-30 % [15].

В данной работе приведены результаты относительно нового способа получения микропористых структур на титановых сплавах. В работах, посвященных получению композитных износостойких покрытий на титановых сплавах [16-17], установлено, что при электродуговой обработке титановой поверхности графитовым анодом в водных электролитах, в поверхностном слое сплава глубиной до 2 мм формируется гетерогенная микроструктура, состоящая из зерен TiC, хаотично расположенных в титановой матрице. Причем размеры зерен могут достигать величин в несколько десятков нанометров. Такая микроструктура способствует значительному повышению антифрикционных свойств сплава, а также его стойкости к окислению.

В целях исследования получаемой микроструктуры проводились работы по подбору оптимального состава раствора для селективного травления, в ходе которых установлено, что при травлении композитного материала на основе Ti-TiC раствором азотной кислоты, зерна карбида титана полностью вытравливаются с поверхности, а титановая матрица, благодаря способности пассивироваться в данном растворе, остается в неизменном виде. В результате такой обработки на поверхности титанового сплава формируется микропористая структура с наиболее характерным размером пор 1 – 10 мкм (рис. 1).

Поверхность исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения HitachiS5500 с приставкой для энерго-дисперсионного анализа ThermoScientific. Элементный состав поверхности после травления - титан с незначительным количеством остаточного углерода (до 3 масс %).

Таким образом, при электродуговой обработке титанового сплава графитовым анодом в водных электролитах с последующим травлением на поверхности сплава формируется микропористая структура на основе титана с характерным размером пор 1 – 10 мкм.



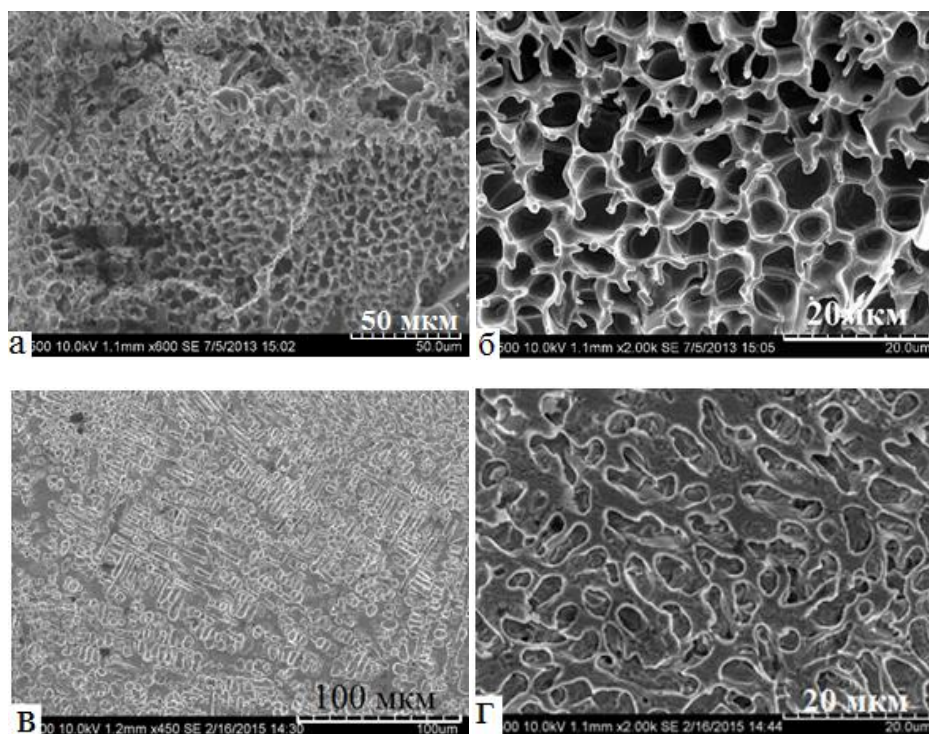


Рис. 1. Пористая микроструктура поверхности титанового сплава после обработки (увеличение: а) X 600, б) X 2000, в) X450, г) X 2000).

### Литература

1. Белов С. Б. Пористые материалы в машиностроении. М.: машиностроение. 1976, 183 с.
2. Севостьянова И. Н., Анисимов В. Ж., Гнусов С. Ф., Кульков С. Н. Физико-механические свойства пористых композитов на основе карбида титана. Физическая мезомеханика. 7. Спец. Выпуск. Ч 2 (2004). С 89 – 92.
3. Кульков С. Н., Гнусов С. Ф., Севостьянова И. Н., Молчунова Л. М. Влияние состава шихты на физико-механические свойства пористых проницаемых материалов на основе карбида титана. Вопросы материаловедения. 2004. № 1 (37). С. 64 – 69.
4. Алымов М.И., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б. Пористый материал из порошка карбида титана. Перспективные материалы. 2009. № 4. С. 75-78.
5. Limin Shi, Hongsheng Zhao, Yinghui Yan, Ziqiang Li and Chunhe Tang. Porous titanium carbide ceramics fabricated by coat-mix process. ScriptaMaterialia, 55 (2006). pp. 763–765.
6. Савич В. В., Сарака Д. И., Киселев М. Г., Макаренко М. В. Модификация поверхности титановых имплантатов и ее влияние на их физико-химические и биомеханические параметры в биологических средах. Минск. Беларус. навука, 2012. – 244 с.
7. Pat. CN102921037, A61L27/06; A61L27/50; B24C1/00; C23F1/26; C23F17/00. Method for preparing multistage micron structure on titanium implant surface. Wang Zhoucheng; Chen Yanwen; Lin Zhixiong. опубл. 2013-02-13.
8. Pat. CN104027839, A61L27/06; A61L27/50. Method for preparing nano structure with biological activity on surface of pure titanium. He Fuming; Shen Jianwei; Wang Huiming. опубл. 2014-09-10.
9. Pat. TW201420137A61L27/06; A61L27/56; C23F1/26; C25D11/26. Method of surface treatment for titanium implant. Wang Sea-Fue; Yang Thomas Chong-Guang; Lee Sheng-Yang; Yang Jen-Chang, Ho I-Lin. опубл. 2014-06-01.
10. Бабкин А. В. Применение имплантатов из пористого титана в хирургии ventральных отделов позвоночника. Журнал ГрГМУ. 2008. № 2. С. 102 – 105.
11. Астанин В. В., Каюмова Э. З., Никитин В. В., Фархетдинов А. И. Применение наводороженных титановых порошков для получения вакуумным спеканием пористых покрытий на хирургических имплантатах. Российский журнал биомеханики. 2015. Т. 19. № 1. С. 116–122.
12. Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., Гюнтер В.Э. Биосовместимые пористые проницаемые материалы // Биосовместимые материалы и имплантаты с памятью формы. Томск, 2001. С. 9 - 24.

13. Пат. № 2459686 Российская Федерация, МПК В22F3/23, С22С1/08, А61L27/00 Способ получения пористых биосовместимых материалов на основе никелида титана / Амосов А. П., Байриков И. М., Щербовских А. Е., Латухин Е. И., Федотов А. Ф., Сметанин К. С. - 2010129744/02; заявл. 15.07.2010; опубл. 20.01.2012.
14. Шаркеев Ю. П., Псахье С. Г., Легостаева Е. В. и др. Биоккомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных металлов, их биосовместимость и биодegradация / отв. ред. Ляхов Н. З. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2014. – 596 с.
15. Ерубаяев Е.А., Колобов Ю.Р., Кузьменко И.Н., Храмов Г.В., Иванов М.Б., Манохин С.С. Влияние микродугового оксидирования на усталость титанового сплава ВТ6. Фундаментальные исследования. № 12, 2014. С. 2575 – 2579.
16. Жевтун И. Г., Гордиенко П. С., Кайдалова Т. А. Кислотное травление композита Ti-TiC для выявления его микроструктуры. Материаловедение. № 5 (206). 2014. С. 41 – 45.
17. I. G. Zhevtun, P. S. Gordienko, V. G. Kuryavyi. Influence of Arc-Discharge Time on Microstructure of the Ti-TiC Composite. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2014, Vol. 50, No. 6, pp. 491–496.

## ՄԻԿՐՈԾԱԿՈՏԿԵՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՏԻՏԱՆԱՅԻՆ ՀԱՄԱՁՈՒԼՎԱԾՔՆԵՐՈՒՄ

**Ժելտուն Ի.Գ., Գորդիենկո Պ. Ս., Յառուսովա Ս.Բ.,**

Աշխատանքում ցույց է տրված, որ տիտանային համաձուլվածքի էլեկտրաաղեղային մշակման ժամանակ գրաֆիտային անոդով ջրային էլեկտրոլիտներում և հետագայում մակերեսի խաճատմամբ համաձուլվածքի մակերեսին ձևավորվում է 1-10 մկմ բնորոշ չափերով ծակոտիներով միկրոծակոտկեն կառուցվածք տիտանի հիման վրա:

## 4.2. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ КОРДИЕРИТОВЫХ И КОРДИЕРИТ-МУЛЛИТОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

**Костанян А.К., Манукян А.Г., Саркисян К.А.**

*Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН Республики Армения, Армения,  
0051, Ереван, ул.Аргутян, 2 пер., дом 10, [aram\\_kostanyan@yahoo.com](mailto:aram_kostanyan@yahoo.com)*

**Ключевые слова:** кордиерит, керамика, золь-гель метод

Кордиеритовая керамика, благодаря низкому ТКЛР, высокой термостойкости, химической стойкости и хорошим электроизоляционным свойствам, используется в самых разных отраслях. Значительное место в технологии кордиеритовой керамики занимают вопросы синтеза, так как синтез кордиерита твердофазной реакцией из природных сырьевых материалов сопряжен с рядом трудностей, таких как, небольшой интервал спекания, образование побочных фаз, а также высокие температура и продолжительность синтеза [1, 2]. Однако, для нужд микроэлектроники перспективным является синтез кордиерита и других керамических материалов с использованием золь-гель технологии. Главным преимуществом этого метода является возможность получения ультраомогенных порошков сложного состава, снижение температуры синтеза и спекания, контролируемая морфология и фазовый состав материала [3]. В данной работе рассмотрены закономерности синтеза кордиеритовой и кордиерит-муллитовой композиционной керамики с применением золь-гель технологии получения керамических прекурсоров.

### Экспериментальная часть

Гели кордиеритового и кордиерит-муллитового составов получали смешением раствора ТЭОС (тетраэтилортосиликат  $C_8H_{20}O_4Si$ ) с растворами  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  и  $Mg(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  в безводном этаноле. Расчетные количества растворов сливались в реактор с мешалкой и добавляли 20% раствор  $NH_4OH$  до достижения pH= 6,6-7,0. Полученные гели высушивали и прокаливали при 600 °С для разложения нитратов.



Из полученного материала готовили пресс-порошок и методом полусухого прессования получали образцы для измерения механических и электрических свойств.

#### Обсуждение результатов

Дериватографические исследования показали, что на кривой ДТА шихты кордиерита (рис. 1)

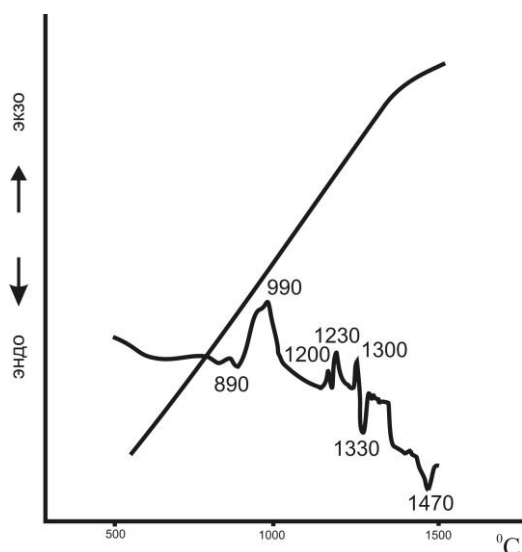


Рис. 1. Кривая ДТА кордиеритовой шихты

проявляется экзотермический эффект при 820 °С, связанный с образованием фазы  $\mu$ -кордиерита ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ), что подтверждается рентгенофазовым анализом (рис 3).

На рентгенограмме образца, обожжённого при 900 °С проявляются линии отражения, характерные для  $\mu$ -кордиерита. Тепловой эффект при температуре 960–990 °С очевидно связан с образованием фазы сапфирина ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ), т.к. увеличение температуры обжига до 1000 °С и выше приводит к появлению на рентгенограмме нескольких новых линий отражения, которые можно отнести к сапфиру. Далее на кривой проявляются два эффекта при 1210 и 1230 °С, которые, вероятно, связаны с кристаллизацией муллита и кристобалита. Экзотермический эффект при 1300 °С соответствует кристаллизации  $\beta$ -кордиерита, а эндотермический эффект при 1330 °С связан с образованием расплава эвтектического состава 20,3 %  $\text{MgO}$ ; 18,3 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 64,4 %  $\text{SiO}_2$  [4]. Эта фаза имеет низкую вязкость, количество её с повышением

температуры возрастает, что и обуславливает короткий интервал спекшегося состояния. При дальнейшем повышении температуры кордиерит инконгруентно плавится при 1470 °С.

На рентгенограмме образца, обожжённого при 1250 °С, проявляются все линии отражения сапфирина, а также линии отражения кристобалита и наиболее интенсивная линия отражения муллита. Дальнейшее повышение температуры обжига до 1300 °С (и далее вплоть до температуры плавления кордиерита) приводит к появлению линий отражения  $\beta$ - кордиерита и исчезновению линий отражения других кристаллических фаз. Необходимо отметить, что в работе [5] авторами указывалось, что на начальном этапе кристаллизации гелей кордиеритового состава может образоваться петалитовая фаза взамен  $\mu$ -кордиерита. В наших экспериментах образование петалитовой фазы отмечено не было, но в отличие от этого отмечено образование промежуточных фаз сапфирина, кристобалита и, вероятно, муллита.

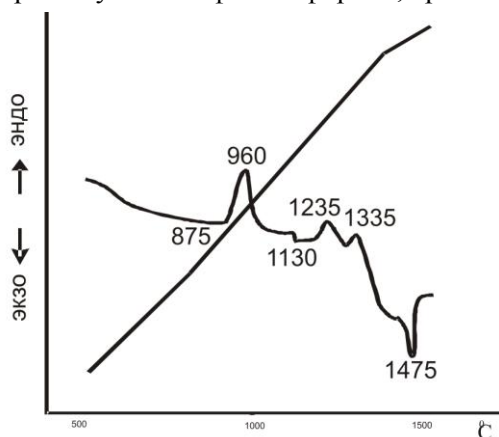


Рис. 2. Кривая ДТА шихты муллита + кордиерит

На рис. 2 приведена кривая ДТА шихты состава кордиерит + муллита при мольном соотношении 1 : 1. В отличие от чистого кордиерита, здесь наблюдается кристаллизация муллитовой фазы при температуре 960 °С. В интервале 1130 °С образуется фаза шпинели, а при 1235 °С кристаллизуется кристобалит, взаимодействие которых приводит к образованию кордиерита при 1335 °С, который далее плавится при 1475 °С. Некоторое повышение температур кристаллизации и плавления объясняется наличием фазы муллита.

Изучение образцов керамики показало, что после обжига образцы характеризуются довольно высокой общей и открытой пористостью, что характерно для керамики, полученной золь-гель методом (табл.). Это объясняется тем, что развитая поверхность очень мелких частиц шихты адсорбирует и прочно удерживает на своей поверхности молекулы газовой фазы, для удаления которых необходимо применять специальные технические приемы.

Отметим очень низкое значение ТКЛР для образца чистого кордиерита ( $6,0 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  в интервале 25 – 600 °С). Это объясняется отсутствием побочных фаз, приводящих к увеличению ТКЛР. Образцы с высоким содержанием муллита более чем в два раза уступают по прочности чистому кордиериту, что объясняется низкой для муллита температурой обжига.

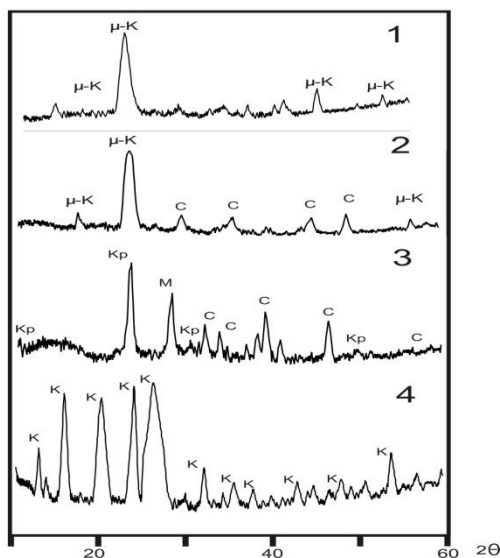


Рис. 3. Рентгенограммы образцов кордиеритовой шихты, обожженных при: 1- 900, 2- 1100, 3 -1250 и 4 – при 1430 °C соответственно.

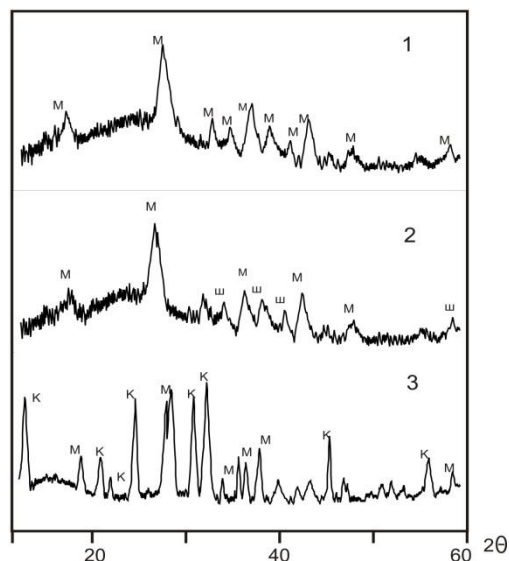


Рис. 4. Рентгенограммы образцов кордиерит-муллитовой шихты с мольным отношением 1:1, обожженных при: 1- 1000, 2- 1100 и 3- 1430 °C соответственно.

Таблица

Свойства кордиерит - муллитовой керамики

№ Образца	Мольное отношение кордиерит : муллит	Температура обжига, °C	Предел прочности на изгиб, МПа	ТКЛР, $\times 10^{-6} K^{-1}$ в интервале 20-600 °C	Логарифм объемного эл. сопротивления при 100 °C, Ом·см
1	1 : 0	1430	88,2	0,6	13,1
2	1 : 0,4	1430	79,3	1,75	13,0
3	1 : 1	1430	75,9	2,6	12,5
4	1 : 2,3	1430	65,5	3,4	12,3
5	1 : 9	1430	41,4	4,2	11,9

Таким образом, установлено, что в условиях проведенных исследований синтез кордиерита из ксерогелей, полученных золь-гель методом, протекает через образование промежуточных фаз  $\mu$ -кордиерита, кристобалита, сапфирина и, возможно, муллита. Начало образования кордиерита отмечается при температуре около 820 °C ( $\mu$ -кордиерит). Выше 1300 °C в продукте обжига единственной кристаллической фазой является  $\beta$ -кордиерит. В эквимолекулярной смеси муллита и кордиерита в процессе обжига последовательно образуются фазы муллита, шпинели, кристобалита, а при температуре около 1300 °C происходит кристаллизация кордиерита. Спеченный композиционный материал состоит из фаз муллита и кордиерита.

### Литература

1. Е.Г. Аввакумов, Г.Г. Лепезин, Д.В. Горбачев, О.Б. Винокурова // Огнеупоры и техническая керамика, 2013, № 1-2, с. 57.
2. В.Н. Анциферов, И.А. Борисова, И.Р. Зиганшин, С.Е. Порозова // Огнеупоры и техническая керамика, 2008, № 4, с.7.
3. T. Ebatzadeh, W.E. Lee // Journal of the European Ceramic Society // 1998, V 18, Issue 7, P. 837-848.
4. О роли жидкой фазы при синтезе кордиерита / Л. Л. Алексеева, О. М. Бедрик, О. С. Грум-Гржимайло, В. Ф. Павлов // Тр. ин-та НИИСтрой-керамика. 1980. с. 124 - 135.
5. Галахов А.В., Шевченко В.Я.// Огнеупоры, 1991, № 6, с.11.

## ԿՈՐԴԻՆԵՐԻՏԱՅԻՆ ԵՎ ԿՈՐԴԻՆԵՐԻՏ-ՄՈՒԼԻՏԱՅԻՆ ԽԵՑԵՂԵՆԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԶՈՒ-ԺԵԼ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՄԵԹՈԴՈՎ

Չոստանյան Ա.Կ., Մանուկյան Հ.Գ., Սարգսյան Կ.Ա.

Զոլ-ժել տեխնոլոգիայի մեթոդով ստացված են կորդիերիտային և կորդիերիտ-մոլիտային խեցեղենային պրեկուրսորներ և ուսումնասիրված են կորդիերիտի և կորդիերիտ-մոլիտային կոմպոզիցիոն նյութի սինթեզի առանձնահատկությունները:

### 4.3. ПРИМЕНЕНИЕ ПОРОШКОВ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИНЕРАЛОВ В КОМПОЗИТАХ ФРИКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Меликсетян Н.Г., Меликсетян Г.Н.

*Армянский Национальный Политехнический Университет, Ереван, ул. Теряна 105.  
E-mail: n\_meliksetyan@mail.ru*

**Ключевые слова:** *деструкция, фрикционный композит, армирующий элемент, трение, порошок мрамора*

В настоящее время изготовление безасбестовых тормозных колодок транспортных средств осуществляется с применением углеродных, арамидных, стеклянных, базальтовых и высокомодульных волокон. Безасбестовые фрикционные материалы уже почти 20 лет успешно используются в тормозных устройствах различных машин.

Однако, интенсификация движений, увеличение нагрузочных масс движущихся частей машин, повышение нагрузочно-скоростных режимов эксплуатации транспортных средств и требования по обеспечению экологической безопасности окружающей среды непрерывно предъявляют новые и повышенные требования к фрикционным тормозным материалам. Вследствие этого применяемые в настоящее время фрикционные материалы не всегда удовлетворяют возросшим требованиям эксплуатации. Технический прогресс требует разработки новых высокоэффективных и в то же время экологически безвредных фрикционных материалов.

Улучшение трибологических свойств фрикционных материалов путем уменьшения интенсивности протекающих деструкционных процессов армирующих наполнителей при высокотемпературном трении, является актуальным направлением разработки новых и более эффективных композитов фрикционного назначения. Определенный интерес представляет также создание новых фрикционных материалов с применением порошков и отходов полиметаллических минералов армянского месторождения.

Цель работы: исследование термогравиметрических свойств армирующих элементов фрикционных композитов и подбор порошков армянских полиметаллических минералов в качестве наполнителей, смещающих процессы деструкции армирующих элементов в область более высоких температур.

Для достижения поставленной цели вначале исследовали термогравиметрические свойства стеклянных и графитовых волокон. Результаты приведены на рис. 1

Как видно процесс деструкции стеклянных волокон характеризуется трехэтапным температурным циклом. Вначале (250-400 °С) происходит потеря влаги, далее происходит распад использующихся в производстве волокна органических связующих веществ (420-550 °С) и на третьем этапе наблюдается остеклование волокна и окислирование находящихся в составе волокна инородных остаточных продуктов. При этом, результаты дифференциально-термогравиметрического анализа показывают, что процессы, протекающие на третьем этапе имеют экзотермический характер – выделяется определенное количество тепла.

Деструкция графитовых волокон в основном начинается при температурах 550 °С и характеризуется двухэтапным температурным циклом. При 550-650 °С происходит распад использующихся в производстве волокна органических связующих веществ и при 730-820 °С имеет место частичная графитизация волокна. Здесь также второй этап процессов имеет экзотермический характер.

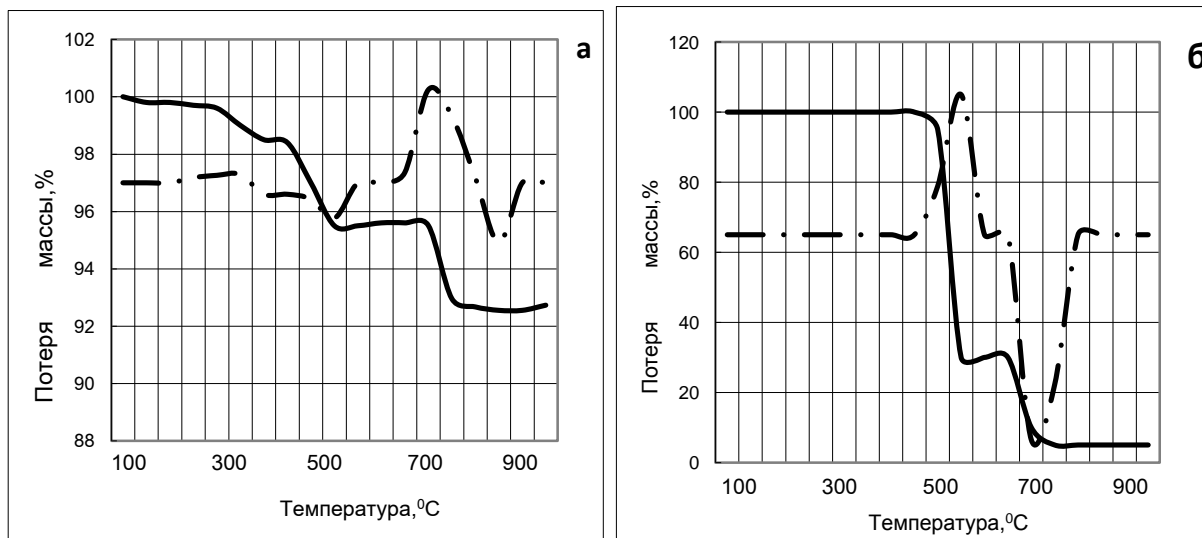


Рис.1 Термогравиметрические ( — ) и дифференциально-термогравиметрические (-----) кривые стеклянных (а) и графитовых (б ) волокон при нагреве 10 °С/мин

Следовательно, при применении стеклянных и графитовых волокон в композитах фрикционного назначения в условиях трения выше поверхностных температур 700 °С (например, длительное торможение ж/д транспорта при подходе к подъездным путям) имеет место дополнительное тепловыделение в связи с деструкцией волокон. Это дополнительно повышает температура поверхности. И если в состав композита вводить наполнители, которые в этих температурах имеют способность поглощать определенное количество тепла, то деструкционные процессы волокон смещаться в область более высоких температур, а как следствие, будут стабилизироваться трибологические свойства композитов.

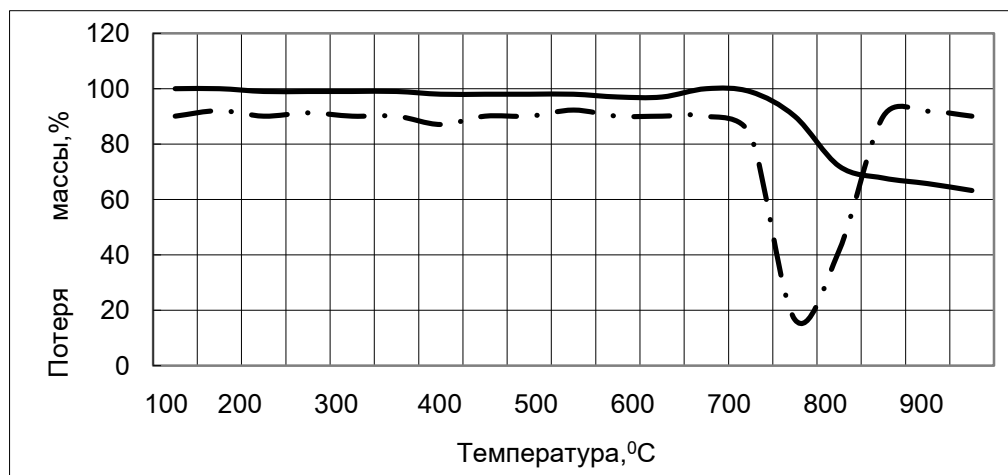


Рис.2. Термогравиметрические ( — ) и дифференциально-термогравиметрические (-----) кривые карбоната кальция при нагреве 10 °С/мин

Как показывают результаты дифференциально-термических и термогравиметрических исследований, интенсивный распад карбоната кальция начинается при 750 °С и характеризуется поглощением тепла (рис.2). Следовательно, с применением в композитах фрикционного назначения порошков полиметаллических минералов армянского месторождения, богатых карбонатом кальция, деструкционные процессы стеклянных и графитовых волокон будут иметь место в условиях более высоких температур. Как результат этого будут стабилизироваться трибологические свойства композитов.

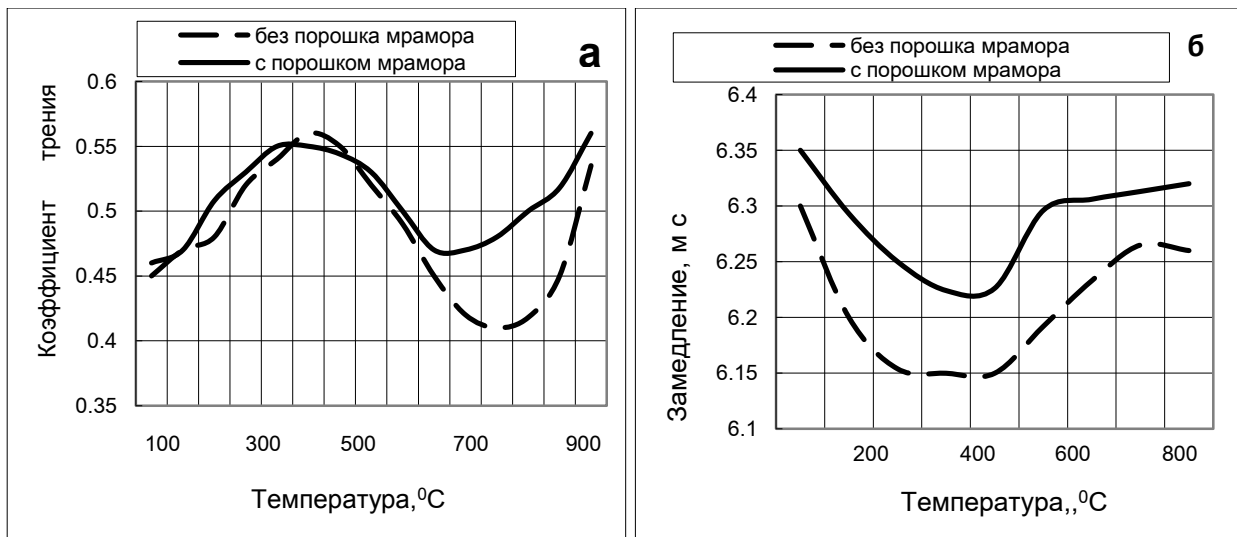


Рис.3 Результаты лабораторных (а) и стендовых испытаний (б) композитов

Для подтверждения этого предположения апробировался мелкодисперсный порошок мрамора, который в своем составе содержит большое количество карбоната кальция. Проводились сравнительные лабораторные и стендовые испытания фрикционных композитов одинакового композиционного состава, изготовленные из одного и того сырья с порошком и без порошка мрамора,

Как показывают результаты лабораторных испытаний композит с мелкодисперсным порошком мрамора по сравнению с композитом без порошка мрамора имеет более высокие значения коэффициента трения при температурах выше 700 °C. Кроме того у этого композитасравнительно меньше коэффициент колебания коэффициента трения. То же самое наблюдается и при низких температурах.

Стендовые испытания подтверждали результаты лабораторных испытаний. Композит с мелкодисперсным порошком мрамора имеет более высокие и стабильные значения замедления при торможении.

Таким образом, применение в композитах фрикционного назначения порошков из полиметаллических минералов с высоким содержанием карбоната кальция обеспечивает новый технический эффект – протекающие деструкционные процессы армирующих элементов перемещаются в область более высоких температур и стабилизируются трибологические свойства материалов.

По результатам исследований создан фрикционный композит, новизна которого подтверждена а. с. РА на изобретение.

#### ԲԱԶՄԱՄԵՏԱՂ ՀԱՆՔԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՓՈՇԻՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ՇՓԱԿԱՆ ՆՇԱՆԱԿՈՒԹՅԱՄԲ ԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐՈՒՄ

ՄԵԼԻՔՍԵԹՅԱՆ Ն.Գ., ՄԵԼԻՔՍԵԹՅԱՆ Գ.Ն.

Ներկայացված են շփական նշանակությամբ կոմպոզիտների ամրանավորող էլեմենտների՝ ապակեթելի և գրաֆիտաթելի ջերմազրավիչափական և դիֆերենցիալ ջերմազրավիչափական ուսումնասիրությունների արդյունքները: Բացահայտված են դրանց տրոհման գործընթացները կախված շփման ջերմաստիճանից:

Շփական նշանակությամբ կոմպոզիտների շփագիտական հատկությունների լավարկման նպատակով առաջարկվում է որպես լցանյութ օգտագործել հայկական ծագումով բազմամետաղ հանքանյութերից ստացված մարմարի փոշին:

#### 4.4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НОВЫХ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Алавердян Г.Ш.

*Национальный политехнический университет Армении  
0009, Терян 105, GarikAlaverdyan1944@gmail.com*

**Ключевые слова:** нетканые материалы, ПВС, сукно, безкаркасное.

В ассортименте технических сукон определенное место занимают иглопробивные сукна, обладающие избирательными технологическими свойствами. Срок их работы почти в 2 раза превышает тканые сукна. При многократном иглопрокалывании холста волокна сцепляются между слоями, создавая объемный материал высокой прочности. Связующим элементом являются волокна волокнистого холста. Так как технические сукна находят все большее применение, необходимо совершенствование технологии их производства, а также увеличение их ассортимента с определенными свойствами. Поэтому поставленная перед нами задача изготовления сукноподобного полотна на основе отходов текстильных материалов иглопробивным способом, весьма актуальна. Полученное таким способом полотно (без каркасного вложения) позволит эффективно использовать вторичное текстильное сырье для получения нужного и недорогого ассортимента.

В настоящей работе описан разработанный и полученный нами в производственных условиях новый тип технического без каркасного сукна на основе отходов текстильной промышленности. Практика показала, что прочность без каркасных сукон значительно ниже, чем прочность сукон с каркасным вложением. Для увеличения прочностных характеристик полученное сукно было обработано 2,5% водным раствором ПВС.

Методика эксперимента.

Состав смеси для производства сукна:

- восстановленная шерсть (отходы коврового производства, крутые концы, сдир, выпад, мычки, подметь и др.) – 85%
- синтетические отходы или нитроновое волокно линейной плотности 0.33 текс – 15% операции-очистка, разрыхление волокон (компонентов смеси) - производились путем совместной переработки их на щипально замасливающей машине ЩЗ-140ШЗ и агрегате АИК. Эксперимент проводился на Ереванской фабрике нетканых материалов.

Описание технологического процесса (см.рис. 1).

Отходы шерстяного производства, проходя через рубочную машину (1) марки АС-39 и щипальную машину (2) марки СЩ-850, направляются на чесальную машину (3). Одновременно на щипальную машину (2) подаются синтетические отходы или нитроновое волокно, которое предварительно перемешивается вместе с восстановленной шерстью и поступает на чесальную машину (3).

Прочесанные волокна поступают на щипальную машину (4) марки ЩЗ- 140ШЗ, далее попадают в смесовой лабаз (5), где тщательно перемешиваются и поступают на чесальную машину (6) агрегата АИК.

Прочесанные волокна на механическом преобразователе прочеса (7) горизонтального тана формируются в холст. Сформированный холст выводится на транспортер (8), по которому он поступает в иглопробивную машину (9).

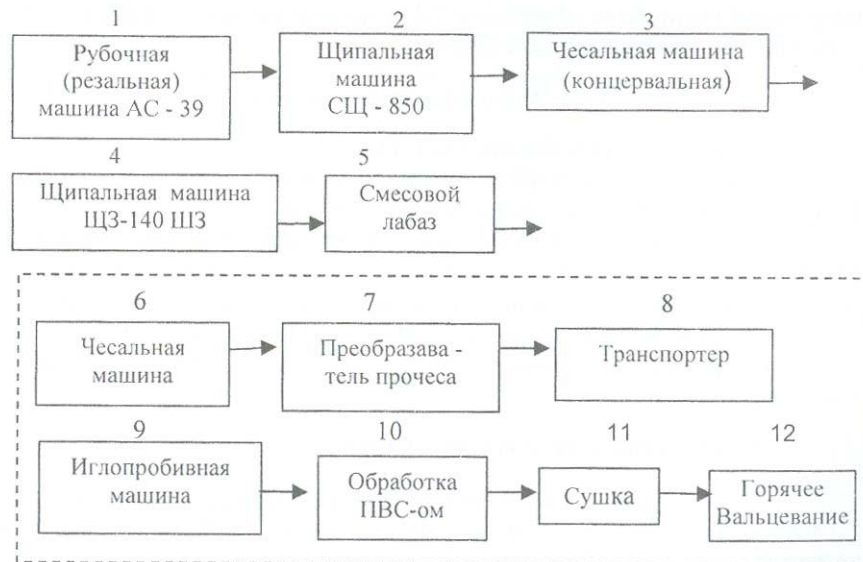
Полученный нетканый материал проходит обработку 2,5% водным раствором ПВС (методом окунания) в пропиточной ванне, при комнатной температуре в (10).

Далее после сушки в печи (11) материал проходит горячее вальцевание в (12) с устройством для обрезания кромок и поперечной резки и наматывается в рулоны на накатном устройстве.

Образцы подвергались физико-механическим испытаниям.

Разрывная нагрузка образцов после обработки ПВС-ом в 1,5 раза превышает данный показатель без обработки.

Как нам кажется, полученный материал найдет широкое применение в автомобильной промышленности для теплошумоизоляции кабин грузовых автомобилей, подкладки под ковры, линолеум и т.п. Дополнительная обработка водным раствором ПВС (точнее его отходами, осажденными из сточных вод текстильных производств /1/) кроме механического упрочнения улучшает его физико-химические свойства, а также уменьшает стоимость нетканого материала, заменяя каркасное вложение /2/



Агрегат АИК.

Рис. 1. Блок-схема технологического процесса.

### Литература

1. Аракелян А.С., Фармазян З.М., Алавердян Г.Ш. и др. // Пластические массы. 1986, № 9. – С. 46.
2. Алавердян Г.Ш., Аракелян Р.Р. и др. Текстильная промышленность. 1996, № 3, - С. 34-35.

### ՊՈԼԻՎԻՆԻԼ ՍՊԻՐՏԻ ԹԱՓՈՆՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ՈՉ ԳՈՐԾՎԱԾՔԱՅԻՆ ԿՏՈՐ ՄՏԱՆԱԼՈՒ ԺԱՄԱՆԱԿ

#### Ալավերդյան Գ.Շ.

Ստացված է տեքստիլ արդյունաբերության թափոնների և վերականգնված ՊՎՍ-ի օգտագործմամբ ջերմա- և ձայնամեկուսիչ ոչգործվածքային կտորեղեն:

#### 4.5. ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛОТЕН К УЛЬТРАФИОЛЕТОВОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ

Алавердян Г.Ш.

*Национальный политехнический университет Армении  
0009, Терян 105, GarikAlaverdyan1944@gmail.com*

**Ключевые слова:** текстильные полотна, ацетатная, вискозная, хлопковая, ЭПР, ПВС (поливиниловый спирт).

Изделия, изготовленные из текстильных полотен, в процессе эксплуатации изнашиваются под влиянием механических, физико-химических и биологических факторов. В зависимости от эксплуатации износ происходит при комплексном действии нескольких факторов.

К существенному изменению свойств текстильных материалов приводят термические воздействия [1, 2]. Под действием света, тепла и влаги активизируются окислительные процессы волокон, содержащихся в текстильных материалах. Устойчивость текстильных полотен к действию света и светопогоды зависит от их строения и состава. Ряд красителей защищают ткани от разрушающего действия света и светопогоды, другие - наоборот, ускоряют их разрушение.

Настоящая статья посвящена одному из основных физико-химических факторов, вызывающих износ текстильных материалов (гардин, занавесей) — свету, а точнее ультрафиолетовому воздействию. Устойчивость текстильных полотен к действию света (и светопогоды) изучают прибором ПДС [3], разработанным в ЦНИХБИ.

В наших опытах изучалось действие только ультрафиолетового света на текстильные полотна. Подвергались облучению ткани: ацетатная, полиамидная, полиэфирная, ацетатная с смесью хлопка, вискозная со смесью хлопка, вискозная (все образцы отбеленные для исключения влияния красителей). В отличие от [3], источником у/ф света служила лампа ПРК-2М, снабженная водяной рубашкой охлаждения, с целью исключения температурного фактора воздействия на образец полотна. Пробы в виде полосок ткани навешивались на горизонтально укрепленной проволоке параллельно лампе ПРК-2М, на расстоянии 3 см, чтобы место перегиба на ткани облучалось центральной частью лампы. После облучения контрольные и опытные полоски ткани испытывали на разрывной машине.

Прочность полоски ткани в грамм-силах на одну нить определяли по среднему арифметическому результатов испытаний 25 образцов, по основе, т. е. устойчивость к действию фотоокислительной деструкции измеряли уменьшением разрывной нагрузки ткани после облучения.

Результаты испытаний, характеризующие интенсивность разрушения тканей из различных нитей под действием ультрафиолетовых лучей, показали, что наименьшей устойчивостью к действию у/ф лучей обладает вискозная ткань, которая разрушается полностью через время, соответствующее 60 дням облучения. Если обычное вискозное полотно разрушается через 60 дней, то в смеси с хлопком оно имеет большую устойчивость к действию у/ф света. Ацетатное полотно со смесью хлопка и полиэфирное полотно имеют приблизительно одинаковую устойчивость.

Полиамидное полотно имеет более низкую прочность, примерно такую, что и вискозное. Вложение хлопка улучшает прочность вискозной и ацетатной ткани к у/ф воздействию.

Для глубокого изучения механизма фотодеструкции нами был применен метод ЭПР (электронного парамагнитного резонанса). Образцы нитей вышеперечисленных тканей помещались в кварцевые ампулы и подвергались у/ф облучению лампой ПРК-2М. После облучения ампула с образцом переносилась в резонатор радиоспектрометра Varian E-4 и записывался сигнал. При действии у/ф света на нити вискозы через несколько минут был зарегистрирован спектр ЭПР.

При облучении других нитей сигнал ЭПР был зарегистрирован лишь для ацетатных нитей, но со значительно меньшей интенсивностью, чем при облучении вискозных нитей. Это еще раз подтвердило то, что в наибольшей степени подвержены у/ф воздействию вискозные и ацетатные нити, т. е. материалы, в которых деструкция осуществляется радикальным путем.

С целью повышения устойчивости нитей к у/ф воздействию выше приведенные ткани и нити были обработаны 1,2 и 3% водным раствором ПВС (поливинилового спирта) или регенерированным, из сточных вод текстильных производств, поливиниловым спиртом.

Как показали наши измерения, наилучшие результаты были получены при обработке 3% раствором ПВС.

Устойчивость тканей и нитей к у/ф воздействию повысилась почти в 1,5 раза. Подобное явление было замечено нами при обработке бязи и бумаги ПВС [4].



Таким образом, подбирая соответствующие текстильные нити, краситель, покрытия и учитывая климатические условия эксплуатации, можно добиться увеличения срока службы изделия за счет уменьшения износа от действия наиболее разрушающих у/ф лучей.

### Литература

1. Матвиенко Т. А., Перепелкин К. Е., Баранова С. А. Изменение механических свойств целлюлозных нитей при термостарении. //Текст, пром-сть,- 1996, #3.
2. Кудрявцев Г. И., Варшавский В. Я., Щетинин А. М., Казаков М. Е. “Армирующие химические волокна для композиционных материалов”.-М.: 1992.
3. Сборник. Ткани текстильные. Методы испытаний. Изд. Госкомстандартов. Мер и измерительных приборов СССР М., 1967.
4. Элиазян Г. А., Овакимян Э. В., Алавердян Г. Ш. Применение поливинилового спирта для реставрации и укрепления документов.// Химический журнал Армении 52, 1999 г., #4.

### ՎՏՈՐԵՂԵՆԻ ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆԸ ՈՒՆՏՐԱՄԱՆՈՒՇԱԿԱԳՈՒԹՅՆ ՃԱՌԱԳԱՅԹՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ

#### Ալավերդյան Գ.Շ.

Վերականգնված ՊՎՍ-ի թափոնների օգտագործմամբ մշակված է ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների ազդեցությանը ենթարկված կտորեղենի մեխանիկական հատկությունների բարելավման եղանակ:

### 4.6. ПЛАЗМОМЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКА WC И ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Алоян С.Г.\*, Григорян Г.Г.\*\*, Арсентьев С.Д.\*\*, Арутюнян В.Р.\*

\*Институт общей и неорганической химии НАН РА, Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, II пер., д. 10, ionh@armline.am

\*\*Институт химической физики НАН РА, tamara@ichph.sci.am

**Ключевые слова:** механохимия, плазмохимия, катализ, карбид вольфрама

Одним из перспективных способов получения наноразмерных материалов является плазмомеханохимический метод, который позволяет получать нанопорошки необходимой дисперсности. Метод заключается в использовании механохимического процесса синтеза карбидов, боридов, нитридов в присутствии электроискрового или тлеющего разрядов. Использование данной техники позволяет в десятки раз интенсифицировать механохимический процесс для твердофазных реакций (электроискровой разряд) и осуществлять в вибрационных мельницах реакции конденсированной фазы с ионизированной газовой средой (тлеющий разряд).

На рис. 1 представлен реакционный модуль, сконструированный для синтеза наноматериалов в условиях плазмомеханического синтеза. Реакционный модуль состоит из 2-х механореакторов (1, 2) цилиндрической формы с внутренним диаметром 50 мм и длиной 100 мм, изготовленных из коррозионностойкой стали и снабженных системой подачи и вывода газа (3). В качестве размалывающих тел использовались металлические шарики (сталь Р6М5) диаметром 8 мм, заполняющие  $\frac{3}{4}$  объема реакторов.

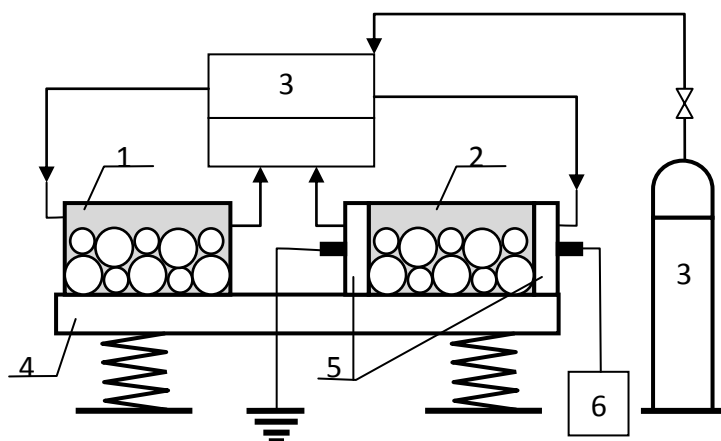


Рис. 1. Реакционный модуль: 1, 2 – механореакторы; 3 – система подачи и вывода газа; 4 – вибромельница; 5 – торцевые диски с электродами; 6 – генератор высоковольтных импульсов

Наноразмерные материалы в зависимости от способа их получения обладают рядом уникальных свойств, делающих их объектом исследований в различных направлениях современной науки. Одним из таких направлений является катализ, в частности, получение из метана синтез газа-сырья для получения ряда органических соединений. В рамках данного исследования механохимическим и плазмомеханохимическим методами синтезирован карбид вольфрама WC среднего размера 35 нм и 17 нм. Сначала прокаливанием вольфрамовой кислоты  $\text{H}_2\text{WO}_4$  был получен  $\text{WO}_3$ , потом из  $\text{WO}_3$  плазмомеханохимическим методом был синтезирован карбид вольфрама. На рис. 2 представлена рентгенограмма WC. Рентгенофазовый анализ карбид вольфрама проводился на дифрактометре URD63 с использованием  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения и никелевого фильтра. Идентификация линий дифрактограмм проводилась по данным JCPDS-ICDD 2004. Микроструктура и средний размер частиц образцов исследовались сканирующей электронной микроскопией (СЕМ) с помощью прибора “VEGA TS 5130 MM”. Удельная поверхность полученных наночастиц определялась методом БЭТ на анализаторе “Mikrometritics ACCUSORB 2300A”. Элементный анализ проведен на микроанализаторе INGA Energy 300.

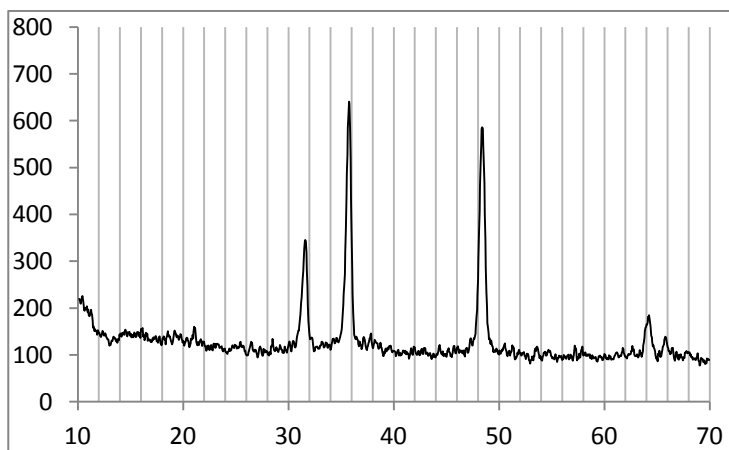
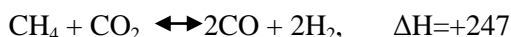


Рис. 2. Рентгенограмма WC

Каталитическая активность полученных нанопорошков исследовалась в реакции метана с углекислым газом. Углекислотная конверсия метана одна из интересных химических реакций для получения синтез газа:



Одним из требований, предъявляемым к катализаторам, работающим при высоких температурах, является их термическая устойчивость и стабильность в работе. Предварительными исследованиями было показано, что карбид вольфрама при определенных ограничениях вполне отвечает этим требованиям.

Конверсия метана и  $\text{CO}_2$  проводилась в кварцевом реакторе при атмосферном давлении в проточных условиях в интервале температур 650–950 °С. Гранулированный карбид вольфрама общим весом 1г (объем

0,5 см<sup>3</sup>, диаметр 2 мм) вместе с таким же объемом кварцевого боя располагался в нижней части U-образного реактора. Через реактор пропускалась смесь CO<sub>2</sub> с CH<sub>4</sub> (объемное соотношение 1:1).

На рис. 3 представлены графики зависимости конверсии метана от температуры реактора для карбида вольфрама размером 35нм и 17нм.

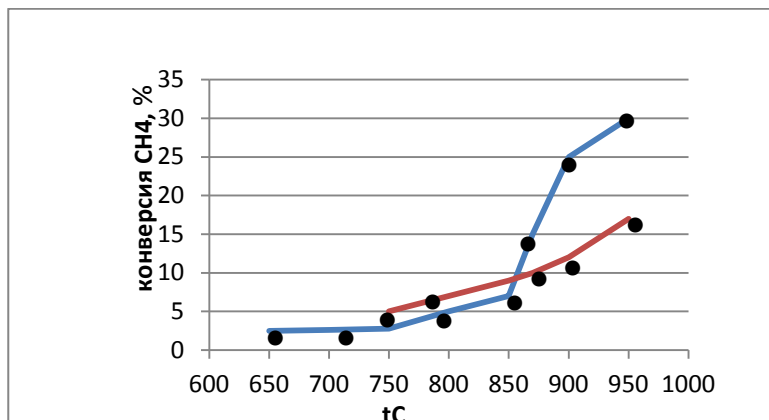


Рис. 3.

Как видим, уменьшение размера частиц приводит к увеличению конверсии метана, что особенно заметно для высоких температур.

#### ՊԼԱՋՄՈՍԵՆԱՍԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՆԱՆՈՔՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ՎՈԼՖՐԱՄ ԿԱՐԲԻՏԻ ՄԻՆՏԵԶՈՒՄ ԵՎ ՄԵԹԱՆԻ ԱՕՒՆԱԹՔՎԱՅԻՆ ԿՈՆՎԵՐՍԻԱՅԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ալոյան Ա.Գ., Գրիգորյան Գ.Գ, Արսենյան Ս.Դ., Հարությունյան Վ.Ռ.

Մեխանաքիմիական և պլազմոմեխանաքիմիական եղանակով ստացվել է վոլֆրամի կարբիտի նանոքուրեղական փոշի և ուսումնասիրվել է դրանց կատալիտիկ ազդեցությունը մեթանի ածխաթթվային կոնվերսիայի վրա: Ցույց է տրվել, որ մասնիկների փոքրացումը բերում է մեթանի կոնվերսիայի մեծացման, որը ավելի ակնհայտ երևում է բարձր ջերմաստիճանների համար:

#### 4.7. ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С БИОСОВМЕСТИМЫМ СТЕКЛОМ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Арипова М.Х., Мкртчян Р.В., Кадирова З.Ч.

Ташкентский химико-технологический институт, ул. Навои 32, Ташкент, Узбекистан,  
IC-TCTI@yandex.com

**Ключевые слова:** биосовместимое стекло, полиакриловая кислота, молекулярная динамика

Моделирование атомных и молекулярных систем квантово-химическим методом молекулярной динамики может быть осуществлено для малых и больших систем, содержащих до 100 атомов и более. Возможно моделирование энергии адгезии полимеров к различным металлоксидным, керамическим и другим материалам. С точки зрения построения модели наиболее простым способом учета взаимодействия полимера с многокомпонентной системой биосовместимого стекла, полученного в системе Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> является включение большого числа молекул полимера и твердой поверхности в систему, для которой проводится квантово-химический расчет. При этом все электроны (полимера и стекла) включаются в электронный гамильтониан и этот способ является непосредственным обобщением квантово-химических методов, развитых для отдельных молекул, входящих в большие системы, состоящие из

нескольких или даже большого числа отдельных молекул. Таким способом, удастся учесть взаимодействие полимерной молекулы с большим числом структурных единиц стекла, рассчитать энергетически наиболее выгодную конформацию полимерной молекулы на поверхности стекла. При этом следует с особой осторожностью подходить к выбору квантово-химического метода, к которому в этом случае предъявляются повышенные требования, а именно он должен быть пригоден для изучения межмолекулярных взаимодействий и адекватно описывать систему.

В данной работе было проведено моделирование процесса адгезии полиакриловой кислоты достаточно простым классическим методом молекулярной динамики с учетом ряда приближений в пакете программ Accelrys Material Studio с помощью программы Discover. Энергия адгезии ( $E_{\text{Interaction}}$ ) рассчитывалась на основании расчета полной энергии системы «полимер на поверхности» - ( $E_{\text{total}}$ ) по формуле:

$$E_{\text{Interaction}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{surface}} + E_{\text{polymer}})$$

где  $E_{\text{surface}}$  – рассчитанная энергия свободной поверхности без полимера,  $E_{\text{polymer}}$  – рассчитанная полная энергия полимера некоординированного к поверхности.

В качестве объекта исследования был выбран материал на основе системы фторапатит-анортит-ортофосфат цинка ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}-\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8-\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Моделирование поверхности было осуществлено на основании CIF файлов из базы данных рентгеноструктурных исследований. Рассчитывали адгезию на отдельных составляющих – анортита, фторапатита и ортофосфата цинка, а также моделировали взаимодействие ближнего порядка, т.е. адгезию полимера на  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Помимо этого рассчитывали энергию взаимодействия молекул полиакриловой кислоты с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ .

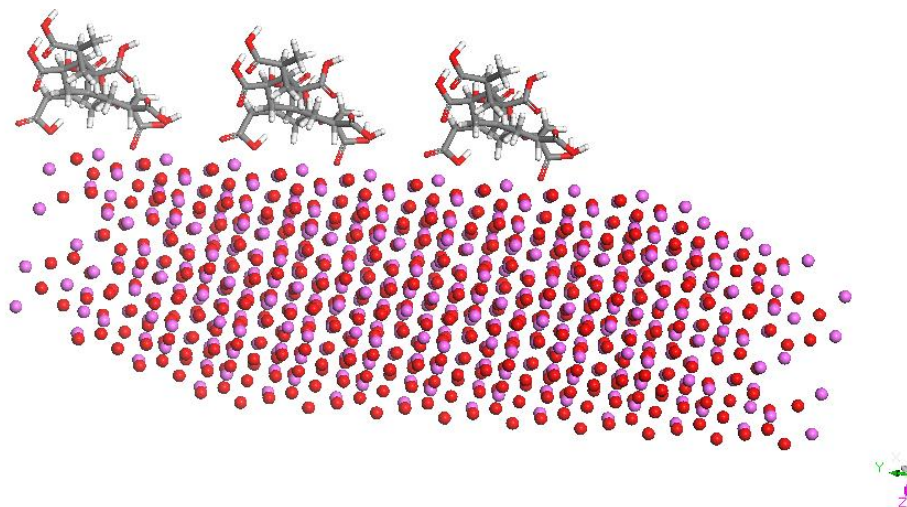
На основании данных таблицы показано, что фторапатит и анортит имеет очень высокую степень адгезии, в то время как ортофосфат цинка обладает гораздо более слабым сродством к полиакриловой кислоте. В то же время анализ рассчитанных значений энергии адгезии на оксидах показал, что адгезия на оксиде цинка происходит гораздо в большей степени, чем в случае оксида кальция, а энергия взаимодействия полимера с оксидом алюминия имеет промежуточное значение. Оксиды кремния и фосфора имеют практически идентичное значение энергии адгезии к молекулам полиакриловой кислоты, что обуславливает их хорошую взаимную совместимость в стеклоиономерных материалах.

#### Рассчитанная энергия адгезии для стекол в системе $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}-\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8-\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$

Тип моделируемой поверхности	Энергия адгезии, ккал/моль
Структурные единицы дальнего порядка	
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	-3457
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	-1978
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	-6
Структурные единицы ближнего порядка	
$\text{ZnO}$	-521
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-344
$\text{CaF}_2$	-208
$\text{CaO}$	-135
$\text{SiO}_2$	-23
$\text{P}_2\text{O}_5$	-23

Анализ взаимодействия полиакриловой кислоты с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  на молекулярном уровне проводился путем расчета электронных структур полиакриловой кислоты ( $n=8$ ), аниона и металлокомплекса. В результате расчета наблюдается хорошая корреляция между индексами реакционной способности (зарядами на атомах, порядком связей, параметрами граничных МО (верхняя занятая и нижняя вакантная МО) для молекул полиакриловой кислоты, аниона полиакриловой кислоты, комплексов полиакрилатов с металлами ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ ). Индексы реакционной способности характеризуют энергию межмолекулярных взаимодействий для достаточно удаленных друг от друга молекул полиакриловой кислоты. Энергию межмолекулярного взаимодействия при сближении ионов полиакриловой кислоты и металлов можно условно разбить на вклады трех типов: кулоновские, орбитальные и стерические. В результате взаимодействие двух молекул полиакриловой кислоты с  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  приводит к образованию устойчивых полимерных металлокомплексов с монодентатной координацией атомов кислорода карбоксилатной группы.

Взаимодействие трех молекул полиакриловой кислоты с ионом  $Al^{3+}$ , также термодинамически выгодно и обеспечивает высокую степень сшивания полимерных молекул поперечными связями.



Фрагмент, рассчитанной с помощью метода молекулярной динамика адгезии полиакриловой кислоты к поверхности оксида алюминия

Таким образом, в результате квантово-химического моделирования показано, что полиакриловая кислота проявляет хорошие адгезивные свойства к биосовместимому стеклу, полученному в системе  $Ca_5(PO_4)_3F-CaAl_2Si_2O_8-Zn_3(PO_4)_2$  и ионы  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Al^{3+}$  образуют устойчивые металлокомплексные связи с полиакриловой кислотой, способствующие схватыванию в процессе реакции отверждения.

**ՊՈԼԻԱԿՐԻԼԱՑԻՆ ԹԹՎԻ ԵՎ ԲԻՈՀԱՄԱՏԵՂԵԼԻ ԱՊԱԿՈՒ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ԳՆԱՀԱՏՈՒՄԸ  
ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՑԻՆ ԴԻՆԱՄԻԿԱՅԻ ԵՂԱՆԱԿՈՎ**

**Արիպովա Մ.Խ., Մկրտչյան Ռ.Վ., Կադիրովա Ջ.Չ.**

Կատարված է պոլիակրիլային թթվի ադգեզիայի մոդելավորման պրոցեսը բիոհամատեղելի  $Ca_5(PO_4)_3F-CaAl_2Si_2O_8-Zn_3(PO_4)_2$  ապակու վրա: Պոլիակրիլային թթուն ցուցաբերում է լավ ադգեզիոն հատկություններ բիոհամատեղելի ապակու նկատմամբ և  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  իոնները առաջացնում են կայուն մետաղ-կոմպլեքսային կապեր պոլիակրիլային թթվի հետ: Պոլիակրիլային թթվի նկատմամբ ֆտորապատիտը և անոթիտը ունեն շատ բարձր ադգեզիա, իսկ ցինկի օրթոֆոսֆատը օժտված է շատ ավելի թույլ խնամակցությամբ:

#### 4.8. РФА И ЭПР ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНООБМЕННЫХ ФОРМ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА КЛИНОПТИЛОЛИТА ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГРУЗИИ И АРМЕНИИ

Ахалбедашвили Л., Кваташидзе Р., Тодрадзе Г., Лория Н., Джанашвили Н., Джалагания С.

*Кавказский им. Ал.Твалчрелидзе Институт Минерального Сырья, Тбилисский государственный университет им. И.Джавახишвили*

Цеолиты – это кристаллические вещества, состоящие преимущественно из алюмосиликатов, решетка которых построена из тетраэдров  $\text{TO}_4$  (Т - центральный атом оксида), так что каждый атом кислорода, находящийся в вершине тетраэдра, является вершиной и для соседнего тетраэдра. Такой тип расположения атомов делает возможным формирование каркаса, содержащего внутренние каналы и полости, которые способны содержать ионы, атомы и молекулы веществ, чей размер соответствует размеру входных каналов и свободного пространства. В результате такого уникального строения цеолиты находят широкое применение в качестве ионообменных веществ, адсорбентов, молекулярных сит, используются в качестве катализаторов химических реакций. Модифицирование цеолитных материалов обработкой щелочами, кислотами, органическими реагентами и солевыми растворами еще более расширяет возможности их использования. Например, сорбционную емкость цеолитов можно увеличить с помощью химической катионной модификации и предварительной термической обработки [1,2]. Как известно, адсорбционные и каталитические свойства существенно зависят от природы катионов, нейтрализующих отрицательный заряд их решетки. Для цеолитов, содержащих катионы переходных металлов, весьма перспективно применение метода ЭПР, который позволяет судить о зарядовом состоянии, позициях в цеолитной структуре и лигандном окружении ионов металла.

В данной работе:

- Приведены данные модифицирования природных клиноптилолитов из месторождений Грузии и Армении термическим и химическими методами;
- Исследовано влияние условий модифицирования образцов природного цеолита клиноптилолита (CL) из месторождения Дзегви (Грузия) сочетанием термической, кислотной и щелочной обработок на сохранность структуры методом РФА и на состояние, локализацию и координационное окружение катионов переходных металлов (ПМ) методом ЭПР. Для сравнения был взят образец из месторождения Ноемберян (Армения). Химический состав изученных образцов приведен в таблице.

Образец	Химический состав в оксидной форме
CL(Ge)	$0.51 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.17 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0.75 \text{ CaO} \cdot 0.30 \text{ MgO} \cdot 0.16 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8.48 \text{ SiO}_2$
DeCL(Ge)*	$0.12 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.15 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0.44 \text{ CaO} \cdot 0.18 \text{ MgO} \cdot 0.09 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19.88 \text{ SiO}_2$
HCL(Ge)	$0.43 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.18 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0.76 \text{ CaO} \cdot 0.28 \text{ MgO} \cdot 0.11 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5.34 \text{ SiO}_2$
CuDeCL(Ge)	$0.09 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.11 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0.11 \text{ CaO} \cdot 0.12 \text{ MgO} \cdot 0.36 \text{ CuO} \cdot 0.06 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19.00 \text{ SiO}_2$
CuFeDeCL(Ge)	$0.06 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.08 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0.06 \text{ CaO} \cdot 0.12 \text{ MgO} \cdot 0.36 \text{ CuO} \cdot 0.22 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22.04 \text{ SiO}_2$

\*De – декатионированный кислотной обработкой образец.

**РФ-анализ образцов клиноптилолита** РФ-анализ образцов клиноптилолитов проводился на дифрактометре общего назначения ДРОН-2 с  $\text{CuK}\alpha$  излучением и графитовым монохроматором.

Дифрактограммы снимались после каждой ступени обработки.

По полученным данным содержание клиноптилолитовой фазы в исходном образце CL(Ar) составляет 67%, в CL(Ge) – 85%. Образец CL(Ar) в качестве примесей содержит кварц (14%), монтмориллонит (6%), полевой шпат, слюду и кальцит; CL(Ge) – в малых количествах полевой шпат и кварц. Кислотное декатионирование не изменяет межплоскостное расстояние, но увеличивает интенсивность рефлекса 020 на 30%, т.е., приводит к аморфизации цеолита. Образовавшаяся в DeCL рентгеноаморфная фаза сохраняется и в порошкообразном и в гранулированном под давлением в 500 мПа CuDeCL. Изменение соотношений  $I/I_0$  интенсивностей рефлексов с  $d_{020} = 9.0, 3.96$  и  $2.97 \text{ \AA}$  для образцов CuDeCL и CuFeDeCL возможно связано с замещением катионов. Следов кристаллических соединений меди не наблюдается. С другой стороны, поскольку проводилось тщательное промывание дистиллированной водой, голубой цвет медных образцов

можно объяснить присутствием гидратированных ионов меди в структуре. На это же указывает увеличение межплоскостного расстояния  $d_{020}$  с 9.1 Å до 9.17 Å. Интенсивности обработанных проб отличаются от интенсивности исходной. Если степень кристалличности для DeCL уменьшается до 50%, для CuDeCL и CuFeDeCL составляет 40 и 60% соответственно, а в HCL степень кристалличности та же, что и в исходной форме. Можно заключить, что щелочная обработка в отличие от кислотной, наоборот, вызывает упорядочивание структуры (образец HCL), растворяя, по всей видимости, примесь аморфного кварца.

ЭПР исследование природных цеолитов затруднено вследствие существования в самих образцах мелкодисперсных магнитных примесей, полное удаление которых практически невозможно без нарушения структуры [3]. Так, спектр поглощения природного CL(Ar) представляет собой суперпозицию двух компонент, имеет довольно широкий сигнал с  $g=2.3$ , принадлежащий ионам  $Ni^{2+}$ .

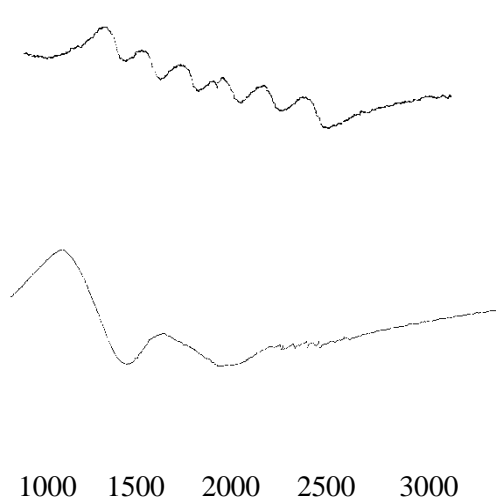


Рис.1. Спектр CL(Ar)-вверху;  
спектр CL(Ge)-внизу

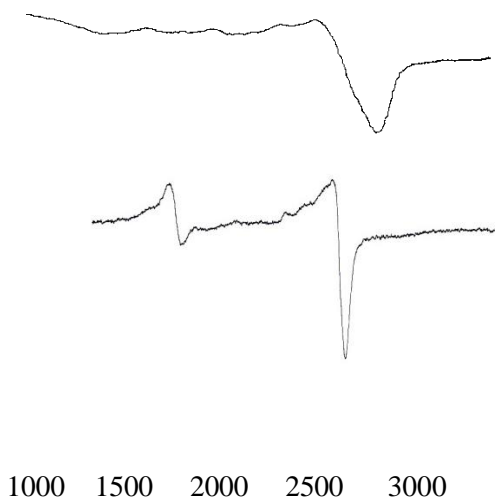


Рис.2. Спектр CuDeCL(Ge): вверху-до дегидратации;  
внизу-после дегидратации при 400°C.

С повышением чувствительности появляется секстет с основным сигналом с  $g=2.0016$ , который приписывают ионам  $Mn^{2+}$ , а их присутствие связано с присутствием кальцита, всегда содержащего изоморфную примесь марганца (рис.1, вверху). При этом амплитуда сигнала ЭПР прямо зависит от содержания кальцита.

В спектрах обоих природных цеолитов CL(Ge) и CL(Ar) наблюдается сигнал с  $g=4,3$ , приписываемый Fe(III). В спектре CL(Ge) зафиксирован также сигнал с  $g=2,3$  характерный для ионов Fe(III), которые находятся в виде оксидных кластерных агрегатов, а не принадлежат изолированным ионам 3-х валентного железа в тетраэдрической координации или в катионообменных позициях согласно данным [4].

Кислотная обработка вызывает удаление парамагнитных примесей - наблюдается практически полное исчезновение сигналов. В гидратированном медьсодержащем образце, полученном из декатионированного кислотной обработкой CL, появляется ассиметричная линия, характерная для  $g$ -фактора в случае анизотропии в поликристаллических образцах с параметрами  $g_{||} = 2,38$ ,  $g_{\perp} = 2,08$ . Наблюдаемая симметричная компонента (рис.2) характерна для ионов меди, которые находятся в структуре CL в виде октаэдрических гексааквакомплексов  $[Cu 6(H_2O)]^{2+}$ . С большой долей вероятности можно полагать, что эти аквакомплексы располагаются в больших каналах CL. При дегидратации симметричная компонента исчезает, так как происходит разрушение гексааквакомплексов и ионы Cu(II), закрепляясь в каркасе цеолита, теряют подвижность и переходят в координацию квадратной бипирамиды или плоского квадрата, связываясь с кислородом каркаса цеолита. Совместное присутствие двух обменных катионов – меди и железа, вызывает значительное уменьшение сигнала от Fe(III), что обусловлено, по-видимому, особенностью взаимодействия двух парамагнитных ионов (диполь-дипольное взаимодействие), близко расположенных в больших А каналах клиноптилолита, имеющих эллиптические поры с размерами 0,725 нм \* 0,440 нм. Полученный результат позволяет сделать предположение, что присутствие ионов Cu(II), вне зависимости от порядка введения ионов меди и железа в процессе ионного обмена, приводит к вытеснению ионов Fe(III).

## Литература

1. Armbuster T., Am. Mineral, 1993, 78, 1872-1883.
2. Smyth, J.R., Sapid, A.T., Am. Mineral, 1990, 75.
3. L.Akhalbedashvili, N.Kekelidze, R.Mirianashvili. Book of abstracts., Moscow, Russia, 2013.
4. Доронкин Д.Е. Fe-цеолитные катализаторы селективного восстановления  $\text{NO}_x$  аммиаком. Автореф. дис. к.х.н., Москва, 2010.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԵՎ ՎՐԱՍՏԱՆԻ ԲՆԱԿԱՆ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԵՐԻ ՑԵՈԼԻՏՆԵՐԻ ԵՎ  
ՎԼԻՆՈՊՏԻԼՈԼԻՏՆԵՐԻ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿՄԱՆ ՁԵՎԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՌՖԱ-Ի ԵՎ ԷՊՈ-Ի  
ԵՂԱՆԱԿՆԵՐՈՎ**

**Ախալբեղաշվիլի Լ., Կվատաշիձե Ռ., Տոդրաձե Գ., Լորիյա Ն., Ջանաշվիլի Ն.,  
Ջալազանիյա Ս.**

Կատարված է ցեոլիտների բազմաստիճան մշակման հետևանքով նրա կառուցվածքի պահպանման և իոնափոխանակվող կատիոնների կոորդինացիոն շրջապատի լոկալացման ուսումնասիրումը Հայաստանի և Վրաստանի կլինոպտիլոլիտների մոդիֆիկացված ձևերում՝ ՌՖԱ-ի և ԷՊՈ-ի օգտագործմամբ: Չմշակված նմուշների ուսումնասիրումը ԷՊՈ-ի եղանակով բարդանում է միներալներում մագնիսական խառնուրդների ներկայությամբ: Ստացված նմուշների կատիոնափոխանակված դիրքերում գտնվում են տետրաէդրոնեն տեղակայված  $\text{Fe}^{3+}$  և  $\text{Cu}^{2+}$  իոններ քառակուսի բուրգի կամ հարթ քառակուսի կոորդինացիայում:

#### **4.9. СОРБЦИОННО-ФИЛЬТРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ НА ОСНОВЕ КЛИНОПТИЛЛОЛИТА АРМЕНИИ**

**Иванец А.И.<sup>1</sup>, Азарова Т.А.<sup>1</sup>, Азаров С.М.<sup>1</sup>, Агабеков В.Е.<sup>2</sup>, Тарасевич В.А.<sup>2</sup>, Оганисян Д.Н.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси», ул. Сурганова 9/1, 220018  
Минск, Республика Беларусь, [Ivanets@igic.bas-net.by](mailto:Ivanets@igic.bas-net.by)*

<sup>2</sup>*ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси*

<sup>3</sup>*Ереванский государственный университет архитектуры и строительства*

**Ключевые слова:** сорбция, мембраны, пористая керамика, очистка воды

Постоянно возрастающее антропогенное воздействие на водные ресурсы и новые стандарты для технологической и питьевой воды подтверждают актуальность исследований, направленных на разработку новых материалов и технологий для водоочистки. Мембранные материалы находят все более широкое применение для решения целого ряда задач водоочистки, начиная от предварительной очистки от высокодисперсных и коллоидных примесей, и заканчивая обессоливанием воды. Особое внимание уделяется мембранным материалам, сочетающим в себе комплекс специфических физико-химических свойств, например, биоцидные, ионообменные, сорбционные свойства и др.

Транспортные и селективные свойства мембран во многом определяются природой исходных материалов (полимеры, керамические и металлические порошки и др.), используемых для их получения и параметрами пористой структуры (пористость, распределение пор по размерам, форма пор). В настоящей работе проведена оценка возможности получения сорбционно-фильтрующих материалов на основе клиноптиллолита обладающих биоцидными свойствами поверхности и ионообменными свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов.

В качестве исходного материала для получения пористых фильтрующих материалов использовали клиноптиллолит Армении фракции 0,63-1,0 мм. Формование образцов-таблеток (диаметр 18 мм, высота 10-



12 мм) проводили методом одноосного прессования с последующей термообработкой при 600 °С. Оценку величины открытой пористости проводили методом гидростатического взвешивания по разности масс образцов до и после насыщения водой. Механическую прочность на сжатие определяли по величине давления необходимого для разрушения целостности образцов-таблеток.

В результате проведенных исследований установлено, что образцы в форме таблеток (рис.), полученные методом одноосного прессования, характеризуются пористостью 18-20% и механической прочностью на сжатие 25 МПа, что в полной мере удовлетворяет требованиям, предъявляемым к пористым фильтрующим материалам. Модифицирование поверхности полученных пористых образцов комплексными соединениями на основе полигексаметилгуанидина позволило придать изделиям биоцидные свойства. Такие композиционные материалы не подвержены биообрастанию и могут быть использованы при очистки воды с повышенной бактериальной обсемененностью.



Рис. Фотографии образцов сорбционно-фильтрующих материалов на основе клиноптиллолита Армении до и после обработки комплексным соединением на основе полигексаметилгуанидина (ПГМГ)

Проведена оценка сорбционных свойств полученные материалы по отношению к ионам свинца (II), присутствующих в природных водах, вследствие антропогенного загрязнения почвы и поверхностных источников воды. Показано, что пористые материалы на основе клиноптиллолита поглощают около 1-2 ммоль  $Pb^{2+}$  /г сорбционно-фильтрующего материала.

Благодаря наличию микро- и макро- пор, полученные материалы перспективны для использования в процессах очистки природных и технологических вод от ионов тяжелых металлов. На их основе могут быть созданы установки проточного типа, работающие в режиме автоматической регенерации.

## ՋԴԻ ՄԱՔՐՄԱՆ ՀԱՄԱՐ ՍՈՐԲՑԻՈՆ - ՖԻԼՏՐՈՂ ՆՅՈՒԹԵՐ ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՎԼԻՆՈՊՏԻԼՈԼԻՏՆԵՐԻՑ

Իվանեց Ա. Ի., Ազարովա Տ.Ա., Ազարովա Ս.Մ., Աղաբեկով Վ.Ե., Տառասևիչ Վ.Ա., Հովհաննիսյան Դ.Ն.

Աշխատանքում ներկայացված են Հայաստանի կլինոպտիլոլիտից ստացված սորբցիոն – ֆիլտրող նյութերի բնութագրող արդյունքները՝ բաց ծակոտկենությունը 18 -20 % , սեղմման ամրությունը – 25 ՄՊա և սորբցիոն ունակությունը 1 – 2 մմոլ  $Pb^{2+}$ /գ: Ստացված ծակոտկեն նյութերը մոդիֆիկացվել են պոլիհեքսամեթինգուանադինի հիման վրա ստացված կոմպլեքսներով, որոնք հաղորդում են դրանց բիոցիդային հատկություն: Ստացված նյութերը նպատակահարմար է օգտագործել բնական և տեխնոլոգիական ջրերը ծանր մետաղների իոններից մաքրման համար:

## 4.10. ПРИМЕНЕНИЕ ВУЛКАНИЧЕСКОГО ТУФА В СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЯХ

Мазманиян С.В., Папян Г.Б.

ЗАО «ГАДЖ», Республика Армения, 0089, г.Ереван, Джрвежское шоссе 1, [smbat.chemistry@mail.ru](mailto:smbat.chemistry@mail.ru)**Ключевые слова:** вулканический туф, сухие строительные смеси, цементно-песчаные штукатурки

В связи с кризисом стали более широко применяться эффективные строительные материалы. Поэтому повышается актуальность ячеистого бетона, теплофизические свойства которого позволяют не только успешно применять его в составе многослойных конструкций стен, но и возводить эффективные однослойные ограждения.

Пено- и газобетоны, будучи в составе однослойной конструкции или являясь наружным слоем многослойной стены, требуют защиты отделочными составами.

Опыт эксплуатации ячеистого бетона показывает, что применение традиционных цементно-песчаных штукатурок не обеспечивает должной долговечности покрытия. После ряда лет эксплуатации штукатурка покрытия покрывается трещинами и даже отслаивается от основания. К причинам этого можно отнести разницу в коэффициентах температурных деформаций, в коэффициентах деформаций при изменении влагосодержания отделочного слоя и основания, в паропроницаемости отделочного и стенового материала. Эти факторы наравне с другими (повышенная гигроскопичность основания, его невысокая прочность и низкий модуль упругости, высокая поверхностная пористость) должны комплексно учитываться при разработке отделочных составов для ячеистого бетона.

Помимо отделочных составов особый подход необходим также при разработке кладочных смесей для ячеистого бетона. Рекомендованная средняя плотность кладочного раствора «в деле» должна составлять не более 1500 кг/м<sup>3</sup>. Пониженная плотность раствора не только не ухудшает теплотехнических показателей ограждающей конструкции, но повышает долговечность кладки за счет близких показателей по деформативности. Для снижения плотности кладочных и штукатурных растворов может применяться пористый заполнитель на основе вулканического туфа. Свойства породы в куске приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Свойства породы вулканического туфа

Показатель	Значение
Истинная плотность, кг/м <sup>3</sup>	2340
Средняя плотность зерна, кг/м <sup>3</sup>	1650
Пористость зерна, %	30
Водопоглощение по массе, %	16
Коэффициент размягчения	0,72

Результаты отсева пористого заполнителя на ситах стандартного набора приведены в табл. 2, а на рис. 1 приведена макрофотография вулканического туфа.

Изучая возможность применения мелкого заполнителя из туфа в составах кладочных и отделочных растворов, песок был рассеян на фракции с определением насыпной плотности каждой фракции. Проводимые ранее на кафедре исследования в области применения отходов ячеистого бетона в качестве пористого заполнителя показали, что по графику изменения насыпной плотности зерен в зависимости от их размера можно предварительно судить об эффективности применения того или иного заполнителя.

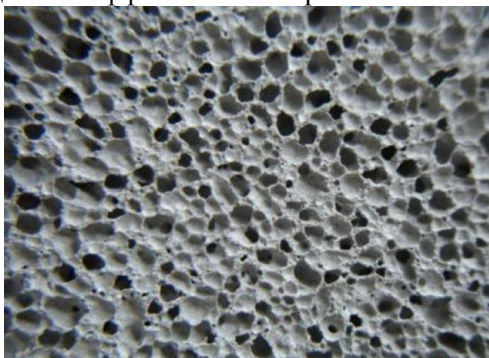


Рис. 1 Макрофотография вулканического туфа

В упомянутой работе исследовался заполнитель из отходов ячеистого бетона двух видов: автоклавный газобетон плотностью  $550 \text{ кг/м}^3$  и неавтоклавный пенобетон плотностью  $250 \text{ кг/м}^3$ . Насыпная плотность фракций заполнителя из ячеистого бетона колеблется в широком диапазоне. Плотность фракции 1,25-2,5 мм резко возросла (на 42 %) по сравнению с плотностью фракции 2,5-5 мм. Тогда как предыдущий и последующий приросты составляют соответственно 10 % (при переходе от фр. 5-10 мм к фр. 2,5-5 мм) и 13 % (при переходе от фр. 1,25-2,5 мм к фр. 0,63-1,25 мм). Этот скачок объясняется соотношением размеров пор исходного материала и размеров зерен продукта дробления. Исходный газосиликат имел преимущественно поры размером 1-1,5 мм. При этом концентрация таких пор составляла 70-80 ед./см<sup>2</sup>.

Таблица 2.

Результаты отсева песка из вулканического туфа фракции 0-5 мм ( $M_k=2,54$  по ГОСТ 8735)

Размер сита, мм	Частные остатки, %	Полные остатки, %
>5	0	0
2,5	3,5	3,5
1,25	35,5	39
0,64	15,5	54,5
0,315	17,5	72
0,16	12,5	84,5
Прошло через 0,16	15,5	100

Поэтому в случае, когда размер зерна более чем в 2-3 раза превышает диаметр пор (фр. 2,5-5 мм), зерно способно «разместить» в своем теле как минимум одну целую пору. В таком случае каждое отдельное зерно сохраняет структуру исходного материала, насыпная плотность такого заполнителя мала и его эффективность как основного порообразующего агента высока. В момент, когда размер зерна становится соизмеримым с размером пор (фр. 1,25-2,5 мм), отдельное зерно уже не способно «вместить» целую пору. Первоначальная структура ячеистого бетона нарушается, плотность резко возрастает, а эффективность заполнителя падает.

В результате был сделан вывод, что для снижения плотности цементно-песчаного раствора предпочтительны те фракции пористого песка, в зернах которых сохраняется структура ячеистого бетона. Следовательно, для повышения эффективности применения пористых заполнителей необходимо «скачок» насыпной плотности сместить вправо, в сторону более мелких фракций. Для этого необходимо применять материал с размером пор, существенно меньшим по сравнению с продуктами дробления ячеистых бетонов.

В свете этого заполнитель из туфа имеет преимущество. Его поры достаточно малы, чтобы заметно повлиять на кривую, и зерна даже самых мелких фракций сохраняют пористую структуру. Более того, по сравнению с заполнителем из ячеистого бетона кривая туфового заполнителя ведет себя не характерно. Если в случае отходов ячеистого бетона для каждой меньшей фракции присущ однозначный прирост плотности, то в случае с туфом ситуация иная.

Измельчение заполнителя вплоть до фракции 0,63-1,25 мм вызывает некоторый рост насыпной плотности, дальнейшее же измельчение приводит не к росту, а к снижению плотности. В поисках причины этого явления было обращено внимание на тот факт, что вулканический туф имеет выраженную неоднородность фазового состава. Большинство вулканических туфов представляет собой плотные стекловидные зерна, равномерно распределенные в пористом цементирующем веществе. При измельчении одна фаза частично отделяется от другой, и туфовый заполнитель становится механической смесью двух разнородных веществ. Одна из фракций мелкого заполнителя была разделена на эти две части.

Измерения их насыпных плотностей показали следующее: насыпная плотность стекловидной фазы составляет  $1200 \text{ кг/м}^3$ , цементирующего вещества –  $730 \text{ кг/м}^3$ . Исходя из этого, было сделано предположение о том, что изменяемость насыпной плотности различных фракций может зависеть от объемного соотношения двух фаз в их составе (в мелких фракциях объем цементирующего вещества возрастает). К тому же вулканический туф, как и любой другой пористый заполнитель, обладает следующими преимуществами: пониженная плотность; низкая теплопроводность; аккумулярование и постепенная отдача воды затворения; улучшение контактной зоны за счет эффекта самовакуумирования.

Современная сухая строительная смесь, как правило, состоит из минеральной (вяжущее, заполнители, наполнители, активные и инертные минеральные добавки) и полимерной (модифицирующей) частей. В виде сухих полимерных добавок могут применять адгезионные, водоудерживающие, воздухововлекающие, пластифицирующие добавки, пеногасители и т.д. Количество полимерных компонентов в зависимости от назначения сухой смеси может достигать 10-11 %, а доля в себестоимости смеси – 70 %. Рациональный

подбор дозировок этих компонентов весьма актуален не только с технической, но и с экономической точки зрения.

При подборе состава сухой штукатурной смеси авторами применялись три различные по назначению полимерные добавки: водоудерживающая в виде эфиров целлюлозы (ЭЦ), адгезионная в виде редиспергируемого порошка (РПП) и суперпластификатор (СП).

Основное действие эфиров целлюлозы – повышение водоудерживающей способности раствора; редиспергируемого порошка – увеличивать адгезию растворной смеси к основанию; функция суперпластификатора – снижать водовязущее отношение при неизменной пластичности раствора, что особенно важно в случае пористых заполнителей. Несмотря на то, что каждый компонент имеет свою основную функцию, влияние их может дублироваться, действие одной добавки может усиливать или снижать действие другой. Например, эфиры целлюлозы (ЭЦ) до определенных пределов повышают прочностные свойства растворов и сцепление отделочного слоя с основанием. Таким же образом проявляют себя редиспергируемые порошки (РПП), с той только разницей, что ЭЦ упрочняет раствор, скорее всего, за счет ресурса цементной матрицы, а РПП – за счет прочностных и адгезивных свойств самой полимерной пленки. Кроме того, ЭЦ, как и РПП, положительно влияют на реологические свойства смеси. СП увеличивает при прочих равных условиях прочность раствора при сжатии и в меньшей степени при растяжении.

Для того, чтобы определить оптимальное соотношение полимерных компонентов в составе раствора с учетом всего многообразия взаимодействий между ними, был поставлен эксперимент в соответствии с ортогональным планом второго порядка для трех факторов. Исходные данные для построения матрицы планирования представлены в табл. 3.

В качестве выходных параметров были приняты следующие показатели:

Y1 – водоудерживающая способность растворной смеси;

Y2 – средняя плотность затвердевшего раствора;

Y3 – прочность нормального сцепления с ячеистобетонным основанием;

Y4 – предел прочности при сжатии раствора.

Значения выходных параметров, полученные в ходе экспериментов, представлены в табл. 4.

Таблица 3.

Исходные данные для построения матрицы планирования

Параметр		Фактор эксперимента, $X_i$		
		$X_1$	$X_2$	$X_3$
Координаты центра плана, $x_i^0$		0,4	3	0,3
Интервал варьирования, $\Delta x_i$		0,15	1,48	0,15
Уровни	+1	0,55	4,48	0,45
	-1	0,25	1,52	0,15
	+1,35	0,6	5	0,5
	-1,35	0,2	1	0,1

Обозначения в таблице:

$X_1$  – содержание эфира целлюлозы (%) от массы вяжущего;

$X_2$  – содержание редиспергируемого порошка (%) от массы вяжущего;

$X_3$  – содержание целлюлозного волокна (%) от массы вяжущего.

Результаты эксперимента были обработаны с помощью статистического анализа. Для каждого из параметров были получены адекватные уравнения регрессии второго порядка. По окончательным уравнениям, полученным после отбрасывания незначимых коэффициентов, были построены трехмерные поверхности отклика целевых функций и их проекции на плоскость в виде изолиний равных значений отклика. Учитывая, что уравнения содержат по три переменных плюс значение отклика, поверхность, описывающую полное уравнение, необходимо строить в четырехмерном пространстве. Такое построение затруднительно. Поэтому каждая из четырех целевых функций была выражена девятью уравнениями двух переменных при фиксированных значениях третьей.

В результате было получено 36 поверхностей отклика для четырех целевых функций. Ввиду невозможности в рамках данной работы представить и описать все изображения, принято решение представлять только характерные поверхности для каждой из четырех функций отклика. В итоге был получен состав, характеристики которого приведены в табл. 5.

### Закключение

- По результатам исследований разработан состав штукатурной смеси пониженной плотности и обоснована возможность применения заполнителя из вулканического туфа для производства сухих строительных смесей.
- Туф эффективен как пористый заполнитель, так как происходит снижение плотности на 15-20 % смеси.
- Необходима дальнейшая работа с этим перспективным материалом.

Таблица 4.

Оптимальные численные значения факторов эксперимента

Параметр выхода	Оптимальные значения факторов, $X_i$ , (%)		
	X1 (ЭЦ)	X2 (РПП)	X3 (СП)
Y1 - водоудер. способность	+0,3 (0,45)	+1 (4,48)	-1 (0,45)
Y2 – плотность раствора	-1 (0,25)	+1 (4,48)	-1 (0,45)
Y3 - прочность сцепления	-1 (0,25)	-0,6 (2,11)	-0,6 (0,21)
Y4 - прочность при сжатии	0 (0,4)	-1 (1,52)	-1 (0,45)
Комплексный оптимум	-0,4 (0,34)	+0,1 (3,15)	+0,9 (0,39)

Таблица 5.

Характеристики облегченного штукатурного состава на основе вулканического туфа

Параметр	Значение
Прочность на сжатие, МПа	7,5
Прочность сцепления, МПа	0,9
Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	1540
Водоудерживающая способность, %	99,4

### Литература

1. Пат. 133084 Россия, МПК С04В 28/02. Сухая смесь для приготовления штукатурки по газобетону / М.В. Меркурьев М.В; заявлено 2012.2000; опубл.20.10.2002.
2. Баженов, Ю.М. Технология сухих строительных смесей / Ю.М. Баженов, В.Ф. Коровяков, Г.А. Денисов.- М.: изд-во АСВ, 2003.- 96 с.
3. Удодов, С.А. Черных, В.Ф., Сирота, М.В. Разработка штукатурных составов для пенобетонных изделий / С.А. Удодов, В.Ф. Черных, М.В. Сирота //Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова.- Белгород, - 2005 г.

### ՀԱՐԱԲԵՍԱՅԻՆ ՏՈՒՖԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ ՉՈՐ ՇԻՆԱՐԱՐԱԿԱՆ ՇԱՂԱԽՆԵՐՈՒՄ

#### Մազմանյան Ս.Վ., Պապյան Գ.Բ.

Աշխատանքում ներկայացված է չոր շինարարական շաղախների ցածր խտությամբ նոր բաղադրակազմ, որը հիմնված է հրաբխային տուֆերի վրա: Ապացուցվել է նաև, որ տուֆերը կարող են կիրառվել որպես լցանյութեր, քանի որ վերջիններիս շնորհիվ շաղախների խտությունները նվազում են 15-20%-ով:

#### 4.11. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА МАГНИЯ В РАСПЛАВЕ MgCl<sub>2</sub>–NaCl

Роздяловская Т.А.

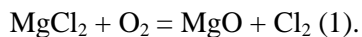
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии  
Уральского отделения РАН, 614013 г. Пермь, ул. акад. Королева, 3, [rozda@mail.ru](mailto:rozda@mail.ru)*

**Ключевые слова:** мелкодисперсный оксид магния получение

Основной областью применения нанодисперсных порошков оксидов металлов является использование их при получении различных керамических материалов, порошковых покрытий, катализаторов, добавок в полимерные материалы, магнитных порошков, биомедицинских материалов. Известно несколько современных технологий получения нанодисперсных керамических материалов: измельчение грубодисперсного оксида в планетарных или шаровых мельницах (механохимический), плазмохимический синтез, химическое соосаждение из раствора и гидротермальный синтез. К недостаткам известных способов можно отнести многостадийность процессов, необходимость применения специального оборудования для поддержания высокого давления при синтезе материала, либо применения кроме основного реагента-осадителя других реагентов, добавляемых специально для формирования благоприятной структуры оксида. Поэтому, поиск простых путей синтеза нанодисперсных оксидов металлов является актуальной задачей в настоящее время.

Одним из новых перспективных направлений получения нанодисперсных порошков оксидов металлов является синтез в расплавленных солевых системах. В данной работе предложен способ получения наноразмерного оксида магния в смешанном хлоридном расплаве. Оксид магния используется во многих областях науки и техники: для производства огнеупоров, цементов, очистки нефтепродуктов, как наполнитель при производстве резины, в качестве огнестойкой добавки в жидкокристаллических и плазменных мониторах. Так, применение оксида магния в нанодисперсном состоянии позволяет уменьшить температуру спекания при получении керамических материалов. Сверхлегкая окись магния применяется в качестве мелкого абразива для очистки поверхностей, в частности, в электронной промышленности.

Оксид магния образуется при окислении хлорид-ионов расплавленного MgCl<sub>2</sub> кислородом. Реакция окисления описывается уравнением:



В представленной работе изучена реакция окисления хлорид-ионов в расплаве MgCl<sub>2</sub>–NaCl при содержании хлорида магния в смеси 30, 50, 56 и 100 масс. %, барботаже кислорода (5 л/ч) и температуре. Методика исследования и аппаратное оформление процесса приведены в [1]. Отходящие газы (газообразный хлор) поглощали раствором иодида калия, далее, выделившийся йод титровали тиосульфатом натрия до обесцвечивания раствора.

Для выделения образующегося при окислении хлоридов оксида магния охлажденные плавы растворяли в водно-этанольном растворе (1:1) при нагревании с последующим центрифугированием и фильтрованием. Остаточное содержание Cl<sup>–</sup> в воде определяли методом капиллярного электрофореза на приборе Agilent G1600 AX. Затем порошки оксидов сушили при температуре 120 °С и прокаливали при 650 °С. Дисперсность порошков оксидов после выделения и прокаливания определяли на атомно-силовом микроскопе Solver Pro. Фазовый состав в образцах полученных оксидов определяли методом РФА на приборе Shimadzu XRD 7000 с Cu-K<sub>α</sub> излучением, напряжение на трубке – 40 кВ, ток – 30 мА.

Ранее было установлено, что в условиях проведения эксперимента хлорид натрия не проявляет активность [1]. Поэтому, количество образующегося хлора и, соответственно, оксида магния зависит от температуры и концентрации хлорида магния в расплаве. Константа скорости реакции образования хлора и оксида в условиях проведения эксперимента описывается уравнением нулевого порядка. В таблице приведены константы скорости окисления хлорид-ионов в расплавах MgCl<sub>2</sub> и смеси MgCl<sub>2</sub>–NaCl.

Уменьшение содержания хлорида магния в смеси до 30 масс.% приводит к уменьшению количества образующегося хлора по сравнению с индивидуальным MgCl<sub>2</sub> и расплавом MgCl<sub>2</sub>–NaCl (50 и 56 масс.%). Ранее [2], на основании зависимости константы скорости реакции окисления Cl<sup>–</sup> в расплаве MgCl<sub>2</sub>–NaCl (эвт) от температуры рассчитано значение кажущейся энергии активации реакции окисления Cl<sup>–</sup> – 82 кДж/моль. Более поздние исследования показали хорошую воспроизводимость результатов при температуре 750 °С.



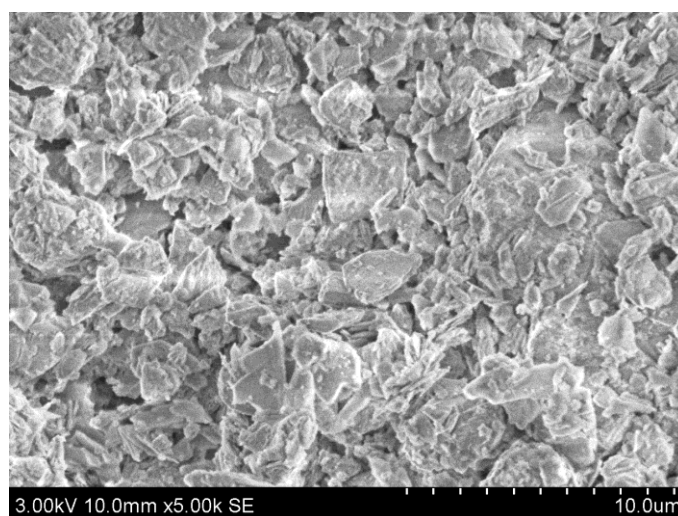
Константы скорости реакции окисления  $\text{Cl}^-$  в расплавах  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2\text{--NaCl}$ 

Состав	$T, ^\circ\text{C}$	$k_0 \cdot 10^7, \text{ моль/с}$
$\text{MgCl}_2(56 \text{ масс.}\%)\text{--NaCl}$ (эвт) [2]	600	$0,79 \pm 0,07$
$\text{MgCl}_2(56 \text{ масс.}\%)\text{--NaCl}$ (эвт) [2]	700	$2,45 \pm 0,24$
$\text{MgCl}_2(56 \text{ масс.}\%)\text{--NaCl}$ (эвт)[2]	750	$4,22 \pm 0,43$
$\text{MgCl}_2(56 \text{ масс.}\%)\text{--NaCl}$ (эвт)	750	$4,13 \pm 0,64$
$\text{MgCl}_2(56 \text{ масс.}\%)\text{--NaCl}$ (эвт)	805	$4,28 \pm 0,22$
$\text{MgCl}_2$ [2]	750	$34,38 \pm 4,84$
$\text{MgCl}_2$	805	$35,67 \pm 5,10$
$\text{MgCl}_2(30 \text{ масс.}\%)\text{--NaCl}$	805	$3,86 \pm 0,56$
$\text{MgCl}_2(50 \text{ масс.}\%)\text{--NaCl}$	805	$5,51 \pm 0,90$

При отмывании оксида магния от хлоридов магния и натрия дистиллированной водой установлено образование труднорастворимой смеси  $\text{MgO--MgCl}_2$ , сходной по составу с цементом Сореля. Для предотвращения образования подобных смесей хлорид магния после проведения реакции окисления хлорид-ионов растворяли в смеси этанол-вода в пропорции 1:1. Выделенный оксид магния представляет собой порошок белого цвета. Методом РФА установлено, что в образце порошка оксида, полученного по реакции (1) в расплаве  $\text{MgCl}_2\text{--NaCl}$  (эвт) при температуре  $805^\circ\text{C}$  присутствует только оксид магния.

Размеры основной массы частиц  $\text{MgO}$  находятся в пределах 2–4 мкм, кроме того в обоих образцах присутствуют частицы, размер которых меньше 1 мкм и превышает 4 мкм (рис.). Широкий диапазон размеров частиц порошка объясняется длительностью проведения процесса и относительно высокой растворимостью оксида магния в хлоридных расплавах, поэтому возможно укрупнение частиц в результате рекристаллизации. Также увеличение размера частиц в результате рекристаллизации может быть связано с высокой температурой прокаливания ( $650^\circ\text{C}$ ). Авторами [3] было установлено, что при увеличении температуры прокаливания гидроксида магния от  $450$  до  $1100^\circ\text{C}$  происходит спекание оксида магния, которое сопровождается рекристаллизацией, т.е. ростом зерен и уплотнением осадка.

Средний размер кристаллитов оксида магния, определенный по формуле Селякова-Шеррера  $D = K\lambda / \beta \cos\theta_{\text{HKL}}$  [4], составил 62 нм.

Рис. Микрофотография порошка  $\text{MgO}$

При окислении индивидуального хлорида магния реакция протекает с высокой скоростью. При разбавлении хлорида магния хлоридом натрия процесс окисления лимитируется стадией диффузии на границе контакта газ-расплав.

На основании полученных результатов можно утверждать, что реакция окисления хлорид-ионов в расплавленных хлоридах представляет интерес для получения оксидов металлов. Данный метод позволяет получать как наноразмерные так и более крупнокристаллические частицы оксидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №15-03-04139\_a.

1. Роздяловская Т.А., Чекрышкин Ю.С., Некрасов В.Н. и др. // Расплавы. 2004. № 4. С. 75.
2. Чекрышкин Ю.С., Чудинов А.Н., Федоров А.А., Роздяловская Т.А. // Журн. неорг. химии. 2012. Т. 57. № 11. С. 1523.
3. Зыков Д.И., Лановецкий С.В., Пойлов В.З. // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Хим. технология и биотехнология. 2011. №12. С. 21-28.
4. [Elshina L.A., Kudyakov V.Ya., Malkov V.B., Elshin A.N.](#) // Glass Physics and Chemistry . 2008. 34. С. 617.

## ՄԱՆԴԱԶԱՏԻՎ ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ՍՏՈՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱՎ $MgCl_2$ - $NaCl$ ՀԱԼՈՒՅԹՈՒՄ

Ռոզդյալովսկայա Տ.Ս.

Աշխատանքում ներկայացված են քլորիդ-իոնի օքսիդացման ռեակցիաների ուսումնասիրման արդյունքները նատրիումի և մագնեզիումի քլորիդների խառնուրդի հալույթում, թթվածնով բարբոտածի պայմաններում: Առաջացած քլորի և մագնեզիումի օքսիդի քանակները կախված են ջերմաստիճանից և հալույթում մագնեզիումի քլորիդի կոնցենտրացիայից: Հաշվված են քլորիդների խառնուրդի օքսիդացման ռեակցիաների արագության հաստատունները ըստ քլորի: Քլորիդների խառնուրդի օքսիդացման ռեակցիան ունի զերոյական կարգ: Անջատված է մագնեզիումի օքսիդ, որոշված է նրա դիսպերսության աստիճանը և քիմիական կազմը:

## 4.12. ИЗВЛЕЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА (VI) ИЗ ВОДЫ НОВЫМИ АДСОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ КАТИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГИДРОФОСФАТОМ ЦИРКОНИЯ

Сазонова В.Ф.<sup>1</sup>, Перлова Н.А.<sup>1</sup>, Перлова О.В.<sup>1</sup>, Дзязько Ю.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса 65082, Украина, E-mail: [n.perlova@yandex.ua](mailto:n.perlova@yandex.ua)*

<sup>2</sup> *Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, пр. акад. Палладина, 32/34, Киев-142, 03680, Украина, E-mail: [dzyazko@gmail.com](mailto:dzyazko@gmail.com)*

**Ключевые слова:** соединения урана (VI), адсорбция, органо-неорганический ионит, гидрофосфат циркония.

В последнее время для адсорбционного извлечения ионов тяжелых металлов из водных сред нашли применение органо-неорганические иониты, модифицированные гидрофосфатом циркония (ГФИ) [1], характеризующиеся более высокой скоростью адсорбции по сравнению с неорганической составляющей и более высокой селективностью процесса по сравнению с промышленными ионообменными смолами.

В данной работе адсорбатами служили соединения урана (VI), находящиеся в модельных  $(0,1-2,0) \cdot 10^{-4}$  М растворах ацетата уранила в присутствии  $0,02$  моль/дм<sup>3</sup> HCl (pH 2,5). В качестве адсорбентов использовали органо-неорганические иониты, содержащие наночастицы и агрегаты наночастиц гидрофосфата циркония (образцы 1, 2), отличающиеся условиями синтеза. Полимерной матрицей служила сильноокислотная гелевая катионообменная смола *Dowex HCR-S (Dow Chemical)* в Н-форме. Функциональные группы обеспечивала сульфоновая кислота. Для сравнения в качестве адсорбентов использовали неорганический ионит ГФИ и исходный органический катионит (образец 0). Процедура модифицирования включала импрегнирование образца 0 1 М раствором  $ZrOCl_2$  в течение 24 ч, промывание 0.01 М раствором HCl,



обработку 1 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , промывку деионизированной водой, обработку ультразвуком для удаления осадка с внешней поверхности гранул, высушивание в эксикаторе до постоянной массы. Указанным способом получен образец 1. Образец 2 получали семикратным введением ГФЦ в полимер, каждая из процедур модифицирования включала перечисленные стадии.

Адсорбцию соединений урана (VI) проводили в статическом режиме при температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Перед опытами адсорбент выдерживали в воде в течение 1 суток.

Установлено, что через 150 мин от начала адсорбции соединений U(VI) из модельных растворов образцами 0-2 степень адсорбции достигает 100% и 90% при расходе адсорбентов 0,10-0,20 и 0,05 г/дм<sup>3</sup>, соответственно. При использовании в качестве адсорбента ГФЦ степень адсорбции урана (VI) в течение 7 суток не превышает 34%, т.е. по сорбционным и кинетическим характеристикам органо-неорганические иониты превосходят неорганическую составляющую адсорбентов. Показано, что многократное модифицирование поверхности исходного органического ионита гидрофосфатом циркония с кинетической точки зрения нецелесообразно.

При адсорбции в течение 150 мин из реальных растворов, содержащих 250 мг/дм<sup>3</sup> солей  $\text{Fe}^{3+}$ , степень адсорбции соединений урана (VI) составляет 16% (образцы 0, 2) и 21% (образец 1), что объясняется конкуренцией ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и уранил-ионов за поверхность адсорбента – границу раздела фаз жидкость-твердое тело. В то же время, при адсорбции из этих растворов в течение 48 ч степень адсорбции соединений урана возрастает до 30% (образец 0), 35% (образец 1) и 50 % (образец 2). Таким образом, использование катионита, модифицированного ГФЦ семикратно, повышает селективность адсорбции, но ухудшает кинетические характеристики процесса.

Изотермы адсорбции соединений урана (VI) исследуемыми адсорбентами имеют форму изотерм L- (образец 1) и S-типа (образцы 0 и 2) по классификации Джайлса. Форма изотерм указывает на различную ориентацию частиц адсорбата ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ ,  $\text{UO}_2\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{UO}_2\text{Cl}^+$ ), на поверхности адсорбентов: на образце 1 возможна параллельная ориентация, а на образцах 0 и 2 – ориентация в виде цепей или кластеров. Изотермы адсорбции удовлетворительно описываются уравнением Дубинина-Радускевича. Значения характеристической энергии адсорбции (9,0 – 16,8 кДж/моль) указывают на ионообменный механизм адсорбции. Максимальной адсорбционной емкостью к соединениям урана (VI) обладает образец 1.

1. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Belyakov V.N. Polymer Ion-Exchangers Modified with Zirconium Hydrophosphate for Removal of  $\text{Cd}^{2+}$  Ions from Diluted Solutions // Separ. Sci. Technol. – 2013. – V. 48, N 14. – P. 2140–2149.

## ՈՒՐԱՆԻ (VI) ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿՈՐԶՈՒՄԸ ԶՐԻՑ ԿԱՏԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿԱՅԻՆ ՆՈՐ ԽԵԺԵՐՈՎ, ՈՐՈՆՔ ՍՈՂԻՖԻԿԱՅՎԱԾ ԵՆ ՑԻՐԿՈՆԻՈՒՄԻ ՀԻՂՐՈՖՈՍՖԱՏՈՎ

Սազոնովա Վ.Ֆ<sup>1</sup>, Պերլովա Ն.Ա.<sup>1</sup>, Պերլովա Օ.Վ.<sup>1</sup>, Դզյազկո Յու.Ս.<sup>2</sup>

Ցույց է տրված, որ ուրանի (VI) միացությունները կարելի է շահավետորեն կորզել (99,5-100%-ով) մոդելային ջրային լուծույթներից նոր օրգանա-անօրգանական իոնիտներով, որոնց հիմքում ընկած է *DowexHCR-S* (*DowChemical*) կատիոնափոխանակային խեժը, որը մոդիֆիկացված է ցիրկոնիումի հիդրոֆոսֆատով:

**Секция 5. Химия и химическая технология сверхтвердых  
материалов и абразивов**

## 5.1. КОНТАКТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА КЕРАМИЧЕСКИХ СВЯЗКАХ

Кузей А.М.

*Физико-технический институт НАН Беларуси*

**Ключевые слова:** алмазобразивный инструмент; композиционные материалы; износ; морфология поверхности; сканирующая электронная микроскопия

### Введение

Эффективность работы алмазобразивного инструмента во многом зависит от соотношения скоростей изнашивания матрицы (связки) алмазосодержащих композиционных материалов и разрушения алмазных зерен. Принято считать, что оптимум эксплуатационных характеристик алмазосодержащего композиционного материала достигается в процессе обработки так называемого режима «самозатачивания», при котором скорость износа связки коррелирует с износом (выкрашиванием) алмазных зерен из связки [1, 2]. Выкрашивание алмазных зерен из матрицы алмазосодержащего композиционного материала, так же как и внедрение в нее продуктов износа обрабатываемого материала, является основными факторами, дестабилизирующими процесс абразивной обработки [2, 3]. Прочность закрепления алмазных зерен в матрице определяется характером взаимодействия алмаза с компонентами матрицы. Расплавы оксидных стекол интенсивно взаимодействуют с алмазом, приводя к изменению состава стекол, изменению структуры границ раздела алмаз – матрица и снижению прочности закрепления алмазных зерен в матрице. Однако, в случае подавления либо снижения степени взаимодействия на границе раздела алмаз – оксидный расплав оксидные стекла являются эффективными связующими, используемыми при изготовлении алмазосодержащих композиционных материалов [2 - 4]. Снижение степени контактного взаимодействия алмаза с оксидными расплавами обеспечивается нанесением покрытий на алмаз либо снижением химической активности расплава [3, 5]. Последнее может быть достигнуто введением углерода в оксидные расплавы.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись алмазосодержащие композиционные материалы системы алмаз – карбид кремния – оксидное стекло. В качестве оксидного стекла использовалась система  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{NaF} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{C}$ . Композиционные материалы получали двумя методами: спеканием брикетов из порошков алмаза, карбида кремния и стекла и спеканием брикетов из порошков алмаза и карбида кремния со связующим, которым являлся прекурсор стекла. Прекурсор стекла представлял собой раствор дигидрофосфатов металлов в многоатомном спирте. Температура спекания составляла 975 – 1075 К.

### Результаты и их обсуждение

Оксидные расплавы смачивают поверхность алмаза (и карбида кремния) во всем интервале температур спекания (рис. 1).

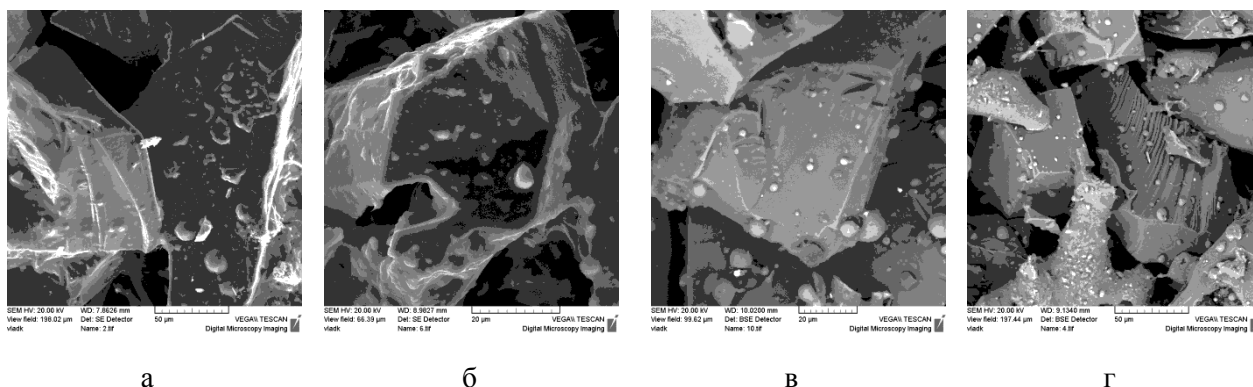
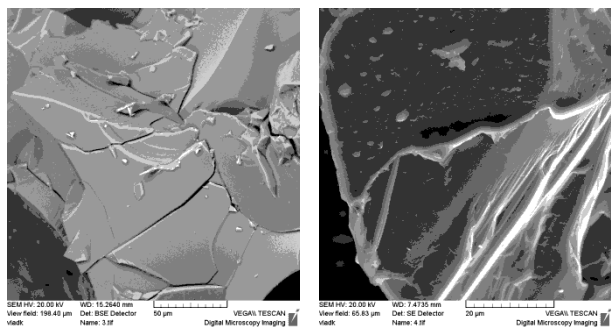


Рис. 1. Морфология поверхности границ раздела в композиционных материалах алмаз – стекло (а, б) и карбид кремния – стекло (в, г). Температура спекания, К: а, в – 775; в, г – 875

При спекании брикета из порошков алмаза, карбида кремния и стекла частицы стекла при плавлении формируют на поверхности частиц алмаза и карбида кремния капли. Растекание капель по поверхности

частиц алмаза и карбида кремния в интервале температур 775 – 875 К не происходит. Формирование контактов между частицами алмаза и карбида кремния протекает в результате растекания крупных капель расплава по поровым каналам между частицами. Растекание капель оксидного расплава по поверхности частиц алмаза и карбида кремния протекает при более высоких температурах (рис. 2).

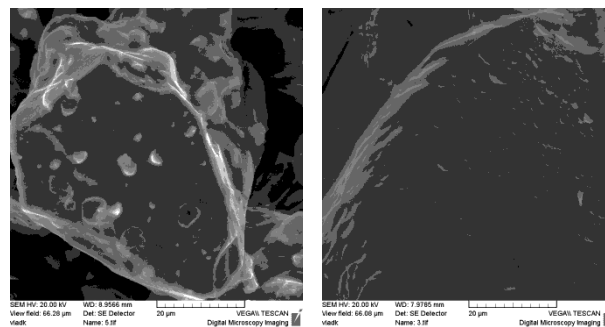
В интервале температур спекания шихты 875 – 1075 К на поверхности частиц алмаза и карбида кремния формируются сплошные, без разрывов и пор, пленки стекла. Использование в шихте в качестве связующего прекурсора стекла приводит к формированию пленок стекла в интервале температур 775 – 875 К (рис. 3).



а

б

Рис. 2. Морфология поверхности границ раздела в композиционных материалах алмаз – стекло (а) и карбид кремния – стекло (б). Температура спекания 1075 К

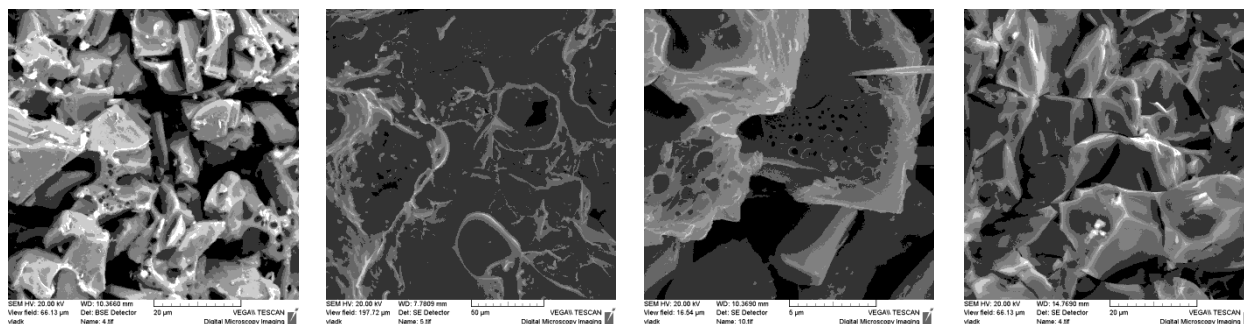


а

б

Рис. 3. Морфология поверхности композиционных материалов алмаз – стекло (а) и карбид кремния – стекло (в). Температура спекания 775 К

Увеличение температур спекания шихты, содержащей частицы стекла, приводит к изменению морфологии поверхности пленок стекла: на их поверхности появляются участки несплошности и поры. Пленки стекла, формируемые из прекурсора, имеют значительно меньше дефектов (рис. 4).



а

б

в

г

Рис. 4. Морфология поверхности композиционных материалов алмаз – стекло (а, б) и карбид кремния – стекло (в, г). Спекание со стеклом (а, в) и прекурсором стекла (б, г). Температура спекания 1075 К

Характер изменения морфологии пленок стекол на поверхности частиц алмаза и карбида кремния показывает, что оксидные расплавы взаимодействуют с поверхностью алмаза и карбида кремния. В области температур спекания 775 – 875 К это взаимодействие протекает на межатомном уровне и проявляется, как смачивание и растекание (рис. 1). При температурах спекания шихты 875 – 925 К отмечаются признаки протекания химического взаимодействия: на участках отслоения пленок стекол на поверхности частиц алмаза, карбида кремния выявляются микрорельефы, отличные от исходных, наблюдавшихся на частицах (рис. 2).

Образование пор и участков несплошности в пленках, присутствующих на поверхности частиц алмаза и карбида кремния в композиционных материалах, спеченных при 1075 К, свидетельствует о развитии процессов химического взаимодействия на границах раздела твердая фаза – оксидный расплав. Химическое взаимодействие в этом случае проявляется как окисление поверхности частиц твердой фазы.

Сопровождающее окисление поверхности твердой фазы газовой выделением проявляется как изменение морфологии пленок в течение начального периода спекания (0,3 – 1 час). Дальнейшее (более 1 час) спекание приводит к формированию сплошных пленок стекла, масса стекла при этом практически не изменяется (с точностью до  $10^{-3}$  масс. %). Подобный характер изменения массы спека и морфологии поверхности частиц твердой фазы показывает, что химическое взаимодействие на границе раздела оксидный расплав – твердая фаза приводит к изменению состава слоя расплава на поверхности твердой фазы и подавлению процесса взаимодействия (окисления) на границе раздела. По данным рентгенофлуоресцентного анализа, концентрация фосфора в стекле после часового спекания шихты при 1075 К снизилась с 24,1 до 20,4 масс. %. Снижение концентрации фосфора в слое оксидного расплава стекла на поверхности частиц твердой фазы приводит не только к снижению химической (окислительной) активности расплава, но и к повышению температуры начала растекания стекла. Подобный механизм взаимодействия имеет место и при использовании в качестве связующего прекурсора стекла, однако в этом случае снижение химической активности оксидного расплава протекает во всем объеме пленки стекла.

### Заключение

Характер изменения морфологии поверхности пленок оксидного стекла и массы спеков при спекании композиционных материалов показывает, что процессы окисления не приводят к существенному изменению массы спека и структуры границы раздела стекло – алмаз, стекло – карбид кремния. Взаимодействие оксидных расплавов с алмазом (карбидом кремния) позволяет обеспечить прочное закрепление алмазных зерен в матрице композиционного материала.

### Список использованных источников

- К.Л. Захаренко Основы алмазной обработки твердосплавного инструмента. Киев, Наукова думка. 1981. 300 с.
- Алмазная и абразивная обработка деталей машин и инструмента под ред. Т.В. Веденеева. Пенза, ППИ. 1991. 78 с.
- Физико-химические явления при взаимодействии алмазов и абразивов с металлами в процессе обработки. Тбилиси. 1971. Под ред. Т.Н. Лоладзе. 161 с.
- И.Х. Чеповецкий. Механика контактного взаимодействия при алмазной обработке. Киев, Наукова думка. 1978. 225 с.
- А.А. Пашенко, Б.М. Емельянов, Ф.Г. Рубан. В кн.: Инструмент из сверхтвердых материалов на керамических связках. Киев, Наукова думка. 1978. С. 143.

### ԿԵՐԱՄԻԿԱԿԱՆ ԿԱՊԱԿՑՈՂՆԵՐՈՎ ԲԱՐՁՐԱԼՅՈՒՑԱԾ ԱԼՄԱՍՏԱՀԴԿԱՆՑՈՒԹԵՐՈՎ ԿՈՄՊՈԶԻՏԱՅԻՆ ՆՑՈՒԹԵՐՈՒՄ ԿՈՆՏԱԿՏԱՅԻՆ ՓՄԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՄԻՆԹԵԶԻ ԺԱՄԱՆԱԿ

Կուրեյ Ա.Մ.

Ալմաստ պարունակող կոմպոզիտային նյութերի բովանդակությունը կապակցողի ներմուծման ձևը զգալիորեն ազդում է նրա կառուցվածքի, սինթեզի պայմանների և ձևավորման մեխանիզմի վրա: Կապակցողի ներմուծումը ապակու ձևով. կոմպոզիտային նյութի կոմպոնենտների վրա ապակեթաղանթը ձևավորվում է արդեն բովանդակության եռակալման ջերմաստիճանում: Դա հնարավոր է դարձնում կոմպոզիտային նյութերը ստանալ ապակու հալման սկզբի ջերմաստիճանից զգալիորեն ցածր ջերմաստիճաններում:

## 5.2. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ АЛМАЗОАБРАЗИВНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ СВЯЗКАХ

Филимонов В.А., Францкевич А.В.

*Физико-технический институт НАН Беларуси*

**Ключевые слова:** композиционные материалы; связующие; стекла оксидные; прекурсоры; спекание; морфология поверхности; структуры; рентгенофазовый анализ; сканирующая электронная микроскопия

### Введение

Традиционные технологические процессы получения алмазосодержащих композиционных материалов методами порошковой металлургии базируются на операциях спекания и горячего прессования. Эти операции обеспечивают распределение связующего (полимера, металлического сплава, стекла) между частицами наполнителей и сверхтвердых материалов. Непосредственный синтез связующего по операции спекания (термообработки) сопряжен с рядом кинетических ограничений. Диффузионные процессы в многокомпонентных дисперсных (ультрадисперсных) системах, содержащих значительные объемы (25 – 75 %) инертных частиц, протекают с низкими скоростями и не приводят к полному завершению процессов гомогенизации во время технологического цикла [1, 2]. В отличие от дисперсных многокомпонентных металлических систем, синтез стеклянных связующих из индивидуальных компонентов в процессах спекания композиционных материалов протекают при температурах, превышающих температуры спекания композиционных материалов (1000 – 1275 К) и химической устойчивости сверхтвердых материалов [3, 4]. Повышение скорости взаимодействия в дисперсных многокомпонентных системах, в основном, достигается различными технологическими приемами, одним из которых является использование прекурсоров, в том числе, оксидных стекол [5, 6].

### Экспериментальная часть

Целью исследования являлись процессы синтеза оксидных связующих при спекании композиционных материалов на керамических связках. Объекты исследования – прекурсоры оксидных стекол системы  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{C}$ . В качестве прекурсоров оксидных стекол использовались растворы метафосфатов и дигидрофосфатов металлов в многоатомном спирте. Композиционные материалы системы алмаз – карбид кремния – стекло получали спеканием компактов из порошков алмаза, карбида кремния и прекурсора стекла.

### Результаты и обсуждение

Формирование связующего на частицах карбида кремния и алмаза протекает в интервале температур 645 – 775 К. в области температур 625 – 675 К образуются оксид-гидратные формы стекол (рис. 1).

Стекла, формируемые при этих режимах нагрева, имеют гетерогенную микроструктуру (рис. 2). Формирование пленок стекол на поверхности частиц алмаза и карбида кремния протекает при плавлении прекурсора стекла и продолжается при температурах спекания композиционных материалов (рис. 3).

Изменения микроструктуры стекол, морфологии поверхности пленок стекла на частицах алмаза и карбида кремния при нагреве стекол и спекании композиционных материалов показывают, что первичные пленки прекурсора стекол, образовавшиеся при 575 – 625 К, сохраняются на поверхности частиц при последующих термообработках (рис. 3). Формирование стекол протекает при разложении дигидрофосфатов и метафосфатов металлов (рис. 1). На первой стадии на поверхности частиц образуются пленки дигидрофосфатов, которые при дальнейшем нагреве трансформируются в оксидные (оксидно-углеродные) стекла. Гидроксидные стекла, образующиеся при 575 – 600 К, имеют гомогенную микроструктуру (рис. 1). При более высоких температурах (600 – 675 К) из расплава кристаллизуются сложные метафосфаты калия, натрия, цинка, магния. Состав кристаллов отличается от состава расплава (табл.).

Кристаллы метафосфатов содержат большие количества магния и калия, чем матричное стекло (табл.). Более высокое содержание магния в кристаллах метафосфатов обуславливает неоднородный состав стекол. Гомогенизация стекол протекает при температурах 800 – 975 К (рис. 2).

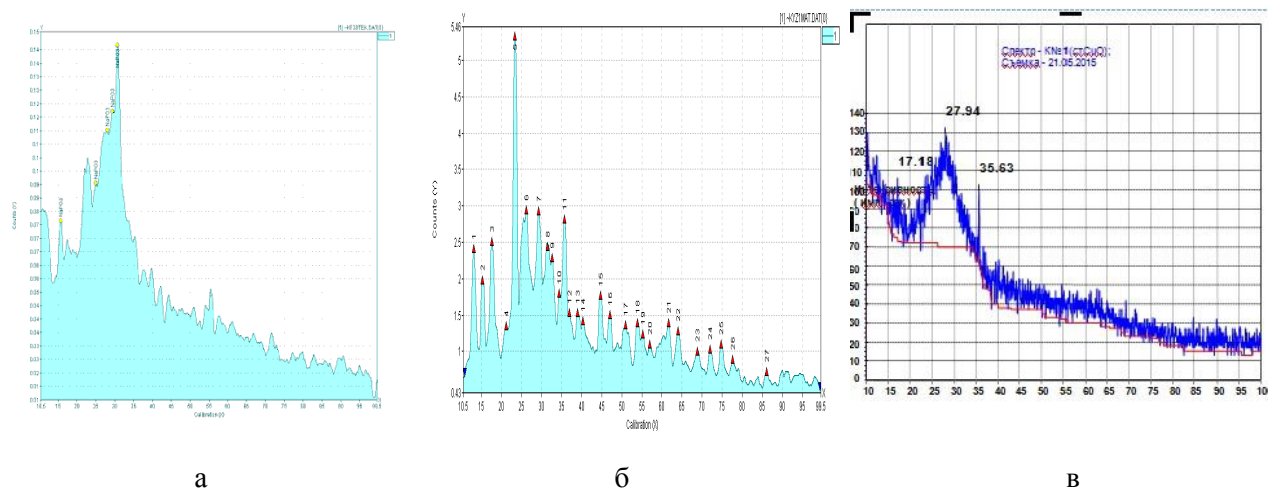


Рис. 1. Рентгенограммы стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{C}$ . Нагрев прекурсора стекла при температурах, К: а – 625; б – 675; в – 775

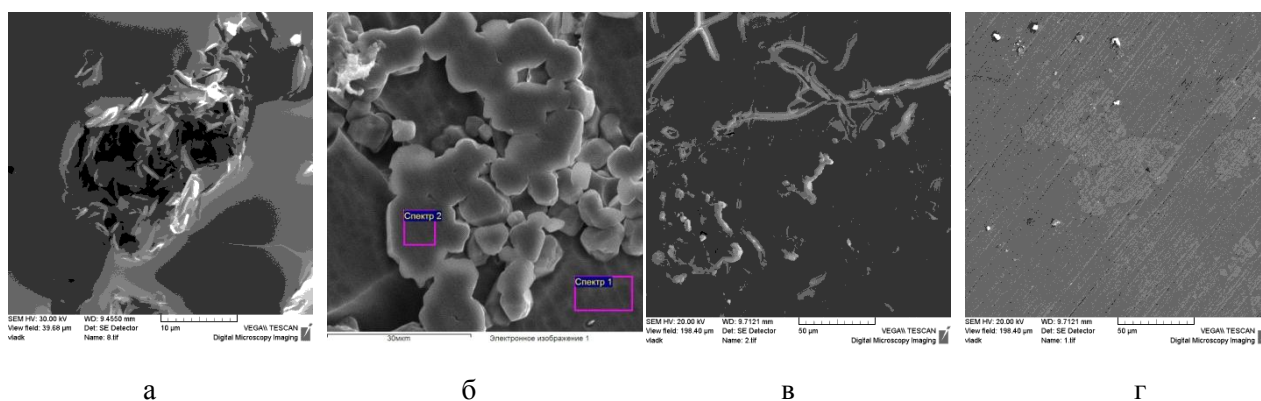


Рис. 2. Микроструктура стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{C}$ . Нагрев прекурсора при температурах, К: а – 625; б – 675; в – 775; г – 875

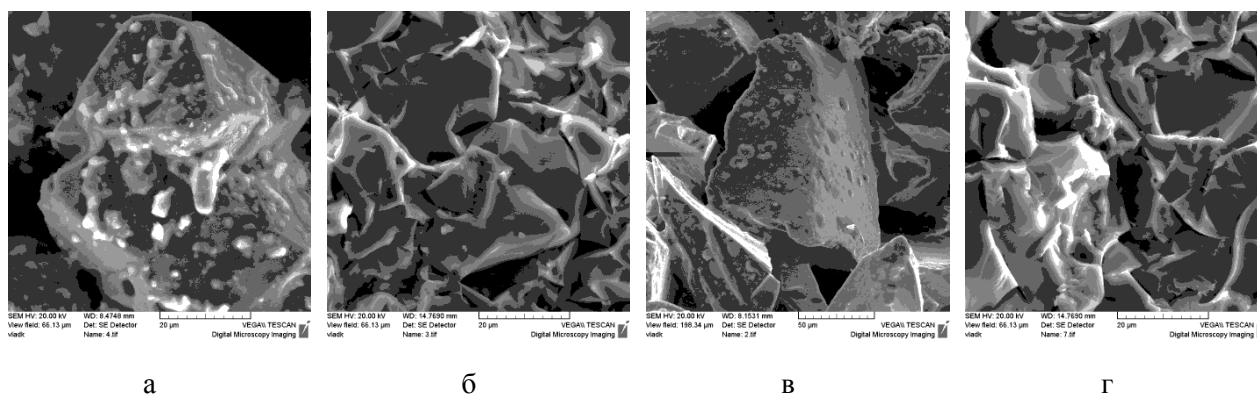


Рис. 3. Морфология поверхности пленок стекла на частицах алмаза (а, б) и карбида кремния (в, г) в композиционных материалах алмаз – карбид кремния – стекло. Температура спекания, К: а, в - 875; б, г – 975

Табл. Состав структурных элементов стекла. Температура нагрева 675 К

Элемент	О	Na	Mg	P	K	Zn	Итог
С1, масс. %	34.91	12.14		30.51	5.12	17.32	100.00
С2, масс. %	39.06	8.89	4.42	32.24		15.38	100.00

Микроструктура стекол, морфология поверхности стекол показывают, что нарушение гомогенности расплава прекурсора протекает в температурном диапазоне образования метафосфатов [7]. Более высокая концентрация магния и цинка в кристаллах метафосфатов обеспечивает кристаллам меньшую растворимость в воде и большую температуру перехода в вязко-пластичное состояние.

Последующая гомогенизация состава расплава прекурсора и образования стекла в объеме образца и пленке на поверхности частиц протекает с различными скоростями (рис. 2, 3). В пленках расплава на поверхности частиц алмаза и карбида кремния структурные неоднородности (в форме кристаллов метафосфатов) сохраняются до температур отжига 875 К (рис. 3).

Размеры кристаллов метафосфатов, образующихся в объеме расплава прекурсора, больше, чем в пленках на поверхности частиц алмаза и карбида кремния (рис. 2, 3). Отдельные неоднородности микроструктуры стекол, отмечаются после нагрева расплава стекла при 975 К (рис. 3, г). Характер изменения микроструктуры пленок стекол и стекол после нагрева показывает, что гомогенизация расплава стекла протекает преимущественно вследствие плавления кристаллов метафосфатов. Гомогенизация расплава по механизму растворения кристаллов выражена в меньшей степени (рис. 2, 3). Отжиг шихты при 975 К приводит не только к формированию гладких пленок стекла на поверхности частиц алмаза и карбида кремния, но и формирует дополнительные контакты между частицами. Варьирование длительности отжига при 975 К в течение 1 – 3 час не приводит к изменению морфологии поверхности пленок стекла на поверхности частиц (рис. 3). Стабильность пленок стекла на поверхности частиц в течение отжига дает основание считать, что процессы контактного взаимодействия в системе оксидный расплав – твердая фаза ограничены межатомным взаимодействием. Это взаимодействие в системах прекурсор стекла – твердая фаза проявляется как смачивание и растекание жидкой фазы по поверхности частиц. Химическое взаимодействие в системе оксидный расплав – твердая фаза в данном интервале времен отжига не проявляется, о чем свидетельствует отсутствие пор и разрывов сплошности в пленках стекла на поверхности частиц.

### Заключение

Микроструктура композиционных материалов, морфология пленок связующего на поверхности частиц алмаза и карбида кремния показывают, что синтез связующего через стадию прекурсора может протекать на операции спекания композиционного материала. Применение оксидно-органических прекурсоров стекла в качестве связующего позволяет снизить температуру формирования пленок фосфатных стекол на поверхности частиц алмаза и карбида кремния и температуру спекания композиционных материалов.

### Список использованных источников

- Е.М. Соколовская, Л.С. Гузей. Физико-химия композиционных материалов. М.: МГУ, 1978. - 255 с.
- В.Б. Шипило, Е.В. Звонарев, А.М. Кузей и др. Получение, свойства и применение порошков алмаза и кубического нитрида бора. Под ред. П. А. Витязя. Мн.: Бел. Наука, 2003. - 335 с.
- А.А. Пашенко, Б.М. Емельянов, Ф.Г. Рубан. В кН.: Инструмент из сверхтвердых материалов на керамических связках. Киев: Наукова думка. 1978. С. 143.
- Фишер С., Холл П. Технология толстых и тонких пленок. М.: Мир. 1972. С. 46.
- Борисенко А.И., Николаев Л.В. Тонкослойные стеклоэмалевые и стеклокерамические покрытия. Л.: Наука. 1972. 156 с.
- Бобкова Н. М., Трусова Е. Е. Разработка составов легкоплавких стекол на основе висмутборатной системы // Стекло и керамика. – 2011. – № 11. – С. 5-9. М.И. Кузьменков, В.В. Печковский В.В., С.В. Плышевский. Химия и технология метафосфатов. Мн.: Изд-во «Университетское», 1985. – 192с

**ԱՊԱԿԵԿԵՐԱՄԻԿԱԿԱՆ ԿԱՊԱԿՑՈՂՆԵՐՈՎ ԱԼՄԱՍՍԱՀՂԿԱՆՑՈՒԹԱՅԻՆ ԿՈՄՊՈԶԻՏՍՅՈՒՆ  
ՆՑՈՒԹԵՐԻ ՑԱՄԸ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՄԻՆԹԵԶ**

**Ֆիլիմոնով Վ.Ա., Ֆրանցկելիչ Ա.Վ.**

Ապակեկերամիկական կապակցողներով ավաստահղկանյութով կոմպոզիտային նյութերի ցածր ջերմաստիճանային սինթեզը (եռակալումը) ներքևից սահմանափակված է՝ որպես կապակցող օգտագործվող, ապակու հալման ջերմաստիճանով: Ներկայացվող աշխատանքում ապակին



կոմպոզիտային նյութ է ներմուծվում որպես օրսիդատորգանական նախանյութ, որը հնարավորություն է ընձեռում զգալիորեն նվազեցնել կոմպոզիտային նյութի բովախառնուրդի եռակալման ջերմաստիճանը:

### 5.3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЯТИКООРДИНАЦИОННОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА С О'-О-ДИИЗОПРОПИЛДИТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ И АМИНОБЕНЗИМИДАЗОЛОМ

Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Талипов С., Шарипов Х.Т.

*Ташкентский химико-технологический институт, ул. Навои 32, Ташкент, Узбекистан  
Институт биоорганической химии АН РУз, Ташкент, ул. Мирзо Улугбека 83, Узбекистан*

**Ключевые слова:** рентгеноструктурный анализ, комплексные соединения, дитиофосфаты, бензимидазолы

В настоящее время актуальным направлением координационной химии является разработка методов синтеза внутрикомплексных соединений d-переходных металлов с органическими лигандами и разнолигандных комплексов на их основе. Ранее нами был синтезирован ряд комплексов Co(II) с рядом гетероциклических лигандов - аминобензимидазолами, бета-карболинами и др., имеющие плоскочувствительную, тетраэдрическую, октаэдрическую конфигурацию в зависимости от входящего в состав комплекса ацидолиганда. Поскольку, дитиофосфорные кислоты с трудом образуют соединения с кобальтом, но дают комплексы с гетероциклическими лигандами, нами синтезирован ряд смешаннолигандных комплексов дитиофосфорных кислот с бензимидазолами. При этом стерические затруднения в высокоспиновых комплексах Ni(II), Co (II), Fe(II), Cu(II) и Zn(II) при использовании подходящих лигандов приводят к образованию стабильных комплексов с координационным числом 5. Делокализация электронов в системе лигандов, например в комплексах кобальта с аминами, оксимами, тетрадентатными основаниями Шиффа, приводит к равновесиям типа плоский 4-координационный комплекс - тетрагонально-пирамидальный 5 - координационный комплекс - октаэдрический.

Цель настоящей работы - определить молекулярную и кристаллическую структуру 5-координационного разнолигандного соединения диизопропилдитиофосфорной кислоты (изо-Pro<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>H) с 2-амино-1-метилбензимидазолом (BenzIm) и на основе структурных данных рассмотреть характер взаимодействия молекул и способы их упаковки в кристаллических структурах.

Синтез комплекса диизопропилдитиофосфата проводили по следующей методике: к раствору соли кобальта хлорида (1 ммоль) добавляли (1 ммоль) BenzIm в 5 мл этанола, затем добавляли по каплям раствор изо-Pro<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>K (1 ммоль) в 10 мл этаноле. При смешивании выпал синий осадок, который отфильтровывали, промывали два раза водой и один раз охлажденным этанолом, высушивали на воздухе. Полученные соединения устойчивы при хранении, растворимы в CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, ацетоне, бензоле, малорастворимы в спирте, не растворимы в воде. Монокристаллы соединения кобальта диизопропилдитиофосфорной кислоты (изо-Pro<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>H) с 2-амино-1-метилбензимидазолом (BenzIm) были выращены при медленном испарении маточного раствора, оставшегося после синтеза этого соединения.

Экспериментальный массив рентгеновских отражений получили на дифрактометре CrysAlis Excalibur, Oxford Diffraction, при комнатной температуре (CuK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монокроматор. Кристаллы характеризуются триклинной симметрией с параметрами элементарной ячейки:  $a = 7.778 (5) \text{ \AA}$ ,  $b = 20.738 (7) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.468 (5) \text{ \AA}$ ; пространственная группа P2<sub>1</sub>,  $a = 10.004 (1) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.7993 (9) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.0131 (14) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 105.702 (8)^\circ$ ,  $\beta = 90.254 (8)^\circ$ ,  $\gamma = 100.018 (8)^\circ$ ,  $V = 1535.31 \text{ \AA}^3$   $Z = 1$ . Обработка данных выполнялась с помощью программы SHELXS 86 и SHELXL 93. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении. Атомы водорода выявлены в разностном синтезе электронной плотности и уточнены изотропно ( $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.087$  и  $wR(F^2) = 0.258$ ).

Как видно из рис., молекула имеет искаженное тетрагонально-пирамидальное 5-координационное строение. Металлоцентр находится в немного искаженной сфере N<sup>1</sup>S<sup>4</sup>, координации включающей S-S-донорные атомы диизопропилдитиофосфата и атом эндо-циклического азота бензимидазола. Углы SCoS внутри 4 членного хелатного цикла имеют небольшие отклонения и равны 82.90-80.96°. Окружение атомов фосфора искаженно-тетраэдрическое (углы и SPS равны 110,4, 108.7° и OPO 95,71, 100,56°, соответственно), связь P-S равна 1,971 и 2,004 Å), расстояния P-O (1,573-1,579 Å) соответствуют одинарным связям. Координационная связь Co-N локализована на эндо-циклическом N-атоме и длины связи, углы в бензимидазольном лиганде практически не отличаются от аналогичных в структурах 2-амино-1-

метилбензимидазол хлоргидрата и 2-амино-1-метилбензимидазол дихлоркобальта (II). Амино-группа копланарна с метильной группой (торсионный угол -  $C^8-N^2-C^7-N^3$ , равен  $3.14^\circ$ ), длины связи Co-N ( $2.017 \text{ \AA}$ ), связи Co-S лежат в диапазоне  $2.304-2.665 \text{ \AA}$  и сопоставимы с известными для комплексов дитиофосфорных кислот, содержащих лиганд в аналогичной ориентации.

Работа выполнена в рамках проекта Центра науки и технологии при координационном совете Кабинета Министров РУз. по гранту Ф-7-33 «Закономерности и особенности получения наноструктурных твёрдых экстрагентов с N,O,P,S-полифункциональными группами для выделения благородных и редких металлов».

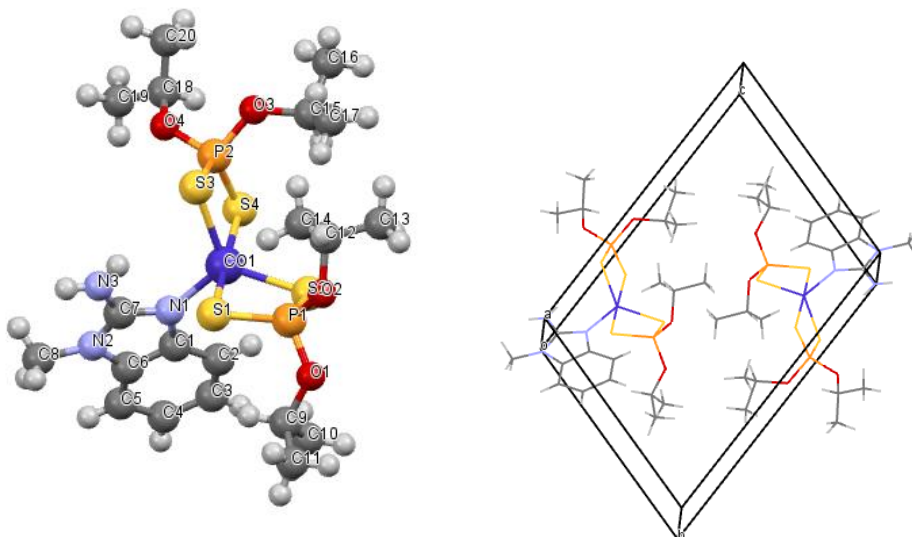


Рис. Строение комплекса  $Co((i-C_3H_7O)_2PS_2)_2 (C_8H_{10}N_3)$  и упаковка структурных единиц в кристалле

## ՀԻՆԳԿՈՈՐԴԻՆԱՑՎԱԾ ԿՈԲԱԼՏԻ ՕՕ- ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ ԴԻԺՈՂՐՈՂԻԼԴԻԹԻՈՖՈՍՖՈՐԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ԵՎ ԱՄԻՆՈԲԵՆԶԻՄԻԴԱԶՈԼԻ ՀԵՏ

Դամինովա Շ.Շ., Կադիրովա Զ.Զ., Տալիպով Ս., Շարիպով Խ.Տ.

Որոշված է կոբալտի 5-կոորդինացված տարալիզանդային կոմպլեքսի դիհիդրոպրոպիլդիթիոֆոսֆորական և 2-ամինո-1-մեթիլբենզիմիդազոլի հետ միացությունների մոլեկուլային և բյուրեղական կառուցվածքները: Բյուրեղները բնութագրվում են տրիկլինային սիմետրիայով էլենենտար բջջի հետևյալ պարամետրերով՝  $a = 7.778 (5) \text{ \AA}$ ,  $b = 20.738 (7) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.468 (5) \text{ \AA}$ ; տարածական խումբն է՝  $P2_1$ ,  $a = 10.004 (1) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.7993 (9) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.0131 (14) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 105.702 (8)^\circ$ ,  $\beta = 90.254 (8)^\circ$ ,  $\gamma = 100.018 (8)^\circ$ ,  $V = 1535.31 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ : Մետաղատոմի կենտրոնը զտնվում է աղավաղված սֆերայի  $N^1S^4$  կոորդինացիայում, որը պարունակում է դիհիդրոպրոպիլդիթիոֆոսֆատի և ազոտի ամինոբենզիմիդազոլի էնդո-ցիկլիկ S-S-դնորային ատոմներ:

**Секция 6. Химия комплексных соединений**

# 6.1. РЕАКЦИИ МОЛИБДОГЕРМАНИЕВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ С ОСНОВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ КАК КЛЮЧ К ИЗУЧЕНИЮ СОСТАВА ИХ КОМПЛЕКСНЫХ АССОЦИАТОВ

Айриян Э.Х.

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА, Республики Армения, Ереван, 0051, ул. Аргутяна 2-ой пер., д. 10, ionx@sci.am

**Ключевые слова:** германий, гетерополикислота, основной краситель,, молибден, фотометрия

Для изучения внешнесферного и внутрисферного состава образующихся в разбавленных водных растворах молибдогерманиевых (МГК) гетерополикислот (ГПК) нами были исследованы реакции МГК с основными красителями (ОК) различных классов в зависимости от кислотности среды и концентрационных условий реагирующих компонентов. В результате была выявлена зависимость состава образующихся МГК-ОК различных по молибдену рядов (от 8 до 12) от ассортимента ОК. Было также установлено, что МГК с различными ОК образует комплексные ассоциаты (КА) разной степени замещенности.

В табл. 1 приведены условия образования КА МГК с различными ОК и установленные опытным путем соотношения:  $[ОК]:[Ge^{IV}]$  и  $[Mo^{VI}]:[Ge^{IV}]$ .

Таблица 1

Составы солей ГПК  $Ge^{IV}$  в зависимости от природы ОК и pH проведения реакции  
Условия образования ГПК: pH (2,4÷4,0);  $C(MoO_4^{2-}) = 1,2 \cdot 10^{-3} M$ ;  $C(Ge^{IV}) = 1 \cdot 10^{-5} M$

ОК	Состав ГПК·mОК	pH образования	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$
Нейтральный красный -, -	$R_4H_4[GeMo_8O_{30}]$ $R_8[GeMo_8O_{30}]$	-0,4÷0,1 0,2÷5,0	1,7 3,2
Кристалл. фиолет. -, - -, -	$R_2H_6[GeMo_8O_{30}]$ $R_3H_5[GeMo_8O_{30}]$ $R_4H_4[GeMo_8O_{30}]$	-0,1÷0,4 0,7÷0,9 1,5÷6,0	1,8 3,2 4,2
Акрифлавин	$R_4H_4[GeMo_8O_{30}]$	0÷3,8	3,2
Фуксин	$R_4H_4[GeMo_8O_{30}]$	0,9÷1,2 1,7÷2,2 4,0÷5,0	2,5
Родамин С	$R_4H_4[GeMo_8O_{30}]$	1,1÷4,8	5,0
Родамин 6Ж	$R_4H_4[GeMo_8O_{30}]$	3M HCl÷pH 3,2	5,0
Аурамин -, -	$R_3H_5[GeMo_8O_{30}]$ $R_4H_4[GeMo_8O_{30}]$	0,5÷1,4 2,2÷4,4	1,4 2,0
Сафранин Т	$R_6H_2[GeMo_8O_{30}]$	3,7÷6,0	3,0
Нильский синий	$R_8[GeMo_8O_{30}]$	-0,15÷4,2	2,4
Пиронин Ж	$R_4H_4[GeMo_8O_{30}]$	-0,15÷6,0	2,7
Диметилтионин	$R_4H_4[GeMo_9O_{33}]$	3,2÷6,0 или 2M-2,5M HNO <sub>3</sub>	2,4
Брил. зеленый -, - -, - -, -	$R_2H_6[GeMo_{10}O_{36}]$ $R_3H_5[GeMo_{10}O_{36}]$ $R_4H_4[GeMo_{10}O_{36}]$ $R_8[GeMo_{10}O_{36}]$	-0,1÷0,65 0,8÷1,2 1,4÷2,2 2,5÷4,0	2,3 3,5 4,4 8,8
Малахитовый зеленый -, - -, -	$R_2H_6[GeMo_{11}O_{39}]$ $R_4H_4[GeMo_{11}O_{39}]$ $R_8[GeMo_{11}O_{39}]$	-0,23÷0,27 0,5÷1,2 2,0÷4,8	1,7 3,1 6,2
Акридиновый оранжев.	$R_8[GeMo_{12}O_{42}]$	0,45÷4,8	3,5
Метиленовый голубой	$R_4H_4[GeMo_{12}O_{42}]$	0,45÷5,0	4,5

В процессе образования МГК концентрация  $Mo^{VI} = 1,2 \cdot 10^{-3} M$  намного превышает концентрацию  $Ge^{IV}$ . Следовательно, можно было ожидать, что в системе образуется только 12-МГК, тем более, что условия синтеза pH<sub>МГК</sub> (1,4÷4,2) исключают возможность деградации 12-МГК. Однако, результаты показывают, что образуются МГК-ОК различных по  $Mo^{VI}$  рядов. Только двое из использованных ОК приводят к образованию 12-МГК-ОК – метиленовый голубой (МГ) и акридиновый оранжевый (АО). Примечательно, что в случае

применения МГ полученному КА свойственна формула  $R_4H_4[GeMo_{12}O_{42}]$ , т.е. четырехзамещенный КА, а в случае АО –  $R_8[GeMo_{12}O_{42}]$  – восьмизамещенный КА.

Соотношение ОК и МГК в изученных соединениях установлены методами изомольных серий, сдвига равновесия, элементным анализом и соотношением  $\varepsilon(MGK \cdot nOK)/\varepsilon(OK)$ .

Опыты были поставлены при различных кислотностях и суммарной концентрации основных компонентов (ОК и МГК). Результаты показали, что при использовании нейтрального красного (НК) в системе МГК-ОК соотношение НК:МГК в соединении, выделенном при  $pH_{КА} (-0,4 \div 0,1)$ , равно 4:1, а при  $pH_{КА} (0,2 \div 5,0)$  – 8:1. Это свидетельствует об образовании и выделении в системе двух соединений МГК:НК с различным составом внешней сферы: МГК·4НК и МГК·8НК. Кристаллический фиолетовый при различной кислотности может образовывать три разные по внешнему составу КА – КФ:МГК = 2:1; КФ:МГК = 3:1 и КФ:МГК = 4:1. Акрифлавин (АФ), Родамин С (РС), Родамин 6Ж (Р6Ж), метиленовый голубой (МГ) и фуксин (Ф) образуют с МГК только четырехзамещенные КА – ОК:МГК = 4:1. Только Сафранин-Т (СТ) образует с МГК промежуточный шестизамещенный КА – СТ:МГК = 6:1.

Нильский синий (НС) и акридиновый оранжевый (АО) с МГК образуют только восьмизамещенный КА, а бриллиантовый зеленый (БЗ) и малахитовый зеленый (МлЗ) в зависимости от кислотности проведения реакции образуют различные – от 2 до 8-замещенных КА.

Во всех этих случаях внутрисферный состав ОК·МГК зависит только от использованного ОК. Надо заметить, что в изученных системах преобладает образование комплексных ассоциатов, которые содержат во внутренней координационной сфере восемь молибден (VI), т.е. образуется КА восьмого ряда по молибдену со следующими ОК –  $Ge^{IV}:Mo^{VI} = 1:8$  (НК, КФ, АФ, РС, Р6Ж, НС, ПЖ, Ф). При использовании диметилтионина (ДМТ) –  $Ge:Mo = 1:9$ ; БЗ –  $Ge:Mo = 1:10$ ; МлЗ –  $Ge:Mo = 1:11$ ; АО, МГ –  $Ge:Mo = 1:12$ .

### ԳԵՐՄԱՆԻՈՒՄՍՈՒԲՐԵՆԱԿԱՆ ՀԵՏԵՐՈՊՈՒԹԹՎԻ և ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՈՂՊԵՍ ՆՐԱՆՑ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ԱՍՈՑԻԱՏՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՄԱՆ ԲԱՆԱԼԻ

Հայրիյան Է.Ք.

Ուսումնասիրվել են տարբեր շարքերի հիմնային ներկանյութերի (ՀՆ) հետ գերմանիումով իրդենական հետերոպոլիթի (ԳՄԹ) առաջացրած դժվարալուծ կոմպլեքսային ասոցիատների (ԿԱ) առաջացման օպտիմալ պայմանները՝ կախված միջավայրի թթվությունից և ներկանյութի բնույթից:

Պարզվել է, որ կախված միջավայրի թթվությունից կարող են առաջանալ 2-ից մինչև 8 ՀՆ-ով տեղակալված ԿԱ: Պարզվել է նաև, որ ՀՆ-ն ընտրողաբար փոխազդելով միջավայրում հավասարակշռության մեջ գտնվող ըստ Mo-ի շարքերի տարբեր ԳՄԹ-ներից որևէ մեկի հետ, առաջացնում է ըստ Mo-ի տարբեր շարքերի կոմպլեքսային ասոցիատներ:

## 6.2. НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ НАНО- И МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ МЫШЬЯКА (V) И ХРОМА (III) БЕЗ ИХ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Айриян Э.Х., Карапетян А.А., Оганян Н.А., Мирзоян Л.А., Багдасарян Л.С., Вардапетян С.М.

*Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА, Республики Армения, Ереван, 0051, ул. Аргутяна 2-ой пер., д. 10, ionx@sci.am*

**Ключевые слова:** гетерополисоединения, мышьяк, хром, молибден, фотометрия

Малые количества мышьяка и хрома контролируются в различных объектах природы, в том числе в воде, воздухе и биологических материалах. Наиболее применяемыми являются фотометрические методы контроля. Часто мышьяк (V) определяют в виде мышьяковомолибденовой сини [1]. Чувствительность реакций низка –  $\varepsilon = 3 \cdot 10^4$ . Одним из высокочувствительных методов является метод определения хрома (III) в виде мицелярного комплекса с хромазулом С и бромидом цетилметиламмония –  $\varepsilon = 1,2 \cdot 10^5$ , а наиболее употребляемым – метод определения хрома дифенилкарбазидом –  $4,7 \cdot 10^4$  [2].

Наши исследования показали, что более высокой чувствительности, почти на порядок выше, можно достичь, сочетая молибденовые гетерополиокислоты мышьяка (V) (ММК) и хрома (III) (МХК), синтезированные непосредственно в водных растворах с основными красителями (ОК). Минувя обычно применяемый флотационный вариант и впервые используя способ выделения полученных комплексных ассоциатов (КА) путем центрифугирования, удалось установить оптимальные условия для их получения. В предлагаемом способе чувствительность реакции резко повышается. Молярные коэффициенты светопоглощения ацетоновых растворов КА равны –  $5 \cdot 10^5$  и  $7 \cdot 10^5$  для As (V) и  $9,2 \cdot 10^5$  для Cr (III).

С целью применения методики в качестве экологического контроля нами были использованы реакции МХК с ОК кристаллическим фиолетовым (КФ) и ММК с ОК родамин С (РС).

В табл. 1 приведены результаты определения хрома (III) в сточных водах биотехнологического производства аминокислот. Правильность результатов определяли методом добавок.

Для определения As (V) в различных реактивных препаратах использовали реакцию ММК с РС. В табл. 2 приведены данные результатов анализа препаратов методом добавок. Результаты точны и воспроизводимы. Таким образом, подтверждена перспективность применения реакций МХК с КФ и ММК с РС, которые превышают по чувствительности все цветные реакции на Cr (III) и As (V), это резко снижает нижнюю границу определяемых содержаний хрома (III) и мышьяка (V). Реакции отличаются также избирательностью по отношению ко многим элементам и перспективны для разработки новых методик определения наногаммовых количеств мышьяка(V) и хрома(III) в различных объектах без предварительного концентрирования. Весьма малая растворимость полученных комплексных ассоциатов в воде в сочетании с высокой чувствительностью реакций позволяют определять мышьяк (V) и хром (III) в интервалах концентраций  $7,5 \text{ нг/мл} \div 10,5 \text{ мкг/мл}$  и  $2,6 \text{ нг/мл} \div 0,26 \text{ мкг/мл}$  соответственно.

Таблица 1

Результаты определения хрома (III) в сточных водах биотехнологического производства аминокислот.

Проверка правильности результатов методом добавок. V = 100,0 мл; n = 10; P = 0,95

Объект анализа (Содержание Cr%)	V	Введено Cr, нг	Найдено, нг	$\Delta C_p$ , нг	$\Delta C_p \pm \delta \Delta C_{Cp}$ , нг
Сточная вода $2 \cdot 10^{-5} \%$	V/20	—	100,00	—	$0,00 \pm 1,02$
		50	150,50	50,50	$50,50 \pm 1,05$
		100	200,50	100,50	$100,50 \pm 1,13$
	V/10	—	200,20	—	$0,90 \pm 1,2$
		30	230,10	29,90	$29,90 \pm 1,23$
		55	255,50	55,30	$55,30 \pm 1,29$

Таблица 2

Результаты определения мышьяка (V) в химических препаратах. Проверка правильности результатов методом добавок.

Объект анализа ГОСТ	m, г	Введено As(V), мкг	Найдено As(V), мкг	ΔC, мкг
AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O (ч.д.а) 3759-75	0,40	0,00	1,88	0,00
		1,50	3,42	1,54
		3,0	4,92	3,04
		4,5	6,39	4,51
NaCl (ч) 4233-66	1,6	0,00	1,96	0,00
		0,75	2,74	0,78
		1,50	3,49	1,53
		2,25	4,18	2,22

### Литература

1. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. – Аналитическая химия хрома. М., “Наука”, 1979, с. 162
2. Камбурова М., Александров А. – Экстракционно-фотометрическое определение хрома в почвах – ж. аналит. химии, 1995, т. 50, № 12, с. 1292-1295
3. Моросанова С.А., Гришко Г.А., Шкатова Л.А. – Определение мышьяка по восстановленной форме молибденомышьяковой кислоты – ж. аналит. химии, 1974, т. 29, № 3, с. 529-532

### ՆՈՐ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ As<sup>V</sup>-ի և Cr<sup>III</sup>-ի ՆԱՆՈ- ԵՎ ՄԻԿՐՈԳՐԱՄԱՅԻՆ ՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ԲՆԱՊԱՀՊԱՆԱԿԱՆ ՎԵՐԱՀՄԿՈՂՈՒԹՅԱՆ՝ ԱՌԱՆՑ ՆԱԽՆԱԿԱՆ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑՄԱՆ

Հայրիյան Է.Ք., Կարապետյան Ա.Ա., Օհանյան Ն.Ա., Միրզոյան Լ.Ա., Բաղդասարյան Լ.Ս.,  
Վարդապետյան Ս.Ս.

Մշակվել են նոր բարձր զգայությամբ ընտրողական և էքսպրես մեթոդներ քրոմի (III) և արսենի (V) սպեկտրոֆոտոմետրիկ որոշման համար՝ առանց նախնական կոնցենտրացման, արտադրական թափոնների և քիմիական պրեպարատների էկոլոգիական վերահսկման նպատակով:

Քրոմի որոշման համար կիրառվել է քրոմոլիթոգենական հետերոպոլիթոլի ռեակցիան հիմնային ներկանյութ Բյուրեղային Մանուշակագույնի հետ, որը հնարավորություն է ընձեռել քրոմ (III)-ը որոշել ամինաթթուների բիոտեխնոլոգիական արտադրության թափոնային ջրերում:

Արսենի որոշման համար կիրառվել է արսենոլիթոգենական հետերոպոլիթոլի ռեակցիան հիմնային ներկանյութ ռոդամին C-ի հետ: Մշակված եղանակով արսեն (V) որոշվել է մի շարք քիմիական պրեպարատներում:

Երկու մեթոդներն էլ զգայությամբ մեկ կարգաթիվ գերազանցում են գոյություն ունեցող բոլոր գունաչափական մեթոդները:

### 6.3. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ МОЛИБДОФОСФОРНОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ С ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ ТОЛУИДИНОВЫМ ГОЛУБЫМ

Айриян Э.Х., Карапетян А.А., Оганян Н.А., Мирзоян Л.А., Багдасарян Л.С.

*Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА, Республики Армения, Ереван, 0051, ул. Аргутяна 2-ой пер., д. 10 ionx@sci.am*

**Ключевые слова:** гетерополисоединения, фосфор, молибден, основной краситель, фотометрия

Ранее проведенными исследованиями, в основу которых была положена твердофазная реакция молибдофосфорной гетерополикислоты (МФК) с основными красителями (ОК), было установлено, что образование комплексного ассоциата (КА) МФК-ОК того или иного состава  $((\text{ОК})_3\text{МФК}, (\text{ОК})_5\text{МФК}, (\text{ОК})_7\text{МФК})$  в значительной мере обуславливается природой использованного ОК.

Данная работа посвящена детальному изучению реакции МФК с ОК толуидиновым голубым (ТГ) с целью изучения в этой системе равновесия в широком интервале концентраций реагирующих компонентов.

Взаимодействие ТГ с МФК и изополимолибдат-ионами изучали при различных концентрациях молибдена (VI) и кислотности среды, при постоянной концентрации ТГ. Результаты показывают, что область кислотности максимального образования МФК-ТГ разная в зависимости от концентрации молибдена (VI). Чувствительность реакции  $\varepsilon = 2,87 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  не зависит от кислотности среды, если  $C_{\text{Mo(VI)}} = (1,2 \div 9,6) \cdot 10^{-3} \text{ М}$ .

Опыты поставлены при pH  $(0,5 \div 1,8)$   $C_{\text{Mo(VI)}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ . Максимальное значение  $\varepsilon = 2,87 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  обеспечивается при  $C_{\text{ТГ}} = (3,7 \div 7,4) \cdot 10^{-4} \text{ М}$ . При  $C_{\text{Mo(VI)}} > 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  наблюдается некоторое снижение чувствительности реакции, что могло быть связано с подавлением диссоциации взаимодействующей с ТГ формы МФК и снижением ее эффективной основности. Снижение чувствительности реакции наблюдается и при  $C_{\text{Mo(VI)}} < 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ , по-видимому, вследствие неколичественного образования МФК. Постоянное значение  $\varepsilon$  соединения МФК с ТГ при варьировании кислотности и концентрации молибдена (VI) в процессе его получения свидетельствуют о том, что в изученных условиях образуется соединение постоянного состава внешней сферы.

Методами физико-химического анализа (методы изомолярных серий и насыщения) и элементарным химическим анализом препаратов комплексного ассоциата (КА) изучен состав образующегося в системе КА. Установлено, что независимо от кислотности проводимой реакции, в оптимальном интервале количественно образуется и выделяется соединение 10-ого по молибдену ряда с семью ассоциированными катионами ТГ.

Полученные результаты легко объясняются на основе новых представлений о химизме образования гетерополикислот в разбавленных растворах, выдвинутых ранее [2]. Согласно этим представлениям, 10-МФК является производным “ядра”  $\alpha$ -МФК, в которой связанные с “ядром” семь ОН<sup>-</sup> групп обуславливают основность “ядра”  $\alpha$ -МФК, в том числе “сильной”, равной пяти, и “слабой”, равной двум.

Как показывают результаты исследования, использование ТГ приводит к стабилизации  $\alpha$ -10-МФК. В реакции МФК с ТГ реализуются все единицы основности  $\alpha$ -10-МФК, чему способствует, по-видимому, образование в системе весьма малорастворимого в воде КА.

#### Литература

1. Ф.В. Мирзоян, В.М. Тараян, З.А. Карапетян, О взаимодействии фосфорномолибденовой гетерополикислоты с основным красителем кристаллическим фиолетовым, Арм. хим. ж., XXX, № 1, 1977, с. 25-32
2. F.V. Mirzoyan; New understanding about formation chemistry of heteropolyacids in dilute aqueous solutions; International Polyoxometalate Symposium, Jacobs University, Bremen, Germany; 28 July – 1 August, 2009; p. (44)



# ՄՈԼԻԲԴՈՖՈՍՖՈՐԱԿԱՆ ՀԵՏԵՐՈՂՈՒԹՅՈՒՆ ԵՎ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹՅՈՒՆԻՆԱՅԻՆ ԿԱՊՈՒՅՏԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԸ

Հայրիյան Է.Ք., Կարապետյան Ա.Ա., Օհանյան Ն.Ա., Միրզոյան Լ.Ա., Բաղդասարյան Լ.Ա.

Հաստատվել է, որ հիմնային ներկայություն տրոլիդինային կապույտը (ԴԴ) ընտրողաբար փոխազդում է ըստ մոլիբդենի 10-րդ շարքի մոլիբդոֆոսֆորական հետերոպոլիթի (10-ՄՓԿ) հետ: Ռեակցիայի իրագործման օպտիմալ թվությունը կախված է մոլիբդատ-իոնի կիրառված կոնցենտրացիայից և վերջինիս մեծացումից տեղաշարժվում է ավելի թվային մարզ: Տարբեր եղանակներով հաստատվել է, որ նշված համակարգում առաջացած կոմպլեքսային ասոցիատի հիմնայությունը յոթ է:

## 6.4. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСА ТРЕОНИНА С ИОНОМ КОБАЛЬТА (II) НА РАСПАД ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Григорян Г.С., Григорян С.К.

*Ереванский государственный университет Армении, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1  
E-mail: [gevsgrig@ysu.am](mailto:gevsgrig@ysu.am)*

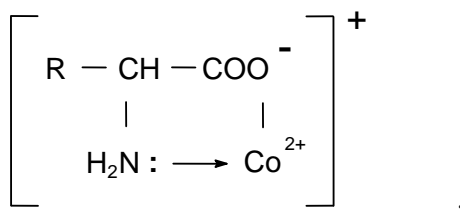
**Ключевые слова:** ион кобальта (II), аминокислота, треонин, комплекс, гидропероксид, катализ.

Продолжаются исследования межмолекулярных взаимодействий и комплексообразования  $\alpha$ -аминокислот (Ас) природного происхождения с ионами металлов (II) первого переходного ряда ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и др.) в водной среде, а также каталитического распада гидропероксидов кумола (ГПК) и трет-бутила (ГПТБ) под влиянием образующихся в этих системах бинарных комплексов. Спектроскопическими методами и кинетически нами установлено [1-5], что в этих системах образуются хелатные комплексы двух составов  $\text{M}^{2+}:\text{Ac}=1:1$  и  $1:2$ . Показано, что комплексы состава  $1:1$  при  $\text{pH}>7$  проявляют каталитическую активность в реакциях распада ГПК и ГПТБ по аналогии ферментов каталазного действия.

С целью получения сравнительных экспериментальных и обобщающих результатов в данной работе нами изучена кинетика распада ГПК в присутствии иона кобальта (II) и моноаминокарбоновой кислотой – треонина ( $\text{Thr}$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$ ), в водной среде.

Надо отметить, что отдельные компоненты системы – ион кобальта (II) и треонин, не вызывают распад ГПК в водной среде. Гидропероксид ( $\text{ROOH}$ ) не распадается также в сложной системе  $\text{H}_2\text{O}+\text{Co}^{2+}+\text{Thr}+\text{ROOH}$  при  $\text{pH}\leq 7$ , т.е. в кислых и нейтральных средах. Распад ГПК происходит только при совместном наличии  $\text{M}^{2+}$  и Ас в водно-щелочном растворе при  $\text{pH}=8-12$  (оптимальный  $\text{pH}=9.5-9.7$ ). В водно-щелочном растворе между ионом кобальта (II) и аминокислотой образуется бидентантный хелатный комплекс состава  $1:1$  –  $[\text{CoThr}]^+$ , каталитически активный на распад ГПК. С гидропероксидом образуется активированный комплекс типа  $[(\text{CoThr})^+\dots\text{HOOR}]$ , который быстро распадается на конечные продукты (соответствующий спирт ( $\text{ROH}$ ) и кислород) с сохранением аминокислотного комплекса в реакционном водном растворе [3,4,6]. Комплекс треонина с ионом кобальта (II), как и ранее полученные комплексы различных аминокислот с ионами некоторых двухвалентных металлов [6], способны непрерывно и многократно разлагать гидропероксиды на кислород и соответствующий спирт. Этот процесс был нами предложен для поддержания дыхания человека в экстремальных (подводных, подземных и т.д.) условиях [6].

На основании полученных экспериментальных данных выведено кинетическое уравнение скорости каталитического распада  $\text{ROOH}$  при совместном присутствии в системе иона кобальта (II) и треонина, для чего был определен порядок реакции по компонентам (ГПК,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Thr}$ ) графической дифференциацией, исследуя зависимости начальных скоростей ( $W_0$ ) от исходных концентраций реагирующих компонентов (ГПК,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Thr}$ ). Во всех случаях порядок реакции по компонентам равен 1. Важно отметить, что установленный первый порядок по треонину и  $\text{Co}^{2+}$  подтверждает, что образующийся в изучаемой системе кинетически активный комплексный катализатор действительно имеет состав  $1:1$ , хелатную структуру которого можно представить следующей схемой:



где  $\text{R} \equiv \text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) -$ .

Учитывая, что исходная концентрация  $\text{Co}^{2+}$  на 1-2 порядка меньше, чем исходная концентрация треонина, концентрацию образующегося комплексного катализатора состава 1:1 можно считать равной (в максимальном случае) концентрации комплексообразователя – иона кобальта (II):  $[(\text{CoThr})^+]_0 = [\text{Co}^{2+}]_0$ .

Итак, на основании полученных экспериментальных и расчетных результатов, исходная скорость ( $W_0$ ) реакции каталитического распада ГПК под действием комплексного катализатора  $[\text{CoThr}]^+$  в изучаемой системе  $\text{H}_2\text{O} + \text{Co}^{2+} + \text{Thr} + \text{ROOH}$  выражается следующим кинетическим уравнением:

$$W_0 = -d[\text{ROOH}]_0/dt = K_{\text{кат}}[\text{Co}^{2+}]_0[\text{Thr}]_0[\text{ROOH}]_0 = K_{\text{эфф}}[\text{ROOH}]_0,$$

где  $K_{\text{эфф}} = K_{\text{кат}}[\text{Co}^{2+}]_0[\text{Thr}]_0$  – эффективная константа скорости каталитического распада  $\text{ROOH}$ , которая является постоянной величиной при данной температуре и исходных концентрациях иона кобальта (II) и треонина (в ходе каталитического распада  $\text{ROOH}$  они не расходуются).

Определена также температурная зависимость эффективной константы скорости каталитического распада  $\text{ROOH}$  в воднощелочной среде под действием комплексного катализатора  $[\text{CoThr}]^+$  состава 1:1 в интервале 50-80°C, которая выражается следующим аррениусовским уравнением ( $E_{\text{эфф}}$  в кДж/моль):

$$K_{\text{эфф}} = (9.11 \pm 0.02) 10^6 \exp[-(59 \pm 0.3)/RT] \text{ мин}^{-1}.$$

### Литература

1. Григорян С.К., Бабаян М.А., Варданян Е.Я., Григорян Г.С. – *Хим. ж. Армении*, 1997, т.50, №3-4, с.15-22.
2. Григорян С.К., Петросян Г.Г., Григорян Г.С., Варданян Е.Я. – *Хим. журнал Армении*, 2005, 58, №4, с.12-20.
3. Григорян Г.С., Петросян Г.Г., Варданян Е.Я., Григорян С.К. – *Вестник Инженерной Академии Армении*, 2008, т.5, №1, с.130-136.
4. Григорян С.К., Арутюнян М.Г., Григорян Г.С. – *Хим. журнал Армении*, 2013, 66, №2, с. 208-214.
5. Grigoryan G.S., Harutyunyan M.G., Grigoryan S.K. – *Proceedings of the YSU (Chemistry and Biology)*, 2014, №1, p. 15-19.
6. Григорян Г.С. Способ получения кислорода. Патент №2286А, Армения // Заявка №AM 20080210, 2009.

### ԿՈՒՍԼՏԻ (II) ԻՈՆԻ ՀԵՏ ՏՐԵՈՆԻՆԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿՈՒՍՈՒԼԻ ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՀԱՆԴԵՊ ՋՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Գրիգորյան Գ.Ս., Գրիգորյան Ս.Կ.

$\text{H}_2\text{O} + \text{Co}^{2+}$  + տրեոնին + հիդրոպերօքսիդ բարդ համակարգում հաստատվել է կոբալտի (II) իոնի հետ տրեոնինի (Thr) 1:1 բաղադրությամբ կոմպլեքսի առաջացումը, որը հետազոտվող համակարգում իրեն ցուցաբերում է որպես մոդելային հոմոգեն կատալիզատոր կոմպլեքսի հիդրոպերօքսիդի ( $\text{ROOH}$ ) քայքայման հանդեպ: Որոշվել է 1:1 բաղադրությամբ կոմպլեքսի ազդեցությամբ հիդրոպերօքսիդի կատալիտիկ քայքայման արագության օրենքը.

$$W_0 = -d[\text{ROOH}]_0/dt = K_{\text{կատ}}[\text{Co}^{2+}]_0[\text{Thr}]_0[\text{ROOH}]_0 = K_{\text{էֆ}}[\text{ROOH}]_0:$$

50-80°C տիրույթում արագության էֆեկտիվ հաստատունի ( $K_{\text{էֆ}} = K_{\text{կատ}}[\text{Co}^{2+}]_0[\text{Thr}]_0[\text{ROOH}]_0 = \text{const}$ ) ջերմաստիճանային կախումը արտահայտվում է Արենիուսի հետևյալ հավասարումով ( $E$ -ն՝ կՋ/մոլ).

$$K_{\text{էֆ}} = (9.11 \pm 0.02) 10^6 \exp[-(59 \pm 0.3)/RT] \text{ րոպե}^{-1}:$$

## 6.5. ХЕЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ И ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Ерицян М.Л.<sup>1</sup>, Зулумян Н.О.<sup>2</sup>, Мирзаханян А.В.<sup>1</sup>, Исаакян А.Р.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна, Республика Армения, 0010, Ереван, Тигран Меци пр., 17 дом, [mejrum-Yeritsyan@rambler.ru](mailto:mejrum-Yeritsyan@rambler.ru)

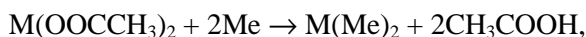
<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Республики Армения Республика Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, 2 пер., дом 10, [zulumnshan@rambler.ru](mailto:zulumnshan@rambler.ru)

**Ключевые слова:** хелаты, комплексообразование, катионы переходных элементов, гибридизация

В литературе практически отсутствует информация относительно комплексообразования между гептазинами, в частности мелемом (Me) и ионами металлов переменной валентности.

В данной работе представлено исследование возможности комплексообразования между Me и ацетатами металлов Ni(II), Fe(II) и Mn(II) с вовлечением метода Фарадея для определения эффективных магнитных моментов комплексов, ИК спектроскопического и ПМР методов анализов, которое в результате дало возможность определить природу гибридизации между лигандом и центральным ионом металла в комплексах.

Брутто реакцию между ацетатами металлов и Me можно представить в виде следующей схемы:



где  $M = Ni^{2+}$  (I),  $Fe^{2+}$  (II),  $Mn^{2+}$  (III).

Для определения гибридизации между ионами металлов и мелемом определены удельные ( $\alpha_q$ ), молярные ( $\alpha_m$ ) магнитные восприимчивости и эффективный магнитный момент ( $\mu_{эф}$ ) комплексов (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость  $\alpha_d$  и  $\alpha_m$  комплексов от температуры

Т, К	Ni(Me) <sub>2</sub>		Fe(Me) <sub>2</sub>		Mn (Me) <sub>2</sub>	
	$\alpha_q \cdot 10^6$	$\alpha_m \cdot 10^5$	$\alpha_q \cdot 10^6$	$\alpha_m \cdot 10^5$	$\alpha_q \cdot 10^6$	$\alpha_m \cdot 10^5$
77.0	24.62	1251.1	75.85	3868.35	110.19	5652.7
100.0	18.96	965.0	58.4	2978.4	84.85	4352.8
150.0	12.64	643.4	38.9	1983.9	56.56	2901.5
200.0	9.48	483.5	27.8	1417.8	42.42	2176.5
240.0	7.9	402.1	24.34	1241.3	35.35	1813.4
300.0	6.3	320.7	19.59	999.1	28.28	1450.8

Эффективный магнитный момент комплексов определялся согласно ниже приведенному уравнению:

$$\mu_{эф} = 2,84\sqrt{(\alpha \cdot M + \Delta\chi_M) \cdot (T \pm \theta)},$$

где  $M$ —молекулярная масса комплекса,  $\Delta\chi_M$ —молярная диамагнитная поправка,  $T$ —абсолютная температура,  $\theta$  — величина, имеющая разность температуры. Значение  $\theta$  вычислялось согласно следующей формуле:

$$\theta = \frac{\alpha_1 T_1 - \alpha_2 T_2}{\alpha_1 - \alpha_2},$$

где  $\alpha_{q1}$  и  $\alpha_{q2}$ —магнитная восприимчивости при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно.

Таблица 2

Эффективный магнитный момент комплексов

Комплексы	Ni(Me) <sub>2</sub>	Fe(Me) <sub>2</sub>	Mn (Me) <sub>2</sub>	
$\mu_{эф}$	2,8	4,9	5,9	

Численные значения эффективных магнитных моментов выше указанных соединений свидетельствуют о наличии и количестве неспаренных электронов на центральных ионах металлов —  $Ni^{2+}$ ,

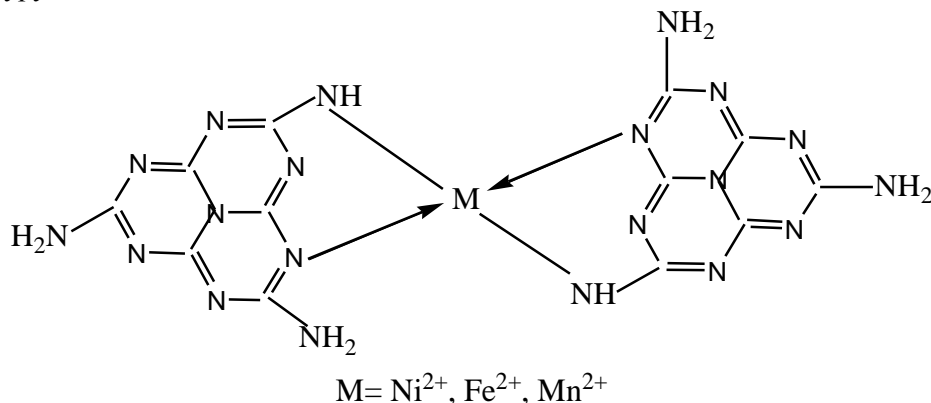
$\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , которые содержат 2, 3 и 4 неспаренных электронов соответственно, что дает возможность представить гибридные состояния между металлом и лигандом в указанных соединениях: не зависимо от природы металлов образуются комплексы тетрагональной структуры с  $\text{sp}^3$  гибридизацией.

Таблица 3

Частоты ИК спектров поглощения синтезированных комплексов и их элементный состав

Соединение	Частоты ИК спектров, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	ПМР спектр, $\delta$ , м.д.	Элементный состав			
			С <i>найδ</i> <i>выч</i>	Н <i>найδ</i> <i>выч</i>	N <i>найδ</i> <i>выч</i>	М <i>найδ</i> <i>выч</i>
I	709-722 (Ni-N), 910, 1028, 1078, 1154, 1370, 1530 (гептазиновый цикл), 1620-1640 (C=N), 3100- 3350 ( $-\text{NH}_2$ )	4.85-4.95 и 5.0-5.11 с (8H, $\text{NH}_2$ ) 7.85-7.95 и 8.1-8.15 с (2H, NH)	$\frac{29.4}{29.21}$	$\frac{2.0}{2.03}$	$\frac{56.9}{56.79}$	$\frac{11.9}{11.97}$
II	730-745 (Fe-N), 910, 1028, 1078, 1154, 1370, 1530 (гептазиновый цикл), 1615-1630 (C=N), 3115- 3330 ( $-\text{NH}_2$ )	4.8-4.95 и 5.05-5.1 с (8H, $\text{NH}_2$ ) 7.8-7.95 и 8.0-8.1 с (2H, NH)	$\frac{29.3}{29.29}$	$\frac{2.0}{2.04}$	$\frac{57.0}{57.14}$	$\frac{11.4}{11.43}$
III	820-860 (Mn-N), 910, 1028, 1078, 1154, 1370, 1530 (гептазиновый цикл), 1620-1635 (C=N), 3100- 3340 ( $-\text{NH}_2$ )	4.85-4.9 и 5.0-5.1 с (8H, $\text{NH}_2$ ) 7.85-7.98 и 8.0-8.1 с (2H, NH)	$\frac{29.4}{29.45}$	$\frac{2.0}{2.04}$	$\frac{57.2}{57.26}$	$\frac{11.2}{11.25}$

Основываясь на данных эффективных магнитных моментов (табл. 2), ИК, ПМР спектров и элементного анализа соединений I–III (табл. 3), можно заключить, что синтезированные продукты – хелаты, имеющие определенную структуру:



#### ԽԵԼԱՏԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԸ ԱԶՈՏ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԵՐԻ ԵՎ ՓՈՓՈԽԱԿԱՆ ԱՐԺԵՔԱԿԱՆՈՒԹՅԱՄԲ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Երիցյան Մ.Լ., Զուլումյան Ն.Հ., Միրզախանյան Ա.Վ., Իսահակյան Ա.Ռ.

Սինթեզվել են խելատային տեսակի կոմպլեքսներ՝ փոխազդեցության մեջ դնելով Ni (II), Fe (II) և Mn (II) մետաղների ագետատները մելեմի հետ: Որոշվել են կոմպլեքսների բաղադրությունները, էֆեկտիվ մագնիսական մոմենտները և հիբրիդային վիճակները: Ստացվել են ԻԿ և ՊՄՌ սպեկտրները, բացահայտելու համար կոմպլեքսներում լիգանդների կոորդինացիան մետաղների իոնների հետ: Ստացված արդյունքների հիման վրա առաջարկվել է սինթեզված խելատային կոմպլեքսների կառուցվածքը:

## 6.6. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ МОЛИБДОТАНТАЛОВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ С МЕТИЛЕНОВЫМ ГОЛУБЫМ

Карапетян А.А.

*Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА, Республики Армения, Ереван, 0051, ул. Аргутяна 2-ой пер., д. 10, ionx@sci.am*

**Ключевые слова:** молибдотанталовая гетерополикислота, тантал (V), метиленовый голубой, комплексный ассоциат, фотометрический метод

В настоящее время имеются лишь единичные работы по изучению и применению гетерополикислот (ГПК) тантала в фотометрическом анализе. Это объясняется отчасти тем, что невосстановленные ГПК тантала и продукты их восстановления не отличаются высоким светопоглощением. Тем не менее их можно использовать для разработки высокочувствительных фотометрических методов определения тантала в виде ионных ассоциатов с основными красителями (ОК). В ранее проведенных нами исследованиях впервые было показано, что эффективность реакции резко повышается, если молибдотанталовая гетерополикислота (МТК) сочетается с катионами ОК тиазинового ряда и определение проводится по окраске образующихся при этом комплексных ассоциатов (КА). Такой подход перспективен не только в смысле повышения чувствительности спектрофотометрического определения тантала (V), но и позволяет установить образование КА МТК различного состава по внешней и внутренней координационной сфере в зависимости от кислотности проведения реакции и особенно от природы ОК. Следовательно, сравнительное изучение взаимодействия МТК с ОК различной природы представляет определенный теоретический интерес и позволит сделать ценные выводы о химизме образования МТК в водных растворах при весьма малой концентрации тантала (V), о природе образующихся на ее основе КА, а также позволит расширить ассортимент высокоэффективных реагентов на тантал (V).

В настоящей работе приведены результаты изучения реакции МТК с метиленовым голубым (МГ).

Сущность методики заключается в выделении соединения МГ-МТК в твердом виде и дальнейшем исследовании его ацетоновых растворов. Оптимальные условия образования МТК устанавливались на основе данных измерения светопоглощения продукта внешнесферного взаимодействия МТК с катионами МГ.

МТК количественно образуется в широком интервале кислотности – pH 1,2÷4,1 – по истечении 12 мин. В пределах всей указанной зоны чувствительность реакции постоянна и весьма высока:  $\varepsilon = (3,3 \pm 0,1) \cdot 10^5$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, что говорит в пользу постоянности внешнесферного состава образующегося КА.

Были поставлены также серии опытов по изучению выхода соединения МГ с МТК и изополимолибдат-ионами в зависимости от концентрации молибдат-иона и МГ. Для получения соединения МТК-МГ оптимальными являются:  $C_{Mo(VI)} = (1,8-6,5) \cdot 10^{-3}$  М и  $C_{МГ} = (1,9-7,8) \cdot 10^{-4}$  М. Соотношение МТК и МГ определяли методами изомольных серий, относительного выхода и сдвига равновесия. Полученные различными методами результаты свидетельствуют об образовании соединения МТК·3МГ. Твердофазное соединение МТК-МГ также было проанализировано на содержание молибдена (VI), ОК и тантала (V). Полученные данные свидетельствуют о том, что независимо от кислотности количественного образования МТК, мольное соотношение молибдена и тантала равно 8.

Интересно отметить, что изучение МТК в водном растворе практически при тех же концентрационных условиях позволило установить образование 12-МТК с красителем толуидиновым голубым и 6-МТК с метиленовым зеленым и триметилтионином. Это доказывает сложность процесса образования МТК в растворе и теоретическую значимость реакций МТК с ОК, приводящих к стабилизации гетерополисоединений различных по молибдену рядов при одинаковых условиях.

Предложенная реакция МТК с МГ позволила разработать высокочувствительный фотометрический метод определения тантала (V) ( $\varepsilon = 3,3 \cdot 10^5$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>,  $C_{min} = 0,012$  мкг/мл,  $C_H = 0,05$  мкг/мл,  $C_B = 11$  мкг/мл), превосходящий все известные фотометрические методы.

## ՄՈԼԻԲԴՈՏԱՆՏԱԼԱԿԱՆ ՀԵՏԵՐՈՂՈՒԹՅՈՒՆ և ՄԵԹԻԼԵՆԱՅԻՆ ԿԱՂՈՒՅՏԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Կարապետյան Ա.Ա.

Ուսումնասիրվել են թիագինային շարքի ներկանյութ մեթիլենային կապույտի հետ մոլիբդոտանտալական հետերոպոլիթի (ՄՏԹ) դժվարալուծ իոնական ասոցիատի գոյացման օպտիմալ պայմանները՝ կախված միջավայրի թթվությունից, ՄՏԹ-ի առաջացման ժամանակամիջոցից, ներկանյութի և մոլիբդենի կոնցենտրացիաներից:

Եռտեղակալված իոնական ասոցիատի կիրառմամբ մշակվել է Ta(V)-ի որոշման խիստ զգայուն ֆոտոմետրիկ եղանակ:

### 6.7. О ФАЗОВЫХ ОСОБЕННОСТЯХ КОМПЛЕКСОВ Co(II) С НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

Казарян А.Г.<sup>1</sup>, Арутюнян Л.Р.<sup>2</sup>, Бадалян Г.Г.<sup>2</sup>, Арутюнян Н.П.<sup>2</sup>, Арутюнян Р.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ванадзорский государственный университет, Тигран Мец 36, Ванадзор, Армения

<sup>2</sup>Ереванский государственный университет, А. Манукян 1, 0025 Ереван, Армения,  
e-mail: lusinehar@ysu.am

**Ключевые слова:** комплексообразование; металл-ион; никотиновая кислота

Комплексы металлов жизни с биолигандами имеют широкие применения. В частности, комплекс Co(II) с никотиновой кислотой (НК), под названием, коамид, применяется в медицинской практике [1]. В работе [2] показано, что наличие анионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) пентадецилсульфоната натрия (ПДСН) в реакционной системе существенно влияет на процесс комплексообразования между Co(II) и НК: увеличивается число молекул НК во внутренней сфере комплекса (2 молекулы НК в отсутствие ПАВ и 4 молекулы НК в присутствии ПАВ) и изменяется значение константа устойчивости ( $5.01 \cdot 10^6$  в отсутствие и  $7.91 \cdot 10^4$  в присутствии ПАВ). Эти данные представляют определенный интерес для биологических систем и, в частности, для фармации.

Однако возникает вопрос: влияет ли ПАВ на фазовое или конформационное состояния образующегося комплекса. Этот вопрос изучен рентгеновским и оптико-микроскопическими методами. Рентгенофазовый анализ проводился на приборе ДРОН-3, используя  $K_{\alpha}$  излучение кобальта и фильтр никеля в режиме: напряжённость- 25 КВ, ток-10 МА, постоянное времени- 1000 сек, скорость- 420 мм/час. Дифрактограммы получены в воздухе при  $22 \pm 1$  °С в интервале углов  $20=8 \div 80^{\circ}$ , скорость движения счётчика- 2 град/мин. Оптико-микроскопические исследования проводились с помощью прибора “Биолар-5”. Учитывая известные данные [2], образцы комплексов готовились следующим образом: равномольные растворы  $CoCl_2$  и НК в отсутствие ПДСН смешивались 1:2 (по объему), а в присутствии ПДСН- 1:4 (по объему), полученные комплексы высушивались при 30 °С.

Оптико-микроскопические исследования показали, что образец  $CoCl_2$  является в основном кристаллическим, а образец НК-аморфным. Образец комплекса  $[Co(NK)_2(H_2O)_4]^{2+}$  имеет аморфную структуру. Комплекс, образовавшийся в системе  $Co^{2+}$ -НК-ПДСН- $H_2O$ , в основном имеет кристаллическую структуру (рис. 1). В этом случае, как было показано в [2], четные молекулы НК входят во внутреннюю сферу комплекса. По всей вероятности, поверхностно-активные ионы ПДСН ( $C_{15}H_{31}SO_3^-$ ) распределяются вокруг комплексного иона  $[Co^{2+}(NK)_4(H_2O)_2]^{2+}$ , чем и обусловлена кристаллическая структура этого комплекса. Надо отметить, что слабо выраженные аморфные участки на рис. 1 обусловлены присутствием молекул НК в комплексе.

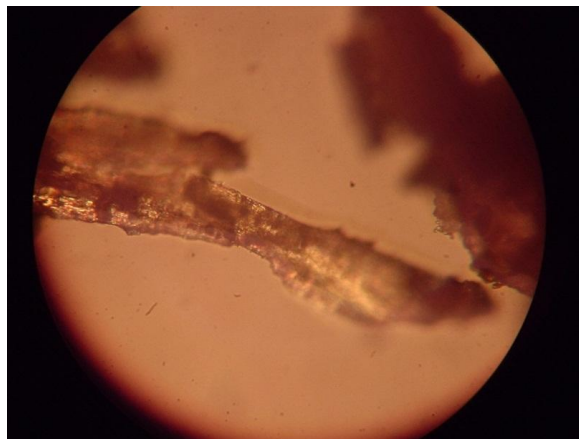


Рис. 1. Микроскопический рисунок образовавшегося комплекса в системе  $\text{Co}^{2+}$ -НК-ПДСН- $\text{H}_2\text{O}$ . Увеличение в 400 раз.

Интересные данные получены при исследовании 50%-ых водных растворов образцов  $\text{CoCl}_2$ , НК и комплекса. Выяснилось, что раствор  $\text{CoCl}_2$  в основном кристаллический, раствор НК также в основном кристаллический, но с слабо выраженными аморфными участками (напомним, сухой НК является аморфным). Предполагается, что это связано с образованием межмолекулярных связей в растворе (в основном водородных) между молекулами НК, приводящей к образованию организованной системе. Раствор комплекса  $[\text{Co}^{2+}(\text{HK})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  имеет и кристаллические и аморфные участки. Однако в присутствии ПДСН система в основном кристаллическая (рис. 2).

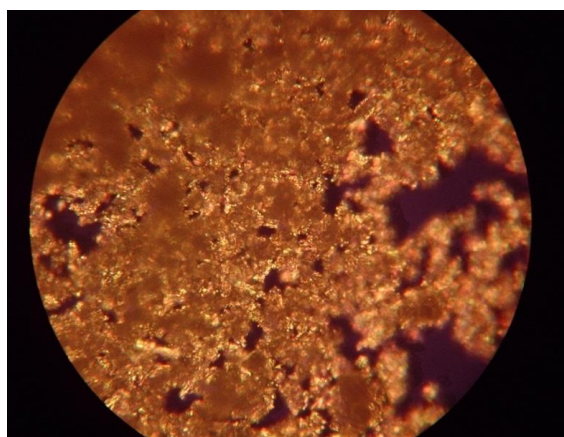


Рис. 2. Микроскопический рисунок 50%-ого водного раствора системы  $\text{Co}^{2+}$ -НК-ПДСН. Увеличение в 400 раз.

Рентгеновские исследования подтвердили полученные данные. Анализ полученных дифрактограмм показал, что  $\text{CoCl}_2$  имеет кристаллическую структуру, а НК- аморфную. Введение ПДСН в систему  $\text{Co}^{2+}$ -НК- $\text{H}_2\text{O}$ , которая имеет аморфную структуру, приводит к увеличению степени кристаллической структуризации. В этом случае было применено  $\text{K}_\alpha$  излучение кобальта:  $\lambda_1=1.79 \text{ \AA}$ , а  $d_1=1.79 \text{ \AA}$ ,  $d_2=1.65 \text{ \AA}$ ,  $d_3=1.45 \text{ \AA}$ ,  $d_4=1.85 \text{ \AA}$ .

Таким образом, присутствие ПДСН в системе  $\text{Co}^{2+}$ -НК- $\text{H}_2\text{O}$  приводит к увеличению степени кристаллизации комплекса  $[\text{Co}^{2+}(\text{HK})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , что по всей вероятности обусловлено внедрением ионов (молекул) ПДСН во внешнюю сферу комплекса.

#### Литература

1. Чистяков Ю.В. Основы биоорганической химии. М.: Химия. Колось, 2007, с. 450.
2. Казарян А.Г., Арутюнян Р.С., Зейтагян Г.М., Арутюнян Л.Р. Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. 2014, вып. 20, с. 294.

# ՆԻԿՈՏԻՆԱԹԹՎԻ ՀԵՏ Co(II)-Ի ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՖԱԶԱՅԻՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒԹԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ ՆՅՈՒԹԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ղազարյան Ա.Հ.<sup>1</sup>, Հարությունյան Լ.Ռ.,<sup>2</sup> Բադալյան Հ.Հ.<sup>2</sup>, Հարությունյան Ն.Պ.<sup>2</sup>,  
Հարությունյան Ռ.Ս.<sup>2</sup>

ՆՊԴՄ-ի ներկայությունը ազդում է կոմպլեքսի բաղադրության վրա: Այն բերում է կոմպլեքսի տարրողունակության մեծացման ըստ վիտամինի և վիտամինի ավելի մեծ թվով մոլեկուլներ են մտնում կոմպլեքսի ներքին ոլորտ, քան թե ՆՊԴՄ-ի բացակայությամբ:  $\text{Co}^{2+}$ -ՆԹ-  $\text{H}_2\text{O}$  համակարգում առաջացած կոմպլեքսն ամորֆ է, իսկ ՆՊԴՄ-ի ներկայությամբ առաջացած կոմպլեքսն հիմնականում բյուրեղային է:

## 6.8. ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСА Cu(II) – ДИЭТИЛАМИНОЭТАНОЛА НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ РАСПАДА ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ В ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ

Мхитарян Р.П.

ЕГУ, кафедра неорганической и аналитической химии, [r.mchitaryan@ysu.am](mailto:r.mchitaryan@ysu.am)

**Ключевые слова:** персульфат, комплекс, аминоспирт

Известно, что пероксиды и пероксидные системы являются эффективными инициаторами для радикальной полимеризации. Они являются источником для образования свободных радикалов.

Была поставлена задача изучать влияние  $\text{Cu(II)}$  иона на кинетику и механизм реакции персульфата калия с диэтиламиноэтанолом.

Для определения влияния  $\text{Cu(II)}$  иона на реакцию персульфата калия с диэтиламиноэтанолом при температуре 20 °С начальную концентрацию аминоспирта персульфата калия поддерживали постоянной  $[\text{A}]_0 = [\text{P}]_0 = 0,02$  моль/л, а концентрацию катализатора варьировали в интервале  $0,0005 \div 0,003$  гр-ион/л. Ниже приведены кинетические кривые (рис. 1).

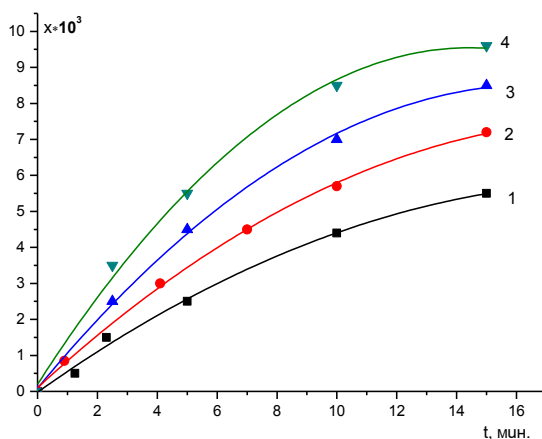
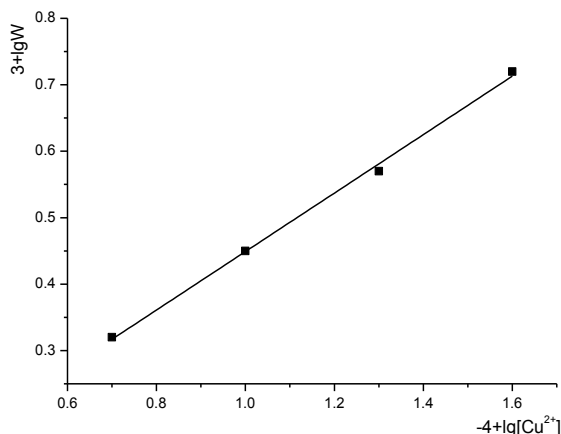


Рис. 1.  $[\text{Cu}^{2+}]$  гр-ион/л. 1– 0,0005; 2– 0,001; 3– 0,002; 4–0,003

С помощью этих кинетических кривых определили начальные скорости ( $W$ ) и порядок реакции по катализатору (рис. 2).



Рис. 2. Определение порядка реакции по  $[\text{Cu}^{2+}]$ 

Определены также порядок реакции по персульфату калия и диэтиламиноэтанола, которые оказались 1 и 2 соответственно. Предложено кинетическое уравнение скорости изучаемой реакции:

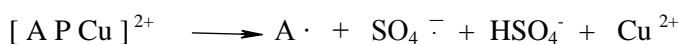
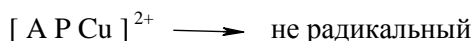
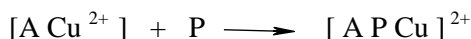
$$W = K_{\text{эф}} [P_0 - X]^1 [A_0 - X]^2 [\text{Cu}^{2+}]^{0.5},$$

где  $P_0 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ;  $A_0 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ .

Установлено, что при отсутствии кислорода и в присутствии  $\text{Cu}(\text{II})$  иона во время окисления диэтиламиноэтанола персульфатом калия образуется уксусный альдегид. Альдегид образуется при окислении этильной группы аминспирта.

Выяснено также, что этот процесс радикально-цепной.

Показано, что изучаемая реакция протекает одновременно по двум механизмам: радикально-цепному и нерадикальному. Вероятный механизм, изучаемой нами реакции в присутствии  $\text{Cu}(\text{II})$  иона, можно представить следующим образом:



Установлено, что в ходе реакции образуются  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  и аминспиртовые радикалы.

#### ԴԻԷԹԻԼԱՄԻՆԱԷԹԱՆՈԼ- $\text{Cu}(\text{II})$ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ԱԶՂԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՏՈՒԼՖԱՏԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՎՐԱ ԻՆԵՐՏ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

##### Մխիթարյան Ռ.Պ.

Պարզել ենք, որ թթվածնի բացակայությամբ և  $\text{Cu}(\text{II})$  իոնի ներկայությամբ, կալիում պերսուլֆատը օքսիդացնում է դիէթիլամինասպիրտին՝ առաջացնելով քացախալդեհիդ: Ալդեհիդի առաջացումը բացատրվում է ամինասպիրտի էթիլ խմբի օքսիդացումով: Որոշվել է ուսումնասիրվող ռեակցիայի կարգը ըստ առանձին բաղադրիչների:

Որոշվել է ռեակցիայի ընթացքի արագության հավասարումը և առաջարկվել ռեակցիայի ընթացքի հավանական մեխանիզմը:

$$W = K_{\text{эф}} [P_0 - X]^1 [A_0 - X]^2 [\text{Cu}^{2+}]^{0.5}$$

**Секция 7. Процессы и аппараты химической технологии**

## 7.1. НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРОТИВОТОЧНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Костанян А.Е.

*ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
119991 Россия, Москва, Ленинский пр. 31, [belova@igic.ras.ru](mailto:belova@igic.ras.ru)*

**Ключевые слова:** *циклическая противоточная экстракция; жидкостная хроматография без твердого носителя, разделение кобальта и никеля*

В докладе рассматриваются две возможности усовершенствования процессов многоступенчатой противоточной экстракции: новая схема соединения аппаратов и новый, хроматографический режим проведения процесса. Экстракционное разделение цветных и редкоземельных металлов широко используется в производствах гидрометаллургии. Обычно эти процессы проводятся в многоступенчатых каскадах смесительно-отстойных экстракторов. Как правило, схемы каскадов смесительно-отстойных экстракторов включают следующие три стадии: 1) экстракция солей металлов из водного раствора экстрагентом, растворенным в органической фазе; 2) промывка экстракта водным раствором солей металлов; 3) реэкстракция целевого компонента (или группы компонентов) водой. Усовершенствование работы таких каскадов может проводиться как за счет применения новых конструкций экстракторов, так и путем использования новых схем соединения аппаратов и новых режимов проведения процесса.

Как показали экспериментальные исследования, изменение схемы соединения аппаратов может существенно повысить эффективность разделительного каскада смесительно-отстойных экстракторов. Эксперименты проводились на предприятии фирмы Байер в Германии с использованием технологических растворов производства кобальта. В производстве после экстракционного выделения кобальта из раствора соляной кислоты, очистки от марганца и других металлов следует стадия разделения кобальта и никеля. Процесс разделения кобальта и никеля проводится в каскаде смесительно-отстойных экстракторов, включающем семь ступеней экстракции, две промывные ступени и две ступени реэкстракции. Экстракция проводится с использованием экстрагентов Суанех, а реэкстракция раствором соляной кислоты. Для промывки экстракта используют разбавленный раствор реэкстракта. Экспериментальный каскад состоял из шести ступеней экстракции, трех ступеней промывки и двух ступеней реэкстракции.

В производственной схеме экстрагент в противотоке с исходным раствором проходит через все ступени экстракции. В экспериментальной схеме аппараты стадии экстракции были разбиты на две группы, состоящие каждая из трех смесителей-отстойников. Экстрагент раздельно в виде двух потоков подавался в первую и вторую группы аппаратов, где в противотоке контактировал с исходным раствором, который также раздельно в виде двух потоков подавался в первую и вторую группы аппаратов. При этом рафинат после первой группы аппаратов вместе с потоком исходного раствора поступал во вторую группу аппаратов. Экстракты, выходящие из обеих стадий экстракции, объединялись и поступали на стадии промывки и реэкстракции. Как и в производственной схеме, промывной раствор после стадии промывки подавался вместе с исходным раствором в начало стадии экстракции. И так же, как в производственной схеме, экстрагент перед поступлением на стадию экстракции смешивался со щелочью в специальных смесителях. Результаты работы опытной установки (в три смены в течение нескольких дней) показали, что новая схема соединения экстракторов в разделительном каскаде привела к заметному повышению производительности (на 40 %) и эффективности разделения металлов.

В хроматографическом режиме легкая и тяжелая фазы прокачиваются через каскад в чередующейся последовательности, т.е. в период движения одной из фаз по каскаду другая фаза остается в аппаратах, играя роль «неподвижной» фазы как в процессах хроматографии. В докладе рассмотрены различные варианты реализации такого режима в имеющихся промышленных установках. Численными исследованиями установлено, что циклический процесс в режиме хроматографии в отличие от обычной противоточной экстракции, обеспечивающей разделение только бинарных смесей в течение одной технологической операции, позволяет разделить многокомпонентные смеси в одной операции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-00490).

## ՀԱՎԱՀՈՍՔԱՅԻՆ ՀԵՂՈՒԿԱՅԻՆ ԼՈՒԾԱՀԱՆՄԱՆ ՆՈՐ ՀՆԱԴԱՎՈՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Կոստանյան Ա.Ե.

Զեկույցում դիտարկված են բազմափուլ հակահոսքային լուծահանման գործընթացների բարելավման երկու ուղիներ՝ սարքերի միացման նոր սխեմա, գործընթացների նոր քրոմատագրաֆիկական պայմանները: Գոնավոր և հազվագյուտ մետաղների տարանջատումը լուծահանման եղանակով լայնորեն օգտագործվում է հիդրոմետալուրգիայում:

## 7.2. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПЕРЕНОС СЕРЕБРА

Григорян Г.Л.\*, Бегларян А.А.\*, Арутюнян А.Б.\*\*

\*Ереванский государственный университет, Армения, 0025, Ереван, ул. А.Манукяна, 1

\*\*Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА, Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2, [Hayk\\_b@mail.ru](mailto:Hayk_b@mail.ru)**Ключевые слова:** серебро, пероксид водорода, химический транспорт

Химические транспортные реакции (ХТР), осуществляемые посредством паров  $H_2O_2$ , имеют ряд преимуществ относительно высокотемпературных ХТР. Подобные гетерогенные реакции приводят к образованию промежуточного соединения (ПС), которое характеризуется достаточной устойчивостью в газовой фазе, однако легко распадается при соприкосновении с поверхностью твердых веществ. Посредством газового потока или диффузии ПС может быть перенесено в другой участок системы, где, разлагаясь, выделяет исходное вещество.

Известно, что ионы или наночастицы серебра проявляют выраженное бактерицидное свойство [1]. То, что серебро дезинфицирует воду, а также способствует заживанию ран, также хорошо известно.

Получение и изучение наночастиц в настоящее время представляет большой интерес благодаря их специфичным свойствам. Однако получение наночастиц связано с некоторыми трудностями, большинство из которых может быть преодолено применением низкотемпературных ХТР.

В представленной работе показано, что посредством паров  $H_2O_2$  можно переносить серебро и получить наночастицы, которые проявляют бактерицидную способность в водных растворах. Эксперименты по осаждению наночастиц серебра осуществлялись на проточной установке, схематически изображенной на рис. 1. Из емкости (баллона) (1) инертный газ входит в регулятор потока (2), затем проходит через пробирку (3), заполненной водным раствором 0,65 М пероксида водорода, насыщается парами последнего и входит в реактор (4). Претерпевая определенные превращения на поверхности твердого вещества, газовые компоненты вместе с продуктами входят в накопитель (5). Ненакопленные компоненты выходят из системы по направлению, указанной стрелкой. Температура всех узлов поддерживается постоянной в течение опыта благодаря использованию регуляторов (6). Серебро было взято в виде частиц с общей поверхностью  $\sim 10 \text{ см}^2$ . После завершения опыта накопитель (5) выводится из системы и осуществляется анализ вещества. Продолжительность опытов выбиралась так, чтобы накопленное количество вещества позволило проводить достоверный анализ. Концентрация серебра определялась методом атомно-абсорбционный спектрофотометрии (прибор PGI 900).

Продукты реакции накапливались в 0,1 % растворе  $HNO_3$ . После окончания опыта определялось количество транспортированного ПС, а далее, с учетом скорости газового потока, температуры и времени накопления, вычислялись концентрации продуктов в газе.

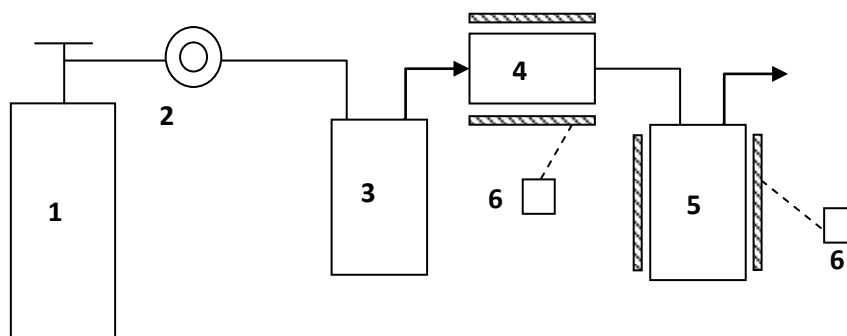


Рис. 1. Схема установки атмосферного давления. 1 – емкость с газ-носителем, 2 – регулятор потока, 3 – узел подачи газообразных прекурсоров, 4 – реактор, 5 – накопитель продуктов, 6 – регуляторы температуры

Можно предположить, что при контакте с пероксидом водорода поверхность серебра покрывается тонким слоем оксидных соединений. В работе изучены закономерности химического транспорта этих соединений. Предварительные опыты свидетельствуют, что транспортируемое подобным образом и осажденное на поверхности твердых носителей серебро в водной среде проявляет ярко выраженное антибактериальное свойство.

### Литература

1. Кульский Л.А., Серебряная вода, Наукова думка, Киев, 1987.
2. Шефер Г.А., Химические транспортные реакции, Мир, Москва, 1964.
3. Григорян Г.Л. / Хим. ж. Армении, 2007, т.60, № 4, с. 636.
4. Grigoryan G.L., Beglaryan H.A., Harutyunyan A.B., Tohidi S.H., Book of Abstracts, [11th Intl Symposium - PREPA11](#) «Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysis», Louvain-la Neuve, July 6-10, 2014, p.87.

### ԱՐԾԱԹԻ ՑԱԾԴ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱԻՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՏԵՂԱՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գրիգորյան Գ.Լ., Բեգլարյան Հ.Ա., Հարությունյան Ա.Բ.

Ցույց է տրվել, որ մետաղական արծաթը ջրածնի պերօքսիդի գոլորշու հետ շփվելիս ենթարկվում է քիմիական տեղափոխության: Տեղափոխության ենթարկված արծաթը պինդ կրիչների վրա նստեցնելիս ջրային միջավայրում հանդես է բերում մանրէասպան հատկություն:

### 7.3. АНАЛОГИЯ МЕЖДУ МАТЕМАТИЧЕСКИМИ МОДЕЛЯМИ ПРОТОЧНОГО РЕАКТОРА СМЕШЕНИЯ, ИЗМЕРИТЕЛЬНОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ И КОРРЕКТИРУЮЩЕГО УСТРОЙСТВА В НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМАХ. РОЛЬ КРИТЕРИЯ ДАМКЁЛЕРА $Da_1$

Лучейко И.Д.

Тернопольский национальный технический университет им. И. Пулюя, 46001 Тернополь, ул. Русская 56, Украина; e-mail: [lucheyko\\_igor@ukr.net](mailto:lucheyko_igor@ukr.net)

**Ключевые слова:** математическая аналогия, система “проточный реактор идеального смешения + реакция”, измерительный преобразователь, корректирующее устройство, нестационарный режим работы.

Непрерывные химико-технологические процессы реализуются в проточных аппаратах, математическое описание которых базируется на двух идеальных моделях: смешения (ПРИС) и вытеснения (РИВ). Несмотря на значительные упрощения, они дают возможность выявить основные закономерности протекания реального процесса [1–3].

При этом жестко стационарный режим функционирования проточных реакторов является идеализацией. На самом деле всегда имеет место отклонения параметров моделируемого объекта – в частности, неконтролируемые случайные – от номинальных (стационарных) значений. Причина – воздействие внешних и внутренних дестабилизирующих факторов (ДФ): пульсации скорости потока реагентов, изменения их концентраций на входе, дезактивации катализатора, колебания температуры и других ДФ, нарушающих стационарность режима.

Работа является продолжением [4–10] исследования нестационарных процессов в ПРИС, обусловленных, в частности, действием ДФ гармонического возмущения концентрации на входе [4–7]. Результаты влияния ДФ колебания скорости потока изложены в работе [8], а ДФ дезактивации твердого катализатора – в [9, 10].

**ПРИС как химический преобразователь. Схема расчета.** Система “ПРИС + реакция” интерпретируется как преобразователь концентрации  $c_1^{\hat{a}\hat{u}\hat{o}} = C_1^{\hat{a}\hat{o}} / C_{01}^{\hat{a}\hat{o}}$  реагента  $A_1$  на входе в концентрации  $c_{i+1}^{\hat{a}\hat{u}\hat{o}} \equiv c_{i+1} = C_{i+1} / C_{01}^{\hat{a}\hat{o}}$  продуктов  $A_{i+1}$  на выходе в условиях действия различных ДФ (см. рисунок). В их “математической роли” выступают сравнительно малые возмущения (относительные отклонения величин от номиналов):  $\varepsilon_1^{\hat{a}\hat{o}}(\tau) = \Delta c_1^{\hat{a}\hat{o}} = c_1^{\hat{a}\hat{o}} - 1$  – начальной концентрации  $A_1$ ;  $\varepsilon_v(\tau) = \Delta v / v_0$  – объемной скорости потока;  $\varepsilon_{k(i)}(\tau) = \Delta k_i / k_{0i}$  – уменьшение констант скоростей реакционных стадий вследствие дезактивации катализатора;  $\varepsilon_{n(i)}(\tau) = \Delta n_i / n_{0i}$ ,  $\varepsilon_{\alpha(i+1)}(\tau) = \Delta \alpha_{i+1} / \alpha_{0(i+1)}$  – вероятные изменения порядков и стехиометрии реакции в ходе процесса. Это нарушает стационарность режима, что ведет – как правило – к снижению эффективности работы системы.

Индексы здесь и ниже для 2-стадийной последовательной реакции  $A_1 \rightarrow \alpha_2 A_2 \rightarrow \alpha_3 A_3$  обозначают:  $i = 1, 2$  – номер стадии или расходуемого реагента  $A_i$ ; 0 – номинальное (начальное) значение.  $\Delta$  – символ абсолютного отклонения. Прямая черта вверх – относительное значение или безразмерный комплекс. Волнистая черта вверх – приведенное к  $n_i = 1$  значение.

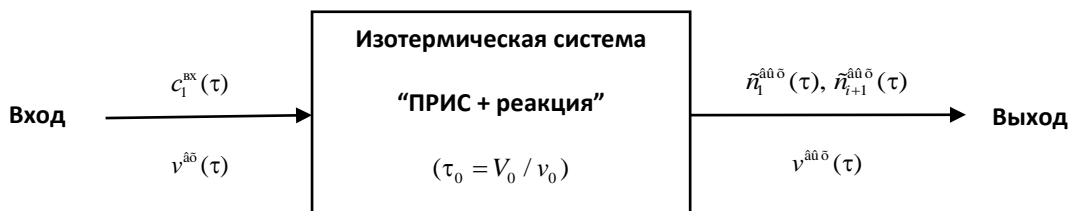


Рисунок. Структурная схема для расчета влияния разных ДФ на стационарность режима функционирования ПРИС как преобразователя входного сигнала концентрации реагента  $A_1$  при протекании  $N$ -стадийной

последовательной необратимой реакции  $A_1 \xrightarrow[n_1(\tau)]{k_1(\tau)} A_2 \xrightarrow[n_2(\tau)]{k_2(\tau)} \dots \xrightarrow[n_i(\tau)]{k_i(\tau)} A_{i+1} \xrightarrow[n_{i+1}(\tau)]{k_{i+1}(\tau)} A_{i+2} \dots \xrightarrow[n_N(\tau)]{k_N(\tau)} A_N$   $[i = \overline{1, N}]$ .

Как видно из рисунка, спецификой химического преобразователя является генерирование за счет реакции ( $k_i$ ) и аппарата ( $\tau_0$ ) целевых  $N$  сигналов концентраций  $c_{i+1}$  продуктов, конечный сигнал концентрации  $c_1 < \tilde{n}_1^{\text{âđ}}$  реагента логично уменьшается. Отметим принципиальное отличие функционального назначения этого преобразователя по сравнению, например, с измерительным преобразователем [11], специализированным для получения достаточно сильного сигнала информации на выходе, в идеальном случае – без искажения формы.

Ниже доказано, что общая структура математического описания этих объектов аналогична.

**Математические модели измерительного преобразователя и корректирующего устройства (регулятора).** Измерительный преобразователь входного сигнала  $x$  в измеряемый сигнал  $y$  в виде динамического звена 2-го порядка описывается дифференциальным уравнением [11]

$$y''(\tau) + 2\beta\omega_0 y'(\tau) + \omega_0^2 y(\tau) = \omega_0^2 k_{\text{ии}} x(\tau), \quad (1)$$

где  $k_{\text{ии}}$  – номинальный коэффициент преобразования (КП) некоего идеального средства измерения как безынерционного линейного преобразователя  $y(\tau) = k_{\text{ии}} x(\tau)$ ;  $\omega_0$  – частота собственных колебаний;  $\beta$  – коэффициент демпфирования звена;  $\tau$  – время.

Математическая модель регулятора идентична [12]

$$y''(\tau) + 2\beta T^{-1} y'(\tau) + T^{-2} y(\tau) = T^{-2} K x(\tau), \quad (2)$$

где в терминах теории автоматического управления  $K$  – статический коэффициент усиления;  $T = 1/\omega_1$  – постоянная времени;  $\omega_1$  – сопрягающая частота.

**Математическая модель системы “ПРИС + химическая реакция”.** В качестве модельной рассматривается реакция  $A_1 \xrightarrow[n_1]{k_{01}} \alpha_2 A_2 \xrightarrow[n_2]{k_{02}} \alpha_3 A_3$  как основа анализа промышленных процессов [9]. При малом возмущении  $|\varepsilon_1^{\text{âđ}}| \ll 1$  концентрации реагента на входе ПРИС уравнение для целевого продукта  $A_2$  имеет вид (см. [6])

$$\varepsilon_2'' + (A_1 + A_2)\varepsilon_2' + A_1 A_2 \varepsilon_2 = n_1 \tilde{A}_1 \tilde{A}_2 \varepsilon_1^{\text{âđ}}(\bar{\tau}), \quad (3)$$

где  $\varepsilon_i = (c_i / c_{0i}) - 1$  – относительное отклонение  $c_i$  от номинала  $c_{0i}$ ;  $A_i = 1 + n_i \tilde{a}_i$ ,  $\tilde{A}_i = 1 + \tilde{a}_i$  – статические КП подсистем “ПРИС +  $i$ -ая реакция”;  $\tilde{a}_i = n_i^{-1} \partial \bar{w}_{0i} / \partial c_{0i} = \bar{w}_{0i} / c_{0i} \geq 0$  – дифференциальная чувствительность (или синонимично КП [11]) безразмерной скорости  $\bar{w}_{0i} = \bar{k}_{0i} c_{0i}^{n_i}$  реакции расходования  $A_i$  к квазистационарному изменению конечной концентрации, равная приведенной к  $c_{0i} = 1$  скорости;  $\bar{k}_{0i} = k_{0i} \tau_0 (C_{01}^{\text{âđ}})^{n_i - 1}$  – комплекс константы скорости реакции в ПРИС;  $\bar{\tau} = \tau / \tau_0$  – относительное время;  $\tau_0 = V_0 / v_0$  – номинальное среднее время пребывания реагентов в аппарате ( $V_0$  – реакционный объем жидкости или газа,  $v_0$  – объемная скорость потока).

Аналоговый сигнал  $\varepsilon_2 = x$  [см. (2)] может служить сигналом ошибки (рассогласования) для системы автоматического управления, например, работой дозатора реагента в растворитель-смеситель непрерывного действия. Наличие обратной связи очевидно.

Как следует с (1)–(3), коэффициент демпфирования  $\beta = (A_1 + A_2) / 2\sqrt{A_1 A_2} \geq 1$ , т.е. звено (3) – аperiодическое [12]; безразмерная частота собственных колебаний  $\bar{\omega}_0 \equiv \omega_0 \tau_0 = \sqrt{A_1 A_2}$ .

При малом возмущении  $|\varepsilon_v| \ll 1$  скорости потока реагентов из [8]

$$\varepsilon_2'' + (A_1 + A_2)\varepsilon_2' + A_1 A_2 \varepsilon_2 = a \varepsilon_v(\bar{\tau}) - \varepsilon_v'(\bar{\tau}), \quad (4)$$

где  $\varepsilon_v' = d\varepsilon_v / d\bar{\tau}$ ;  $a = n_1 \tilde{a}_1 \tilde{a}_2 - 1$ . Значение  $a = 0$  соответствует максимуму выхода продукта  $A_2$  [7].

В случае слабой дезактивации промышленного катализатора [9, 10]

$$\varepsilon_2'' + (A_1 + A_2)\varepsilon_2' + A_1A_2\varepsilon_2 = f(\bar{\tau}), \quad (5)$$

где  $f(\bar{\tau})$  – линейная функция времени.

Как видно из моделей (3)–(5), их левые части тождественны, т.е. не зависят от вида ДФ. Это однозначно свидетельствует о том, что параметры  $\tilde{a}_i$  являются внутренними характеристиками, определяющими и динамические свойства системы “ПРИС + химическая реакция” в условиях действия разных ДФ.

В подтверждение приведем идентичные (3) по сути уравнения для 2-стадийной параллельной необратимой  $A_1 \rightarrow \alpha_{i+1}A_{i+1}$  [5] и простой обратимой реакции  $A_1 \leftrightarrow \alpha_2A_2$  [4, 6]

$$\varepsilon_2'' + (A+1)\varepsilon_2' + A\varepsilon_2 = n_1\tilde{A}\tilde{a}_1^{\hat{\alpha}\hat{\delta}}(\bar{\tau}), \quad (6)$$

где  $A=1+a_1+a_2 \equiv A_1+A_2-1$  – суммарный КП формально независимых элементов системы. В первом случае  $a_1 \equiv a_{12}$ ,  $a_2 \equiv a_{13}$ ; во втором –  $a_1 \equiv a_{12}$ ,  $a_2 \equiv a_{21}$ .

**Амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) системы.** АЧХ  $\zeta_{2c}(\bar{\omega}) = E_{2c} / E_{1\tilde{n}}^{\hat{\alpha}\hat{\delta}}$  для продукта  $A_2$  звена (3) при гармоничном возмущении  $\varepsilon_1^{\hat{\alpha}\hat{\delta}}(\bar{\tau}) = E_{1\tilde{n}}^{\hat{\alpha}\hat{\delta}} \sin \bar{\omega}\bar{\tau}$  концентрации реагента  $A_1$  на входе ПРИС имеет вид [6]

$$\zeta_{2c}(\bar{\omega}) = \frac{n_1\tilde{A}_1\tilde{A}_2}{\sqrt{(A_1^2 + \bar{\omega}^2)(A_2^2 + \bar{\omega}^2)}}, \quad (7)$$

откуда  $\zeta_{2c}(\bar{\omega} \equiv \omega\tau_0 = 0) = n_1\tilde{A}_1\tilde{A}_2 / (A_1A_2) = k_{i11}$  [см. (1)] – номинальный общий КП системы. В частности, для реакции 1-го порядка  $n_i = 1 \Rightarrow \zeta_{02c} = 1$ .

Из уравнения (4) АЧХ  $\zeta_{2v}(\bar{\omega}) = E_{2c} / E_v$  системы при воздействии ДФ гармоничного возмущения  $\varepsilon_v = E_v \sin \bar{\omega}\bar{\tau}$  объемной скорости потока [8]

$$\zeta_{2v}(\bar{\omega}) = \sqrt{\frac{a^2 + \bar{\omega}^2}{(A_1^2 + \bar{\omega}^2)(A_2^2 + \bar{\omega}^2)}}, \quad (8)$$

где номинальное значение системного КП  $\zeta_{02v} = |a| / (A_1A_2)$ .

Таким образом, в формулах (3)–(8) фигурируют одни и те же комплексы  $a_i \equiv n_i\tilde{a}_i$ , в частности, при  $n_i = 1 \Rightarrow a_i = \tilde{a}_i = k_{0i}\tau_0$ . По-другому, они играют роль частичных критериев (чисел) подобия, характеризующих совместное действие реакции ( $k_{0i}$ ) и реактора ( $\tau_0$ ) по превращению  $A_1$  в  $A_{i+1}$ .

**Аналогия между критериями  $\tilde{a}_i$  и  $Da_{i1}$ .** Для соблюдения полного подобия реакторных процессов необходима одновременная идентичность многих критериев, например Рейнольдса  $Re = uL / \nu_{\text{ж}}$  и Дамкёлера  $Da_1 = wL / uC$ , совместимость которых обеспечить невозможно [3]

$$Re = \text{const} \Rightarrow u \propto 1/L, \quad Da_1 = \text{const} \Rightarrow u \propto L, \quad (9)$$

где  $L$  – характерный линейный размер;  $u = v/S$  – линейная скорость потока ( $S$  – характерная площадь сечения);  $\nu_{\text{ж}} = \mu_{\text{ж}} / \rho_{\text{ж}}$  – кинематическая вязкость жидкой реакционной смеси.

Для изотермического ПРИС [13] в стационарном режиме с единственным определяющим параметром  $\tau_0 = V_0 / v_0$  “номинальные” значения критериев после элементарных преобразований ( $L/u \Leftrightarrow V/v$ , с) равны

$$Re_0 = \frac{v_0V_0}{S_0^2\nu_{\text{ж}}}, \quad Da_{01} = \frac{w_0V_0}{v_0C_0} = k_0C_0^{n-1}\tau_0, \quad (10)$$



откуда следует физический смысл  $Da_{oi}$ : критерий равен соотношению скорости  $w_0 V_0$  ( $\text{л} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) расходования реагента за счет реакции и чисто “аппаратной” скорости  $v_0 C_0$  его вывода из ПРИС.

При этом введенный нами частичный КП (или, возможно, коэффициент воздействия)  $\tilde{a}_i \equiv \tilde{a}_{oi}$  точно равен соответствующему критерию Дамкёлера

$$\tilde{a}_i = \bar{w}_{oi} / c_{oi} = \bar{k}_{oi} c_{oi}^{n_i-1} = k_{oi} \tau_0 C_{oi}^{n_i-1} \equiv Da_{oi}, \quad (11)$$

однако в рассматриваемых аспектах (3)–(8) с несколько другим физическим смыслом:  $\tilde{a}_i$  – КП реакции,  $1 + \tilde{a}_i = 1 + Da_{oi}$  – КП подсистемы “ПРИС +  $i$ -ая реакция”.

Кстати, безразмерная константа скорости  $i$ -ой реакции  $\bar{k}_{oi} = k_{oi} \tau_0 (C_{oi}^{\text{âö}})^{n_i-1} = w_0 V_0 / v_0 C_{oi}^{\text{âö}} = Da_{oi}^{\text{âö}}$ , т.е. тоже равна критерию Дамкёлера, но – в отличие от (10) – по отношению к входу аппарата.

В заключение отметим, что для 2-стадийной последовательной обратимой реакции  $A_1 \leftrightarrow \alpha_2 A_2 \leftrightarrow \alpha_3 A_3$  в ПРИС [6] математическая модель – динамическое звено 3-го порядка.

### Литература

1. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. – Л.: Химия, 1967. – 328 с.
2. Крамерс Х., Вестертерп К. Химические реакторы. Расчет и управление ими. – М.: Химия, 1967. – 264 с.
3. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии. – Киев: “Вища школа”, 1973. – 280 с.
4. І. Лучейко, М. Ямко, Я. Гумницький. Частотні характеристики проточного реактора ідеального змішування при малих збуреннях концентрації реагенту (реакція  $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ ) // Вісник ТДТУ ім. І. Пулюя. – 2006. – № 3. – С. 195-204.
5. Лучейко І.Д. Стійкість системи “проточний реактор змішування + паралельна реакція  $A_1 \rightarrow \alpha_i A_{i+1}$ ” щодо збурення вхідної концентрації реагенту // Наук. зап. ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2008. – №13. – С. 59-64.
6. Лучейко І.Д. Система “проточний реактор змішування + оборотна послідовна реакція  $v_1 A_1 \rightleftharpoons v_2 A_2 \rightleftharpoons v_3 A_3$ ” як перетворювач сигналу концентрації // Наук. зап. ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2010. – №17. – С. 40-47.
7. Lucheyko I.D. Analysis of amplitude-frequency characteristics of system “perfect-mixing continuous reactor + consecutive reaction  $v_1 A_1 \rightarrow v_2 A_2 \rightarrow v_3 A_3$ ” // XIX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. V. 1: Abstracts. – Volgograd, 2011. – P. 532.
8. Lucheyko I.D. The effects of local maximums for AFC of “CSTR + reaction  $A_1 \rightarrow \alpha_2 A_2 \rightarrow \alpha_3 A_3$ ” at harmonic perturbations of speed of stream // XV International Scientific Conference “High-Tech in Chemical Engineering–2014”: Abstracts. – Zvenigorod, 2014. – P. 49.
9. Лучейко І.Д. Дезактивація каталізатора в системі “послідовна реакція  $A_1 \rightarrow \alpha_2 A_2 \rightarrow \alpha_3 A_3$  + каталізатор + проточний реактор змішування” // Наук. вісті НТУУ “КПІ”. – 2012. – №6. – С. 145-151.
10. Лучейко І.Д. Математическое моделирование системы “проточный реактор смешения + реакция  $A_1 \leftrightarrow \alpha A_2$ ” в условиях дезактивации катализатора // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2014. – Т. 57. – Вып. 12. – С. 88-92.
11. Основы метрологии и электрические измерения. / Под ред. Е.М. Душина. – Л.: Энергоатомиздат, 1987. – 480 с.
12. Методы классической и современной теории автоматического управления. Т. 1: Анализ и статистическая динамика систем автоматического управления / Под. ред. Н.Д. Егупова. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2000. – 748 с.
13. Carl W. Hall. Laws and Models: Science, Engineering, and Technology. – CRC Press. – 1999. – 560 p.

**ՈՉ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆ ՌԵԺԻՄՈՒՄ ՀՈՍԱՆՈՒՏԱՅԻՆ ԽԱՌՆՈՂ ՌԵԱԿՏՈՐԻ ՉԱՓՈՂ ՍԱՐՔԱՎՈՐՄԱՆ ԵՎ ՃՇԳՐՏՈՂ ՍԱՐՔԻ ՄԱԹԵՄԱՏԻԿԱԿԱՆ ՍՈՂԵԼՆԵՐԻ ՄԻՋԵՎ ԵՂԱԾ ՆՄԱՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ: ԴԱՄՎԼԵՐ  $Da_1$  ՉԱՓԱՆԻՇԻ ԴԵՐԸ**

**Լուչեյկո Ի.Դ.**

Անալիտիկոսներն հաստատված է, որ տարբեր անկայունացնող գործոնների ազդեցության պայմաններում "ՓՐԻՏ+ռեակցիա, մասնավորապես  $A_1 \rightarrow \alpha_2 A_2 \rightarrow \alpha_3 A_3$ " համակարգի ոչ հաստատուն աշխատանքային ռեժիմի նկարագրվում է երկրորդ կարգի դինամիկ օղակի մաթեմատիկական մոդելի տեսքով: Դա նմանակ է չափող կերպափոխիչի և ճշգրտող սարքի մոդելներին, այսինքն համակարգը կարելի է մեկնաբանել որպես ռեագենտի կոնցենտրացիայի առաջնային ազդանշանի քիմիական փոխակերպիչ՝ նպատակային արգասիքի վերջավոր ազդանշան: Հաստատված է, որ աստիճանային կինետիկայի շրջանակներում ՓՐՏ-ում i-րդ ռեակցիայի ոչ չափողական արագության դիֆերենցիալ զգայունությունը հավասար է Դամկոլեի առաջին չափանիշին

$$\tilde{a}_i = n_i^{-1} \partial \bar{w}_{0i} / \partial c_{0i} = k_{0i} \tau_0 C_{0i}^{n_i-1} = Da_{0i}$$

**7.4. ОЦЕНКА СКОРОСТЕЙ РАССЛАИВАНИЯ ЭМУЛЬСИЙ В РАЗЛИЧНЫХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАТА ДИДИМА ИЗ СУММЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

**Маслобоева С.М.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева  
Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН),  
184200, Россия, г. Апатиты, Мурманская обл., мкр. Академгородок, д. 26а,  
e-mail: [sofia\\_masloboeva@mail.ru](mailto:sofia_masloboeva@mail.ru)*

**Ключевые слова:** смесительно-отстойный экстрактор, разделение редкоземельных элементов, экстракционная система, скорость расслаивания, удельная нагрузка.

В экстракционной технологии редкоземельных элементов (РЗЭ) широко применяются смесительно-отстойные экстракторы. Производительность этих аппаратов лимитируется пропускной способностью отстойных камер, в которых происходит процесс расслаивания эмульсий. Экстракцию РЗЭ осуществляют в различных системах, в которых скорости расслаивания эмульсий неодинаковы. В связи с этим весьма актуальной задачей является выбор экстракционной системы, использование которой в технологии обеспечило бы наряду с эффективным разделением РЗЭ достаточно высокую производительность смесительно-отстойного экстрактора при минимальных эксплуатационных затратах.

Данная работа посвящена оценке скоростей расслаивания эмульсий и нахождению удельных нагрузок на ступень экстрактора в системах, используемых для выделения концентрата дидима из суммы РЗЭ.

В качестве экстрагентов использовали трибутилфосфат (ТБФ) и ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК). Проанализировано влияние добавки инертных разбавителей и высаливателей, повышение температуры и кислотности исходного раствора. Использовали нитратные растворы с концентрацией 100 и 380 г/л по сумме РЗЭ. Состав суммы РЗЭ был следующий, мас. %:  $La_2O_3$  - 24.5,  $CeO_2$  - 55.6,  $Pr_6O_{11}$  - 4.5,  $Nd_2O_3$  - 14.4,  $Sm_2O_3$  - 0.7,  $Eu_2O_3$  - 0.1,  $Gd_2O_3$  - 0.1. Перечень исследованных систем и их физико-химические свойства приведены в табл. 1.

Таблица 1

*Физико-химические свойства дисперсной и сплошной фаз  
(концентрация РЗЭ в нитратном растворе 380 г/л,  $t = 20^\circ\text{C}$ )*

№ системы	Наименование системы	Дисперсная фаза		Сплошная фаза		$\Delta\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , н/м
		$\rho_d$ , кг/м <sup>3</sup>	$\mu_d \cdot 10^3$ , н·сек/м <sup>2</sup>	$\rho_c$ , кг/м <sup>3</sup>	$\mu_c \cdot 10^3$ , н·сек/м <sup>2</sup>		
1	ТБФ-нитратный раствор РЗЭ	1196	62.65	1665	8.54	469	20.28
2	90%ТБФ+10%керосин - нитратный раствор РЗЭ	1151	32.85	1645	7.78	494	15.27
3	80%ТБФ+20%керосин - нитратный раствор РЗЭ	1122	20.72	1682	7.84	560	16.21
4	60%ТБФ+40%керосин - нитратный раствор РЗЭ	1055	7.82	1677	8.09	622	17.04
5	80%ТБФ+20%дизельное топливо - нитратный раствор РЗЭ	1119	26.68	1677	7.89	558	19.63
6	ТБФ – 8н HNO <sub>3</sub> - нитратный раствор РЗЭ	1075	3.71	1470	2.66	395	14.57
7	ТБФ – 6н LiNO <sub>3</sub> - нитратный раствор РЗЭ	1193	55.28	1450	3.51	257	23.06
8	ТБФ – 6н Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> - нитратный раствор РЗЭ	1203	70.29	1568	13.98	365	28.67
9	33%Д2ЭГФК+67%керосин – нитратный раствор РЗЭ*	864	2.47	1207	1.43	343	15.58
10	33%Д2ЭГФК+27%ТБФ+40%керосин – нитратный раствор РЗЭ*	946	4.41	1177	1.30	231	15.27

\* - концентрация РЗЭ в нитратном растворе 100 г/л;  $\rho$  – плотность,  $\Delta\rho$  – разность плотностей,  $\sigma$  – межфазное натяжение.

Обработку экспериментальных данных, полученных при определении скоростей расслаивания в периодическом режиме, проводили по методике, описанной в работе [1].

В табл. 2 приведены основные параметры, характеризующие процесс расслаивания, а также удельные нагрузки по дисперсной фазе  $q_d$  и по сумме фаз  $q_{\Sigma}$ , рассчитанные на высоту слоя эмульсии в отстойнике экстрактора  $h_3=0.1$  м и соотношении объемов дисперсной и органической фаз  $\phi=0.5$ .

Таблица 2

*Основные параметры процесса расслаивания эмульсий ( $t = 20^\circ\text{C}$ )*

Система	$q_{dn}$ , м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·ч	$h_*$ , м	$q_d$ при $h_3=0.1$ м, м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·ч	$q_{\Sigma}$ при $h_3=0.1$ м, м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·ч
1	0.66	-0.023	0.54	1.08
2	1.07	-0.048	0.72	1.44
3	1.09	-0.055	0.70	1.40
4	1.22	-0.075	0.70	1.40
5	0.69	-0.005	0.66	1.32
6	1.68	-0.005	1.60	3.20
7	1.25	-0.002	1.23	2.46
8	0.36	-0.002	0.35	0.71
9	4.65	-0.042	3.27	6.54
10	5.59	-0.037	4.08	8.16

$q_{dn}$  – предельная удельная нагрузка по дисперсной фазе,  $h_*$  - характеристическая высота [1].

Известно [2], что добавка инертного разбавителя к экстрагенту снижает вязкость последнего и тем самым уменьшает затраты энергии на перекачивание и перемешивание, увеличивает скорость расслаивания эмульсий, тепло- и массопередачу, уменьшает емкость экстрагента. Как видно из результатов табл. 2, добавка керосина (до 20%) увеличивает скорость расслаивания по сравнению с исходной системой (1) примерно на 30%, при этом коэффициенты разделения РЗЭ несколько возрастают (табл. 3). Анализ табл. 1 показывает,

что, несмотря на значительное уменьшение вязкости дисперсной фазы (от  $62.65 \cdot 10^{-3}$  до  $7.82 \cdot 10^{-3}$  н·сек/м<sup>2</sup>) в системах с керосином, скорость расслаивания увеличивается незначительно, т.е. ее влияние на последнюю не существенно.

Таблица 3

*Коэффициенты разделения в экстракционных системах с нитратами цериевых РЗЭ*

Система	Емкость экстрагента, г/л	Коэффициенты разделения					
		Ce/La	Pr/Ce	Nd/Pr	Nd/Ce	Sm/Nd	Sm/Nd*
1	160	2.1	1.65	1.5	2.3	3.0	1.8
3	140	2.2	1.65	1.55	2.4	3.2	2.0
6	40	2.0	1.5	1.6	2.5	4.0	2.8
7	160	2.3	2.4	1.9	4.6	7.8	3.6
8	160	2.1	2.3	1.8	4.2	6.7	3.6
9	20	2.7	1.3	1.2	1.65	4.1	3.0
10	40	1.6	1.1	1.0	1.1	2.9	2.2

\* - снято для концентрата, содержащего 80% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 5% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Система с высаливателем характеризуется высокими коэффициентами разделения (табл. 3) и полным использованием емкости экстрагента. Однако добавка в систему (1) LiNO<sub>3</sub> или Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> влияет на скорость расслаивания неравнозначно. Как следует из данных табл. 2, при введении в систему 6н LiNO<sub>3</sub> скорость расслаивания возрастает в 2 - 3 раза, в то время как добавка 6н Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> приводит к снижению последней в 1.5 раза. Такой результат можно объяснить тем, что вязкость сплошной фазы у исходной системы (1) уменьшается с введением высаливателя LiNO<sub>3</sub> с 8.54 до 3.51, а с добавкой Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> увеличивается до 13.98 н·сек/м<sup>2</sup>, т.е. изменяется скорость стекания пленки сплошной фазы между каплями в эмульсионном слое. Следовательно, наиболее важным фактором, влияющим на процесс расслаивания эмульсий, является вязкость сплошной фазы. Она определяющая в данном процессе, т.к. межфазное натяжение в системах с высаливателем и без него изменяется незначительно.

В системе (6) емкость экстрагента по лантаноидам составляет 40-50 г/л, т.е. достаточно мала, хотя коэффициенты разделения несколько выше, чем в системе (1). Однако за счет уменьшения вязкости сплошной фазы (до 2.66 н·сек/м<sup>2</sup>) удельная нагрузка по дисперсной фазе увеличивается в 3 раза по сравнению с  $q_0$  в системе (1).

Система с ДЭГФК характеризуется высокими коэффициентами разделения некоторых пар элементов, однако способна образовывать с тяжелыми РЗЭ плохорасслаивающиеся полимеризованные формы. Для улучшения расслаивания применяют смесь ДЭГФК с ТБФ, при этом возрастает емкость экстрагента. Для смеси 1М ДЭГФК+1М ТБФ в керосине емкость составляет 35-40 г/л РЗЭ против 15-20 г/л для смеси 1М ДЭГФК в керосине, однако коэффициенты разделения заметно снижаются. Исследования, проведенные нами на системах (9 и 10), показали (табл. 2), что скорость расслаивания в этих системах значительно выше, чем в системах с ТБФ.

Установлено, что изменение температуры от 20 до 60°C приводит к увеличению скорости расслаивания в ~3 раза при незначительном уменьшении коэффициентов разделения РЗЭ.

Таким образом, на основе результатов проведенных исследований можно сделать вывод, что наибольшая скорость расслаивания достигается при повышении температуры исходного раствора и в системах, содержащих в качестве экстрагента ДЭГФК. Введение в исходную систему HNO<sub>3</sub> и LiNO<sub>3</sub> также приводит к росту удельных нагрузок на экстрактор, в то время как добавка инертных разбавителей увеличивает  $q_z$  незначительно. Существенную роль на скорость расслаивания эмульсий оказывает вязкость сплошной фазы по сравнению с другими физико-химическими свойствами системы.

По значениям удельных нагрузок рассчитаны площади смесительно-отстойного экстракционного каскада для различных систем. Данные использованы при выборе экстракционной системы для выделения концентрата дидама из суммы РЗЭ.

### Литература

1. Склокин Л.И. Разделение эмульсий в смесительно-отстойных экстракторах. Апатиты: Кольский филиал АН СССР, 1988. 90 с.
2. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. 724 с.

## ԷՍՈՒԼՄԻԱՆԵՐԻ ՇԵՐՏԱՎՈՐՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ԳՆԱՀԱՏՈՒՄԸ ՏԱՐԲԵՐ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ ՀԱՏՈՒԿ ՀՈՂԻ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ԽԱՌՆՈՒՐՆԻՑ ԴԻԴԻՄԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՏԻ ԱՆՋԱՏՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Մապրոբեկա Ս.Ս.

Ուսումնասիրված են էմուլսիաների շերտավորման արագությունները և որոշված են խառնամաք նստեցնող էքստրակտորի աստիճանի վրա ընկնող տեսակարար բեռնվածությունը այն համակարգերում, որոնք օգտագործվում են հատուկ հողի էլեմենտների խառնուրդից էքստրակցիոն եղանակով դիդիմի կոնցենտրատի ստացման ժամանակ: Արդյունքները օգտագործված են առավել էֆեկտիվ համակարգի ընտրության համար, որը թույլ կտա ստանալ 80-90% Nd և Pr պարունակող կոնցենտրատներ:

## 7.5. ПРОНИЦАЕМЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ В ПРОЦЕССАХ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА И УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ, КАК ОСНОВНЫХ ПРОДУКТОВ ФЕРМЕНТАЦИИ БИОМАССЫ

Уваров В. И., Боровинская И.П., Лорян В. Э., Уваров С. В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук (ИСМАН), г. Черноголовка, М.О., ул. Академика Осипьяна, д. 8, 142432, Россия. E-mail: [uvar@ism.ac.ru](mailto:uvar@ism.ac.ru)*

**Ключевые слова:** мембрана, микроструктура, температура, горение, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

Данная работа посвящена консолидации высокотемпературных, коррозионностойких, механически-прочных проницаемых структур в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и получение из них эффективных мембран для паровой конверсии этанола и уксусной кислоты, как основных продуктов ферментации биомассы.

В работе рассматривается газодинамическая модель формирования открытой и закрытой пористости материалов в условиях горения СВС-системы, когда существует жидкая фаза, (которая может кипеть в определенных условиях), давление примесных газов, пары жидкой фазы, внешнее давление или вакуум. Если давление паров жидкости и примесных газов в жидкости больше внешнего давления, то в жидкости образуются очень маленькие свободные пузырьки, из которых может развиваться кавитация [1]. Любой пузырек в жидкости в этих условиях стремится расти с большой скоростью, зависящей от инерции окружающей жидкости. Этот рост будет происходить за счет выделения примесных газов и испарения жидкости со стенок пузырька (образование каверны). Поэтому ряд авторов называют описанное явление «паровой кавитацией». Автор не рассматривает в предложенной модели уравнения химической кинетики и теплового баланса в системе координат, связанной с движущимся фронтом горения.

Следует отметить, что давление окружающей среды сильно влияет на температуру кипения исходных продуктов синтеза. Так, например, температура кипения кобальта при давлении аргона 1 атм составляет 3100<sup>0</sup>С, а при P= 0,1 мм рт. ст. всего 1645<sup>0</sup>С [2,]. Можно полагать, что во многих случаях в СВС-процессах в вакууме металлы шихты не только плавятся, но и кипят. Таким образом, формирование СВС-структуры порового пространства в вакууме для системы Ni-Al, Ni-Al-Co и др. происходит при кипении жидкой фазы. В опубликованных работах при рассмотрении модели формирования открытой и закрытой пористости в процессах СВС не учитывалось давление окружающей среды в широких пределах (в том числе вакуум) и давление паров жидкой фазы СВС-системы, которое может достигать десятки атмосфер [3, 4,5,6,7]. Исследования показали, что существует критическое давление, которое характеризует границу перехода закрытой пористости в открытую. В нашем случае в состоянии равновесия  $P_k$ - критическое давление равно разности статического давления жидкости- $P_\infty$  (давление в экспериментальной камере), давления (выделившегося в СВС-процессе растворенного, примесного газа)-  $P^f$  и давления пара жидкости - $P_v$ , ( $P_k = P_\infty - P^f - P_v$ ), а критический радиус равен:

(1)  $R_k = -4\sigma / (P_\infty - P^f - P_v)$ , где  $\sigma = \sigma(T)$  - коэффициент поверхностного натяжения жидкой фазы СВС-системы.

Ясно, что, изменяя давление в жидкости на бесконечности  $P_\infty$  (давление в экспериментальной камере) можно регулировать пористость и величину пор синтезированных СВС-материал. Таким образом, разработана «газодинамическая модель» формирования пористой структуры в процессах СВС. Для определения величины пор используется уравнение(1), которое похоже на уравнение Лапласа для расчета модели «диаметра цилиндрических пор».

Для оценочных расчетов величины пор СВС-системы (Ni-Al) в формулу(1) подставляли типичные параметры при горении системы:  $T_f = 1870^\circ\text{K}$ , коэффициент поверхностного натяжения алюминия  $\sigma = 111,6$  дин/см, давление жидкости  $P_\infty$  составляло 0,1 мм рт. ст. (давление в экспериментальной камере), также экспериментально измеренное среднее давление примесных газов во фронте горения для системы (Ni-Al) -  $P^f$  составляло 5 атм., давления пара жидкости-  $P_v$  для алюминия составляло 2,24 атм. [4]. В результате расчета получаем критический размер пор 2,98 мкм, а величина коэффициента фильтрации (проницаемости) составляет 4,19 мкм<sup>2</sup>.

Проведенные экспериментальные исследования по консолидации пористого материала для СВС системы Ni-Al в вакууме. Приготавливали шихту из исходных компонентов [порошок никеля (87% вес.) и алюминия (13% вес.)], помещали в барабан и производили смешивание в течение одного часа. Затем полученную шихту загружали в графитовую пресс-форму и помещали в вакуумную печь. Исходную шихту внешним нагревом доводили до температуры самовоспламенения, после чего происходило самопроизвольное горение шихты по объему. Далее температуру образца внешним нагревом доводили до температуры плавления с последующей тепловой релаксацией. На рис. 1 представлен такой режим для системы Ni-Al, где точка А характеризует окончание процесса теплового взрыва, точка В характеризует начало процесса плавления материала и последующей релаксации. Фазовый анализ образцов, проведенный на дифрактометре ДРОН-3м, показал наличие основной фазы Ni<sub>3</sub>Al и свободный Ni. Величина пор изготовленных мембран определялась согласно ГОСТ 13523-78. При измерении пор мембраны продувались различными газами. Измерения показали, что величина пор, полученных образцов керамических мембран пальчиковой и дисковой конфигурации составляла 2-2,5 мкм. Открытая пористость образцов, оцененная методом гидростатического взвешивания, составляла 42%. Проницаемость образцов, также измеренная на данном устройстве составляла до 6000 л/атм.ч.(воздух). На рис.2 представлена микроструктура излома полученного образца.

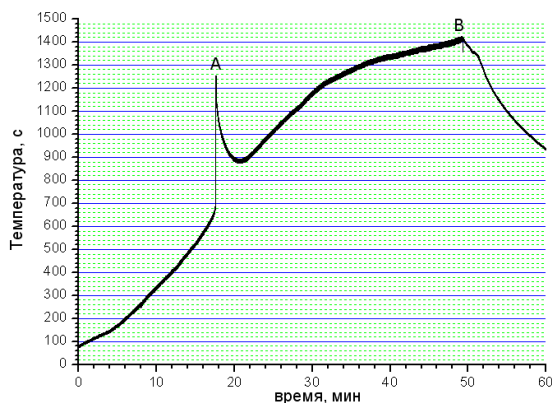


Рис.1

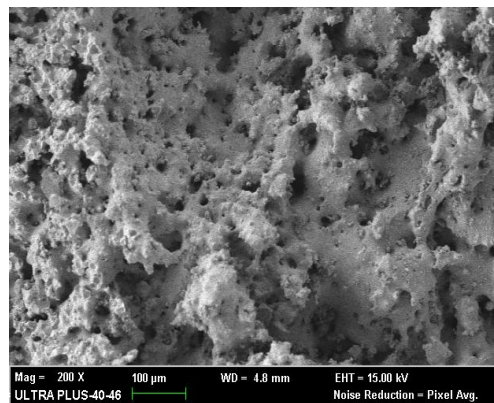


Рис. 2

Исследования показали, что величина открытых пор синтезированного образца, измеренная с помощью ртутного порометра по объему образца, составляет 2,73 мкм и коррелирует с расчетными значениями, которые были получены при рассмотрении газодинамической модели формирования открытой пористости с использованием теории кавитации мер пор 2,98 мкм. В качестве исходных мембран использовали микропористые мембраны в виде трубок диаметром 15 мм, длиной 130 мм.

Для формирования Pd-Me/TiO<sub>2</sub> содержащей каталитической системы во внутреннем объеме керамической мембраны использовали н-бутилат титана и гомо- и гетерометаллические ацетатные комплексы: Pd-Co (OAc)<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O с мостиковыми ацетатными группами, являющиеся координационными соединениями Pd<sup>2+</sup> с ионами Co<sup>2+</sup>.

Коллоидный раствор, содержащий предшественники металлооксидной каталитической системы, готовили следующим образом: н-бутилат титана разбавляли абсолютным толуолом в объемном соотношении 1:1 в токе аргона и стабилизировали ацетилацетоном, добавленным в мольном соотношении M Ti (OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>/

$M_{AcAcH} = 1$ . Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре на магнитной мешалке в течение 30 минут.

Ацетатные комплексы, взятые в количестве, необходимом для получения Pd-Me/TiO<sub>2</sub> оксидных систем (где Me – Co), содержащих 2% Pd и 1% Me, растворяли в метиловом спирте при комнатной температуре. Полученные 2%-ные растворы биметаллических палладий содержащих ацетатных комплексов в метаноле добавляли при перемешивании в токе аргона к стабилизированному раствору бутилата титана. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке под аргоном в течении 30 минут.

Для формирования Pd/TiO<sub>2</sub> каталитической системы использовали ацетатный комплекс палладия Pd<sub>3</sub>(OAc)<sub>6</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, который растворяли в абсолютном бензоле при комнатной температуре. Бензольный раствор ацетатного комплекса палладия, содержащий Pd в количестве, необходимом для получения оксидной системы 2%Pd/TiO<sub>2</sub>, соединяли со стабилизированным раствором алколюлята титана в токе аргона и перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 минут при комнатной температуре. Приготовленные коллоидные растворы, содержащие предшественники каталитического металлооксида, с помощью вакуумного насоса прокачивали через поры предварительно модифицированной вращающейся мембранной трубки в среде аргона, собирая избыток раствора в промежуточную емкость. Затем мембрану сушили в воздушном потоке комнатной температуры в течение 1 часа, в вакуумном шкафу при температуре 80°C в течение 1 часа и подвергали термоудару в муфельной печи при температуре 500°C в токе аргона в течение 10 минут. Операцию нанесения каталитического покрытия повторяли 4 раза, после чего мембрану прокачивали при 600°C в токе аргона в течение 5 часов. Был разработан и изготовлен мембранно-каталитический модуль с расходом газа до 25 м<sup>3</sup>/час. В присутствии мембранно-каталитической системы, содержащей в качестве активного компонента частицы палладия, исследовалась активность в реакции паровой конверсии этанола и уксусной кислоты, как основных продуктов ферментации биомассы. Состав исходной сырьевой смеси соответствовал составу продуктов ферментации [субстрат]/H<sub>2</sub>O – 10-12. На рис. 3 представлены результаты по удельной каталитической активности в образовании водорода (рис. 3а) и конверсии субстратов (рис. 3 б). Как видно из рисунка, конверсия субстратов достигает 90% при 600°C. Удельная активность в образовании водорода составляет для уксусной кислоты 600 л/дм<sup>3</sup><sub>мембр. ч</sub> и для этанола – 400 л/дм<sup>3</sup><sub>мембр. ч</sub>.

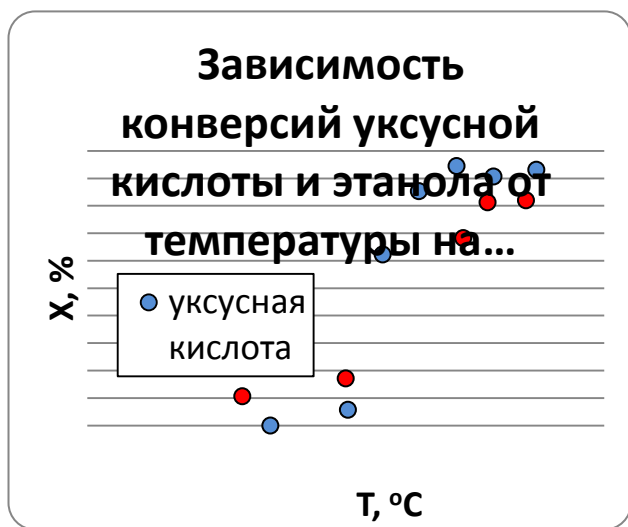


Рис. 3а

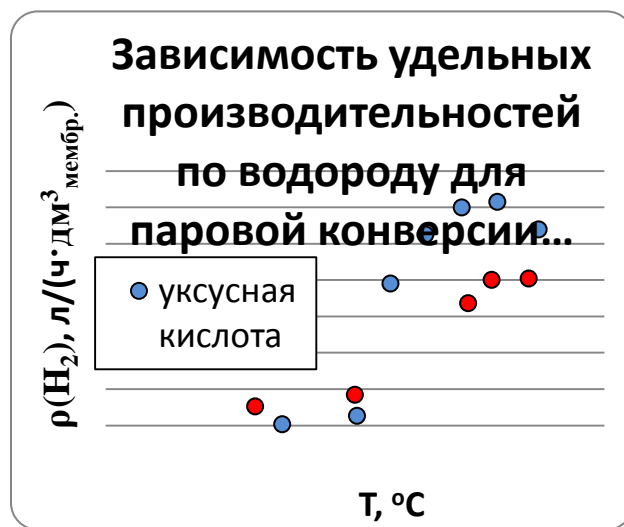


Рис. 3б

Исследования показали, что процесс переработки продуктов ферментации биомассы и отходов органического происхождения в синтез-газ и водород в каталитических микроканалах керамических мембран (синергетический эффект) происходит с конверсией субстратов до 90% при 600°C. Удельная активность в образовании водорода составляет для уксусной кислоты 600 л/дм<sup>3</sup><sub>мембр. ч</sub> и для этанола – 400 л/дм<sup>3</sup><sub>мембр. ч</sub>.

### Литература

1. Кнэпп Р., Дейли Дж., Хеммит Ф. Кавитация. - М.: Мир, 1974. - 687 с.
2. Чиркин В. С. Теплофизические свойства материалов. (Справочное пособие). Государственное издательство физико-математической литературы, Москва, 1959, 356с.

3. Мартынюк М. М., Таманга П. А., Кравченко Н. Ю. Диаграмма состояния титана в области фазового перехода жидкость-пар. Вестник РУДН, серия, физика, 2002, №10, выпуск 1, с. 121-125.
4. . Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1-4, М.: Наука, 1978-1982.
5. Мержанов А. Г. Проблемы технологического горения. В сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975. -С. 5-28.
6. Блошенко В. Н., Бокий В. А., Боярченко В. И., Боровинская И. П. и др. Пористые материалы на основе карбида титана, полученные в режиме горения: Сб. тез. II Всесоюз. Симп. по перспективным металлическим материалам, 12-17 мая 1991. -М., 1991.-С. 29.
7. Мержанов А. Г., Рогачев А. С., Мукасян А. С., и др. Макрокинетика структурных превращений при без газового горения смесей порошков титана и углерода //ФГВ. -1990.-26, № 1.-С. 104.
8. Щербаков В. А., Сычев А. Е., Штейнберг А. С. Макрокинетика дегазации в процессе СВС// ФГВ. -1986.-22, № 4.-С. 55

**ԷԹԱՆՈՒԻ ԵՎ ՔԱՑԱԽԱԹԹՎԻ ԳՈՒՈՐՇԱՅԻՆ ԿՈՆՎԵՐՍԻԱՅԻ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐՈՒՄ ԿԵՐԱՄԻԿԱԿԱՆ  
ԹԱՓԱՆՅԵԼԻ ՄԵՍԲՐԱՆՆԵՐԸ, ՈՐՊԵՍ ԲԻՈՄԱՍՄԱՅԻ ՖԵՐՄԵՆՏԱՅԻԱՅԻ ՀԻՄՆԱԿԱՆ  
ԱՐԳԱՄԻՔՆԵՐ**

**Ուվարով Վ.Ի., Բորովինսկայա Ի.Պ., Ուվարով Ս.Վ.**

Աշխատանքում ուսումնասիրված է բարձրջերմաստիճանային, կոռոզիայի նկատմամբ կայուն, բարձր մեխանիկական ամրությամբ թափանցելի կառուցվածքների ամրացումը ինքնատարածվող բարձրջերմաստիճանային սինթեզի պայմաններում և դրանցից էֆեկտիվ մեմբրանների ստացումը էթանոլի և քացախաթթվի գոլորշային կոնվերսիայի համար, որպես բիոմասայի ֆերմենտացիայի հիմնական արգասիքներ:



**Секция 8. Экологические проблемы химических и металлургических  
производств**

## 8.1. INVESTIGATION OF OZONE LAYER DEPLETION IN ARMENIA

<sup>1</sup> Ghahramanyan L.R., <sup>2</sup> Melkonyan H.A., <sup>2</sup> Margaryan L.A.<sup>1</sup>National Ozone Unit, <sup>2</sup>Yerevan State University

*Since last century the prevention of the ozone layer depletion is one of the major environmental issues. The ozone layer depletion is the consequences of air pollution by chemicals, which contain chlorine and bromine. Nowadays, the uses of this type of chemicals are under control of the Montreal Protocol which was also ratified by the Armenian Government in 1999. For this purpose, the study is dedicated to the ozone layer monitoring in Armenia. It shows correlation of ozone layer changes and reduction of HCFCs used in the republic.*

*Key words: stratosphere, ozone layer depletion, HCFC, chemicals.*

Ozone layer depletion is the one of the serious ecological problems in the world. Since the late 1970s, the total volume of ozone layer in Earth's stratosphere declined by 4%, and much more in the Earth's polar regions [1]. Scientific evidence indicates that stratospheric ozone is being destroyed by a group of manufactured chemicals, containing chlorine and/or bromine. These chemicals are called "ozone-depleting substances" (ODS). ODS are very stable, nontoxic and environmentally safe in the lower atmosphere, which is why they became so popular in the first place. However, their very stability allows them to float up, intact, to the stratosphere. Once there, they are broken apart by the intense ultraviolet light, releasing chlorine and bromine. Chlorine and bromine demolish ozone at an alarming rate, by stripping an atom from the ozone molecule. A single molecule of chlorine can break apart thousands of molecules of ozone. The main ODS are chlorofluorocarbons (CFCs), hydrochlorofluorocarbons (HCFCs), carbon tetrachloride and methyl chloroform [1, 2].

Due to the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, which was adopted in 1987 and ratified by 197 parties, the several program of measures are designed to phasing out the production of numerous ODS and recovering the ozone layer in the Earth [2].

In Armenia, study of ozone layer depletion has started since 1985. The station for measurements of the ozone layer was established [3, 4]. Also, there is a list of more than 20 substances, including CFC, HCFC, etc., that are controlled by the Armenian legislation on ozone depleting substances and there are bans and restrictions on their production, import, export, placing on the market, use, recovery, recycling, reclamation and destruction.

The aims of this study is to investigate the trend of ozone layer change in the Southern Caucasus region, and also to find the correlation between ozone layer recovery and reduction of HCFC use in Armenia.

The study of ozone layer took place in the reference point for the whole South Caucasus, which was chosen by local and international experts based on meteorological and geographical study results of the area. The monitoring station of ozone layer also has been included in the Global Ozone Monitoring Network. All observations data of the station is used by the World Ozone and Ultraviolet Radiation Data Centre for creating the ozone distribution maps in the atmosphere of Earth [4].

The ozone layer observations were performed during 2004-2014 in Amberd meteorological station of "Armenian State Hydrometeorological and Monitoring Service" SNCO. The observation point was located on Aragats Mountain, about 2070 m above sea level [4]. The measures of total content of ozone in stratosphere were performed by the Dobson Spectrophotometer [5].

The ozone layer monitoring data (Table) reveal the inter-annual and seasonal variability of total content of ozone (TCO) observed during 2004-2014. The meteorological measurements showed, that the maximum values of TCO were observed in 2013 (304 DU). The minimal value of TCO were recorded in 2005 and 2007 (277-286 DU). According to the long-term monitoring data of ozone layer, the mean-annual TCO has increased at the South Caucasus region. The TCO increased by 1-6 DU (until 2%) in recent 10 years.

The observation data showed that the TCO strongly depends on season. For example, the highest TCO were recorded mainly in winter and spring, when the heavy rains, snow and cloudy weather were observed. In case of high air temperature (in summer and in the beginning of autumn) the TCO had the minimal values. The seasonal variation was about 48 DU or 15%, which is high value for deviation.

Table. Average monthly values of total content of ozone by Dobson Unit (DU) in Amberd meteo station and Ozone depleting substance (ODS) consumption (in ODP Tonnes) in Armenia.

Years Months	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
I	323	328	332	309	340	307	234	318	314	330	288
II	334	348	335	319	299	309	311	361	319	389	314
III	323	346	330	-	303	296	311	330	352	313	341
IV	333	310	287	331	287	363	337	337	319	328	319
V	315	302	293	303	301	294	324	301	301	318	315
VI	309	286	266	269	274	289	-	286	292	295	290
VII	295	263	256	254	272	259	-	273	279	283	268
VIII	281	257	268	255	257	-	275	266	273	280	261
IX	274	243	266	241	261	-	268	266	265	280	265
X	266	246	263	255	255	-	260	253	263	274	264
XI	272	254	296	259	271	254	255	275	269	272	274
XII	313	249	275	250	285	276	280	272	255	289	277
<b>TOC, Annual</b>	<b>303</b>	<b>286</b>	<b>289</b>	<b>277</b>	<b>284</b>	<b>294</b>	<b>286</b>	<b>295</b>	<b>292</b>	<b>304</b>	<b>290</b>
<b>ODS (HCFCs ), Annual</b>	<b>2.90</b>	<b>3.00</b>	<b>3.80</b>	<b>4.40</b>	<b>4.80</b>	<b>6.80</b>	<b>7.10</b>	<b>7.50</b>	<b>5.67</b>	<b>4.54</b>	<b>3.15</b>

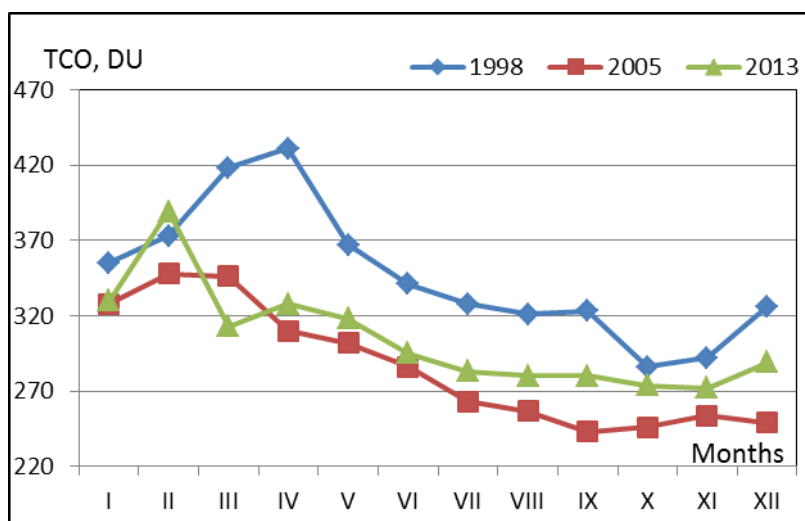


Figure. The average monthly trends of TCO in 1998, 2005 and 2013.

In the study work the comparison between total content of ozone and ozone depleting substance (ODS), especially HCFCs, [6] consumption in Republic of Armenia was conducted (Table). In the processing of ODS and TOC, the ozone layer measurement data for 1998 in the same observation point have been also used. The TCO data for 1998 was taken from the “Armenian State Hydrometeorological and Monitoring Service” SNCO [7] and the measurements had been implemented by the same analytical method. The comparison results did not revealed the direct link between TCO annual changes and import amount of HCFCs in the territory of Republic of Armenia. However, during the post Soviet Union period, in 1998, when Armenia has been in economic crisis and only a few industrial enterprises have worked, the TCO was the highest in the Southern Caucasus region (Figure). After, when the industry has resumed and many enterprises started to operate, which had a profound impact on technology selection with using the ODS, as a result, the TCO was reduced by 61 DU or 17.5% in 2012 against 1998. The maximum HCFCs amounts which have been imported in the Republic of Armenia, were recorded for 2009-2012. During this period the TCO is not sufficiently changed in the Southern Caucasus area. After setting 2013 as the time to freeze the consumption and production of HCFCs under the Montreal Protocol, the ODS consumption in RA was reduced up to 2.4 times. So, in 2013 the TCO increased by 18 DU or 6.4% against 2005 (Figure). It should also be

noted that the inter-annual variations of TCO in Amberd meteo station also depend on amount of HCFCs, which were used in other South Caucasus countries.

In conclusion, the ozone layer monitoring in Armenia showed that the total content of ozone in the stratosphere was increasing.

### Acknowledgements

The study work was implemented within the framework of the Institutional Strengthening project (MNP/UNIDO). The work is dedicated to the International Day for the Preservation of the Ozone Layer and also in memory of Mr. Davit Melkonyan, the Ozone Research Manager for his contributions to investigations of ozone layer in Armenia.

### References

1. Parson E.A. Protecting the Ozone Layer: Science and Strategy. Oxford University Press. NY, 2003, 369p.
2. Handbook for the Montreal Protocol on Substances that deplete to ozone layer. 9th edition, 2012, 724p.
3. Melkonyan D. On Ozone Layer Study in Armenia. National Report of Armenia for the Fourth Meeting of the Ozone Research Managers of the Parties to the Vienna Convention for the Protection of the Ozone Layer. WMO Global Research and Monitoring Project. 1999, Report No.45, Annex C.
4. Melkonyan D. Investigation of ozone layer in Armenia (1985-2006). National Ozone Unit. MNP, 2006, 24p.
5. Matevosyan P., Mnatsakanyan M., Melkonyan D., Sahakyan G. Complex devices for automatic pointing and tracking the sun. Instruments and Experimental Techniques, 1997, N5, 165p.
6. [http://ozone.unep.org/en/ods\\_data\\_access\\_centre/](http://ozone.unep.org/en/ods_data_access_centre/)
7. Hydrometeorological Year book. Annual report books of Hydrometeorology and Monitoring State Service of Armenia, 1998, 400p.

### ՀԱՅԱՍՏԱՆՈՒՄ ՕԶՈՆԱՅԻՆ ՇԵՐՏԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

<sup>1</sup> Ղահրամանյան Լ.Ռ., <sup>2</sup> Մելքոնյան Հ.Ա., <sup>2</sup> Մարգարյան Լ.Ա.

<sup>1</sup>Օզոնի ազգային կենտրոն, <sup>2</sup>Երևանի պետական համալսարան

Օզոնային շերտի քայքայումը էկոլոգիական հիմնահարցերից մեկն է: Այն պայմանավորված է մթնոլորտային օդի՝ քլոր կամ բրոմ պարունակող քիմիական միացություններով աղտոտմամբ: Ներկայումս, այս տիպի միացությունների օգտագործումը վերահսկվում է Մոնրեալի արձանագրությամբ, որը վավերացրել է նաև Հայաստանի Հանրապետությունը: Այս նպատակով, ներկայացվող աշխատանքը ուղղված է Հայաստանի տարածքում օզոնային շերտի քայքայման մոնիտորինգին: Աշխատանքում ցույց է տրված հանրապետությունում օզոնային շերտի փոփոխության և ՀՔՖԱ-ների օգտագործման քանակների միջև կապը:

## 8.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВЛИЯНИЯ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ НА СИСТЕМУ, СОСТОЯЩУЮ ИЗ ИЗВЕСТНЯКА И ОТХОДОВ ФЕЛЬЗИТА

Исраелян В.Р.\*, Мазманиян С.В.\*\*

\*Институт общей и неорганической химии НАН РА, Республика Армения, 0051, г. Ереван, ул. Аргутяна, 2-ой пер., д.10

\*\*ЗАО «ГАДЖ», Республика Армения, 0089, г. Ереван, Джервежское шоссе 1,  
[smbat.chemistry@mail.ru](mailto:smbat.chemistry@mail.ru)

**Ключевые слова:** термодинамический расчет, свободная энергия Гиббса, известняк, фельзит, трехвалентный оксид железа, клинкер

Снижение потребления топлива на обжиг клинкера является актуальной задачей. Существует несколько способов снижения затрат на обжиг клинкера. Во-первых, снизить затраты на испарение воды путем перехода с мокрого на сухой способ производства портландцемента; во-вторых, применить нетрадиционный алюмосиликатный и железосодержащий сырьевой материал, обладающий более низкой температурой размягчения и плавления. В данной статье более подробно остановимся на рассмотрении последнего способа снижения затрат на обжиг.

В качестве глинистого компонента взяты остатки горной породы – фельзита. Замена глинистого компонента на фельзит позволяет снизить температуру обжига клинкера до 1250-1300 °С.

Целью данной работы является изучение при помощи термодинамических расчетов возможности применения фельзита в качестве глинистого компонента сырьевой смеси для производства портландцементного клинкера (система  $\text{CaCO}_3$ - $\text{CaO}$ -фельзит) и изучение влияния корректирующей добавки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на систему  $\text{CaCO}_3$ - $\text{CaO}$ -фельзит.

Сначала рассмотрим возможность применения фельзита в качестве алюмосиликатного и железосодержащего компонента сырьевой смеси для производства портландцементного клинкера, т.е. системы, состоящей из  $\text{CaCO}_3$ - $\text{CaO}$ -фельзит.

Для того чтобы узнать возможность протекания реакций фельзита с известняком с целью получения традиционных клинкерных минералов, были проведены термодинамические расчеты. Свободная энергия Гиббса рассчитывалась по стандартной методике [1–3].

Для термодинамических расчетов в данной работе использовались материалы, представленные в табл.1. Анализ химического состава показывает, что фельзит относится к кислой горной породе с содержанием диоксида кремния 78,98% и оксида кальция 1,33%. Фельзит имеет низкую температуру образования расплава 1120 °С.

Таблица 1.

Химический состав исходных материалов

Минерал	Содержание оксидов, % масс.						
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\Delta m_{\text{прк.}}$
Фельзит	78,98	11,57	2,10	3,91	1,60	1,33	0,51
Известняк	0,69	1,15	-	-	0,52	54,00	42,95

Легкоплавкость фельзиту придают щелочные и щелочноземельные оксиды:  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  и трехвалентный оксид железа [4,5].

Расчетный минералогический состав фельзита представлен следующими минералами: 47,24% кварц; 17,73%  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ; 23,13%  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ; 3,69%  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 1,6%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 6,61%  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

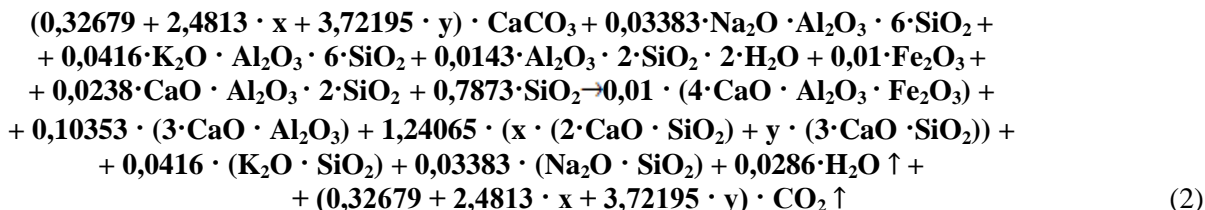
При взаимодействии фельзита с известняком возможно получить такие продукты реакции, как алит ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), белит ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), алюминат кальция ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), браунмиллерит ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ),  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  в разных пропорциях. При исследовании системы известняк-фельзит можно получить разнообразный минералогический состав клинкера, меняя соотношение исходных компонентов.

Коэффициенты уравнения реакции взаимодействия фельзита с известняком были определены по следующей формуле:

$$M = \frac{m}{n}, \quad (1)$$

где n – количество вещества, моль; m – масса вещества, г; M – молярная масса, г/моль.

Взаимодействие известняка с фельзитом можно записать в виде реакции (2), представленной ниже. Поскольку неизвестно, сколько будет образовано алита и белита из  $1,24065 \text{ SiO}_2$ , введем коэффициенты реакции  $y$  и  $x=1-y$ , которые будут показывать сколько кварца израсходуется на образование алита, а сколько на образование белита соответственно.



Результаты расчета минералогического состава и коэффициента насыщения (КН) по реакции, приведенной выше, представлены в табл. 2. Коэффициент насыщения был рассчитан по минералогическому составу (см. формулу (3)) [6]:

$$KH = \frac{C_3S + 0,884C_2S}{C_3S + 1,325C_2S} \quad (3)$$

Проанализировав табл. 2, можно сделать вывод, что фельзит теоретически может полностью связать в клинкере минералы (от 73,74 до 80,19% известняка), при избытке известняка (больше 80,19%) в клинкере будет оставаться свободная известь, при недостатке известняка (меньше 73,74%) в клинкере будет оставаться кварц и другие минералы фельзита.

Результаты расчета свободной энергии Гиббса для системы  $\text{CaCO}_3$ - $\text{CaO}$ -фельзит представлены на рис. 1. Выше температуры 1121,61 К использовались данные для системы  $\text{CaO}$ -фельзит.

Анализ результатов термодинамического расчета показывает, что начало протекания взаимодействия известняка с фельзитом возможно выше температур 789,44; 892,55 и 923,88 К для реакций 1; 2 и 3 соответственно (табл. 2). Термодинамический анализ показывает, что с уменьшением количества минералов плавней ( $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ) и щелочных минералов ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ) в клинкере температура возможности протекания реакции возрастает с 789,44 до 923,88 К. Таким образом, доказана возможность применения фельзита в качестве глинистого компонента для производства портландцементного клинкера.

Поскольку в фельзите содержится более низкое количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,60\%$ , чем в традиционном глинистом сырье, используемом в производстве портландцементного клинкера, то требуется ввести дополнительно железосодержащий компонент. В качестве корректирующей добавки был выбран химический чистый  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  для упрощения термодинамических расчетов.

Далее в статье будет рассмотрена возможность применения корректирующей добавки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  для системы  $\text{CaCO}_3$ - $\text{CaO}$ - фельзит.

Для производства портландцементного клинкера рекомендуется использовать в смеси известь с коэффициентом насыщения кремнезема, равным 0,91. Поэтому для дальнейших термодинамических расчетов в качестве базового состава примем смесь, состоящую из 78,62% известняка и 21,38% фельзита [6]. Реакцию взаимодействия 78,62% известняка и 21,38% фельзита без ведения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  была подробно рассмотрена выше (см. реакцию 2 в табл. 2 и на рис. 1). Базовый состав с коэффициентом насыщения, равным 0,90, имеет повышенный глиноземистый и силикатный модуль. Введение трехвалентного оксида железа в сырьевую смесь для производства портландцемента из известняка и фельзита позволяет снизить модульные характеристики (глиноземистый и силикатный модуль) до рекомендуемых величин.

Таблица 2.

Расчетный фазовый состав и коэффициент насыщения реакций

№ реакции	Коэф. реакции		Исходные вещества, % масс.		Продукты реакции (по расчету), % масс						КН
	y	x	Изв.-як	Фельзит	$C_4AF$	$C_3A$	$C_2S$	$C_3S$	$K_2O \cdot SiO_2$	$Na_2O \cdot SiO_2$	
1	0	1	73.74	26.26	1.89	10.89	83.12	0.00	2.50	1.61	0.67
2	0.7	0.3	78.62	21.38	1.59	9.15	20.96	64.84	2.10	1.35	0.90
3	1	0	80.19	19.81	1.49	8.57	0.00	86.71	1.96	1.27	1.00

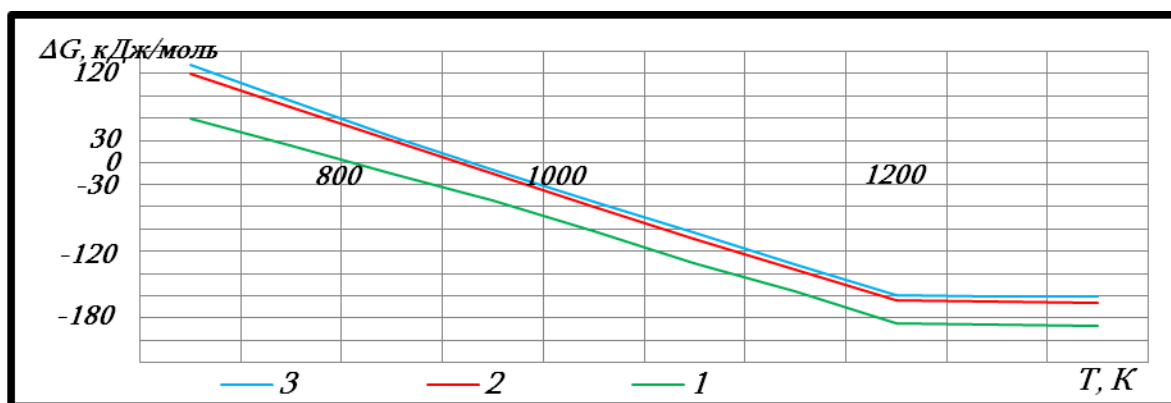
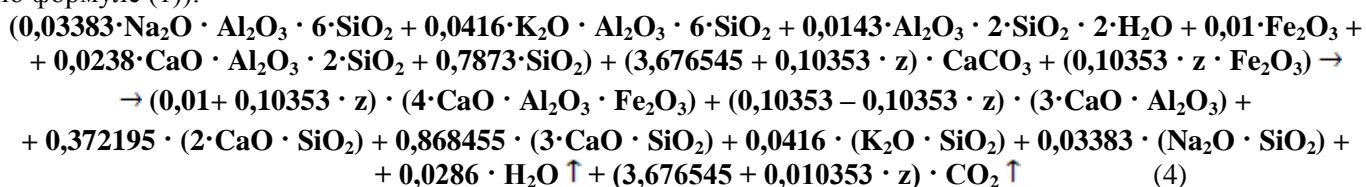


Рис.1. Зависимость свободной энергии Гиббса в системе  $\text{CaCO}_3$ - $\text{CaO}$ -фельзит от температуры (номера кривых соответствуют номерам реакций, указанным в табл. 2)

К базовому составу будем добавлять трехвалентный оксид железа до полного усвоения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в браунмиллерит. Для полного усвоения оксида алюминия в  $\text{C}_4\text{AF}$  потребуется  $((0,10353 + 0,01) \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ . Для упрощения расчетов введем коэффициент  $z$  от 0 до 1, который будет показывать, сколько из  $0,10353 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  израсходуется на образование  $\text{C}_4\text{AF}$ . На образование  $\text{C}_3\text{A}$  потребуется  $(0,10353 - 0,10353 \cdot z) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , т. е. при  $z = 1$  весь  $\text{Al}_2\text{O}_3$  будет связан в  $\text{C}_4\text{AF}$ . Тогда реакцию взаимодействия базового состава с трехвалентным оксидом железа можно записать следующим образом (см. формулу (4); коэффициенты реакции рассчитаны по формуле (1)):



Результаты расчета модульных характеристик и минералогического состава реакции взаимодействия  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с известняком и фельзитом представлены в табл. 3 (для всех реакций  $\text{KH} = 0,90$ ). Силикатные и глиноземистые модули были рассчитаны с помощью формул (5) и (6) [6]:

$$n = \frac{c_{3S} + 1,325 \cdot c_{2S}}{1,434 \cdot c_{3A} + 2,046 \cdot c_{4AF}} \quad (5);$$

$$P = \frac{1,15 \cdot c_{3A}}{c_{4AF}} \quad (6).$$

Проанализировав данные табл. 3, можно сделать вывод, что для полного усвоения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в браунмиллерит потребуется добавить к базовому составу 3,35%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При добавлении к базовому составу больше 3,35%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в клинкере будет появляться двухкальциевый феррит  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Результаты расчета свободной энергии Гиббса системы  $\text{CaCO}_3$ - $\text{CaO}$ -фельзит- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  представлены на рис. 2. Выше температуры 11211,61 К использовались данные для системы  $\text{CaO}$ -фельзит- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Анализ результатов термодинамического расчета показывает, что начало протекания реакций взаимодействия известняка с фельзитом с добавлением  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от 0 до 3,35% возможно выше температуры 892,55; 838,74; 826,59 и 782,36 К для реакций 2; 4; 5 и 6 соответственно (табл. 3).

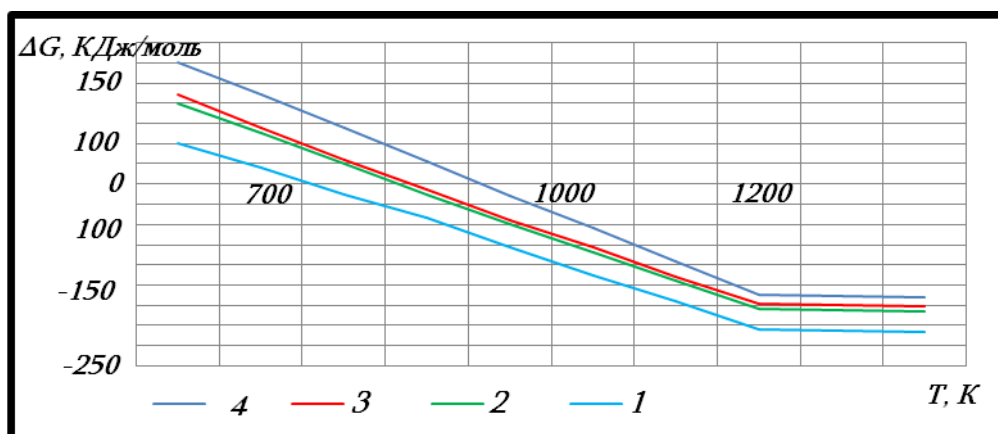
Термодинамический анализ реакции показывает, что с увеличением количества корректирующей добавки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (от 0 до 3,35%) температура возможности протекания реакции понижается с 892,55 до 782,36 К, а количество минерала плавня браунмиллерита возросло с 1,59% (реакция 2) до 16,83% (реакция 6).

По результатам проведенных расчетов можно сделать вывод, что наиболее оптимальным является состав, содержащий 77,28% известняка, 20,67% фельзита и 2,05%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (реакция 5) с температурой начала реакции выше 826,59 К. Также удалось доказать возможность применения фельзита в качестве перспективного глинистого компонента сырьевой смеси для производства портландцементного клинкера при пониженных температурах обжига. Кроме того, была доказана возможность применения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в качестве корректирующей добавки сырьевой смеси для снижения силикатного и глиноземистого модулей в двухкомпонентной смеси, состоящей из фельзита и известняка.

Таблица 3.

Расчетный фазовый состав и силикатный и глиноземистый модуль реакций

№ реакции	Коэфф. реакции Z	Исходные вещества, % масс.			Продукты реакции (По расчету), % масс						n	p
		Изв.-як	Фельзит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF	C <sub>3</sub> A	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> S	K <sub>2</sub> O SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>		
2	0	78,62	21,38	0	1,59	9,15	20,96	64,84	2,10	1,35	5,65	7,25
4	0,49	77,51	20,80	1,69	9,33	4,51	20,24	62,59	2,02	1,31	3,50	1,20
5	0,60	77,28	20,67	2,05	10,99	3,51	20,08	62,11	2,01	1,30	3,22	1,00
6	1	76,43	20,22	3,35	16,83	0	19,53	60,42	1,96	1,26	2,50	0,64

Рис.2. Зависимость свободной энергии Гиббса в системе CaCO<sub>3</sub>-CaO-фелъзит-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от температуры (номера кривых соответствует номерам реакций указанных в табл. 3)

## Литература

1. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мchedлов-Петросян. – М., 1986. -408с.
2. Бобкова Н.М. Сборник задач по физической химии силикатов и тугоплавких соединений / Н.М. Бобкова, Л.М. Силич, И.М. Терещенко. –М., 1990. -175с.
3. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. –М., 1989. -384с.
4. Минералы. Справочник. Т.III. –М.: Наука, 1981, -398с.
5. Патент РФ №2310624, публ. 20.11.2007.
6. Пьячев В.А. Производство и свойства клинкерных цементов / В.А. Пьячев, Ф.Л. Капустин. – Екатеринбург, 2008. -384с.

### Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ի ԱԶԴԵՅՈՒԹՅԱՆ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՆ ՀԱՇՎԱՐԿԸ ԿՐԱՔԱՐ-ՖԵԼԶԻՏԻ ԹԱՓՈՆՆԵՐ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՎՐԱ

Իսրաելյան Վ.Ռ., Մազմանյան Ս.Վ.

Աշխատանքի նպատակն է թերմոդինամիկական հաշվարկների միջոցով ուսումնասիրել ֆելզիտների թափոնների, որպես կավային բաղադրիչ կիրառության ուսումնասիրությունը: Ապացուցվում է Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ի կիրառությունը, որպես ճշտող բաղադրիչ CaCO<sub>3</sub>-CaO-ֆելզիտ համակարգում: Ցույց է տրվում, որ ցածր ջերմաստիճանային 826.59 Կ պորտլանդցեմենտային կլինկերի ստացման լավագույն կազմը հետևյալն է՝ կրաքար-77.28%, ֆելզիտ-20.67%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.05%:



### 8.3. LOW-COST SORBENTS WITH PHOTOCATALYTIC PROPERTIES FOR TO SIMULTANEOUS REMOVAL OF $\text{NH}_4^+$ AND $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ AND $\text{Ni}^{2+}$

Kadirova Z.Ch.

*Tashkent Chemical-Technological Institute, Navoi Street 32, Uzbekistan*

**Keyword:** Sorption, photocatalysis, industrial waste, water treatment

This work reports on the preparation of highly efficient and low-cost inorganic sorbents with photocatalytic properties in the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (C-A-S-F) system from spent alumina catalyst (A) and steel converter slag (S). For the evaluation of adsorption behaviors of the prepared sorbents, nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) ions (as representative heavy metal), dihydrophosphate ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) ions (as representative harmful oxyanion), and ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) ions (as representative harmful cation) in aqueous solutions were chosen. The photocatalytic activity of dye (methylene blue) decomposition was studied

The low-cost inorganic materials were prepared by thermal activation of spent alumina catalyst obtained from the Shurtan Gas-Chemical Complex and steel converter slag from the Bekabad Metallurgical Company, Uzbekistan, combined in different ratios, at temperatures ranging from 500 to 1000 °C. The resulting samples are denoted as  $A_xS_y-T$ , where A – spent alumina catalyst, S – slag from the Bekabad Metallurgical Company, x and y – mass ratios of starting materials, and T – calcination temperature.

The chemical composition of the starting materials is presented in Table.

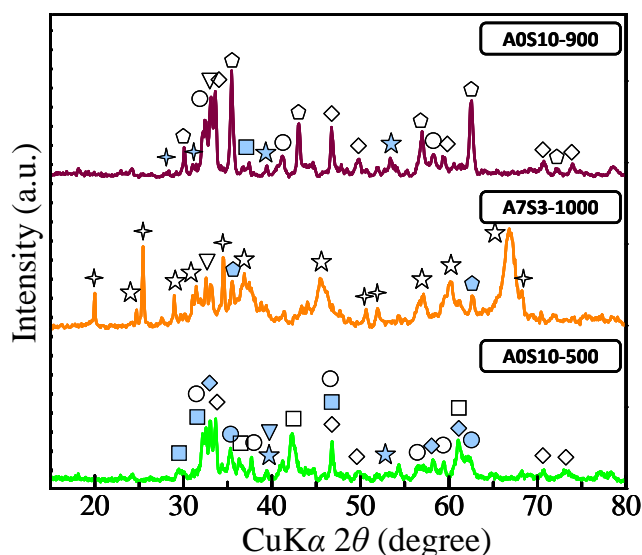
**Table**

Characterization of starting materials

Chemical composition and property	Steel converter slag	Spent alumina catalysts
$\text{SiO}_2$	23.40	0.11
$\text{Al}_2\text{O}_3$	8.46	70.90
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	31.66	–
$\text{TiO}_2$	0.95	–
$\text{CaO}$	22.14	0.15
$\text{MgO}$	6.47	–
$\text{Na}_2\text{O}$	3.26	1.33
$\text{P}_2\text{O}_5$	–	–
$\text{SO}_3$	–	–
$\text{MnO}$	3.66	–
$\text{Cl}$	–	2.08
Loss on ignition (L.o.I.)	–	25.43
Density ( $\text{g cm}^{-3}$ )	3.72	2.67
Mean particle size ( $\mu\text{m}$ )	38.12	27.52
Specific surface area ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	2.10 0.80 (900 °C)	153.45 56.56 (900 °C)

The XRD pattern of the steel converter slag exhibits distinct diffraction peaks corresponding to the major crystalline phases of brownmillerite ( $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ ), hibschite ( $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_2 \cdot 16(\text{OH})_{3.36}$ ), larnite ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) and wustite ( $\text{FeO}$ ). The XRD pattern of the spent alumina catalyst shows the presence of an amorphous structure as well as diffraction peaks attributed to  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , boehmite ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) and halite ( $\text{NaCl}$ ).

The crystalline phases formed during calcination of the samples were identified by XRD and the XRD patterns of the A0S10-500, A0S10-900 and A7S3-1000 samples are shown in Fig. 1. It is evident that the A0S10-500 sample contained  $\text{FeO}$ ,  $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ ,  $54\text{CaO} \cdot 16\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CaFeO}_2$ , and  $\text{CaO}$  phases. The XRD pattern of the A0S10-900 sample shows that  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$  and  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  phases were formed during calcination of the sample at 900 °C. In addition,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ ,  $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ ,  $54\text{CaO} \cdot 16\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgSiO}_3$  and  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$  phases can be observed in the XRD pattern of the A7S3-1000 sample.



**Fig. 1.** XRD patterns of AS series samples calcined at different temperatures.

Legends:  $\square$  –  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ ;  $\square$  –  $\text{FeO}$ ;  $\diamond$  –  $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ ;  $\circ$  –  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ;  $\nabla$  –  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ ;  $\star$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\star$  –  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ;  $\circ$  –  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ;  $\square$  –  $54\text{CaO} \cdot 16\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ ;  $\diamond$  –  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ;  $\circ$  –  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ;  $\nabla$  –  $\text{CaFeO}_2$ ;  $\star$  –  $\text{CaO}$ ;  $\star$  –  $\text{MgSiO}_3$ .

The  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  and  $\text{NH}_4^+$  sorption properties of the prepared samples were investigated. The steel converter slag samples calcined at 500 °C (A0S10-500) and 900 °C (A0S10-900) and the A7S3-1000 sample (containing 70% spent alumina catalyst and 30% steel converter slag calcined at 1000 °C) exhibited the highest ion sorption capacities for  $\text{Ni}^{2+}$  (3.56 mmol g<sup>-1</sup>),  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (3.28 mmol g<sup>-1</sup>) and  $\text{NH}_4^+$  (2.21 mmol g<sup>-1</sup>), respectively.

During sorption trials, the equilibrium pH of the aqueous solution of  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  was higher (up to 8.6) than that observed during the  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{Ni}^{2+}$  trials (around 7 and 6). This pH increase was caused by the dissolution of  $\text{Ca}^{2+}$  into the aqueous solution. The calcination of A0S10 series samples at lower temperatures favored  $\text{Ni}^{2+}$  sorption due to the formation of amorphous aluminosilicates with enhanced sorption abilities, whereas calcination of A0S10 samples at 900 °C enhanced  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  sorption due to higher rates of  $\text{Ca}^{2+}$  dissolution from the sample into aqueous solution. The  $\text{NH}_4^+$  sorption was lower in the case of samples in the AS series calcined at higher temperatures, although the A7S3-1000 sample showed the highest  $\text{NH}_4^+$  sorption capacity.

The  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  and  $\text{NH}_4^+$  sorption data obtained when using the A0S10-900 and A7S3-1000 samples were better fitted with the Freundlich model. The  $K_F$  values of the A0S10-900 and A7S3-1000 samples were 1.61 mmol g<sup>-1</sup> ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) and 0.93 mmol g<sup>-1</sup> ( $\text{NH}_4^+$ ), respectively. The  $\text{Ni}^{2+}$  sorption of the A0S10-500 sample was better fitted with the Langmuir model and the saturated sorption capacity was 2.03 mmol g<sup>-1</sup>.

A second-order kinetic model was more appropriate to the present experimental results and the sorption rates decreased in the following order:  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (0.092 g mmol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) >  $\text{Ni}^{2+}$  (0.065 g mmol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) >  $\text{NH}_4^+$  (0.042 g mmol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) for the A0S10-900, A0S10-500 and A7S3-1000 samples, respectively.

Photocatalytic reaction is an emerging technique for decomposing organic contaminants. In this work, we investigated photocatalytic decomposition of methylene blue in the presence of oxalic acid by prepared materials. The strong and wide absorption of solar light visible light observed by the diffuse reflectance UV-vis absorption spectra promises the photoactivity of prepared materials. Although there is heterogeneity in the physicochemical properties of prepared materials, experimental results from this study suggest that the strong absorptive and good photo-reducing capabilities of prepared materials may offer a cost-effective method in treating contaminants such as dyes.

The samples prepared from low-cost industrial wastes in this work have the ability to simultaneously remove  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  and  $\text{Ni}^{2+}$  ions from aqueous solution and have photocatalytic properties, making them advantageous with regard to actual environmental applications, and suggesting that industrial wastes can be utilized for the purpose of removing aqueous pollutants.

## ԼՈՒՍԱԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՎ ՑԱԾՐԱՐԺԵՔ ՍՈՐԲԵՆՆԵՐ $\text{NH}_4^+$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ և $\text{Ni}^{2+}$ ՀԱՄԱԺԱՄԱՆԱԿՅԱ ՀԵՌԱՑՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Կադիրովա Զ. Չ.

Ցածրարժեք անօրգանական նյութերը ստացվում են Շուրթանի գազաքիմիական կոմպլեքսից ստացված ալյումինի կատալիզատորի և Ուզբեկստանի Բեկաբադ մետալուրգիական ընկերությունից ստացված պողպատի կոնվերտերային խարամի ջերմային ակտիվացմամբ: Ուսումնասիրվել են ստացված նմուշների  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  և  $\text{NH}_4^+$  իոնների համար սորբման հատկությունները հայտնաբերված են: Նմուշները ցույց են տալիս ամենաբարձր իոնային սորբման կարողությունները համապատասխանաբար  $\text{Ni}^{2+}$  ( $3.56 \text{ մմոլ գ}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( $3.28 \text{ մմոլ գ}^{-1}$ ) և  $\text{NH}_4^+$  ( $2.21 \text{ մմոլ գ}^{-1}$ )-ի համար:

### 8.4. $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ BASED MATERIALS FOR ION-UP TAKE OF HARMFUL IONS FROM WASTEWATER

Kadirova Z.Ch.

*Tashkent Chemical-Technological Institute, Navoi Street, 32, Uzbekistan*

**Keyword:** Sorption, photocatalysis, industrial waste, water treatment

This work presents a simple method for the preparation of highly efficient and low-cost inorganic sorbents in the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (C-A-S) system from Almalyk phosphogypsum (F) and Angren kaolin (K). The main objective of the present work is to study the effects of mass ratio of starting materials and calcination temperature on the adsorption behaviors of inorganic sorbents with the purpose of selecting the best samples. For the evaluation of adsorption behaviors of the prepared sorbents, nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) ions (as representative heavy metal), phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) ions (as representative harmful oxyanion), and ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) ions (as representative harmful cation) in aqueous solution were chosen for the adsorption experiments.

The major components of Angren kaolin (K) are  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio of 3.20, which is corresponded to the presence of additional  $\text{SiO}_2$ . The main component of Almalyk phosphogypsum (F) is  $\text{CaSO}_4$ . The specific surface areas ( $S_{\text{BET}}$ ) of Angren kaolin and Almalyk phosphogypsum are  $14.72 \text{ m}^2/\text{g}$  and  $14.0 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectively. After calcination at  $900^\circ\text{C}$ , the ( $S_{\text{BET}}$ ) values of Angren kaolin and Almalyk phosphogypsum decreased significantly to  $7.35 \text{ m}^2/\text{g}$  and  $1.52 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectively, due to the collapse of the pores with shrinkage of the material structure. The compositional variation of the samples in FK series allows us to design highly efficient and low-cost sorbents in the C-A-S system.

The starting materials with different ratios were first mixed by dry milling in an alumina jar (500 ml) with 500 alumina balls ( $\varnothing 5 \text{ mm}$ ) using a planetary ball mill (Pulverisette, Fritsch GmbH, Germany) operating at 300 rpm for 12 h, and then dry mixtures were calcined at different temperatures between  $500^\circ\text{C}$  and  $1000^\circ\text{C}$  for 2 h at a heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . The resulting samples are denoted as  $FxKy-T$ , where  $F$  – phosphogypsum,  $K$  – kaolin,  $x$  and  $y$  – mass ratios of starting materials, and  $T$  – calcination temperature. For example,  $F3K7-600$  sample has the 30:70 mass ratio(%) of phosphogypsum and kaolin, and calcination temperature is  $600^\circ\text{C}$ .

The crystalline phases formed during calcination of the samples were identified by XRD. The XRD patterns of the F0K10-600, F3K7-500, and F10K0-1000 samples are shown in Fig. 1. As shown, the F0K10-600 sample contains only quartz, whereas the F3K7-500 and F10K0-1000 samples contain quartz,  $\text{CaSiO}_3$  and  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$  (hatrurite), respectively. The XRD patterns of the samples containing Angren kaolin do not show the diffraction peaks of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -related phases, which are in the amorphous state. Thus, uptake abilities of the samples for  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{NH}_4^+$  mainly depended on the content of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ , whereas uptake abilities of the samples for  $\text{PO}_4^{3-}$  mainly depended on the content of  $\text{CaO}$ . The main uptake mechanisms for  $\text{Ni}^{2+}$  are ionic substitution for  $\text{Ca}^{2+}$  and the precipitation of nickel hydroxide, while the uptake mechanisms for  $\text{PO}_4^{3-}$  are the precipitation of calcium phosphate and adsorption on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and the uptake mechanism for  $\text{NH}_4^+$  is adsorption on silica.

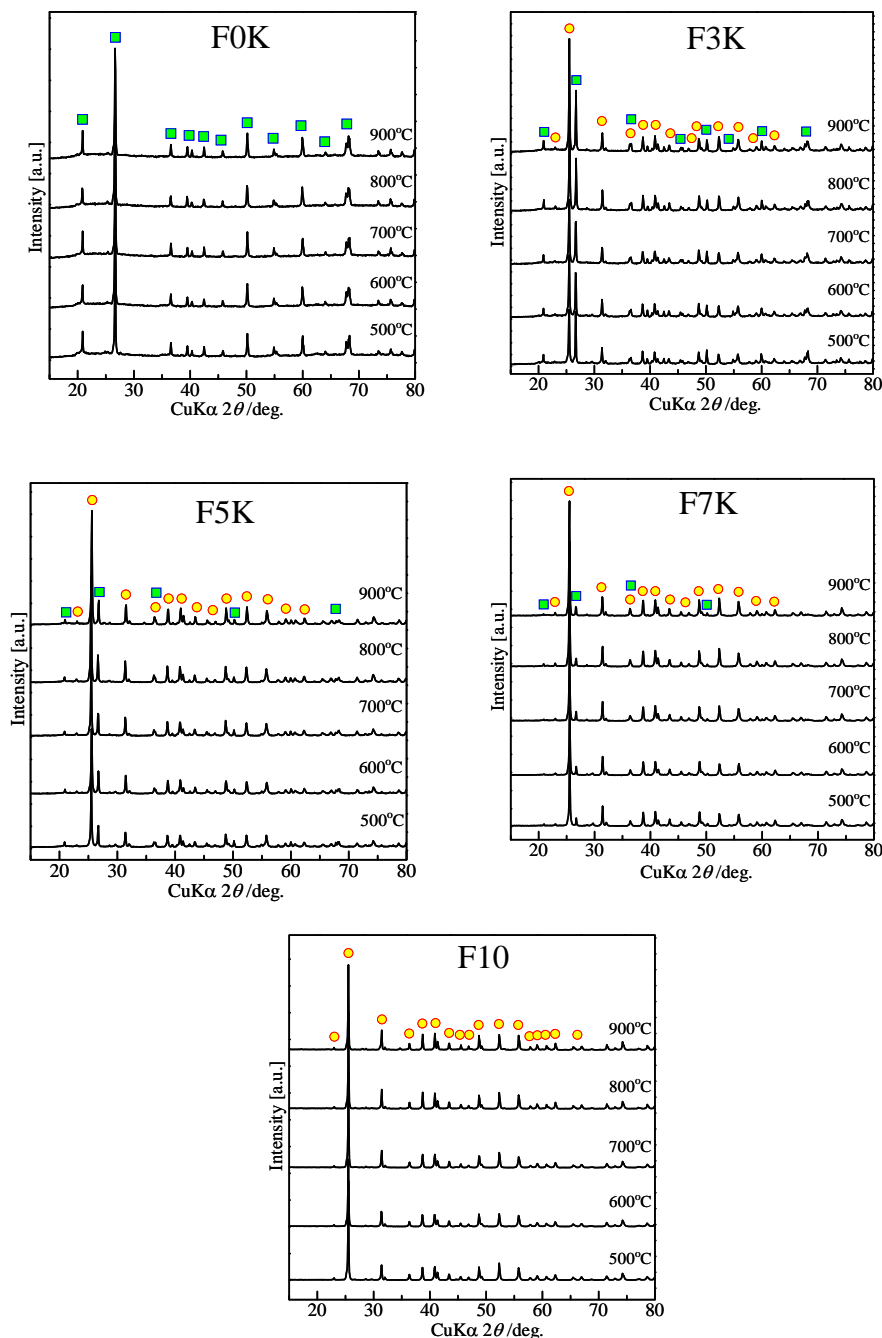
The prepared samples showed good ion uptake properties for  $\text{NH}_4^+$  ( $1.03\text{-}2.34 \text{ mmol/g}$ ),  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $0.80\text{-}2.48 \text{ mmol/g}$ ), and  $\text{Ni}^{2+}$  ( $0.24\text{-}0.81 \text{ mmol/g}$ ). The maximum uptake for the  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , and  $\text{Ni}^{2+}$  was obtained for the F3K7-500, F10K0-1000, and F0K10-600 samples, respectively.

The final pH of aqueous solution in the  $\text{Ni}^{2+}$  uptake experiments was higher (up to 6.6) than that of the  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  uptake experiments (around 4 and 5). This can be considered as an advantage because it is not necessary to control the pH of water after sorption.

The calcination of the samples of F3K7 and F0K10 series at lower temperatures (500 °C and 600 °C) favored the uptake of  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{Ni}^{2+}$  ions, respectively, due to the formation of amorphous aluminosilicates with enhanced uptake abilities. The calcination of the samples of F10K0 series at 1000 °C favored the uptake of  $\text{PO}_4^{3-}$  due to better dissolution of  $\text{CaSO}_4$  in aqueous solution and the formation of calcium phosphate precipitates.

The isotherms of the  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  uptake were better fitted to Freundlich model. The  $K_F$  value increased in the following order:  $\text{NH}_4^+$  (1.03 (mmol/g)  $\approx$   $\text{PO}_4^{3-}$  (1.09 mmol/g)  $>$   $\text{Ni}^{2+}$  (0.28 mmol/g) for the F3K7-500, F10K0-1000, and F0K10-600 samples, respectively.

The second-order kinetic model is more plausible, and the rates increased in the following order:  $\text{Ni}^{2+}$  (0.201 g/mmol min)  $>$   $\text{PO}_4^{3-}$  (0.068 g/mmol min)  $>$   $\text{NH}_4^+$  (0.038 g/mmol min) for the F0K10-600, F10K0-1000, and F3K7-500 samples, respectively.



**Fig. 1.** XRD patterns of FS series samples calcined at different temperatures.

Therefore, low-cost inorganic sorption materials in the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (CAS) system were prepared from Almalyk phosphogypsum and Angren kaolin by thermal activation at 500-1000 °C for 2 h. The uptake of  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , and  $\text{Ni}^{2+}$  ions from aqueous solution by the prepared samples was investigated. From the economic and environmental points of view, phosphogypsum can be utilized as a low-cost material for preparing sorbents with high uptake ability for ammonium, phosphate and heavy metal ions.

### ԿԵՂՏԱԶԵՐԻՑ ՎՆԱՍԱԿԱՐ ԻՈՆՆԵՐԻ ԻՈՆԱՅԻՆ ԿԼԱՆՄԱՆ ՀԱՄԱՐ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ՀԻՄՔՈՎ ՆՅՈՒԹԵՐ

#### Կադիրովա Զ. Զ.

Ալմալիկի ֆոսֆոգիպսի (F) և Անգրենի ճենակավից (K)  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (C-A-S) համակարգում արդյունավետ և ցածրարժեք անօրգանական սորբենտներ են ստացվում: Բյուրեղայնության ֆազերը, որոնք ձևավորվել են նմուշների թրծման ընթացքում, որոշվում են ըստ ռենտգենականոցվածքային անալիզի:  $\text{NH}_4^+$  (1.03-2.34 մմոլ/գ)-ի,  $\text{PO}_4^{3-}$  (0.80-2.48 մմոլ/գ)-ի, և  $\text{Ni}^{2+}$  (0.24-0.81 մմոլ/գ)-ի համար ստացված նմուշները ցույց են տալիս իոնային կլանման լավ հատկություններ: Վլանման իզոթերմերը առավել շատ համապատասխանում են Ֆրոյնդլիխի մոդելին:

### 8.5. О ВОЗМОЖНОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА С НЕТРАДИЦИОННОЙ ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ ДОБАВКОЙ

Мазманиян С.В.

ЗАО «ГАДЖ», Республика Армения, 0089, г. Ереван, Джрвежское шоссе 1,  
[smbat.chemistry@mail.ru](mailto:smbat.chemistry@mail.ru)

**Ключевые слова:** термодинамика, процесс гидратации, нетрадиционная гидравлическая добавка, цемент

Изучение гидратации, сопровождающей твердение цемента, связано с большими трудностями, вызываемыми полиминеральностью цементного порошка, коллоидным характером продуктов гидратации, высокой концентрацией исходной суспензии, быстрым изменением состава жидкой фазы и т.д. При этом сам состав образующихся соединений зависит от состава гидратирующихся минералов, температуры твердения и ряда других факторов.

Именно поэтому, несмотря на многочисленные исследования продуктов гидратации цементов, точный состав установлен только для немногих из них.

Еще сложнее обстоит дело с изучением кинетики гидратации. Действительно, к сведениям о конечных продуктах реакции добавляются детали самого механизма перехода неравновесных клинкерных соединений в более устойчивые продукты реакции. А здесь мы осведомлены еще меньше.

И как отмечается “для получения математической модели процесса гидратации в настоящее время еще нет оснований исходить из детального анализа развития явления на всех его стадиях”.

Такое состояние вопроса наводит на мысль при анализе гидратации использовать отдельные положения термодинамики, методы которой позволяют исследовать явления без детального вскрытия их механизма. Рассмотрим именно такую возможность.

Согласно термодинамике необратимых процессов критерием состояния любой физической системы может быть производство энтропии в системе.

Примечательно, что для определенных условий этот критерий может быть получен в явном виде для рассматриваемого явления.

Характерной особенностью процесса гидратации цемента является практически неизменным объем бетона при твердении, причем процесс, как правило, идет при атмосферном давлении и чаще всего при положительных температурах до 100 °C. Эти положения образуют основу последующих рассуждений.

Представим себе образец, твердеющий в условиях, исключающих увлажнение или потерю им влаги. При этом размеры образца таковы, что градиентом температуры в его объеме можно пренебречь.

В процессе гидратации цемента температура образца не остается постоянной. Именно поэтому рассмотрим участок твердения такой длины, на котором температуру можно считать почти постоянной.

Для этого вначале запишем уравнение развития реакции по де-Донде:

$$\varepsilon = \frac{C_i - C_{i0}}{Y_i}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  - степень полноты прохождения реакции (преимущество этой переменной в том, что она имеет одну величину и знак для всех веществ, участвующих в реакции);

$C_i$  и  $C_{i0}$  – число молей  $i$ -го компонентов в системе в начальный и рассматриваемый момент времени;

$Y_i$  – стехеометрический коэффициент  $i$ -го компонента в химической реакции.

Далее, поскольку гидратация цемента самопроизвольно протекающий процесс, то для любого весьма малого участка твердения необратимые изменения в системе на данном участке в пределе можно представить следующим образом:

$$\frac{dS}{d\tau} = \frac{1}{T} \frac{dG}{d\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{d\tau}, \quad (2)$$

где  $S$  – необратимые изменения в системе;

$\tau$  – время;

$G = H - TS$  – свободная энергия Гиббса;

$H$  – энтальпия;

$T$  – абсолютная температура;

$S$  – энтропия.

Подставив значение  $G$  в уравнение (2) и учитывая, что  $\frac{dH}{d\varepsilon}$  представляет собой просто тепловой эффект реакции [4], который обозначим через  $q$ , получим:

$$\frac{dS}{d\tau} = \frac{1}{T} q \frac{d\varepsilon}{d\tau} - \frac{dS}{d\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{d\tau}. \quad (3)$$

Рассмотрим производную  $\frac{dS}{d\varepsilon}$ . Физически ее можно интерпретировать как меру изменения в перераспределении отдельных видов энергии внутри системы при ее движении вдоль фазовой траектории.

Для нашего случая это изменение может происходить из-за того, что в системе идут поочередно или идут с различной скоростью химические реакции отдельных компонентов, причем эти вариации могут быть связаны еще и с абсолютной величиной температуры.

Однако, прежде всего отметим, что изменение температуры в интервале до 100 °C не меняет качественной стороны процесса.

Далее для оценки  $\frac{dS}{d\varepsilon}$  рассмотрим ряд общих положений о гидратации цемента.

Взаимодействие цементного порошка с водой является в первую очередь реакцией отдельных его компонентов. Одновременность начала гидратации клинкерных минералов ни у кого, как будто, не вызывает возражений. При этом их скорости сразу же после затворения различны.

Одной из самых характерных особенностей гидратации является возникновение пленок из новообразований на исходных зернах цемента. По мере развития реакции диффузия продуктов сквозь пленки новообразований начинает лимитировать скорость процесса. Это обстоятельство проявляется в том, что отдельные составляющие клинкера, как показано на многих цементах, гидратируются примерно с одинаковой скоростью.

Все это позволяет считать  $\frac{dS}{d\varepsilon} \approx 0$ , с учетом этого, уравнение (3) дает в явном виде критерий для гидратации цемента в бетоне.

$$\frac{dS}{d\tau} \approx \frac{1}{T} q \frac{d\varepsilon}{d\tau}, \quad (4)$$

При этом чрезвычайно важно знать, начиная с какого момента времени можно использовать уравнение (4).

Установлено, что уже после 30 сек гидратации по контуру зерен клинкера появляются новообразования. Однако оценить действие блокирующих оболочек нелегко и в силу малости их толщин, и в силу их способности к разрушениям в начальной стадии процесса. Можно утверждать, что экранирующие оболочки становятся единственно определяющим звеном скорости процесса в так называемом основном периоде гидратации. Поэтому уравнение (4) справедливо, по-видимому, только начиная с момента  $\tau \geq \tau_0$ , где  $\tau_0$  – момент окончания индукционного периода.

Выше приведенное неравенство не мешает рассматривать полученный критерий (4) не только как координату для контроля, но и для управления процессом твердения бетона в будущем.

Таким образом, полученный критерий представляет собой определенный интерес для технологии бетона.

## Литература

1. Стейнор Г. Третий международный конгресс по химии цемента. М., Стройиздат, 1958г.
2. Бутт Ю.М., Рашкович Л.Н. Твердение Вяжущих при повышенных температурах. М., 1961г.
3. Запорожец Н.Д., Окорков С.Д., Парийский А.А. Тепловыделение бетона, Л.-М. 1966г.
4. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М., 1960г.

**ԱՅԼԸՆՏՐԱՆՔԱՅԻՆ ՀԻՂՐԱՎԼԻԿ ՀԱՎԵԼԱՆՑՈՒԹԵՐՈՎ ՑԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ՀԻՂՐԱՏԱՑՄԱՆ  
ԳՈՐԾԸՆԹԱՅԻ ՔՆԱՀԱՏՄԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ  
Մազմանյան Ս.Վ.**

Աշխատանքում մանրամասն կերպով ուսումնասիրվել է ցեմենտի հիդրատացման գործընթացը, ինչպես նաև դուրս է բերվել այլընտրանքային հիդրավիկ հավելանյութով ցեմենտների հիդրատացման գործընթացի թերմոդինամիկ մոդելը:

## 8.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ ПЕМЗЫ КУЧАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

**Овсебян Г.Ш., Калантарян М.**

*Национальный университет архитектуры и строительства Армении  
[goharanna2015@mail.ru](mailto:goharanna2015@mail.ru), [kalantaryanm@mail.ru](mailto:kalantaryanm@mail.ru)*

**Ключевые слова:** пемза, вспученный, поглотитель, частицы, пористость, водопоглощение.

Пемзы – вспученные горные породы, являющиеся продуктами вулканических извержений, образовавшиеся из - за выбросов и застеклением лавы, вспучившегося вследствие высвобождения зажатых или растворенных газов в жидкой массе вулкана. Пемзы многопористые горные породы, наделенные большой удельной поверхностью и малым весом.

Пемзы часто содержат различные кристаллические включения — вкрапленники плаггиоклаза, кварца, моноклинного и ромбического пироксенов, слюды. Цвет пемзы в зависимости от содержания FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> меняется от белого и голубоватого до жёлтого, бурого и чёрного цвета. Пористость в пемзах мелкопузырчатая, губчатая или волокнистая-струйчатая. По размерам зерен различают следующие типы пемз: куски больше 50 мм, пемзовый орешек - 5÷50 мм, меньше 0.15 мм – песок или вулканический пепел. Химический состав и свойства пемз разных месторождений колеблются довольно в широких пределах: удельный вес от 2,42 - 2,5 г / см<sup>3</sup>, объемный вес от 400 - 600 кг / м<sup>3</sup>[1].

По петрографическим и физико-механическим показателям различают пемзы анийского типа и литоидные. Пемза Кучакского месторождения - анийского типа. Известно, что пемзы алюмосиликатные материалы. Количество оксидов щелочных металлов колеблется в диапазоне от 1,5 до 5%. Пемза - химически инертный и огнестойкий материал [2].

Ниже приведены результаты химического анализа разных образцов пемзы Кучакского месторождения (по массовой доле,%).

Химический состав и pH водной вытяжки пемзы Кучакского месторождения

Таблица 1

Обр.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	R <sub>2</sub> O	pH
1	71.06	12.21	0.74	0.6	0.90	1.06	0.06	0.06	0.1	11.2	7.0
2	73.16	14.16	0.92	0.55	1.20	0.92	0.04	0.03	0.05	10.01	6.8
3	70.66	16.11	0.83	0.45	1.35	0.89	0.09	0.07	0.09	11.92	7.1
4	72.61	12.77	0.84	0.50	0.82	1.02	0.07	0.05	0.08	10.99	6.9

Проведенные химические, физико-механические, физико-химические, электронномикроскопические исследования показали, что пемзы Кучакского месторождения - аморфные алюмосиликатные вещества с хорошо развитой пористостью, имеют высокую механическую прочность, низкий насыпной вес и,

следовательно, высокую плавучесть, химически инертны и экологически безвредны [3]. Эти характеристики являются частью основных требований, предъявляемых к нефтяным сорбентам. Данное вещество - пемза Кучакского месторождения намечается применять как нефтяной сорбент-поглотитель.

Нефтяные сорбенты, применяемые для удаления пленки нефтепродуктов с водной поверхности, должны проявлять определенную нефтепоглощаемость. Как правило, все поглотители проявляют также определенную водопоглощаемость.

Несмотря на тот факт, что предлагаемый нами поглотитель стекловидный, он обладает определенной водопоглощаемостью, что объясняется большой пористостью. Вулканическим породом свойственно развитая пористость, в связи с чем они наделены большой площадью поверхности и удельного веса.

Следует отметить, что вспучивание это один из методов физической модификации, в результате чего получается многопористый, стекловидный, химический инертный материал. В этих условиях, происходит поглощение за счет физических сил, то есть происходит физическое поглощение в поры.

*Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе - Tescan Vega:TS130 MM.*

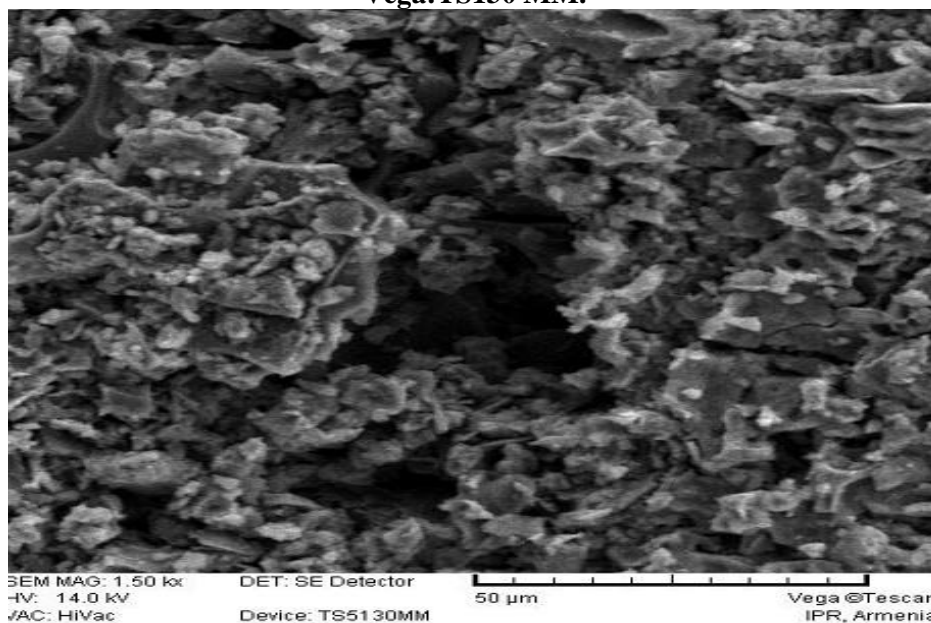


Рис. 1 Общая пористость Кучакской пемзы

Исходя из вышесказанного проводились исследования водопоглощаемости предлагаемого поглотителя. Водопоглощаемость пемзы Кучакского проявления определили в соответствии с ГОСТ 8269.0-97 [4].

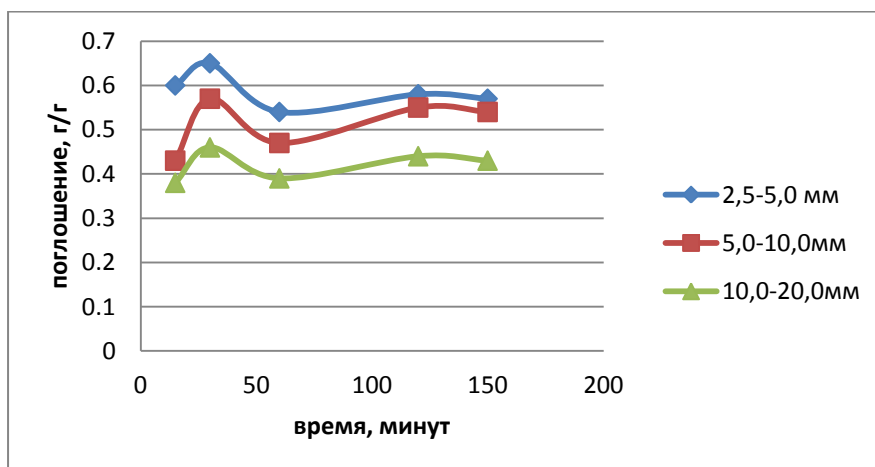


Рис.2. Водопоглощение 2,5 ... 5,0 мм, 5,0 ... 10,0 мм, 20,0 мм и 10,0 ...20,2 мм частиц пемзы Кучакского месторождения в зависимости от продолжительности поглощения.



Для исследований были выбраны следующие размеры частиц образцов пемзы: 2,5 ... 5,0 мм, 5,0 ... 10,0 мм, 20,0 мм и 10,0 ... 20,2 мм. Определялось водопоглощаемость пемзы Кучакского месторождения в зависимости от времени поглощения. В графике приведены кривые зависимости водопоглощаемости от размера частиц и от времени поглощения. Из приведенного графика видно, что для 2,5 ... 5,0 мм частиц пемзы, максимальное поглощение - 0,65 г / г, максимальная продолжительность поглощения - 30 минут. Для 5,0 ... 10,0 мм частиц максимальное поглощение - 0,57 г / г, максимальная продолжительность поглощения - 30 минут. Для частиц с диаметром 10,0 ... 20,0 мм максимальное поглощение - 0,46 г/г, максимальная продолжительность поглощения – 30 минут.

Среди исследованных образцов максимальное водопоглощение проявляют частицы с диаметром 2,5 ... 5,0 мм.

### Литература

1. Ацагорцян А. Прородные каменные материалы Армении.// Стройиздат, Москва, 1967, с. 146.
2. Геологический словарь / отв. Ред. К.Н. Паффенгольц. – М.: Недра, 1973. –Т.2. – 82 с.
3. Исследование физико-механических свойств пемзы Кучакского месторождения как сорбента для очистки поверхности воды от нефтепродуктов. Г.Ш.Овсеян, М.А.Калантарян, Ж. Вестник ГИУА, 2015 г.
4. ГОСТ 8269.0-97 Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний.

### ՔՈՒՉԱԿԻ ՊԵՄԶԱՅԻ ՋՐԱՎԼԱՆՈՂՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

**Հովսեփյան Գ.Շ., Քալանթարյան Մ.**

Աշխատանքում ներկայացված է Քուչակի պեմզայի ջրակլանողունակության ուսումնասիրումը կախված հատիկաչափերից և ժամանակից: Պեմզաները բնական պայմաններում փքված ապարներ են, որոնց հատուկ են զարգացած ծակոտկենությունը, և որի շնորհիվ նրանք օժտված են տեսակարար մեծ մակերեսով ու փոքր կշռով:

Ուսումնասիրման համար ընտրվել են պեմզայի 2,5...5,0 մմ, 5,0...10,0 մմ, 10,0...20,0 մմ հատիկաչափերը: Ցույց է տրվել, որ վերցված հատիկաչափերից առավելագույն ջրակլանողունակություն ցուցաբերում են 2,5...5,0 մմ հատիկաչափերը՝ 0,65 գ/գ, իսկ առավելագույն կլանման տևողությունը կազմում է 30 րոպե:

## 8.7. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ НЕФТИ

Симонян Г.С.

*Ереванский государственный университет, 0025, Ереван, ул.Алека Манукяна 1, sim-gev@mail.ru*

**Ключевые слова:** нефть, металлы, получение, экология.

Экономически выгодным считается разработка рудных месторождений, когда в породе содержится не менее 0,1 % металла. Содержание некоторых металлов в нефти близко к этой величине, но в отличие от горных пород не требует вскрытия залежей, взрывных работ, вывоз руды из карьеров, дробление, обогащение руды и других затратных процессов. Это позволит не только извлекать металлы, но и предотвращать коррозию значительной части оборудования, а также увеличивать глубину переработки нефти и повышать нефтеотдачу пласта. При этом, значительно улучшается экология производства и снижается негативное воздействие отходов производства на человека и окружающую среду. Поэтому уже сегодня становится экономически выгодным искать технологии получения металлов из нефти при их содержании менее 0,1 % общей массы. В составе нефти обнаружено более 60 микроэлементов[1]. В природных нефтях и твердых битумах металлы находятся в следующих формах: Cu, Fe, Pb и U образуют истинные растворы; Zn, Cu, Ni, U, Ca, Mg, Fe и V образуют коллоидные растворы, адсорбированные на активной поверхности нефть/вода; Cu, Zn, Ge, Au находятся в составе полярных смол в виде солей органических кислот; Hg, Sb, As, V, Ni, Fe, Cu, Co, Cr образуют металлоорганические соединения, а V и Ni образуют металлопорфириновые комплексы.

Особого внимания заслуживают ванадий и никель, концентрации которых в нефтях намного выше, чем в живом веществе. Ванадий и никель были в числе первых металлов, обнаруженных в нефти. После сжигания нефти остается зольный остаток, который богат металлами. в связи с их повышенными концентрациями в сравнении с другими металлами. Концентрации этих металлов в нефти отдельных месторождений столь значительны, что оказываются вполне сопоставимыми с содержаниями металлов в рудах, извлечение из которых является вполне рентабельным. Максимальное содержание ванадия в нефти-6кг/т. В нефти в свите Офисина в пределах Восточно-Венесуэльского бассейна среднее содержание ванадия составляет 335 г/т. В девонских нефтях Альберты в Канаде ванадий содержится в среднем количестве 13,6 г/т . В нефтях Иллинойса ванадия 0,35÷1,5 г/т, а в арабских — 9,52÷51 г/т. Зольный остаток нефтей из месторождений на западе США содержит 5—50 % ванадия [2]. Ванадий присутствует почти во всех месторождениях нефти Западного Казахстана. В Акбулакской нефти содержится ванадий до 400г/т, а Бузачинской нефти до 300г/т [3] В пределах Уральского рудного пояса нефти содержат до 569г/т ванадий, а твердые битумы содержат ванадий до 1230 г/т [2].

Технологии очистки нефти и извлечение ванадия непосредственно в месторождении перед транспортировкой есть, они несложные и относительно недорогие [4]. Полупромышленные работы по извлечению ванадия из битумов и тяжелых нефтей проводятся в Англии, Венесуэле, Мексике, Италии. Зарубежный опыт промышленной разработки ванадий содержащих нефтей подтверждает экономическую целесообразность использования нефти как сырья для производства ванадия при содержании его 200 г и выше на 1 т сырья. Для этой цели можно использовать различные сорбенты. Среди органических сорбентов особое место занимают природные полимеры хитин и его производное –хитозан, который получается в результате дезацетилирования хитина при щелочной обработке. Хитозан представляет собой чешуйки размером менее 1 см или порошки различной толщины помола, от белого до кремового цвета, без запаха полисахарид- поли 2-амино-2-дезоксид-Д-глюкоза. Хитозан используется в пищевой, косметической, фармацевтической промышленности, а также в биотехнологии, сельском хозяйстве, а также как сорбент для очистки жидких радиоактивных отходов [5]. Так, нами показано, что с использованием хитозана можно количественно извлекать тяжелые металлы сточных вод горно-металлургического производства [6].

На золоторудном проявлении Пионерское Дегдеканского рудного поля Центральной Колымы, в зоне битуминизации осадочных пород отмечается увеличение концентрации золота на порядок и более по сравнению с кларковыми содержаниями. Содержание золота в битуме составило в среднем 520 г/т [7], что значительно превышает содержание этого металла во многих коренных его месторождениях. На золоторудных месторождениях Витватерсранд в Южной Африке и , Мурунтау в Узбекистане показан факт совместного нахождения золота и нафтидов [8]. Проявления золота в количестве от 0,438 мг/т обнаружены в нефтях Мексики и Альберты в Канаде. Ассоциация золота и других металлов с углеводородами и

органическим веществом вызвана их способностью к образованию металлоорганических соединений различного типа. Золото в количестве до 2 г/т на одну из фракций обнаружено в гидротермальных битумах в древних вулканических трубках Сибири.

Около полвека назад были обнаружены Hg-содержащие газовые и газонефтяные месторождения, которые так же, как и рудные, были приурочены к зонам глубинных разломов[9]. Появление Hg в газах рассматривается как следствие ртутной дегазации Земли – углеводородная ветвь ртутной дегазации. Установлен новый генетический тип ртутных месторождений – ртутно-углеводородный. При высоких концентрациях ртути в газах и нефтях на этих месторождениях обычно производится попутное извлечение ртути. Выделены ртуторудные пояса нового типа – по Hg-содержащим месторождениям различного вещественного состава (рудно-газонефтяным), которые приурочены к глинеаментным структурам планетарного масштаба [10].

Содержания ртути в газах Астраханского, Оренбургского и Карачаганакского месторождений в Прикаспийской впадине на 2-3 порядка выше, чем в атмосферном воздухе. Но основным концентратором ртути в газоконденсатной смеси является углеводородный конденсат; общая валовая концентрация ртути существенно зависит от содержания конденсата. Рассчитанные концентрации ртути в газоконденсатной смеси в поверхностных условиях можно ранжировать следующим образом:  $9,9 \times 10^{-5}$  г/м<sup>3</sup> на Астраханском месторождении,  $4,4 \times 10^{-5}$  г/м<sup>3</sup> на Карачаганакском месторождении и  $6 \times 10^{-6}$  г/м<sup>3</sup> на Оренбургском месторождении. Но это не истинные концентрации ртути в пластовой смеси, где газ находится под давлением. Рассчитанные концентрации ртути в пласте соответственно равны  $3,9 \cdot 10^{-2}$ ,  $1,5 \cdot 10^{-2}$  и  $1,1 \cdot 10^{-3}$ ; это уже высокие содержания. При оценке общего количества извлекаемой ртути в процессе нефтедобычи, принимая средний уровень концентрации ртути для Российской Федерации в размере 180 мкг/кг и расчётный общий объём добычи - 336 миллионов тонн нефти получается, что ежегодный объём ртути составляет 61 тонну. Большая часть этой ртути удаляется на первой стадии сепарации. Количество ртути, остающейся в нефти в процессе нефтепереработки, оценивается в 32 тонны.

### Литература

1. Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М. Основы химии нефти и газа: Учеб. Пособие, –Уфа, УГНТУ, 2002, –109 с.
2. Якуцени С.П. Распространенность углеводородного сырья, обогащенного тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков. – Спб.: Изд-во «Недра», 2005.–372 с.
3. Симонян Г.С. Металлоносность нефтей как генетическая характеристика. *conference. kazntu.kz/?q=en/download/621*
4. Нуранбаева Б.М., Ахмеджанов Т.К., Исмагилова Л.Т. Способ и технологические схемы извлечения ванадия и других металлов из нефти и нефтепродуктов при их подготовке. // Современные наукоемкие технологии. – 2013. № 4 – С. 49-52.
5. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение (под. ред. К.С.Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова) М.: Наука, –2002, –368с.
6. Симонян Г. С., Пирумян Г. П. Применение хитозана для очистки коммунально-бытовых и промышленных сточных вод. Актуальные проблемы экологии : материалы IX междунар. науч.-практ. конф. (Гродно, 23 – 25 окт. 2013 г.). В 2 ч. Ч. 2 –Гродно: ГрГУ, –2013. – С.123-124.
7. Ганжа Г.Б. , Ганжа Л.М. Золото-битумная минерализация в черносланцевой толще, Центральная Колыма.// Руды и металлы, –2004, –№ 4, С. 24 – 32.
8. Шило Н.А. Витватерсранд. Физика рудогенеза. //Известия секции наук о земле РАЕН, –2008, –вып. 16, –С. 3-12.
9. Озерова Н.А. Ртутоносность газовых и газонефтяных месторождений. В сб. Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа. К созданию общей теории и нефтегазоносности недр. –М.: ГЕОС, Книга 2,– 2002. –С. 167-171.
10. Озерова Н.А. Ртуть как индикатор участия мантийных флюидов в формировании ртутьсодержащих углеводородных месторождений. Современное состояние теории происхождения, методов прогнозирования и технологий поисков глубинной нефти. 1-е Кудрявцевские Чтения. Материалы Всероссийской конференции по глубинному генезису нефти. М.: ЦГЭ, –2012, С. 339.

## ՆԱԿԹԻՑ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԷԿՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ՊՐՈԲԼԵՄՆԵՐԸ

Միմոնյան Գ.Ս.

Ցույց է տրված, որ նավթում որոշ մետաղների, օրինակ վանադիումի, նիկելի, սնդիկի պարունակությունը գերազանցում է հանքերում այդ մետաղների պարունակությանը: Քննարկվում է, որ տնտեսապես ձեռնտու է այդ մետաղների ստացումը նավթից, որի հետևանքով լավանում է արտադրության էկոլոգիան, նվազում է մարդկանց ու շրջակա միջավայրի վրա արտադրական թափոնների բացասական ազդեցությունը:

### 8.8. АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РЕКИ АХТАЛА НА ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ РЕКИ ДЕБЕД

Симонян А. Г.

*Ереванский государственный университет, 0025, Ереван, ул.Алека Манукяна 1, Sim-simov@mail.ru*

**Ключевые слова:** река, приток, загрязнение, металлы.

Металлургическая промышленность вызывает серьезные экологические проблемы. Отходы металлургических предприятий загрязняют окружающую среду пылью, вредными газами и сточными водами. Домны, сталеплавильные печи, коксовые печи и т.д. дают немало опасных отходов.

Ежегодно в цветной металлургии потребляется около 1200 млн. м<sup>3</sup> свежей воды. Сточные воды предприятий цветной металлургии загрязнены минеральными веществами, флотореагентами (цианиды, ксантогенаны, нефтепродукты и др.), солями тяжелых металлов (медь, свинец, цинк, никель и т.д.), мышьяком, фтором, ртутью, сурьмой, сульфатами, хлоридами и т.д.

Крупные комбинаты цветной металлургии являются самыми мощными источниками загрязнения почвенных покровов как по интенсивности, так и разнообразию загрязняющих веществ. Это является следствием того, что на горно-добывающих предприятиях отрасли продолжает преобладать открытый способ добычи минерального сырья.

Оптимальное решение задач, стоящих перед водным хозяйством страны, невозможно без объективной информации о состоянии водных ресурсов, без разработки, внедрения и совершенствования способов, научно обоснованных технологий обработки, анализа и обобщения аналитических данных о составе поверхностных вод, без оценки качества вод.

Целью работы является оценка влияния притока Ахтала на качество воды реки Дебед.

Дебед — река в Армении и Грузии, правый приток реки Храма, являющийся правым притоком Куры. Образуется слиянием рек Памбак и Дзорагет в селе Дсех. На реке Дебед расположены три створа (мониторинговые посты): № 5 — 0.5 км ниже от точки слияния реки Марцигет, № 6 — 0.5 км выше г. Айрума и № 7 — около границы с Грузией. Ахтала - левобережный приток - попадает в реку Дебед у поселка Ахтала[1]

Исследования показали, что воды р. Дебед загрязнены некоторыми металлами. Так, в речной воде регулярно превышает ПДК меди, цинка, ванадия, алюминия, хрома, железа, марганца и селена (таблица 3). ПДК этих металлов превышена в среднем в 1,2-5,8 раз. Однако, после попадания притока Ахтала в реку концентрации меди и цинка превышают ПДК в 10,3-32,8 раза, в некоторых случаях до 200 (экстремально высокие загрязнения).

Причиной загрязнения воды р. Дебед металлами считается Шамлухское «хвостохранилище» сточных вод Ахталайского горнообогатительного комбината. На участке «хвостохранилища» поверхностные стоки, формируемые осадками, смывают почвенный покров, загрязненный металлами. Поверхностные стоки после этого попадают в р. Ахтала, а потом и в р. Дебед.

Качество воды р. Дебед комплексно оценено с помощью синергического информационного индекса — СИИ [2-4].

Для расчета значений СИИ определяются параметры, превышающие ПДК и кратность превышения каждого параметра — *m*. Далее оценивается общая сумма превышений ПДК (*M*):  $M = \sum m$ , потом вычисляется

произведение  $m \log_2 m$ , далее определяется сумма  $\sum m \log_2 m$ , рассчитывается геоэкологическая синтропия (I):  $I = \frac{\sum m \log_2 m}{M}$ . Далее рассчитывается энтропия (S):  $S = \log_2 M - I$ . После чего определяется СИИ:  $\text{СИИ} = \frac{I}{S}$ .

Например, в р. Ахтала концентрации сульфат иона, Cu, Al, Mn, Zn и Fe превысили ПДК соответственно в 12, 12, 12, 12, 12, и 4 раз (табл.1). В данном случае сумма превышений ПДК -  $M = 64$  (таблица 1)

Таблица 1

Синергический информационный индекс (СИИ) воды р. Ахтала.

Показатель	m	$m \log_2 m$
$\text{SO}_4^{-2}$	12	43
Cu	12	43
Al	12	43
Fe	4	8
Mn	12	43
Zn	12	43
<i>M</i>	64	
$\sum m \log_2 m$	223	
$I_\Sigma$	3.4843	
S	2.5157	
СИИ	1.385	

Таблица 2

Индексы качества воды р. Дебед

Индекс	Створ 5	Створ 6	Створ 7
СИИ	1.738	1.737	1.17

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что от источника до устья р. Дебед СИИ снижается (таблица 2). Т.е. наблюдается снижение качества воды, причиной загрязненности является высокое содержание металлов.

#### Список литературы:

1. Саркисян В.О. Воды Армении. Ереван: Изд-во ЕГУАС, 2008. 208с.
2. Симонян Г.С. Анализ состояния нафтидных систем в свете синергической теории информации // Современные наукоемкие технологии. 2014. №4. С. 108-113.
3. Симонян А.Г., Пирумян Г.П. Анализ экологического состояния реки Памбак с помощью синергического информационного индекса // Международный журнал экспериментального образования. 2015. № 6. С. 32-34.
4. Симонян А.Г. Оценка экологического состояния реки Дзорагет с помощью синергического информационного индекса // Современные тенденции и инновации в науке и производстве: Материалы IV Международной науч.- практ. конф. Междуреченск, Кемерово, 2015. С.227-228.

## ԴԵԲԵԴ ԳԵՏԻ ԷԿՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ՎԻՃԱԿԻ ՎՐԱ ԱԽԹԱԼԱ ԳԵՏԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Մինոնյան Ա.Գ.

Ցույց է տրվել, որ Դեբեդ գետի ջրի մետաղներով աղտոտվածության պատճառը Ախթալայի լեռնահարստացման կոմբինատի Շամլուխի պոչամբարն է: Պոչամբարի տարածքում տեղումներով ձևավորվող մակերևութային հոսքերը լվանում են մետաղներով աղտոտված հողածածկույթը, իրենց մեջ լուծելով դրանք: Այնուհետև, տարածքում առաջացած ակոսներով մակերևութային հոսքաջրերը հոսելով թափվում են Ախթալա գետ, որից հետո Դեբեդ գետ՝ աղտոտվելով այն:

### 8.9. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД И ТЕХНОГЕННЫХ РАСТВОРОВ ОТ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Стрельцова Е. А., Мазурик А. А.

*Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, химический факультет, кафедра  
физической и коллоидной химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина  
E-mail: [elen\\_streltsova@onu.edu.ua](mailto:elen_streltsova@onu.edu.ua)*

**Ключевые слова:** *поверхностно-активное вещество, флотация, осадитель, носитель*

Наиболее опасны для водоемов сточные воды предприятий химической, нефтехимической и металлургической промышленности, несмотря на то, что объем их по сравнению с объемом сточных вод предприятий других видов промышленности невелик. Сточные воды этих предприятий характеризуются сложным и переменным составом, высокой токсичностью, преимущественным содержанием растворенных загрязнений, включающих в себя неорганические (соли железа, хрома и др.) и органические (кислоты, жиры, поверхностно-активные вещества (ПАВ) и др.). Одним из легко реализуемых и эффективных методов очистки являются флотационные методы, которые благодаря своей простоте, экономичности и высокой производительности получают широкое распространение в практике [1]. Сравнение этих методов с другими методами извлечения ПАВ показывает их несравнимо большую эффективность, особенно при низких концентрациях (до 200 мг/дм<sup>3</sup>) выделяемых веществ в растворе [1], но до сих пор актуальной остается проблема выбора наиболее эффективного метода в конкретных условиях производства.

Данная работа посвящена выяснению возможности интенсификации флотационного извлечения ПАВ с помощью применения реагентов различной природы.

Метод флотации удачно сочетает такие физико-химические методы, как осаждение, адсорбцию, экстракцию, флокуляцию. В практике очистки технологических водных растворов и разбавленных сточных вод промышленных предприятий от ПАВ особый интерес заслуживают методы осадительной и сорбционной флотации [1].

Перевод ПАВ при введении в их растворы неорганических или органических осадителей в труднорастворимые продукты – сублаты (комплексоподобные соединения, смешанные мицеллы) позволяет на 95-99% извлекать из раствора ПАВ, сократить в 2 раза время флотационной обработки раствора и уменьшить в 10-15 раз объем пенного продукта.

Степень флотационного извлечения катионного ПАВ (бромид гексадецилпиридиния (БГДП)) в отсутствие осадителя составляет около 70%, а степень перехода раствора в пену – 65%. Введение анионного ПАВ – алкилкарбоксилата калия (АКК) положительно влияет на процесс извлечения катионного ПАВ: значительно повышает степень флотационного извлечения и снижает переход раствора в пену. Максимум флотационного извлечения БГДП наблюдается тогда, когда расход флотационного собирателя независимо от длины его углеводородного радикала совпадает со стехиометрически необходимым для перевода практически всех ионов гексадецилпиридиния, находящихся в растворе, в труднорастворимый сублат (алкилкарбоксилат гексадецилпиридиния), который, обычно, имеет хорошую способность флотироваться.

Добавки гексацианоферратов(II, III) калия повышают степень флотационного извлечения как индивидуального неионогенного ПАВ (НПАВ) – Твина-21, так и технических ПАВ – ОС-20 и ОП-7

(таблица). Объем пенного продукта не превышает 3-5% объема раствора, подвергаемого флотационной обработке. Степень флотационного извлечения НПАВ достигает своего максимального значения (92-94%) при расходе гексацианоферрата(II) калия в количестве 0,5 мг на 1 мг технического НПАВ (ОП-7, ОС-20) и в количестве 0,65 мг на 1 мг индивидуального НПАВ (Твина-21). При использовании в качестве реагента гексацианоферрата(III) калия его оптимальный расход, при котором достигается наибольшее извлечение исследуемых, как индивидуальных, так и технических НПАВ составляет 0,65 мг на 1 мг НПАВ. При степени флотационного извлечения НПАВ  $\alpha = 90-96\%$  их остаточная концентрация в отработанных растворах соответствует нормам сбрасывания в городскую канализацию ( $\text{ПДК}_{\text{вода}} = 0,1 \text{ мг/дм}^3$ ).

Особенностью метода осадительной флотации является то, что при стехиометрическом или большем расходе осадителя, который необходим для полного связывания поверхностно-активных ионов в труднорастворимые сублаты (растворимость порядка  $\sim 10^{-6} \text{ М}$ ), процесс протекает в пеночном режиме (пена отсутствует).

Таблица

Влияние расхода  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  на степень флотационного извлечения НПАВ

		Исходная концентрация НПАВ - $100 \text{ мг/дм}^3$											
		Значения pH раствора – 5,6											
		$q \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ мг на 1 мг НПАВ						$q \text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ мг на 1 мг НПАВ					
		0	0,1	0,5	0,65	1	6,5	0	0,1	0,5	0,65	1	6,5
степень извлечения $\alpha, \%$	Твин-21	60	88	91	96	96	92	60	85	88	94	92	90
	ОП-7	60	77	86	93	92	89	60	79	92	86	93	90
	ОС-20	60	74	84	90	76	88	60	70	92	80	87	77

Введение в растворы ПАВ флотационных носителей (адсорбентов) (парафин, бентонит, крахмал), одновременно выполняющих функции адсорбентов и собирателей, в количестве 2-10 мг на 50 мг ПАВ повышает степень сорбционной флотации до 80-95%. Суть процесса флотационного извлечения ПАВ методом сорбционной флотации сводится к предварительному их связыванию частицами сорбента путем адсорбции и дальнейшей флотации сорбента. При сорбционной флотации из системы извлекается небольшое количество раствора (до 5-10%) по сравнению с пенным фракционированием ПАВ (безреагентная флотация).

Таким образом, установлено, что введение в водные растворы ПАВ различной природы небольших количеств реагентов (алкилкарбоксилатов калия, бентонита при извлечении катионных ПАВ, гексацианоферратов(II, III) калия, парафина, крахмала при извлечении неионогенных ПАВ, парафина, крахмала,  $\text{CaCO}_3$  при извлечении катионных, анионных и неионогенных ПАВ из их смешанных растворов, интенсифицирует процесс их флотационного извлечения и открывает новые перспективы совершенствования флотационных технологий очистки техногенных и сточных вод.

Опыты, проведенные на сточной воде Мелитопольского завода тракторных агрегатов, где в качестве флотационных реагентов использовали карбонат кальция (содержание  $\text{CaCO}_3$  – 95%) и ВПК-101 – синтетический катионный флокулянт показали, что одновременное введение в сточную воду носителя ( $\text{CaCO}_3$ ,  $500 \text{ мг/дм}^3$ ) и флокулянта (ВПК-101,  $2 \text{ мг/дм}^3$ ) позволяет снизить содержание контролируемых загрязнителей (взвешенные вещества, жиры, ионы железа(III) и хрома(IV), хлорид- и сульфат- ионы, ПАВ) и показателей ХПК, БПК<sub>5</sub> до требований, предъявляемых в большинстве городов к сточным водам, направляемым в городскую канализацию. Применение флотореагентов способствует переходу загрязнений из растворенного в нерастворенное состояние, образованию новой фазы, а далее флокуляции и сорбции. При этом не только достигается наибольшая степень очистки сточной воды, но и сокращается объем воды переходящий в пенную фракцию (до 1 – 2% от общего объема очищаемой воды).

## Литература

1. Стрельцова Е. А. Физико-химические основы флотационного выделения ионогенных поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. – Одесса: Астропринт, 1997. – 140 с.

### ԿԵՂՏԱԶՐԵՐԻ ԵՎ ՏԵԽՆՈԳԵՆ ԼՈՒՇՈՒՑԹՆԵՐԻ ՄԱՔՐՈՒՄԸ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՑԹԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ ՆՅՈՒԹԵՐԻՑ

Ստրելցովա Ե.Ա., Մազուրիկ Ա.Ա.

Ուսումնասիրված են իոնոգեն և ոչ իոնոգեն մակերևույթային ակտիվ նյութերի ֆլոտացիոն կորզման օրինաչափությունները տարբեր տիպի ֆլոտացիոն ռեագենտների միջոցով: Որոշված են նստեցնող և կրիչով ֆլոտացիաների ընթացքի օպտիմալ պայմանները օրգանական և անօրգանական բնույթի ռեագենտների օգտագործմամբ:

### 8.10. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ РЕАГЕНТНОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Цыбульская О.Н.<sup>1,2</sup>, Ксеник Т.В.<sup>1</sup>, Чириков А.Ю.<sup>1</sup>, Перфильев А.В.<sup>1,2</sup>, Буравлёв И.Ю.<sup>1,2</sup>,  
Юдаков А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии  
Дальневосточного отделения РАН,  
690022, Российская Федерация, г. Владивосток, Пр-кт 100-летия Владивостока, 159; a.v.perfilev@mail.ru*  
<sup>2</sup>*Дальневосточный федеральный университет,  
690950, Российская Федерация, г. Владивосток, ул. Суханова, 8*

**Ключевые слова:** *алюминотермия, алюминотермическое восстановление, гальванические отходы, гальваношлам, электролит хромирования.*

#### Введение

Все гальванические производства образуют жидкие отходы и стоки, содержащие вредные примеси тяжёлых металлов, неорганических кислот и щелочей, поверхностно-активных веществ и других высокотоксичных соединений. Реагентное обезвреживание сточных вод – это самый распространённый способ очистки стоков, который позволяет их нейтрализовать и обесцветить, а также перевести тяжёлые металлы в нерастворимую гидроокисную форму. Образующиеся в результате иловые осадки или гальваношламы подлежат сбору, обезвреживанию и утилизации, так как являются особенно агрессивными и токсичными отходами гальванического производства.

К наиболее трудно нейтрализуемым относятся растворы, образующиеся в технологическом цикле в процессах электролитического хромирования. Высокие концентрации соединений Cr(VI) и коррозионная активность этих кислотных растворов затрудняет их хранение и транспортировку для дальнейшей переработки.

Целью настоящей работы являлась отработка технологии реагентной очистки сточных вод гальванического производства ОАО «Дальневосточный завод “Звезда”», содержащих хром, и утилизации отработанных электролитов хромирования, находящихся на хранении на территории завода, а также исследование возможности применения метода алюминотермической обработки обезвоженного осадка (гальваношлама), образующегося в результате реагентной очистки.

#### Методика эксперимента

В качестве объекта исследования использовались жидкие и твёрдые отходы гальванического производства, а именно отработанные электролиты хромирования и обезвоженный гальваношлам, полученный в результате их нейтрализации.

Определение концентрации металлов в пробах электролита проводилось методом атомно-абсорбционного анализа на атомно-абсорбционном спектрофотометре Thermo Solaar M. Series (США). С

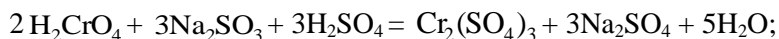


целью определения концентрации истинно растворённых соединений металлов перед анализом пробы фильтровали через микрофильтр Millipore Millex-GN (Nylon 0,2 µm).

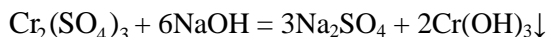
Для полноты осаждения хрома и получения пригодного для дальнейшей алюминотермической обработки осадка первоначально отрабатывалась технология реагентной обработки электролита хромирования, описанная в источнике [1]. Были определены оптимальные для восстановления и осаждения хрома соотношения реагентов, осуществлялся контроль pH и остаточного содержания хрома в растворе после реагентной обработки электролита.

Реагентную обработку осуществляли в следующей последовательности:

- восстановление  $\text{Cr}^{6+}$  до  $\text{Cr}^{3+}$  по реакции:



- осаждение  $\text{Cr}^{3+}$  в виде гидроксида по реакции:



В качестве реагента-восстановителя использовали 10%-й водный раствор сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Сульфит натрия растворяли в воде при интенсивном перемешивании и дозировали в виде раствора в пропорции 3,64 мг  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  на 1 мг  $\text{Cr}^{6+}$ . Для достижения наибольшей скорости реакции и полноты её прохождения необходимо подкисление раствора. С этой целью использовали 10%-й водный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , который дозировали до достижения pH 2,5–3. После чего производили выдержку в течение 30–40 минут. После восстановления хрома до трёхвалентного осуществляли подщелачивание 10%-м раствором NaOH до величины pH 8,5–9, при этом гидроксид хрома образовывал оседающие фракции с гидравлической крупностью до 0,1–0,2 мм/с и менее. При выходе за пределы pH 8,5–9 ухудшалась полнота извлечения гидроокиси хрома из раствора за счёт увеличения растворимости  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Для ускорения процесса осаждения какой-либо коагулянт не использовался.

Подготовка обезвоженного гальваношлама к реакции алюминотермического восстановления заключалась в удалении свободной и связанной воды с образованием оксидов, что достигается операцией термоподготовки. Для определения режима термоподготовки были выполнены термогравиметрические исследования по специально разработанной методике.

Для наработки проб обезвоженного гальванического шлама суспензия с остаточной влажностью 85–90% упаривалась при температуре 180–240 °С при атмосферном давлении до образования пастообразного осадка, после чего производилась прокалка при температуре 600–700 °С. Просушенный гальванический шлам измельчался и усреднялся.

### Результаты и обсуждение

Содержание химических элементов (металлов) в пробах отработанного электролита по результатам проведенных анализов составило: Cr – 55238 мг/л; Cd – 7,89 мг/л; Sr – 20,12 мг/л; Fe – 664,92 мг/л; Ni – 2,35 мг/л; Mg – 592,7 мг/л; Zn – 498,2 мг/л; Cu – 4049 мг/л.

В результате реагентной обработки был получен концентрированный жидкий осадок (суспензия), представляющий многокомпонентную, полидисперсную систему. Обезвоживание суспензии производили методом её сгущения при естественном осаждении твёрдых частиц, находящихся во взвешенном состоянии. При начальной концентрации хрома в электролите 55238 мг/л объём осадка составил 40% от объёма раствора.

Анализ проб раствора, полученного после реагентной обработки электролита, на содержание хрома показал соответствие полученных результатов нормам допустимых сбросов, установленных для ОАО «Дальневосточный завод “Звезда”».

Рентгенофазовый анализ отобранных образцов шлама на автоматическом рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Cu Kα-излучение) показал фазовые изменения, происходящие при различных температурах в процессе операции термоподготовки. А именно, с ростом температуры и времени выдержки пробы уменьшается число различных фаз и увеличивается количество оксидов, пригодных к алюминотермическому восстановлению и извлечению восстановленных металлов.

Известно, что алюминотермия – это процесс получения металлов и сплавов посредством восстановления оксидов металлов алюминием. Для осуществления алюминотермической реакции из порошкообразных материалов готовится шихта, которая засыпается в тигель и поджигается с помощью запальной смеси. Процесс протекает с большой скоростью, без подвода тепла извне, образующиеся металл и шлак хорошо разделяются [2]. В настоящей работе алюминотермическая реакция осуществлялась в аппарате для металлотермического восстановления гальваношламов [3].

С целью разработки рекомендаций о последующем применении продуктов реакции, полученных в результате алюминотермической утилизации гальваношламов, были выполнены исследования химического состава восстановленного металла и алюминотермического шлака.

Элементный анализ восстановленного металла, проведенный на стационарном энергодисперсионном флуоресцентном рентгеновском спектрометре EDX-800 HS (табл. 1 и 2), позволяет утверждать, что в результате алюминотермического восстановления образуется сплав, пригодный к дальнейшему использованию в металлургии.

Таблица 1. Элементный состав металлического слитка

Элемент	Fe	Cr	Al	Cu	Mn	Si	S	Ni	Mo
Содержание, %	77,699	13,498	3,918	2,748	0,924	0,695	0,402	0,095	0,021

Таблица 2. Химический состав шлака

Соединение	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Fe	Cr	Si	Mn	Cu	S	Ba	Zn	Sr	Ni
Содержание, %	78,639	10,722	6,698	1,199	0,802	0,730	0,666	0,392	0,098	0,041	0,012

Результаты исследования фазового состава шлака приведены на рис. 1.

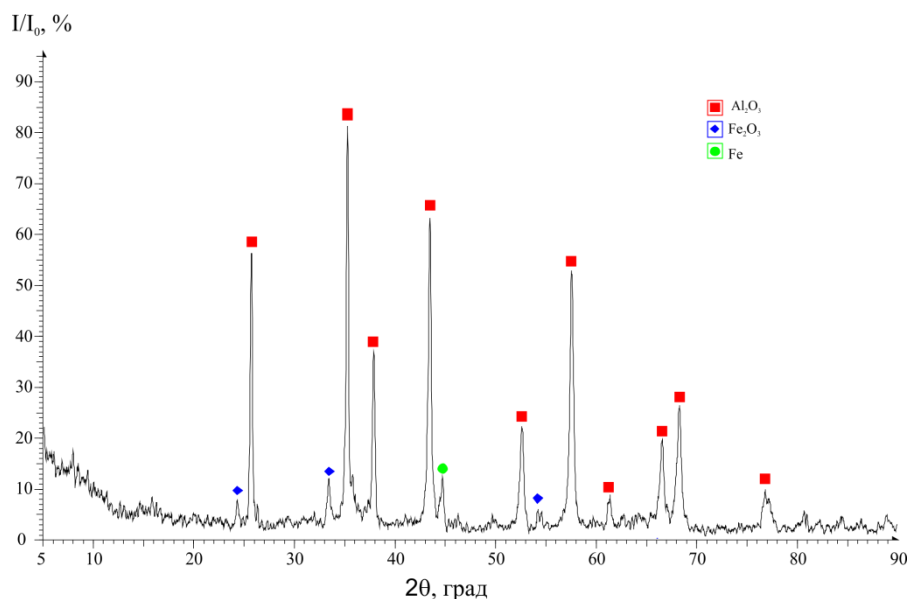


Рисунок 1. Фазовая рентгенограмма шлака

Элементный анализ и анализ фазового состава шлака свидетельствует, что основным компонентом шлака является  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – корунд. Второй весомый компонент шлака – оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и элементарное железо. Хром, марганец и другие металлы присутствуют в шлаке в небольших количествах. Это происходит по причине того, что в связи с незначительным временем нахождения шлака в жидкой фазе, восстановленные металлы не успевают стечь в нижнюю часть тигля и соединиться со слитком, а остаются в остывшем шлаке, внедренные в его структуру в виде мельчайших капель.

Таким образом, опробованная технологическая схема утилизации отработанных хромосодержащих электролитов (рис. 2) позволяет получить обезвоженный гальваношлам и провести его последующее алюминотермическое восстановление.

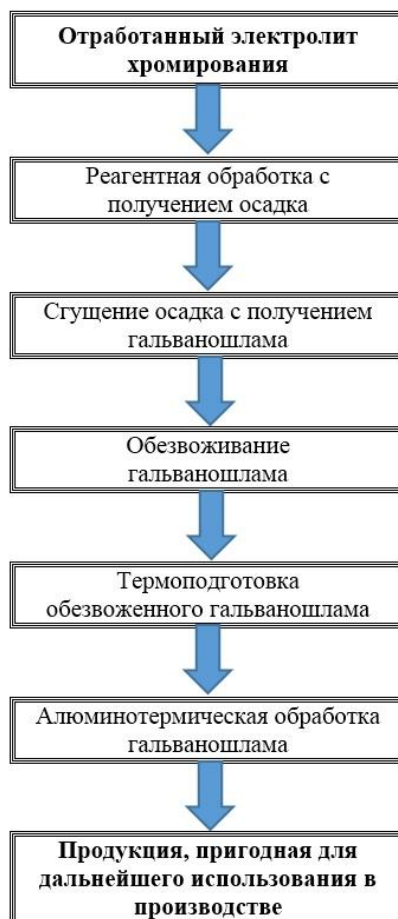


Рисунок 2. Технологическая схема утилизации хромсодержащих электролитов

### Заключение

Результаты изучения свойств полученного шлака позволяют прогнозировать его дальнейшее использование в качестве абразивного материала на предприятии «ДВЗ “Звезда”», так как по химическому составу полученный алуминотермический шлак аналогичен абразивам, используемым в пескоструйных и гидроабразивных установках, применяющихся на данном предприятии.

В результате реализации алуминотермической реакции возможно получение продуктов, безопасных для окружающей природной среды и пригодных к дальнейшему использованию в промышленном производстве.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (контракт № 02.G25.31.0035).

### Список литературы

1. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. – М.: ПИП «Глобус», 1998. – 302 с.
2. Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф. Восстановление окислов металлов алюминием. – М.: Metallurgy, 1967. – 248 с.
3. Юдаков А.А., Чириков А.Ю., Рева В.П. Пат. РФ 2419659, С22В5/04, F27В17/00 Аппарат для металлотермического восстановления шламов гальванических производств / Институт химии ДВО РАН, ООО «НПО Эколог»; заявл. 31.05.2010, опубл. 27.05.2011.

**ՌԵԱԳԵՆՏԱՅԻՆ ՄՇԱԿՄԱՆ ՄԵԹՈԴՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ԳԱԼՎԱՆԱԿԱՆ ԱՐՏԱԴՐՈՒԹՅԱՆ  
ԹԱՓՈՆՆԵՐԻ ՉԵԶՈՔԱՑՄԱՆ ՀԱՄԱՐ**

**Ցիբուլսկայա Օ.Ն., Կսենիկ Տ.Վ., Չիրիկով Ա. Յու., Պերֆիլև Ա.Վ., Բուրավյով Ի. Յու.,  
Յուդակով Ա.Ա.**

Հոդվածում բերված են Ռուսաստանի հեռավոր արևելքի ձեռնարկություններից մեկի գալվանական արտադրամասի քրոմապատման էլեկտրոլիտների չեզոքացման աշխատանքների արդյունքները: Քրոմի կոնցենտրացիան նրանցում կարող է հասնել 55 գ/լ և ավելի: Առաջարկված է գալվանական թափոնների կոմպլեկս մշակման սխեմա, որը թույլ է տալիս ստանալ գալվանական խարամ՝ դրա հետագա ալյումոթերմիկ վերականգնման հնարավորությամբ: Վերականգնված մետաղի քիմիական բաղադրության ուսումնասիրությունը ցույց է տվել դրա հետագա օգտագործման հնարավորությունը մետալուրգիայում: Ալյումոթերմիկ մեթոդով ստացված խարամի հատկությունների ուսումնասիրությունը թույլ է տվել կանխատեսել դրա հետագա օգտագործումը իբրև հղկող նյութ, քանի որ քիմիական բաղադրությամբ խարամը նման է հղկող նյութերին, որոնք օգտագործվում են ավազա-շթային սարքերում:

**Секция 9. Анализ и контроль химических производств, техногенных  
и природных объектов**

## 9.1. ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ТИТАНЕ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Васильева М.С.<sup>1,2</sup>, Плюснина В.И.<sup>2</sup>, Маринина Г.И.<sup>2</sup>, Лапина А.С.<sup>2</sup>,  
Арефьева О.Д.<sup>2</sup>, Руднев В.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Институт химии ДВО РАН, 690022, г. Владивосток -22, Проспект 100-лет Владивостоку, 159, Институт химии ДВО РАН, Россия*

<sup>2</sup> *Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, д. 8, г. Владивосток, Россия  
E-mail: vasilyeva\_ms@mail.ru*

**Ключевые слова:** металлоксидные электроды, оксид титана, плазменно-электролитическое оксидирование, потенциометрия, гидрохимические показатели

Потенциометрический метод является одним из перспективных методов анализа водных объектов благодаря чувствительности, точности, простым и надежным способом детектирования аналитического сигнала, не требующим сложной дорогостоящей аппаратурной базы [1–2]. Разработка и изучение новых чувствительных, высокоселективных, надежных, долговечных сенсоров позволяет расширить возможности использования электрохимических методов анализа для решения эколого-аналитических проблем. Перспективными сенсорами в различных видах потенциометрического титрования являются полупроводниковые, в том числе металлоксидные полупроводниковые электроды, в ряде случаев модифицированные благородными металлами.

Оксидные слои, имеющие разнообразный химический состав и хорошее сцепление с основой, могут быть получены на поверхности вентильных металлов, в том числе на титане простым и одностадийным методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [3, 4]. ПЭО сопровождается включением в покрытия компонентов электролита и образованием при определенных режимах высокоразвитой (высокопористой, дефектной) поверхности, которая в ряде случаев может обладать высокими сорбционными и ионообменными свойствами.

Целью работы являлось исследование некоторых электроаналитических свойств металлоксидных электродов, сформированных методом ПЭО в тетраборатном электролите, в том числе дополнительно модифицированных платиной, и использование их для определения ряда гидрохимических показателей качества техногенных вод.

Оксидные пленки на титане формировали методом ПЭО в гальваностатических условиях при эффективных плотностях тока  $i$ , А/см<sup>2</sup>: 0,05; 0,1; 0,2. Источник тока – тиристорный преобразователь с импульсной однополярной формой тока. Для модифицирования платиной ПЭО-образцы выдерживали в 0,02 М растворе H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> в течение 1 ч и далее прокаливали в муфельной печи в течение 4 ч при 500 °С. Немодифицированные и модифицированные электроды получили обозначения: (0,05)Ti/TiO<sub>2</sub>, (0,1)Ti/TiO<sub>2</sub>, (0,2)Ti/TiO<sub>2</sub>, (0,05)Ti/TiO<sub>2</sub>Pt, (0,1)Ti/TiO<sub>2</sub>Pt, (0,2)Ti/TiO<sub>2</sub>Pt.

Потенциометрические измерения проводили с использованием ионо- и pH-метра Radelkis OP-265/1, электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1-М-1. Конечную точку титрования (к.т.т.) находили по скачку потенциала, отвечающему моменту завершения реакции. В качестве рабочих электродов использовали полученные ПЭО-электроды, а также традиционно используемые стеклянный (СЭ), платиновый (Pt) и серебряный (Ag) электроды. В качестве объектов исследования были использованы шахтные воды шахт «Углекаменская» и «Нагорная» (г. Партизанск, Приморский край, РФ). Потенциометрическое определение щелочности (Alk, мг-экв/л) и содержания хлоридов (С<sub>Cl<sup>-</sup></sub>, мг/л) в исследуемых водных объектах проводили в сравнении с методиками визуального титрования в соответствии с ГОСТ Р 52963-2008 и ГОСТ 4245-72.

Из рис. 1а видно, что при низкой плотности тока формируются покрытия с однородной микропористой поверхностью. С увеличением плотности тока появляются более крупные поры и широкие протяженные каналы – следы более мощных микродуговых разрядов (рис. 1б). На поверхности модифицированных ПЭО-покрытий наблюдаются в небольшом количестве наноразмерные частицы шарообразной формы и агломераты из таких частиц (рис. 1в), в составе которых обнаружено до 10 ат.% Pt. На основании данных рентгеноэлектронной спектроскопии и рентгенофазового анализа установлено, что платина находится в атомарном состоянии.

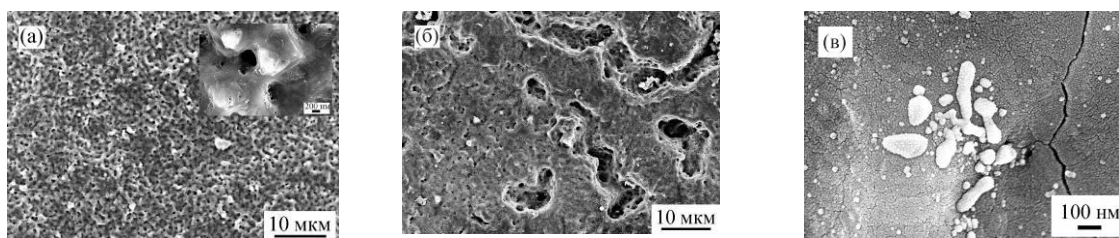


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности электродов:  
а – (0,05)Ti/TiO<sub>2</sub>; б – (0,1)Ti/TiO<sub>2</sub>; в – (0,05)Ti/TiO<sub>2</sub>,Pt

Проведенные исследования показали, что электродные функции всех ПЭО-электродов линейны во всем исследуемом диапазоне pH, рис. 2, табл. 1. Коэффициенты «b» для металлооксидных электродов ниже нернстовского (59,16 мВ/pH), что вообще характерно для системы металл/оксид. Наиболее близкое к теоретическому значение «b» (52,30 мВ/pH) определено для ПЭО-электрода, полученного при наименьшей плотности тока. После пропитки и отжига крутизна электродной функции электродов во всех случаях уменьшается, что свидетельствует о снижении pH-чувствительности электродов.

Таблица 1. Параметры линейной регрессии  
 $E=a-bpH$  ( $n = 3$ ;  $P = 0,95$ )

Электрод	a	b	R <sup>2</sup>
(0,05)Ti/TiO <sub>2</sub>	81,33	-52,30	0,99
(0,1)Ti/TiO <sub>2</sub>	88,63	-51,75	0,99
(0,2)Ti/TiO <sub>2</sub>	172,30	-49,45	0,99
(0,05)Ti/TiO <sub>2</sub> ,Pt	121,87	-24,43	0,95
(0,1)Ti/TiO <sub>2</sub> ,Pt	193,30	-24,20	0,99
(0,2)Ti/TiO <sub>2</sub> ,Pt	310,53	-43,43	0,95

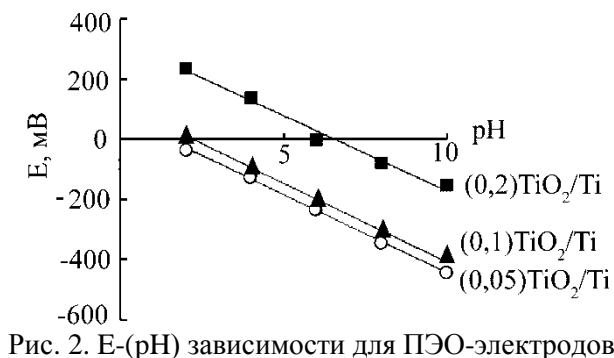


Рис. 2. E-(pH) зависимости для ПЭО-электродов

Проведенные исследования показали, что все исследуемые электроды генерируют аналитические сигналы в точке эквивалентности в потенциометрических титрованиях по различным типам реакций, табл. 2.

Таблица 2. Значения скачков потенциала ( $\Delta E/V\Delta$ , мВ/мл) для исследуемых электродов при титровании по различным типам реакций ( $n = 10$ ;  $P = 0,95$ )

Электрод	Вид титрования			
	Кислотно-основное (0,05 M NaOH – 0,1M HCl)	Окислительно-восстановительное (0,05 M Fe(II) – 0,05 M Ce(IV))	Комплексонометрическое (0,05 M Fe(III) – 0,1 M ЭДТА)	Осадительное (0,05 M NaCl – 0,05 M AgNO <sub>3</sub> )
СЭ	209,7±3,8	-	-	-
Pt	-	259,3±12,1	117,0±4,0	-
Ag	-	-	-	180,3±3,2
(0,05)Ti/TiO <sub>2</sub>	417,7±5,5	66,7±5,9	47,7±4,2	244,0±4,0
(0,2)Ti/TiO <sub>2</sub>	268,7±7,2	27,0±13,9	31,3±3,9	236,7±3,8
(0,05)Ti/TiO <sub>2</sub> ,Pt	173,3±3,4	301,3±23,6	160,3±4,3	224,0±4,7
(0,2)Ti/TiO <sub>2</sub> ,Pt	239,3±5,5	78,3±8,3	101,0±2,4	215,7±3,7

В кислотно-основном и осадительном титрованиях наибольший скачок потенциала дают немодифицированные, тогда как в комплексонометрическом и окислительно-восстановительном титрованиях – модифицированные ПЭО-электроды, сформированные при плотности тока 0,05 А/см<sup>2</sup>. Величина скачка потенциала во всех случаях в точке эквивалентности сопоставима с указанной величиной для традиционно используемых в этих видах титрований электродов.

Согласно данным таблицы 3, содержание щелочности и хлоридов, определенное потенциометрическим титрованием с использованием как традиционно-используемого электрода (СЭ или Ag) так и ПЭО-электрода, сопоставимы между собой и с результатами визуального титрования. Следует отметить, что существенными недостатками СЭ являются высокое сопротивление и хрупкость, необходимость предварительной обработки и вымачивания в растворе анализируемого иона, чего лишены твердофазные ПЭО-электроды.

Таблица 3. Результаты определения щелочности и хлоридов в техногенных водах ( $n = 10$ ,  $P = 0.95$ )

ИЭ	С <sub>Cl<sup>-</sup></sub> , мг/л Углекаменская»	С <sub>Cl<sup>-</sup></sub> , мг/л «Нагорная»	ИЭ	Alk, мг-экв/л Углекаменская»	Alk, мг-экв/л «Нагорная»
Ag	8,2±3,2	11,8±3,2	СЭ	31,3±3,7	4,0±0,0
(0,2)Ti/TiO <sub>2</sub>	9,3±0,0	10,6±3,2	(0,05)Ti/TiO <sub>2</sub>	32,0±0,0	4,0±2,8
Визуальное титрование	12,6±1,9	12,7±1,5	Визуальное титрование	30,1±1,5	3,5±0,5

Таким образом, методом ПЭО получены оксидные слои на титане, в том числе модифицированные платиной, проявляющие характерные для металлоксидных электродов электроаналитические свойства. Установлена корреляция между условиями формирования, морфологией поверхности, рН-чувствительностью ПЭО-электродов и величиной генерируемого на них аналитического сигнала. Показана возможность применения полученных электродов для анализа техногенных вод на примере потенциометрического определения щелочности и хлоридов. Следует отметить преимущества полученных металлоксидных систем, вследствие их полифункциональности, возможности с помощью одного электрода определять в данном случае два гидрохимических показателя качества техногенных вод – щелочности и содержания хлорид-ионов.

#### Список литературы

1. Власов Ю. Г., Бурахта В.А., Ермоленко Ю.Е. Слабоселективные сенсоры на основе полупроводниковых соединений GaAs и GaSb для потенциометрического анализа жидких сред // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76, № 4. С. 589–591.
2. Бурахта В.А., Хасаинова Л.И. Определение пиретроидов потенциометрическим титрованием нитратом серебра с индикаторными электродами из полупроводниковых материалов // Журн. аналит. химии. 2001. Т.56, № 10. С. 1086–1090.
3. Черненко В.И., Снежко Л.А. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991. 128 с.
4. Суминов И. В., Белкин П. Н., Эпельфельд А. В., Людин В. Б., Крит Б. Л. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов : в 2-х томах Т. II / под общ. ред. И. В. Суминова. М.: Техносфера, 2011. 512 с.



## ՊԼԱՋՄԱ-ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՏԻՏԱՆԻ ՎՐԱ ՁԵԱՎՈՐՎԱԾ ՕՔՍԻԴԱՑԻՆ ՇԵՐՏԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՆԼԻՏԻԿ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վասիլեվա Մ.Ս., Պյոսսինա Վ.Ի., Լապինա Ա.Ս., Մարինինա Գ.Ի., Արեֆեվա Օ.Դ., Ռոտնեկ Վ.Ս.

Ցույց է տրված ՊԵՕ-շերտերով մոդիֆիկացված և չմոդիֆիկացված մետաղ-օքսիդային էլեկտրոդների օգտագործման հնարավորությունը տարբեր տեսակի քիմիական ռեակցիաների և բնական ու տեխնիկական ջրերի անալիզի պոտենցիոմետրիկ բացահայտման համար:

## 9.2. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ ДЕЗИНФЕКЦИИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ: ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ТОКСИЧНЫХ ОКСОГАЛОГЕНОВ

Наянова Е.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Химический  
факультет* Российская Федерация, 603950, ГСП-20, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23  
[lenochka\\_nayanov@mail.ru](mailto:lenochka_nayanov@mail.ru)

**Ключевые слова:** дезинфекция воды, оксогоалогены, определение, фотометрия

Используемые в настоящее время средства фотометрического контроля качества питьевой воды существенно уступают другим методам инструментального анализа из-за недостаточной чувствительности и избирательности определения токсичных оксоанионов хлора и брома. Нормируемые гипохлорит-, хлорит-, хлорат-, перхлорат- и бромат-ионы содержатся как в рекомендуемых наиболее «безопасных» дезинфицирующих гипохлоритных растворах, так и обеззараженной хлорирующими реагентами и (или) озоном питьевой воде.

Целью исследования являлось изучение реакционной способности фотометрических редокс-индикаторов различных классов по отношению к экологически проблемным оксосоединениям хлора и брома. Разработка на этой основе комплекса унифицированных методик избирательного фотометрического определения низких содержаний указанных аналитов в питьевой воде и дезинфицирующих гипохлоритных растворах.

Объектами анализа являлись водоисточники питьевой воды различного солевого состава и степени очистки или обеззараживания. В их число входит: вода централизованного водоснабжения и природных источников промышленных, сельскохозяйственных и лесопарковых территорий, а также бутилированная вода, обеззараженная озоном. Кроме этого – дезинфицирующие гипохлоритные растворы натрия и кальция.

Основная часть исследований выполнена с использованием тиазинового красителя метиленового голубого (МГ) как наиболее чувствительного и избирательного фотометрического реагента. Окислительная деструкция (обесцвечивание) МГ указанными оксосоединениями происходит в среде 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или в области pH 2 – 6. Степень деструкции МГ в зависимости от природы окислителя (оксоформы галогена) и его концентрации изменяется в пределах от 0.5 до 15 %.

В оптимальных условиях анализа рассчитаны пределы обнаружения (С<sub>мин</sub>), оценены диапазоны концентраций и избирательность определения искомых оксоанионов. Величины С<sub>мин</sub> (мг/л) составляют: для гипохлорита (7·10<sup>-3</sup>); хлорита (8·10<sup>-3</sup>); хлората (3·10<sup>-3</sup>); перхлората (9·10<sup>-2</sup>); бромата (3·10<sup>-4</sup>). Диапазоны определяемых содержаний варьируются от 1·10<sup>-3</sup> до 1 мг/л. Допустимое соотношение по массе сопутствующих оксоформ элементов изменяется в пределах от 1:50 до 1:200.

Установлено, то в процессе хранения (что часто наблюдается на практике) растворов гипохлоритов натрия и кальция с нормативным показателем (вначале наблюдений) 2 % «активного» хлора содержание хлорит-ионов уменьшается в 14 – 20 раз, в то же время увеличивается концентрация более токсичных перхлорат- и бромат-ионов (в 2 – 7 раз).

Поэтому необходимо применять исходные реагенты для получения гипохлоритов с меньшим количеством примеси бромидов и оптимизировать время хранения растворов дезинфектантов.

В разводящих водопроводных сетях централизованного водоснабжения в весенний период, когда используют «гиперхлорирование» имеет место незначительного превышения уровня ПДК по хлоритам.

В бутилированной питьевой воде различных регионов России увеличение содержания броматов, в большинстве случаев не превышающее пороговое значение, происходит симбатно повышению концентрации бромид-ионов. Использование озона для дезинфекции питьевой воды (особенно подземной, содержащей в некоторых источниках большое количество бромидов) приводит к образованию высокотоксичных бромат-ионов. В этой связи необходимо совершенствование технологии такого способа обеззараживания воды и регулярного контроля её качества по содержанию броматов.

По сравнению с известными фотометрическими способами пределы обнаружения токсичных оксогоалогенов уменьшены на 1 – 2 порядка, избирательность анализа увеличена в 50 – 100 раз. Полученные аналитические характеристики позволяют контролировать фоновое содержание токсикантов вдали от критической ситуации. Относительная погрешность не превышает 5–7 %. Предлагаемый комплекс методик является конкурентноспособным по отношению к высокобюджетным методам ионной хроматографии и атомной спектроскопии, отличаясь доступностью аппаратуры и реактивов.

### ԽՄԵԼՈՒ ՋՐԻ ՎԱՐԱԿԱԶԵՐԾՄԱՆ ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԱՐԳԱՄԻՔՆԵՐԸ: ԹՈՒՆԱՎՈՐ ՕՔՍԻԶԱԼՈԳԵՆՆԵՐԻ ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՎԵՐԱՀԱՄԱՐԵՐ

Նայանովա Ն.Վ.

Զեկույցում ներկայցված են խմելու ջրի մաքրման անօրգանական արգասիքների միասնականացված համալիր մեթոդները, որոնցում օգտագործված է մեթիլեն երկնագույն ֆոտոմետրիկ ռեագենտը:

### 9.3. ТИАЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ КАК РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО – АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАДМИЯ В ТАБАКЕ, МОЛОКЕ И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ

Мкртчян С. В, Арстамян Ж. М.

*Институт геологических наук НАН РА,  
Ереван, 37419, пр. Маршала Баграмяна 24  
[infocenter@nature.am](mailto:infocenter@nature.am)*

**Ключевые слова:** экстракция, кадмий, тиазиновые красители, табак, молочные продукты

Благодаря некоторым ценным свойствам (антикоррозийным, полупроводниковым и др.) кадмий и его соединения широко применяются в технике, атомной промышленности, военном деле и др. Однако кадмий – высокотоксичный кумулятивный яд, оказывает сильное воздействие на живые организмы, поэтому аналитический контроль за содержанием кадмия в объектах окружающей среды на уровне ПДК (недельная безопасная доза составляет 6,7-8,3 мкг/кг) остается важной экологической задачей.

С этой точки зрения ранее нами были разработаны экстракционно–абсорбциометрические (ЭА) методы определения кадмия трифенилметановыми красителями.

В данной работе рассмотрены возможности применения красителей тиазинового ряда: тетраметилтионина (ТМТ), триметилтионина (ТрМТ) и толудинового голубого (ТГ) для определения микрограммовых количеств кадмия.

Установлены оптимальные условия образования и экстракции ионных ассоциатов (ИА) из сернокислых растворов от pH 1 до 2 и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В качестве экстрагента применяли дихлорэтан. Однако для подавления извлечения простой соли красителя при ТМТ и ТрМТ применяли бинарную смесь дихлорэтана с толуолом в соотношении 1:3, что способствует уменьшению оптической плотности (ОП) «холостого опыта»

и повышению ОП ИА. Оптимальная концентрация иодида калия составляет  $2 \cdot 10^{-2}$  до  $7 \cdot 10^{-2}$  М, а красителей -  $3.26 \cdot 10^{-4}$  до  $1.09 \cdot 10^{-3}$  М.

Состав ИА кадмия установили спектрофотометрическими методами: прямой линии Асмуса и сдвига равновесия. Молярное соотношение Cd (II) к катиону красителя в ИА составляет 1:1.

Методом повторной экстракции найдены коэффициенты распределения кадмия и рассчитаны степени однократного извлечения (R): R = 0,99 (ТМТ), R = 0,96 (ТрМТ) и R = 0,95 (ТГ). Экстракционное равновесие достигается за 0,5-1,0 мин. Согласно литературным данным увеличение концентрации красителя уменьшает реэкстракцию ИА. ОП экстрактов ИА не меняется в течение нескольких часов.

Закон Бера соблюдается в интервале концентраций кадмия 0,625-12,5 мкг/мл.

Рассчитаны молярные коэффициенты погашения  $\varepsilon$  ИА. Чувствительность определения кадмия повышается с возрастанием числа метильных групп: ТГ ( $\varepsilon=36000$ ), ТрМТ ( $\varepsilon=56000$ ), ТМТ ( $\varepsilon=83000$ ).

Кадмий (II) входит в состав ИА в виде координационно-ненасыщенного галогенидного анионного однозарядного комплекса  $[Cd\Gamma_3]^-$ , где  $\Gamma^-$  -  $\Gamma^-$ .

Экстракция координационно-ненасыщенного галогенидного анионного комплекса кадмия протекает по сольватному механизму. Координационная сфера кадмия может дополняться молекулой воды, образуется  $[Cd\Gamma_3 \cdot H_2O]$ , который извлекается в виде соединения  $B[Cd\Gamma_3 \cdot S]$ , сольватированного молекулой растворителя (S), где B – катион красителя,  $\Gamma^-$  -  $\Gamma^-$ .

На основании установленных нами оптимальных условий экстракции разработан эффективный экспресс прямой ЭА метод определения микрограммовых количеств кадмия в табаке, молоке, сметане, твороге.

Предложенный метод не требует флотации, декантации и растворения осадка ИА в ацетоне, с последующим измерением ОП растворов образующихся окрашенных соединений, что сокращает продолжительность анализа и повышает воспроизводимость метода. Метод отличается также высокой чувствительностью, избирательностью, что позволяет определить кадмий в многокомпонентных системах без предварительного концентрирования или отделения кадмия от сопутствующих ионов или веществ, исключает загрязнение исследуемого раствора сорбентами и соэкстракцию. Экспрессность, простота используемой аппаратуры делают метод доступным для заводских лабораторий и повседневного анализа.

По избирательности изученные реагенты мало отличаются. Миллиграммовые количества многих сопутствующих кадмию элементов не мешают определению микрограммовых количеств кадмия.

**ԹԻԱԶԻՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ԱԶԴԱՆՅՈՒԹԵՐ  
ԾԽԱԽՈՏԻ, ԿԱԹԻ ՄԵՋ ԵՎ ԿԱԹՆԱՍԹԵՐՔՈՒՄ ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ  
ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱԲՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԱԿԱՆ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՄԱՐ**

**Մկրտչյան Ս.Վ., Արստամյան Ժ.Մ.**

Հետազոտվել են թիագինային շարքի ներկանյութեր՝ տետրամեթիլթիոնինի, տրիմեթիլթիոնինի և տոլուիդինային կապույտի, կիրառման հնարավորությունը կադմիումի միկրոգրամային քանակների որոշման համար: Հաստատվել են իոնական ասոցիատների առաջացման և լուծահանման օպտիմալ պայմանները, լուծահանման մեխանիզմը: Մեթոդը կիրառվել է ծխախոտի, կաթի մեջ և կաթնամթերքում կադմիումի որոշման համար:

#### 9.4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ РАЗЛИЧНЫМИ ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Сиракян М.А., Вардерсян Г.Ц., Котикян С.Ю.,  
Торосян А.Т., Гаспарян Н.К.

*Кафедра Общей химии и химических процессов, Национальный политехнический университет  
Армении, Ереван, Армения, e-mail: [analitik40@mail.ru](mailto:analitik40@mail.ru), тел. (091)505038*

**Ключевые слова:** бентонит, пемза, глауконит, сорбция

Несовершенные технологии обработки промышленных сточных вод привели к тому, что в водных бассейнах накопилось большое количество неорганических экотоксиканов - различных соединений тяжелых металлов. Следовательно, в числе многочисленных задач важное значение имеет решение проблемы предотвращения загрязнения биосферы от тяжелых металлов.

Увеличивающиеся масштабы производства и повышение требований к качеству воды диктуют необходимость поиска все более эффективных способов удаления загрязнений из природных и сточных вод, возврата очищенных стоков для повторного использования.

Одним из наиболее перспективных методов глубокой очистки природных и сточных вод является сорбция на неорганических материалах природного происхождения, позволяющая снизить содержание в воде тяжелых металлов практически до любой остаточной концентрации, обеспечивающая отсутствие вторичных загрязнений и управляемость процессом [1].

В приведенных в литературе работах [2,3] обобщены результаты исследований ионообменных свойств различных минералов. Установлено, что ряд природных минералов (глины, цеолиты, бентониты и др.) отличаются высокими сорбционными свойствами и широким распространением в природе. Этим и обусловлено их применение в качестве экономически целесообразного сырья в технологии очистки различного типа вод. Необходимо также отметить, что сорбционные свойства природных сорбентов зависят от их природного местонахождения, обуславливающего их состав [2]. По этой причине применение имеющихся на территории Республики Армения природных минеральных веществ с сорбционными свойствами, в частности в процессе поглощения тяжелых металлов из сточных вод, является актуальной и первоочередной задачей.

На территории Армении выделяется несколько крупных регионов, в которых имеются месторождения различных природных сорбционных материалов. Как правило, глубина залеганий этих материалов достаточно небольшая, что позволяет осуществлять их добычу открытым способом, благодаря чему они характеризуются невысокой стоимостью.

В представленной работе приведены результаты исследований физико-химических закономерностей сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  различными природными минералами (пемза Пемзашена (ПП), Иджеванский бентонит (ИБ), Котайкский глауконит (зеленая глина (ЗГ)), Егегнадзорская глина (ЕГ)).

**Экспериментальная часть.** Процесс сорбции осуществляли в статических условиях из модельных растворов, содержащих ионы  $\text{Cu(II)}$ , методом отдельных навесок. На 1 г сорбента добавляли 100 мл раствора, содержащего ион  $\text{Cu(II)}$  с известной концентрацией. Смесь взбалтывали на встряхивателе. После окончания процесса сорбции растворы отделяли от сорбента фильтрованием. Степень поглощения ионов металла определялась остаточной концентрацией иона меди в растворе методом инверсионной полярографии на полярографе "ЭКОТЕСТ ВА".

В результате предварительных исследований было определено время установления сорбционного равновесия, которое при взаимодействии сорбента и раствора не превышало 8 часов.

Эффективность процесса была оценена степенью поглощения металла из раствора ( $S, \%$ ) и временем взаимодействия ( $\tau$ ). Результаты приведены в таблице и на рис.1 в виде кинетических кривых.

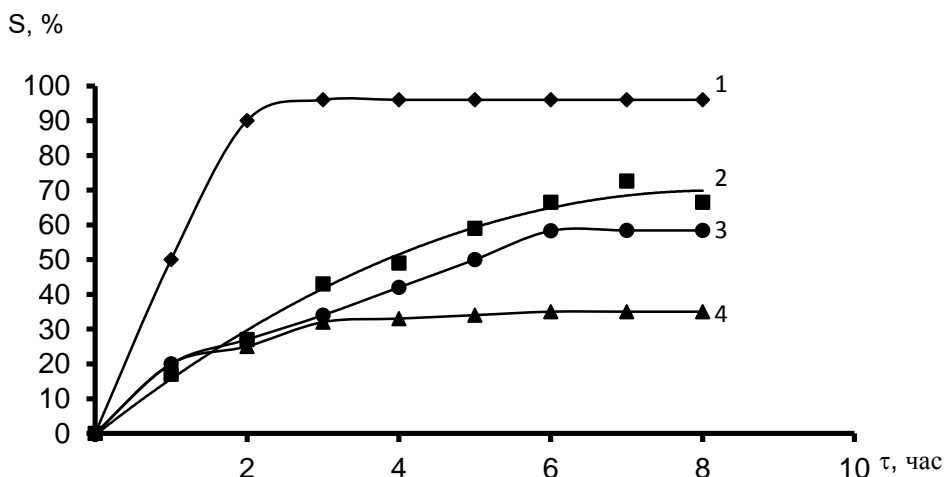


Рис.1. Зависимость степени поглощения (S,%) иона Cu(II) от времени взаимодействия фаз:  
1- ЗГ; 2- ЕГ; 3- ИБ; 4- ПП;  $C_{\text{вых}}=0,2$  г/л; pH=5,6

Как видно из экспериментальных данных, концентрация ионов меди резко изменяется в течение первого часа, и состояние равновесия в случае различных сорбентов устанавливается в различные промежутки времени. Причем, с кинетической точки зрения, отличается зеленая глина (за два часа степень поглощения достигает ~92%), в то время как в случае пемзы в течение 3...6 часов она составляет 30...35%.

Из главных факторов, действующих на сорбцию ионов металла из раствора, можно отметить кислотность среды. Так как в зависимости от кислотности среды соединения меди могут по-разному взаимодействовать с поверхностями сорбентов, следовательно, изучалось влияние кислотности среды на сорбционное равновесие в системе медьсодержащий раствор-сорбент. pH растворов менялась от 1 до 9,2, а концентрация ионов Cu(II) - от 10 до 30 мг/л. Растворы встряхивались до установления сорбционного равновесия.

Из полученных опытных данных следовало, что, например, зеленая глина проявляла максимальную сорбционную емкость при pH раствора от 5 до 6, в то время как в сильнокислой и щелочной средах способность поглощения довольно низкая – соответственно 65 и 45%. Полученные при оптимальных условиях сорбции результаты можно объяснить с электрохимической точки зрения кислотно-щелочными свойствами образованных ионов.

Немаловажное значение имеет также определение зависимости сорбционных свойств ионов меди использованными сорбентами при наличии различных солей (NaCl и CaCl<sub>2</sub>). Опыты проводились при условии pH~6 растворов, при котором сохраняется наибольшая степень поглощения.

На рис. 2 и 3 приведены зависимости степени поглощения ионов Cu(II) от концентрации солей сорбентами с наибольшими сорбционными свойствами.

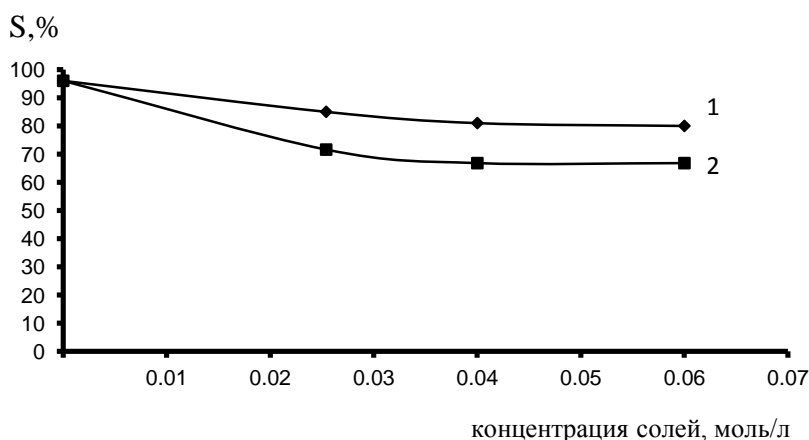


Рис.2. Влияние электролитов на степень сорбции меди зеленой глиной:  
1-NaCl; 2- CaCl<sub>2</sub>;  $C_{\text{вых}}=0,2$  г/л; pH=5,6

Из кривых видно, что при двух сорбентах наличие электролитов в некоторой степени уменьшает сорбцию металлов, протекает частичная десорбция меди. Следовательно, при более высоком солесодержании

сточных вод необходимо осуществить предварительную деминерализацию очищающихся вод, например, методом мембранного фильтрования.

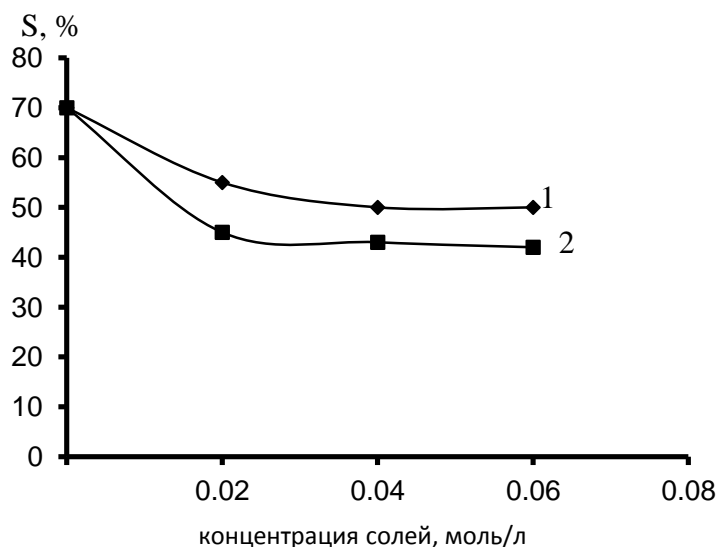


Рис.3. Влияние электролитов на степень сорбции меди Егегнадзорской глиной:  
1- NaCl; 2- CaCl<sub>2</sub>; C<sub>вых</sub>=0,2 г/л; pH=5,6

Синтезированный сорбент помещался в фильтровальный модуль диаметром 30 и высотой 500 мм. Исследования проводились для раствора меди с концентрацией 50 мг/л, что соответствует средней концентрации промывных вод процессов меднения. Скорость фильтрования раствора поддерживалась постоянной. Полученные экспериментальные данные показали, что при использовании модифицированной загрузки степень извлечения ионов меди достаточно велика (98%) при пропускании первых порций раствора.

При этом, сложность применения глинистых материалов заключается в том, что их невозможно использовать в виде загрузки в ионнообменных фильтрах в чистом виде ввиду гидравлического сопротивления и легкости вымывания. Поэтому глину необходимо предварительно наносить в виде тонкого слоя на подготовленный каркас для предотвращения уноса частиц при фильтровании. В качестве такого материала нами предлагается применение перлита Арагацского месторождения (ВП), модифицированного глауконитом, обеспечивающего достаточную эффективность очистки при сравнительно невысоком рабочем давлении в фильтре.

Таким образом, из представленных опытных данных можно заключить, что зеленая глина отличается высокими сорбционными свойствами относительно ионов меди, и ее можно использовать в качестве перспективного поглотителя в процессе сорбции меди из сточных вод.

На основании полученных данных в дальнейшем будет предложена технологическая схема очистки промывных вод процессом меднения.

## ԾԱՆԴ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՍՈՐԲՄԱՆ ՕՐԴՆԱԶՄՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲՆԱԿԱՆ ՏԱՐԲԵՐ ՍՈՐԲԵՆՏՆԵՐՈՎ

ՄԻՐԱԿԱՆՅԱՆ Մ.Ա., ՎԱՐԴԵՐԵՍՅԱՆ Գ.Ց., ՈՏԻՎՅԱՆ Ս.Ց., ԹՈՐՈՍՅԱՆ Ա.Թ., ԳԱՄՊԱՐՅԱՆ Ն.Կ.

Ուսումնասիրվել են Cu(II) իոնների բնական տարբեր սորբենտներով (բենտոնիտ, պեմզա, կանաչ կավ) սորբման գործընթացի ֆիզիկաքիմիական օրինաչափությունները: Հաստատվել է, որ հետազոտված սորբենտներից առանձնանում է կանաչ կավը (գլաուկոնիտը), իր բարձր սորբային հատկությամբ:

**Секция 10. Образование в области химической технологии и природоохранной инженерии**

## 10.1. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ УЧЕБНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ТЕКСТОВ ДЛЯ РАЗВИТИЯ КРИТИЧЕСКОГО МЫШЛЕНИЯ СТУДЕНТОВ ГОРНОГО И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО НАПРАВЛЕНИЙ ПОДГОТОВКИ В УНИВЕРСИТЕТЕ

Вострикова Н.М. \*, Безрукова Н.П.\*\*

\* *Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского Федерального Университета, 660025 Россия, г.Красноярск, пр. им. газеты «Красноярский рабочий», 95; vnatali59@mail.ru*

\*\* *ФГБОУ ВПО «Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева», 660049 Россия, г.Красноярск, ул.А.Лебедевой, 89; bezrukova@kspu.ru*

**Ключевые слова:** критическое мышление, учебные химические тексты, принципы критической насыщенности и критической корректности информации

Умение критически мыслить является неотъемлемой составляющей профессиональной компетентности современного специалиста. Развитию понятия «критическое мышление» в отечественной психологии способствовали работы П.Я. Гальперина, В.В. Давыдова, А.В. Брушлинского, О.С. Тихомирова, М.И. Еникеева, О.С. Рубинштейна и др. Однако на сегодняшний день общепринятого понятия «критическое мышление» нет. Несмотря на различие определений, все исследователи в основе критического мышления выделяют *оценочно-рефлексивную деятельность*, включающую *оценку, контроль, рефлексия*. Отмечается роль интеллектуальных умений и умений контроля и самоконтроля, а также эмоций. При этом критичность как компонент мыслительной деятельности, проявляется совместно с аналитическим, логическим и другими видами мышления. По мнению ряда исследователей, к основным умениям, необходимым для критического мышления, относятся умения анализировать информацию, видеть и разрешать противоречия, выдвигать и проверять гипотезы, находить и исправлять логические ошибки, доказывать достоверность знаний и истинность выдвигаемых решений, находить правильные решения и осуществлять поиск альтернативных путей решения задачи [1; 2].

Проблема формирования и развития критического мышления студентов в высшей школе является многоаспектной. Имеются исследования, связанные с использованием активных методов, инновационных технологий и форм организации учебно-познавательной деятельности студентов с целью развития критического мышления [3]. Важную роль играет и содержательный аспект – представление информации в учебных текстах [4; 5]. В данной работе обсуждаются особенности формирования учебных химических текстов для развития критического мышления студентов - будущих металлургов и инженеров горного дела при обучении химическим дисциплинам.

Следует отметить, что термин «текст» относится не только к письменно зафиксированной речи, а ко всякой связной, целостной и относительно законченной последовательности объединенных некоторым смыслом знаковых единиц, образующих в своей совокупности сообщение [6, с.477-478]. Статус учебного приобретает текст, проектируемый, приспособляемый, анализируемый, комментируемый с образовательными целями различными сторонами учебного процесса – как обучающими, так и обучаемыми. Нами под учебным химическим текстом понимается химическая информация, используемая субъектами учебного процесса как в аудиторной, так и внеаудиторной работе, в печатном, цифровом или вербальном виде, в том числе в виде компьютерных тренажеров, презентаций лекций, материалов, размещенных на специализированных сайтах, специально разработанных учебных задач и упражнений, контролирующих материалов и т.д.

Учебные химические тексты с целью развития критического мышления студентов необходимо формировать не только в контексте общедидактических принципов обучения высшей школы [4], но и с учетом критериев критической насыщенности и критической корректности включаемой в них информации [7, с.98]. В работах В.А. Попкова, А.В. Коржуева, Н.И. Мерзликиной в качестве критериев критически насыщенной информации, которым должны удовлетворять учебные тексты, приводятся критерий необходимости осмысления реальной степени истинности таких фрагментов знания, которые таковыми традиционно считаются; критерий, основанный на единстве симметрии и асимметрии; критерий равновесия [4; 5, с.6].

I. В соответствии с *первым критерием* в учебный текст необходимо включать фрагменты, побуждающие студентов осмысливать констатируемые результаты с точки зрения различных независимых подходов. При этом степень совпадения результатов будет свидетельствовать о правомерности и



обоснованности представленного вниманию студентов вывода. Включаемую информацию условно делят на три типа.

*I.1. Информация, направленная на формирование умений оценивать ограниченность теории, правил, вследствие не учета каких-либо факторов на протекание изучаемых явлений, умений оценивать законность тех или иных упрощений, пренебрежений, допущений.* Химия как наука содержит обширнейший материал для включения в учебные тексты информации данного типа. Как показывает наша практика, для развития оценочных умений студентов наряду с традиционно используемыми в лекционном курсе примерами (реакция образования воды, аммиака, карбоната кальция и т.д.) целесообразно включать в учебные химические тексты информацию, направленную, например, на оценку возможности протекания гидролиза солей. Из школьного курса химии студенты знают, что гидролиз протекает с образованием слабого электролита – кислых (основных) солей или слабых гидроксидов. Включение в химические тексты примеров гидролиза с образованием оксосолей позволяет нарушить сложившийся стереотип в сознании студентов и способствует развитию рефлексивных умений.

Более значимыми при обучении будущих металлургов являются примеры химических реакций, составляющих сущность металлургических процессов, а для будущих специалистов горного дела – химических реакций, протекающих в различных геосферах. В докладе приводятся примеры учебных химических текстов, связанных с натрийтермическим восстановлением комплексных фторидов  $K_2TaF_7$ ,  $K_2NbF_7$ , карботермическим восстановлением ниобия из его оксида (V), промышленной переработкой рутила ( $TiO_2$ ) хлором и др., а также примеры текстов, связанных с химическими реакциями, протекающими при выветривании горных пород.

Для развития умений учета различных факторов при протекании химических реакций предлагаются учебные химические тексты, связанные с растворением металлов и руд. При изучении темы «Электролиз», на основе ряда напряжения металлов студенты знакомятся с правилом разрядки ионов на катоде и аноде (инертные электроды). Здесь уместно привести пример выделения хлора на аноде при электролизе раствора хлорида калия вопреки правилам разрядки ионов, приведенных во всех учебниках. Этот пример демонстрирует ограниченность правила разрядки к реальным процессам, протекающим при электролизе из-за неучета ряда факторов (перенапряжения, природы электродов).

*I.2. Информация в учебной литературе, отражающая некоторые распространенные заблуждения с анализом их корней.* Нами используются следующие примеры. В отдельных учебниках по общей химии, химии элементов утверждается, что палладий довольно легко растворяется в концентрированной  $HNO_3$  и горячей концентрированной  $H_2SO_4$ . На самом деле, в  $HNO_3$  растворение палладия протекает медленно, а высокая скорость растворения наблюдается при добавлении в раствор капли  $HCl$ . В горячей концентрированной  $H_2SO_4$  палладий не растворяется даже при высоких температурах, растворение же происходит в присутствии азотной кислоты при высокой температуре. В докладе также приводятся другие примеры.

*I.3. Информация об ошибках и заблуждениях ученых, показывающая как некоторые фрагменты знаний перестают быть «истинными» с определенного момента,* хорошо иллюстрируются на развитии теории строения атома, теории электролитической диссоциации, теории строения вещества.

*II. Критерий, основанный на единстве симметрии и асимметрии* ориентирует преподавателя на включение в химические тексты информации, направленной на развитие умений выявлять подобное в разном и различное в подобном на основе внутрипредметных связей. Например, при изучении химических свойств металлов следует акцентировать внимание студентов на то что, переходные металлы V, VI периодов Периодической системы Д.И. Менделеева при взаимодействии с концентрированным раствором азотной кислоты ведут себя аналогично некоторым неметаллам, например сера. В данном случае значимым для развития оценочных умений студентов является выявление причины данной аналогии (строение внешнего валентного слоя атомов элемента). При изучении химии элементов других подгрупп Периодической системы студентам можно предложить задание на выявлении данной аналогии.

Умение выявлять различное в подобном целесообразно развивать на примере прогнозирования продуктов реакции при взаимодействии одного и того же вещества с другим веществом разной концентрации, например, при взаимодействии активных металлов с растворами азотной кислоты. Другим примером является проявление природы элемента в зависимости от условий. Например, при взаимодействии олова с концентрированной азотной кислотой проявляются больше неметаллические свойства, а с разбавленной – металлические, что сказывается на продуктах реакции.

III. *Критерий равновесия* ориентирует на включение информации об отрицательных аспектах того, что неправомерно излишне абсолютизируется в положительном качестве и наоборот. Руководствоваться этим критерием целесообразно при формировании критически насыщенного содержания по экологическим проблемам химической и металлургической промышленности с учетом регионального компонента. В докладе обсуждается пример ситуации, возникшей в связи со строительством завода ферро-марганцовых сплавов в городе Красноярск.

Как показывает практика, приведенные выше примеры можно использовать в учебных химических текстах разного типа: учебные тексты–лекции, которые преподаватель, как правило, создает, интерпретируя тексты различных источников и адаптируя их к аудитории; тексты–практикоориентированные задания проблемного характера для самостоятельной работы студента, тексты для подготовки к дискуссионным семинарам, тексты для контроля сформированности как элементов химических компетенций, так и уровня критического мышления.

Для формирования умений вырабатывать собственную позицию необходимо учить студентов формулировать и высказывать оценочные суждения. Учебные химические тексты с критически насыщенной информацией могут быть направлены:

- на выявление студентами степени достоверности (истинности) приведенных в условии утверждений, рассуждений и выводов;
- на нахождение специально допущенных преподавателем ошибок и неточностей;
- на решение задачи с избыточной и с недостаточной информацией.

При этом изменяется форма заданий. Так, вместо формулировки «Напишите уравнение растворения серебра в  $\text{HNO}_3$ », целесообразно использовать: «Оцените достоверность приведенного суждения: Серебро растворяется в азотной кислоте, так для серебра (I) характерно образование устойчивых комплексных соединений». Студенту предоставляется возможность самому доказать истинность или ложность суждения, приводя необходимые факты. В качестве других формулировок может быть: *найдите ошибку; укажите причину ошибочных суждений; сделайте прогноз.*

Таким образом, у преподавателя химической дисциплины имеется огромное количество информации для формирования учебных химических текстов в контексте *принципа критической насыщенности*, способствующих развитию у студентов *умений критической оценки информации*.

Что касается соответствия учебных химических текстов *принципу критической корректности*, под которой понимается отсутствие в информации фрагментов, содержащих логические несообразности, как формально утверждающего, так и критического плана [4, с.108], при их формировании следует опираться на огромный опыт преподавания химических дисциплин в высшей школе.

### Литература

1. Кукушкина Ю.А. Критическое мышление как фактор профессиональной компетентности (на примере программистов): дисс... канд. психол. наук. - М., 2008. –147 с.
2. Федоров А.В. Развитие критического мышления в медиаобразовании: основные понятия//Инновации в образовании. 2007. № 4. С.30-47.
3. Вострикова Н.М. Возможности технологии развития критического мышления в модернизации лекционного курса химии в вузе //Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Гуманитарные науки. 2012. Т. 5. № 7. С. 1046-1055.
4. Попков В.А., Коржуев А.В. Дидактика высшей школы: учеб. пособие для студ. высш. пед. учеб. заведений. - М.: Академия, 2001. 136 с.
5. Мерзликина Н.И. Учебные тексты как средство формирования критического мышления студентов: Автореф. дисс. канд. педаг. наук.- М., 2007. 24 с.
6. Хоруженко К.М. Культурология. Энциклопедический словарь. Ростов н/Д: Феникс, 1997. 640 с.
7. Александров Е.Н., Научная on-line библиотека Порталус. [http://ealeksandrov.ucoz.ru/publ/intencionalnaja\\_pelagogika/nauchnye\\_statii/uchebnyj\\_tekst\\_opyt\\_definicii\\_i\\_tipologicheskogo\\_analiza/3-1-0-3](http://ealeksandrov.ucoz.ru/publ/intencionalnaja_pelagogika/nauchnye_statii/uchebnyj_tekst_opyt_definicii_i_tipologicheskogo_analiza/3-1-0-3)

**ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱԿԱՆ ՏԵՔՍՏԵՐԻ ՁԵՎԱԿԵՐՊՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ  
ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆՆԵՐԻ ԼԵՌՆԱՅԻՆ և ՄԵՏԱԼՈՒՐԳՑԱԿԱՆ ՈՒՂՂՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍԱՆՈՂՆԵՐԻ  
ՔՆՆԱԴԱՏԱԿԱՆ ՄՏԱԾԵԼԱԿԵՐՊԻ ԶԱՐԳԱՑՄԱՆ ՀԱՄԱՐ**

**Վուստրիկովա Ն.Ս., Բեգունովա Ն.Պ.**

Ուսանողների քննադատական մտածելակերպի զարգացման համար առաջարկվում է քիմիական տեքստերում ընդգրկել բուռն ոչ միայն ընդհանուր դիդակտիկ սկզբունքները, այլ նաև հաշվի առնելով դրանց մեջ պարունակվող ինֆորմացիայի քննադատական հազեցվածությունը և հավաստիությունը: Բերված են օրինակներ, որոնք օգտագործվել են հեղինակների կողմից լեռնային և մետալուրգիական ուղղություններում ուսանողների քիմիական առարկաների ուսուցման պրոցեսում:

**10.2. ЖИДКОФАЗНАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ АЛИТА В СПЕКАЕМОМ  
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОМ КЛИНКЕРЕ С ПРОМЫШЛЕННЫМИ ОТХОДАМИ**

**Израелян В.Р.\*, Мазманиян С.В.\*\***

*\*Институт общей и неорганической химии им.Манвеляна НАН РА, Республика Армения,  
0051, г.Ереван, ул. Аргутяна, 2-ой пер., д.10*

*\*\*ЗАО «ГАДЖ», Республика Армения, 0089, г.Ереван, Джрвежское шоссе 1,  
[smbat.chemistry@mail.ru](mailto:smbat.chemistry@mail.ru)*

**Ключевые слова:** жидкофазная модель, алит, портландцемент, клинкер, промышленные отходы

**Введение.** Принимая во внимание только одну реакцию образования алита:  $C_2S + C = C_3S$ , некоторые факты при образовании клинкерных фаз невозможно объяснить. Среди них уменьшение содержания  $C_3A$  до нуля и последующий его рост до расчетного уровня в присутствии клинкерного расплава [1], появление  $C_{12}A_7$  и его исчезновение [2], а также аналогичное поведение кальциевых ферритов [3]. Предметом настоящей работы явилось развитие модели образования алита, в особенности, для объяснения указанных фактов.

**Эксперименты и методы исследования.** Для обжига клинкера использовали вертикальную трубчатую электропечь с платиновой греющей навивкой переменного шага. Эта печь имела стабильное распределение температуры по вертикали в интервале от  $1100$  to  $1450 \pm 0,5$  °C по высоте в пределах около  $250$  мм при фиксации каждого уровня с точностью  $0.1$  мм с помощью микрокатетометра. В печь помещали платиновый тигель с образцом цементной сырьевой смеси (до  $3$  г / на единицу), подвешенный на Pt-проволоке вдоль по оси печи. Разрывом этой проволоки гарантировалось быстрое охлаждение образца в чашке со ртутью, стоящей под печью. Повышение температуры обжига достигалось укорочением длины подвеса. Медленное охлаждение ( $2 - 3$  ч) получали отключением нагревательного элемента с оставлением тигля в печи. Образцы цементных сырьевых смесей с силикатными компонентами – глинами, золой ТЭС и их смесями, известняком и пиритными огарками – обжигали в указанной печи в течение  $15$  и  $30$  мин при постоянной температуре в интервале  $1100 - 1400$  °C с градациями по  $25$  °C. Большинство образцов охлаждали быстро. Фактический фазовый состав обожженных образцов определяли на приборах с заранее проградуированными шкалами путем РФА, ИКС и ФМ. Для изучения микроструктуры в дополнение использовали оптическую микроскопию, просвечивающую и сканирующую электронную микроскопию, точечный электронно-микроскопический анализ.

**Результаты.** Химический состав сырьевых смесей характеризовался коэффициентом насыщения известью по В.А. Кинду  $[KH = (C - 1,65A - 0,35F)/2,8S]$  [4]  $0.92 \pm 0.005$ , силикатным и глинозёмным модулями  $[n = S/(A+F)$  и  $p = A/F]$ , равными  $2,2 \pm 0,1$  and  $1,3 \pm 0,1$  соответственно при среднем расчетном составе клинкера, %:  $C_3S$   $61,5$ ,  $C_2S$   $14,7$ ,  $C_3A$   $7,4$ ,  $C_4AF$   $13$ . Схематический график содержания фаз (мас. %) по данным аналитических пиков  $C_3S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$  и свободной извести на рентгенограммах, по ИК-адсорбционным линиям для  $C_{12}A_7$  [2] и по данным ФМ, используя гораздо большую магнитную

проницаемость  $C_2F$  и  $CF$  по сравнению с  $C_4AF$  и с готовым клинкером в целом [3], для сырьевых смесей с золой и полученных из них обожженных и мгновенно охлажденных клинкерных образцов, приведен на рис. 1.

Эти данные показывают, что при быстром охлаждении содержание  $C_3A$  действительно уменьшается от начального экстремума (который почти равен расчетному уровню) до нуля с последующим повышением до расчетного уровня. Так же обстоит дело с содержанием  $C_2(A,F)$ , но без нулевого минимума, причем в момент повышения содержания этих фаз до расчетного уровня количество свободной извести доходит до нуля (свободная известь полностью усваивается). В случаях сырьевых смесей с глиной или глиной + золой имеется единственное отличие: начальные экстремумы  $C_3A$  и  $C_4AF$  значительно ниже расчетных уровней. Во всех сырьевых смесях пониженной скорости охлаждения соответствует более высокий минимум содержания  $C_3A$  и  $C_4AF$  в образцах, обожженных в температурном интервале  $1250 - 1325^\circ C$ ; в этих случаях минимум содержания  $C_3A$  не доходит до нуля. Одновременно в этом температурном интервале наблюдается максимальная скорость образования алита (этот максимум соответствует максимальной величине угла наклона касательной к линии растущего содержания алита на графике – точка А на рис. 1). Когда содержание  $C_3A$  и  $C_4AF$  снижается, фиксируются начальные экстремумы содержания вторичных фаз  $C_{12}A_7$ ,  $C_2F$  и  $CF$ ; это очевидно из данных ИКС и МФ. Последние фазы, называемые ниже маргинальными, не имеют видимых РФА-отражений, что свидетельствует об их скрытокристаллической форме. После повышения температуры обжига до  $1350 - 1400^\circ C$  содержание маргинальных фаз в быстро охлажденных образцах постепенно снижается до нуля. В то же время меньшая скорость охлаждения ведет к повышению содержания маргинальных фаз и меньшему содержанию алита.

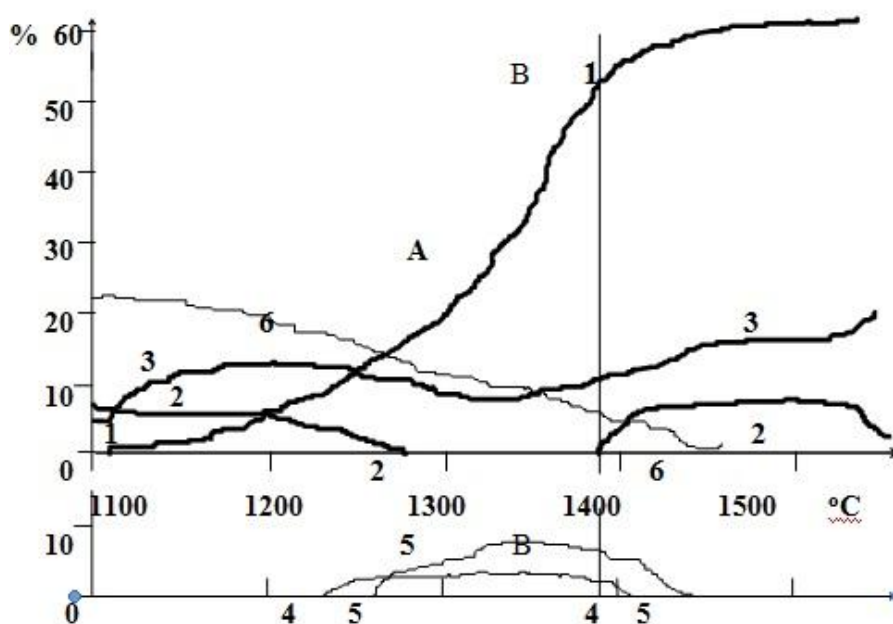
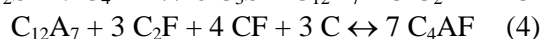
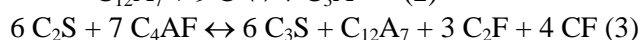
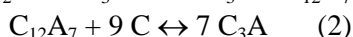
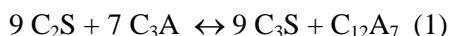


Рис. 1. Образование фаз в обожженных и быстро охлажденных образцах из цементных сырьевых смесей (с золой): 1 –  $C_3S$ , 2 –  $C_3A$ , 3 –  $C_2(A,F)$ , 4 –  $C_{12}A_7$ , 5 –  $C_2F+CF$ , 6 –  $C$

**Обсуждение результатов.** Все полученные данные находятся в соответствии с двумя следующими парами сопряженных реакций, определяющими циклически обратимую модель реакций алитообразования при участии жидкой фазы:



Сопряжение реакций внутри указанных пар и между ними определяется тем, что один или более продуктов каждой из реакций является реагентом для следующей и предыдущей реакций. В этой модели также принимаются во внимание следующие факты:

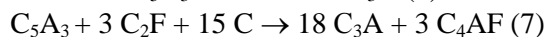
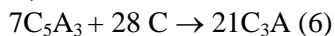
- 1) маргинальные фазы появляются в ходе алитообразования по причине более низкой скорости реакций по уравнениям 2 и 4 по сравнению с реакциями по уравнениям 1 и 3 соответственно, особенно в начальной части температурного интервала (1100°C – точка А);
- 2) они исчезают, когда степень реакций по уравнениям 1 и 3 превышает 70 – 75% вследствие снижения скорости реакций по уравнениям 2 и 4;
- 3) наблюдается совпадение температур минимумов содержания  $C_3A$  и  $C_4AF$  с точкой А, соответствующей максимальной скорости алитообразования;
- 4) следствием повышенной скорости реакций по уравнениям 1 и 2 по сравнению с реакциями по уравнениям 3 и 4 является сдвиг положения точки А в сторону пониженных температур и алюминатный характер клинкерных расплавов в области температур 1100 – 1225°C; последнее было показано Коноваловым и сотр. в 1962 г., а в нашей работе подтверждено по значениям коэффициента преломления частиц из клинкерного промежуточного вещества в иммерсионных препаратах под оптическим микроскопом;
- 5) наблюдается одновременное образование вторичного  $C_{12}A_7$  в реакционных парах, начиная с первой из них, и вторичных  $C_2F$  и  $CF$  во второй паре. Следует отметить, что это положение известно уже много лет [5]: в ферритных системах  $C_2F + CF$  являются аналогами  $C_{12}A_7 + C_5A_3$  в алюминатных системах. Более того,  $C_{12}A_7$  осаждается из расплава с избыточным содержанием кислорода по сравнению со стехиометрическим составом [6], в то время как  $C_2F$  и  $CF$  характеризуются дефицитом кислорода по сравнению со стехиометрией. Это может быть одной из причин одновременности формирования всех указанных маргинальных фаз; окислительно-восстановительные условия в печи, а именно в клинкерном расплаве, могут при этом играть решающую роль;
- 6) реакции по уравнениям 1 – 4 обратимы: по уравнениям 1 и 3 – при медленном охлаждении клинкера – около 1 ч от 1300 до 1175°C, по уравнениям 2 и 4 – при более медленном разогреве печи, чем за 1 – 2 ч до 1350 – 1450°C и при более быстром – в более высокотемпературной области.

Таковы причины, вследствие которых диссоциация алита может идти без образования свободной извести в медленно охлажденных клинкерах и в оболочках из клинкерного стекла (толщиной 1 – 3 мкм) вокруг алитовых кристаллов в пережженных и медленно охлажденных клинкерах, что наблюдается при помощи электронного микроскопа;

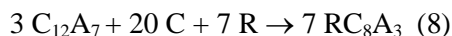
- 7) при электронном микрозондировании алюмоферритной фазы клинкера в её тонком слое (толщиной около 1 мкм) вокруг части кристаллов алита не фиксируются атомы железа; отсюда можно заключить, что такие кристаллы алита образуются по реакциям 1 и 2, а остальной алит формируется по реакциям 3 и 4;
- 8) комплекс этих явлений невозможен без диссоциации указанных в уравнениях 1 – 4 реагентов в расплаве до ионных групп, представляющих собой анионные фрагменты, возможно, кольцевые соответствующих подрешеток кристаллических решеток указанных транспортных фаз [6];
- 9) примеси существенно влияют на ход указанных реакций и могут быть причиной дополнительных реакционных схем, таких как:



где  $H = H_2O$ , при избытке кислорода в расплаве, и затем;



Реакции по уравнениям 6 и 7 могут быть непосредственной причиной упомянутой диссоциации алита на белит и свободную известь, связывающуюся по [6] в большом количестве; и такая реакция была действительно обнаружена [7] в присутствии повышенного количества щелочей ( $R = Na_2O_e = Na_2O + 0,66K_2O$ ) без их сульфатного эквивалента:



В настоящее время через « $RC_8A_3$ » обозначают щелочную фазу, представляющую одну из форм трехкальциевого алюмината.

Связывание  $C$  в последней реакции есть причина того, что свободная известь вопреки сложившейся практике не должна использоваться как мера степени обжига клинкера в подобных случаях.

Изложенная модель использована для объяснения того, как изменения режима обжига в печах влияют на характеристики клинкера (цемента), а именно для объяснения:

1) присутствия маргинальных фаз в недожженных клинкерах (см., например, линию В, рис. 1), иногда при малом содержании свободной извести, но всегда при низком качестве цемента;

2) присутствия в клинкерах двух форм алита (т.е. полиморфных модификаций) с разным содержанием и набором примесей [8];

3) одновременности образования  $\text{FeO}$  и  $\text{C}_2\text{F} + \text{CF}$  в спекаемых недожженных и пережженных клинкерах (в последнем случае как следствие обращения реакции по уравнению 4 и т.д.) с возникновением  $\text{C}_2\text{F} + \text{CF}$ , особенно в составах с  $p = \text{A/F} < 0,8$  в сырьевых смесях, провоцирующих клинкерное пыление во вращающихся печах из-за снижения вязкости расплава, что замедляет впоследствии скорость гидратации цемента в связи с дефицитом электронных вакансий (дырок) в кристаллических решетках клинкерных фаз [9];

4) случаев ложного схватывания цемента, обусловленных присутствием  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  или  $\text{RC}_8\text{A}_3$  в клинкерах;

5) низкой морозо- и химической стойкости бетона в присутствии маргинальных фаз в цементе сверх уровня 1 – 2% в виду прямого и косвенного отрицательного влияния их на скорость и степень гидратации цемента и структуру затвердевших цементного камня, строительных растворов и бетонов.

**Заключение.** Данная модель полностью гармонизирована с фазовыми отношениями в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и др. Более того, Торопов [10] записал уравнение, близкое к уравнению 1, лишь на основе глубокого анализа фазовой диаграммы Ранкина – Райта и фазовых диаграмм других соответствующих систем. Однако, в своё время коллеги его не поддержали. Бойкова [11] получила результаты, описываемые уравнением (4).

Настоящая модель была впервые выдвинута Энтиным и др. в качестве рабочей гипотезы примерно 28 лет назад для объяснения наборов данных, соответствующих серии, приведенной на рис. 1, и использовалась нами для улучшения процесса обжига клинкера и повышения качества цемента практически без публикаций, и в то же время без каких-либо противоречий с результатами практических работ на заводах по производству и применению цемента. После опубликованных Жмойдиным и Чаттерджи [12] серий данных о псевдомолекулярных кольцевых структурах в алюминатных шлаковых расплавах стало возможным сделать вывод, что подобные явления могут существовать и в клинкерных расплавах. Экспериментальные аргументы в пользу такой точки зрения были получены в работах [13, 14]. Всё это укрепило научную базу настоящей модели, хотя для лучшего понимания роли окислительно-восстановительных явлений и роли примесей в клинкерных расплавах она нуждается в дальнейшем развитии.

### Литература

1. Энтин З.Б. и др. Труды V Всесоюз. научно-технической конференции по химии и технологии цемента. Москва, 1980, с. 67 – 68.
2. Сапожникова, Н.И. Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. к.т.н. Южгипроцемент, Харьков, 1982, с. 16 и ниже.
3. Николаев, А.П. Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. к.т.н. М.: НИИЦемент, 1985, 24 с.
4. Duda, W.H. «Cement Data Book», Bauverlag, Wiesbaden - Berlin, 1977, Chapter 1.
5. Bogue, R.H. «The Chemistry of Portland Cement», Reinhold, N.Y., 1955, pp. 379 – 383.
6. Taylor, H.F.W., «Cement Chemistry», Academ.Press, London et al., 1990, pp. 36 – 37.
7. Бойкова А.И. и др. Цемент (Leningrad), 1976, № 8, с. 20 – 22.
8. Коновалов П.Ф. и др. «Атлас микроструктур цементных клинкеров, огнеупоров и шлаков» Госстройиздат, Л.– М., 1962, с. 208.
9. Chatterjee, A.K., et al., Nature (London), 1964, v. 203, № 494, p. 138.
10. Торопов, Н.А., «Химия цемента», М.: Госстройиздат, 1956, с. 98.
11. Бойкова А.И. Физико-химические свойства и кристаллохимические особенности фаз портландцементного клинкера. Автореф. дис.на соиск.учен.степ. д-ра хим.наук / Наука, Л.: Ин-т химии силикатов АН СССР, 1984, 40 с.
12. Жмойдин, Г.И., Чаттерджи, А.К. «Шлаки для рафинирования металла. Динамика свойств системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ». М: Металлургия, 1986, 286 с.
13. Зубехин С. А., Юдович Б.Э. «Безусадочный сульфатостойкий цемент для обычных и мелкозернистых бетонов». Обзор ВНИИЭСМ, М.: 1996, сер. 1, № 3, с. 9 – 10.
14. Юдович Б.Э., Зубехин С.А. Патент РФ № 2050725, заявл. 17.07.1994, выд. 1996.

ԱՐՏԱՂԱԿԱՆ ԹԱՓՈՆՆԵՐԻՑ ՄԻՆԹԵԶՎՈՂ ԿԼԻՆԿԵՐՈՒՄ ԱԼԻՏԻ  
ՁԵՎԱՎՈՐՄԱՆ ՀԵՂՈՒԿԱՖԱԶ ՄՈՂԵԼԸ

Իսրաելյան Վ.Ռ., Մազմանյան Ս.Վ.

Ռենտգենաֆագային, ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիայի և ֆերոմագնիտագրաֆիայի օգնությամբ ուսումնասիրվել են թրծված և արագ սառեցված ցեմենտային հումքայուրները: Կլինկերային հալույթի առկայության պայմաններում մշակվել է ալիտի ձևավորման մոդելը:

10.3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВЫХ ПОДХОДОВ В ПРОЦЕССЕ ПОДГОТОВКИ  
ИНЖЕНЕРОВ-ТЕХНОЛОГОВ

Тадевосян А.В.<sup>1</sup>, Оганезов Т.А.<sup>2</sup>, Арутюнян Н.Г.<sup>2</sup>, Хачатурян Н.Р.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Национальный политехнический университет Армении

<sup>2</sup>Региональный Экологический Центр, Армянский Национальный офис

<sup>3</sup>“SAUR”научно-производственная кампания

**Ключевые слова:** устойчивое развитие, чистое производство, метод RECP, учебная программа.

Устойчивое развитие общества - это развитие, при котором гарантируется удовлетворение потребности нынешнего поколения без ограничения возможности будущих поколений в обеспечении своих собственных потребностей.

Учитывая действующую рыночную конкуренцию, любая компания имеет определенную цель - производить лучше, дешевле, быстрее, но при решении технологических задач всегда возникают “конфликты” между разработчиками и окружающей средой. Это указывает на то, что при подготовке инженеров-технологов, необходимо поменять методы и подходы проектирования новых и исследования действующих производств. Вопрос необходимо рассмотреть комплексно, учитывая три основных аспекта-технологичность, экологичность и экономичность, т.е. продукция должна производиться по технологии, которая включает в себя практически приемлемые процессы с высокой степенью переработки исходного сырья и малыми отходами или выбросами, а также с малыми энергозатратами.

Это повысит эффективность технологии и снизит риск по отношению к человеку и окружающей среде.

Если до последнего времени экологический фактор рассматривался как финансовый компромисс, то в настоящее время фактор выгоды рассматривается как сумма лучшего качества, дополнительных доходов, ответственности и улучшения имиджа и это все в итоге оценивается как улучшенное экологическое состояние.

В настоящее время разработан метод RECP (“эффективность ресурсов и чистое производство”), который помогает разработчику целенаправленно найти точку идеального баланса между экологическими и экономическими целями [1, 2].

Конечной целью разработки более чистого производства является получение чистого продукта, который оказывает более низкие отрицательные влияния на окружающую среду в течение всего жизненного цикла по сравнению с другими продуктами той же категории.

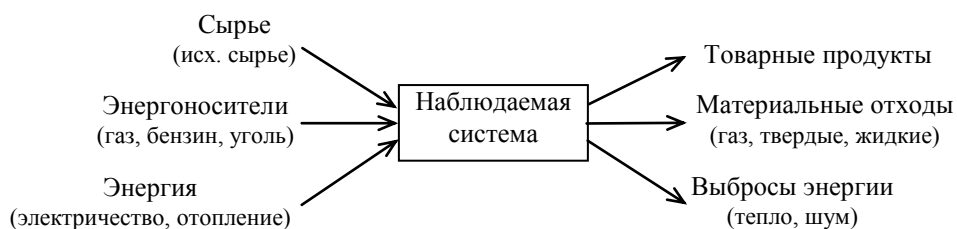
RECP-это постоянное внедрение интегральной профилактической охраны окружающей среды в процессах, изделиях и услугах, с целью повысить их эффективность и снизить риск, как по отношению к человеку, так и в отношении окружающей среды.

Основными принципами метода RECP является:

- принцип профилактики - лучше избегать последствий, чем потом их устранять,
- принцип осторожности - постоянное наблюдение и контроль вредных влияний,
- принцип интеграции - влияние на окружающую среду, изучать взаимосвязанность и комплексность.



Анализируемое производство рассматривается как целостная система со своими входными и выходными потоками.



РЕСР помогает решать важнейшие проблемы производства, а именно – снижение образования отходов и загрязнений, а также повышение эффективности использования сырья и энергии. Эти проблемы решаются организационными мерами, заменой производственных технологий, заменой материалов, а также вторичной переработкой на местах.

Организационные меры – разработка программы профилактического ремонта, лучшее обращение с исходными материалами, соответствующее складирование, меры по избежанию возникновения утечек, сортировка отходов, учет расходов.

Замена технологий – изменения в производственных технологиях и изменение условий эксплуатации.

Замена материалов – замена токсичных веществ менее токсичными, применение более чистых материалов.

Вторичная переработка на местах – многократное использование сточных вод, использование отходов для иных изделий или их возврат в технологический процесс.

Важнейшей составляющей метода является анализ реальных вариантов технологических решений при помощи критериев, затрагивающие основные аспекты комплексного рассмотрения производства и способствующие выбору оптимального варианта.

Критерии, используемые при оценке вариантов подразделены на технические, экологические, экономические. При технической оценке рассматриваются следующие вопросы – влияние на качество продукта и производительность, потребление материалов и электроэнергии, влияние на содержание, безопасность и гибкость.

При экологической оценке особое внимание уделяется вопросом потребления материалов, сырья, энергии, выбросам в атмосферу, воду и почву, переносу экологических проблем в другую среду, замену веществ, а также влиянию на здоровье и безопасность.

При экономической оценке рассматривается расчет прибыли, что в основном включает денежные поступления и срок возврата.

Метод РЕСР тщательно анализирует соответствующие действия в итоге чего образуются выгоды от разработки более чистого производства: снижение расходов на отходы и расходов на загрязнение воздуха, снижение издержек производства, снижение расходов на конечные технологии, повышение эффективности труда, улучшение качества изделий и т.п.

Таким образом метод РЕСР показывает основные направления для анализа экологических аспектов и генерирует возможные решения.

Внедрение метода РЕСР в учебные программы подготовки инженеров химиков-технологов значительно повысит грамотность студентов и их подготовленность к самостоятельной работе.

### Литература

1. RESPONSIBLE PRODUCTION GUIDANCE AND TOOLKIT  
<http://recp.am/wp-content/uploads/2014/06/RECP-Toolkit.pdf>
2. Абаджанов Н.С. Цикл лекций, UNIDO, 2014г.  
[nazir45@mail.ru](mailto:nazir45@mail.ru)  
[uzbekncpc@ars.ur](mailto:uzbekncpc@ars.ur)



**ՆՈՐ ՄՈՏՈՒՑՈՒՄՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ՃԱՐՏԱՐԱԳԵՏ-ՏԵԽՆՈԼՈԳՆԵՐԻ ՊԱՏՐԱՍՏՄԱՆ  
ԳՈՐԾԸՆԹԱՅՈՒՄ**

**Թադևոսյան Ա.Վ.<sup>1</sup>, Օգանեզով Տ.Ա.<sup>2</sup>, Հարությունյան Ն.Գ.<sup>2</sup>, Խաչատուրյան Ն.Գ.<sup>3</sup>**

Աշխատանքում քննարկվում են ճարտարագետ տեխնոլոգիաների պատրաստման գորընթացում նոր մոտեցումների կիրառմանը նվիրված հարցեր, որի հիմքում ընկած է տեխնոլոգիական պրոցեսի համալիր դիտարկման մեթոդ: Հաշվի է առնված 3 հիմնական դրույթներ՝ տեխնոլոգիական, էկոլոգիական և տնտեսական:

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие .....	11
-------------------	----

## Пленарные доклады

1	<i>Чурбанов М.Ф.</i> Физико-химические основы технологии особо чистых халькогенидных стекол для волоконной оптики среднего ИК-диапазона .....	13
2.	<i>Григорян Т.В., Гаспарян Л.А., Князян Н.Б.</i> Оксифторидные алюмооборатные и ванадийоборатные стекла с ионной и электронной проводимостью .....	14
3.	<i>Данагулян Г.Г.<sup>а,б</sup>, Туманян А.К.<sup>а,б</sup>, Бояхчян А.П.<sup>б</sup>, Овсепян А.М.<sup>б</sup>, Данагулян А.Г.<sup>б</sup>, Залян Т.М.<sup>а</sup></i> Синтез бис-гетероарильных лигандов пиримидинового ряда и металлокомплексов на их основе .....	17
4.	<i>Палатников М.Н., Сандлер В.А., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В.,</i> <i>Калинников В.Т.</i> Аномалии диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости в сильно легированных кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ .....	21

## Секция 1. Химия и технология неорганических веществ и материалов

1.1.	<i>Васильева М.С.<sup>1,2</sup>, Тимошенко И.П.<sup>2</sup>, Руднев В.С.<sup>1,2</sup></i> Формирование, состав и каталитические свойства Zr-содержащих оксидных слоев на титане, модифицированных церием, марганцем, никелем и медью .....	25
1.2.	<i>Васильева М.С.<sup>1,2</sup>, Тарабрина Д.А.<sup>2</sup>, Зверева А.А.<sup>2</sup>, Руднев В.С.<sup>1,2</sup>, Килин К.Н.<sup>1</sup></i> Формирование, состав и фотокаталитические свойства Fe-, Cd-, Zn-содержащих оксидных слоев на титане .....	28
1.3.	<i>Гордиенко П.С.<sup>1,2</sup>, Ярусова С.Б.<sup>1,2</sup>, Шабалин И.А.<sup>1</sup>, Сомова С.Н.<sup>1</sup></i> Сорбция ионов $\text{Cs}^+$ из морской воды наноструктурированным алюмосиликатным сорбентом .....	31
1.4.	<i>Kalugin Oleg N.<sup>1</sup>, Marekha Bogdan A.<sup>2</sup>, Koverga Volodymyr A.<sup>1, 2</sup>, Abdenacer Idrissi<sup>2</sup></i> Ionic liquids – new class of functional materials .....	34

1.5.	<sup>1</sup> Камалян О.А., <sup>2</sup> Саргсян А.В. Получение и изучение свойств бифункциональных сорбентов из плодово-ягодных косточек .....	37
1.6.	Макаренко Н.В. <sup>1</sup> , Ярусова С.Б. <sup>1</sup> , Земнухова Л.А. <sup>1,2</sup> , Азарова Ю.А. <sup>1</sup> Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов сорбентом, полученным из отходов производства риса .....	40
1.7.	<sup>1,2</sup> Руднев В.С., <sup>1</sup> Лукиянчук И.В., <sup>1</sup> Адигамова М.В., <sup>1</sup> Морозова В.П. Оксидные покрытия на алюминии и титане с определенными магнитными характеристиками .....	42
1.8.	<sup>1,2</sup> Руднев В.С., <sup>1</sup> Лукиянчук И.В., <sup>1</sup> Тырина Л.М. Каталитически активные покрытия на алюминии, содержащие оксиды кобальта, меди и церия .....	44
1.9.	<sup>1</sup> Саргсян А.В., <sup>2</sup> Камалян О.А. Сорбционные свойства окисленных бифункциональных сорбентов, полученных из обезжиренных косточек винограда .....	47
1.10.	Сизов А.И., Седов В.С. *, Звукова Т.М., Булычев Б.М., Ральченко В.Г. *, Хомич А.А. * Легированные поликарбины: Удобный путь к легированным алмазным фазам .....	49
1.11.	Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А. Синтез и магнитные свойства манганитов РЗЭ, легированных калием и серебром .....	51
1.12.	Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В. Низкотемпературный синтез и люминисцентные свойства люминофоров на основе РЗЭ .....	54
1.13.	Баграмян В. В. Получение калиевого жидкого стекла из диатомитов микроволновым методом .....	58
1.14.	Баграмян В.В., Саргсян А.А. Микроволновый синтез диопсида .....	61
1.15.	Баграмян В.В., Саргсян А.А. Микроволновый синтез опала .....	64
1.16.	Белова В.В., Холькин А.И. Извлечение и отделение редкоземельных металлов от урана и тория с помощью бинарных экстрагентов .....	66
1.17.	Gevorgyan V.A. <sup>1</sup> , Hakhoyan L.A. <sup>1</sup> , Mangasaryan N.R. <sup>1</sup> , Gladyshev P.P. <sup>2</sup> , Khrypunov G.S. <sup>3</sup> Structural and morphological properties of CdS thin films deposited by vacuum flash evaporation technique at different substrate temperatures .....	69

1.18.	<i>Григорян К. Г., Багинова Л. Г., Хачатрян А.А., Арутюнян Г. А., Григорян О.В., Азнаурян А.Н.</i> <b>Активация дацитового туфа .....</b>	72
1.19.	<i>Гургенян Н.В., Петросян Г.Х.</i> <b>Акустические характеристики перлитов, вспученных из однородного сырья .....</b>	74
1.20.	<i>Казарян А.А.<sup>1</sup>, Оганесян Р.М.<sup>1</sup>, Петросян Б.В.<sup>1</sup>, Алексанян О.А.<sup>1</sup>, Джавадян В.Г.<sup>1</sup>, Тороян В.П.<sup>2</sup></i> <b>Исследование диаграммы состояния бинарной системы <math>\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TeO}_2</math> .....</b>	79
1.21.	<i>Khachatryan L.A., Yeritsyan N.B.</i> <b>The synthesis of thermostable inorganic compounds – fibrous alkali-free fluorosilicates from mining rocks of magnesial-silicatic composition .....</b>	81
1.22.	<i>Кочарян Г.Л., Манукян Г.Г., Князян Н.Б.</i> <b>Влияние фторида лития на структуру и оптические свойства <math>\text{La}_2\text{O}_3</math> и <math>\text{Y}_2\text{O}_3</math> содержащих свинцовоборатных стекол .....</b>	84
1.23.	<i>Кочарян А.Н., Овсепян Г.Ш., Мартirosyan С.А., Бабуджян С.С.</i> <b>Определение оптимальной толщины используемого в фотоэлектрохимических преобразователях CdSe полупроводниковой пленки .....</b>	87
1.24.	<i>Манукян Р.В.</i> <b>Снижение содержания оксида железа в силикатных материалах .....</b>	90
1.25.	<i>Манукян Р.В.</i> <b>Новая искусственная почва “Арагац” .....</b>	91
1.26.	<i>Манташян К.А.*, Манташян А.А.**, Арсентьев С.Д.**</i> <b>Гетерофазные превращения сульфата меди методом ВЦР .....</b>	93
1.27.	<i>Манташян К.А.*, Манташян А.А.**, Арцруни В.Ж.*, Геонджян И.Н.*</i> <b>Гетерофазный химический процесс восстановления диоксида свинца в режиме воздействия цепных газофазных реакций .....</b>	95
1.28.	<i>Martirosyan V.G.*, Sarkisova Yu.S.*, Kazinyan A.A.*, Danagulyan A.S.***, Puskulyan K.I.***</i> <b>The ion-exchange properties of the carbon ion-exchangers synthesized on the basis of peach stone shells .....</b>	98
1.29.	<i>Оганесян Н.Р., А.В. Амян, А.Н. Кочарян, М.Г. Саргсян</i> <b>Коррозионно-электрохимическое поведение стали в условиях грунтовой коррозии .....</b>	101
1.30.	<i>Петросян М.З, Аветян Р.А., Князян Н.Б.</i> <b>Физико-химические свойства стекол системы <math>\text{V}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaF}_2</math> .....</b>	103

1.31.	<i>Погосян М.А.*</i> , <i>Темирязов А.Г.**</i> <b>Атомно-силовая микроскопия – эффективный метод исследования оксидных стекол с ферромагнитными свойствами</b> .....	106
1.32.	<i>Сагарунян С.А.</i> , <i>Арустамян А.Г.</i> , <i>Макарян И.М.</i> , <i>Назарян Э.М.</i> , <i>Сагарунян А.С.</i> <b>Исследование процессов комплексной переработки перлитов</b> .....	109
1.33.	<i>Сагарунян С.А.</i> , <i>Назарян Э.М.</i> , <i>Арустамян А.Г.</i> , <i>Сагарунян А.С.</i> <b>Электрохимическая очистка диоксида кремния</b> .....	111
1.34.	<i>Сидоров Н.В.</i> , <i>Палатников М.Н.</i> , <i>Бирюкова И.В.</i> , <i>Теплякова Н.А.</i> , <i>Яничев А.А.</i> , <i>Крук А.А.</i> , <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;"><i>Калинников В.Т.</i></span> <b>Монокристаллы ниобата лития с низким эффектом фоторефракции: Получение, структура, свойства</b> .....	113
1.35.	<i>Скогарева Л.С.<sup>1</sup></i> , <i>Баранчиков А.Е.<sup>1</sup></i> , <i>Шекунова Т. О.<sup>1,2</sup></i> , <i>Минаева Н.А.<sup>1</sup></i> , <i>Иванов В.К.<sup>1,3</sup></i> <b>Наноразмерные фосфаты церия(III)</b> .....	116
1.36.	<i>Тавакалян Н.Б.</i> , <i>Ерицян В.К.</i> , <i>Сергеева С. Н.</i> , <i>Оганесян А.Н.</i> , <i>Мартirosян С.А.</i> <b>Электоформирование железных трубок для биodeградируемых стентов</b> .....	118

## Секция 2. Химико-металлургические процессы переработки рудного и вторичного сырья

2.1.	<i>Лорян В.Э.</i> , <i>Качин А.Р.</i> , <i>Боровинская И.П.</i> , <i>Хоменко Н.Ю.</i> <b>Исследование условий фазоразделения при синтезе феррохрома из рудного сырья в режиме горения</b> .....	121
2.2.	<i>Мартirosян В.А.<sup>1</sup></i> , <i>Саркисян К.В.<sup>2</sup></i> , <i>Сасунцян М.Э.<sup>1</sup></i> , <i>Айрапетян С.Г.<sup>1</sup></i> <b>Термообработка Дрмбонского золота - медного сульфидного концентрата при серноокислотном выщелачивании</b> .....	124
2.3.	<i>Мартirosян В.А.<sup>1</sup></i> , <i>Лисовская Ю.О.<sup>2</sup></i> , <i>Сасунцян М.Э.<sup>1</sup></i> , <i>Закарян Э.Г.<sup>3</sup></i> <b>Минералогическое исследование шлаков металлургических заводов Армении</b> .....	127
2.4.	<i>Мартirosян В.А.<sup>1</sup></i> , <i>Лисовская Ю.О.<sup>2</sup></i> , <i>Сасунцян М.Э.<sup>1</sup></i> , <i>Закарян Э.Г.<sup>3</sup></i> <b>Поведение шлаков металлургических заводов при механохимической активации</b> .....	130
2.5.	<i>Мартirosян В.А.<sup>1</sup></i> , <i>Саркисян К.В.<sup>2</sup></i> , <i>Сасунцян М.Э.<sup>1</sup></i> , <i>Айрапетян С.Г.<sup>1</sup></i> <b>Извлечение меди из</b>	

золото-медных сульфидных концентратов Дрмбона методом экстракции .....	133
2.6. Овсепян А.О., Тадевосян Д.Р., Шолина Г.Г. Разработка технологии получения дисилицида молибдена из сульфидных концентратов молибдена методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза .....	136
2.7. Овсепян А.О. Кинетика и механизм растворения дисилицида молибдена в расплаве железа .....	139
2.8. Овсепян А.О., Тадевосян Д.Р., Мелконян М.Г., Акопян А.Р. Разработка технологии получения сульфидов меди из окисленных медных руд .....	142

### Секция 3. Технология силикатов и особо чистых веществ

3.1. Габриелян А.А. Исследование взаимодействия кремнезема, сформированного из силикатных слоев серпентина, с гидроксидом кальция в присутствии гидроксида натрия .....	146
3.2. Гордиенко П.С. <sup>1,2</sup> , Ярусова С.Б. <sup>1,2</sup> , Козин А.В. <sup>3</sup> , Лизунова П.Ю. <sup>2</sup> Влияние добавки на основе гидросиликатов кальция на прочностные свойства мелкозернистого бетона .....	149
3.3. Ероньян М. А. Равновесное давление газообразных компонентов в высокотемпературных процессах технологии кварцевых световодов .....	151
3.4. Кашайкин П.Ф. <sup>1,2</sup> , Салганский М.Ю. <sup>3</sup> , Томашук А.Л. <sup>1</sup> Получение волоконных световодов на основе кварцевого стекла, легированного фтором, обладающих повышенной радиационной стойкостью .....	155
3.5. Кулеш А. Ю. <sup>1</sup> , Ероньян М. А. <sup>2</sup> , Мешковский И. К. <sup>1</sup> , Парфенов П. С. <sup>1</sup> Влияние термохимической обработки на прочность кварцевых световодов .....	156
3.6. Ярусова С.Б., Гордиенко П.С. Перспективы получения синтетического волластонита из техногенных отходов в России .....	158
3.7. Баграмян В.В. Микроволновый синтез гидросиликатов магния .....	162
3.8. Бегларян А.А., Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Габриелян А.А., Терзян А.М. Влияние гидроксида натрия на синтез $\beta$ -волластонита, используя кремнезем, сформированный из	

<b>силикатных слоев серпентина .....</b>	<b>167</b>
3.9. <i>Егизарян Д.П., Князян Н.Б. Синтез катодолюминофоров на основе силиката цинк-бериллия методом осаждения .....</i>	<b>171</b>
3.10. <i>Зубов В.П., Яровая О.В., Мостовая У.Л., Никовский И.А., Лемешев Д.О. Получение плоских мембранных контакторов с каталитически активным слоем <math>\text{Co}_3\text{O}_4</math> .....</i>	<b>172</b>
3.11. <i>Зулумян Н.О. *, Исаакян А.Р. *, Бегларян А.А. *, Овсепян Т.А. *, Казанчян А.М. *, Меликян С.А. **</i> <b>Получение силикатов магния на основе кремнеземов, полученных из серпентинов.....</b>	<b>175</b>
3.12. <i>Исаакян А.Р. *, Зулумян Н.О. *, Овсепян Т.А. *, Казанчян А.М. *, Меликян С.А. **</i> <b>Получение энстатита из тетраэтоксисилана и хлорида магния в присутствии гидроксида натрия .....</b>	<b>177</b>
3.13. <i>Мелконян Р.Г. Природные вулканические и осадочные горные породы армении – ценное сырьё для получения комплексного стекольного сырья «Каназит» и ряд силикатных материалов .....</i>	<b>179</b>
3.14. <i>Саакян Э.Р., Арзуманян А.А., Карапетян А.К. Фосфат – форстеритовые бетоны для футеровки высокотемпературного промышленного оборудования .....</i>	<b>180</b>
3.15. <i>Устинов С.В., Кулеш А.Ю., Ероньян М. А., Безбородкин П.В. Исследование газофазных процессов фторирования кварцевого стекла .....</i>	<b>183</b>
 <b>Секция 4. Технология дисперсных, наноразмерных и композиционных материалов</b>	
4.1. <i>Жевтун И. Г., Гордиенко П. С., Ярусова С. Б. Получение микропористой структуры на титановых сплавах .....</i>	<b>186</b>
4.2. <i>Костанян А.К., Манукян А.Г., Саркисян К.А. Золь-гель синтез кордиеритовых и кордиерит-муллитовых керамических материалов .....</i>	<b>188</b>
4.3. <i>Меликсетян Н.Г., Меликсетян Г.Н. Применение порошков полиметаллических минералов в композитах фрикционного назначения .....</i>	<b>191</b>
4.4. <i>Алавердян Г.Ш. Использование отходов поливинилового спирта при получении новых</i>	

<b>нетканых материалов</b> .....	194
4.5. <i>Алавердян Г.Ш.</i> <b>Повышение устойчивости полотен к ультрафиолетовому воздействию</b> .....	196
4.6. <i>Алоян С.Г.*</i> , <i>Григорян Г.Г.**</i> , <i>Арсентьев С.Д.**</i> , <i>Арутюнян В.Р.*</i> <b>Плазмомеханохимический метод получения нанопорошка WC и изучение каталитической активности в углекислотной конверсии метана</b> .....	197
4.7. <i>Арипова М.Х.</i> , <i>Мкртчян Р.В.</i> , <i>Кадирова З.Ч.</i> <b>Оценка взаимодействия полиакриловой кислоты с биосовместимым стеклом методом молекулярной динамики</b> .....	199
4.8. <i>Ахалбедашвили Л.</i> , <i>Кваташидзе Р.</i> , <i>Тодрадзе Г.</i> , <i>Лория Н.</i> , <i>Джанашвили Н.</i> , <i>Джалагания С.</i> <b>РФА и ЭПР исследование ионообменных форм природного цеолита клиноптилолита из месторождений Грузии и Армении</b> .....	202
4.9. <i>Иванец А.И.<sup>1</sup></i> , <i>Азарова Т.А.<sup>1</sup></i> , <i>Азаров С.М.<sup>1</sup></i> , <i>Агабеков В.Е.<sup>2</sup></i> , <i>Тарасевич В.А.<sup>2</sup></i> , <i>Оганисян Д.Н.<sup>3</sup></i> <b>Сорбционно-фильтрующие материалы для очистки воды на основе клиноптилолита Армении</b> .....	204
4.10. <i>Мазманиян С.В.</i> , <i>Папаян Г.Б.</i> <b>Применение вулканического туфа в сухих строительных смесях</b> .....	206
4.11. <i>Роздяловская Т.А.</i> <b>Способ получения мелкодисперсного оксида магния в расплаве <math>MgCl_2-NaCl</math></b> .....	210
4.12. <i>Сазонова В.Ф.<sup>1</sup></i> , <i>Перлова Н.А.<sup>1</sup></i> , <i>Перлова О.В.<sup>1</sup></i> , <i>Дзязько Ю.С.<sup>2</sup></i> <b>Извлечение соединений урана (VI) из воды новыми адсорбентами на основе катионообменной смолы, модифицированной гидрофосфатом циркония</b> .....	212

## **Секция 5. Химия и химическая технология сверхтвёрдых материалов и абразивов**

5.1. <i>Кузей А.М.</i> <b>Контактные взаимодействия при синтезе высоконаполненных композиционных материалов на керамических связках</b> .....	215
5.2. <i>Филимонов В.А.</i> , <i>Францкевич А.В.</i> <b>Низкотемпературный синтез алмазоабразивных композиционных материалов на стеклокерамических связках</b> .....	218
5.3. <i>Даминова Ш.Ш.</i> , <i>Кадырова З.Ч.</i> , <i>Талипов С.</i> , <i>Шаринов Х.Т.</i> <b>Кристаллическая структура</b>	



пятикоординационного комплекса кобальта С О'О-диизопропилдитиофосфорной кислотой и аминобензимидазолом .....	221
--	-----

## Секция 6. Химия комплексных соединений

6.1. Айриян Э.Х. Реакции молибдогерманиевой гетерополиоксидной кислоты с основными красителями как ключ к изучению состава их комплексных ассоциатов .....	224
6.2. Айриян Э.Х., Карапетян А.А., Оганян Н.А., Мирзоян Л.А., Багдасарян Л.С., Вардапетян С.М. Новые возможности экологического контроля нано- и микрограммовых количеств мышьяка (V) и хрома (III) без их предварительного концентрирования .....	226
6.3. Айриян Э.Х., Карапетян А.А., Оганян Н.А., Мирзоян Л.А., Багдасарян Л.С. Изучение реакции молибдофосфорной гетерополиоксидной кислоты с основным красителем толудиновым голубым .....	228
6.4. Григорян Г.С., Григорян С.К. Каталитическая активность комплекса треонина с ионом кобальта (II) на распад гидропероксида кумола в водной среде .....	229
6.5. Ерицян М.Л. <sup>1</sup> , Зулумян Н.О. <sup>2</sup> , Мирзаханян А.В. <sup>1</sup> , Исаакян А.Р. <sup>2</sup> Хелатные комплексы на основе азотсодержащих гетероциклов и ионов металлов переменной валентности .....	231
6.6. Карапетян А.А. Изучение реакций молибдотанталовой гетерополиоксидной кислоты с метиленовым голубым .....	233
6.7. Казарян А.Г. <sup>1</sup> , Арутюнян Л.Р. <sup>2</sup> , Бадалян Г.Г. <sup>2</sup> , Арутюнян Н.П. <sup>2</sup> , Арутюнян Р.С. <sup>2</sup> Особенности комплексов Со(II) с никотиновой кислотой в присутствии поверхностно-активного вещества .....	234
6.8. Мхитарян Р.П. Влияние комплекса Cu(II) – диэтиламиноэтанола на кинетику и механизм распада персульфата калия в инертной среде .....	236

## Секция 7. Процессы и аппараты химической технологии

7.1. Костанян А.Е. Новые возможности противоточной жидкостной экстракции .....	239
7.2. Григорян Г.Л. *, Бегларян А.А. *, Арутюнян А.Б. ** Низкотемпературный химический	

перенос серебра .....	240
7.3. <i>Лучейко И.Д.</i> Аналогия между математическими моделями проточного реактора смещения, измерительного преобразователя и корректирующего устройства в нестационарных режимах. Роль критерия дамкёлера $Da_1$ .....	242
7.4. <i>Маслобоева С.М.</i> Оценка скоростей расслаивания эмульсий в различных экстракционных системах при выделении концентрата дидима из суммы редкоземельных элементов .....	246
7.5. <i>Уваров В. И., Боровинская И.П., Лорян В. Э., Уваров С. В.</i> Проницаемые керамические мембраны в процессах паровой конверсии этанола и уксусной кислоты, как основных продуктов ферментации биомассы .....	249
<b>Секция 8. Экологические проблемы химических и металлургических производств</b>	
8.1. <sup>1</sup> <i>Ghahramanyan L.R.,</i> <sup>2</sup> <i>Melkonyan H.A.,</i> <sup>2</sup> <i>Margaryan L.A.</i> Investigation of ozone layer depletion in Armenia .....	254
8.2. <i>Израелян В.Р.*,</i> <i>Мазманиян С.В.**</i> Термодинамические расчеты влияния $Fe_2O_3$ на систему, состоящую из известняка и отходов фельзита .....	257
8.3. <i>Kadirova Z.Ch.</i> Low-cost sorbents with photocatalytic properties for to simultaneous removal of $NH_4^+$ and $H_2PO_4^-$ and $Ni^{2+}$ .....	261
8.4. <i>Kadirova Z.Ch.</i> $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ based materials for ion-uptake of harmful ions from Wastewater .....	263
8.5. <i>Мазманиян С.В.</i> О возможности термодинамической оценки процесса гидратации цемента с нетрадиционной гидравлической добавкой .....	265
8.6. <i>Овсепян Г.Ш., Калантарян М.</i> Определение водопоглощения пемзы кучакского месторождения .....	267
8.7. <i>Симонян Г.С.</i> Экологические проблемы получения металлов из нефти .....	270
8.8. <i>Симонян А. Г.</i> Анализ влияния реки Ахтала на экологическое состояние реки Дебед .....	272

8.9.	<i>Стрельцова Е. А., Мазурик А. А.</i> <b>Очистка сточных вод и техногенных растворов от поверхностно-активных веществ</b> .....	274
8.10.	<i>Цыбульская О.Н.<sup>1,2</sup>, Ксеник Т.В.<sup>1</sup>, Чириков А.Ю.<sup>1</sup>, Перфильев А.В.<sup>1,2</sup>, Буравлёв И.Ю.<sup>1,2</sup>, Юдаков А.А.<sup>1</sup></i> <b>Применение методов реагентной обработки для нейтрализации отходов гальванического производства</b> .....	276

## **Секция 9. Анализ и контроль химических производств, техногенных и природных объектов**

9.1.	<i>Васильева М.С.<sup>1,2</sup>, Плюснина В.И.<sup>2</sup>, Маринина Г.И.<sup>2</sup>, Лапина А.С.<sup>2</sup>, Арефьева О.Д.<sup>2</sup>, Руднев В.С.<sup>1,2</sup></i> <b>Электроаналитические свойства оксидных слоев на титане, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования</b> .....	282
9.2.	<i>Наянова Е.В.</i> <b>Неорганические продукты дезинфекции питьевой воды: фотометрический контроль токсичных оксогалогенов</b> .....	285
9.3.	<i>Мкртчян С.В., Арстамян Ж.М.</i> <b>Тиазиновые красители как реагенты для экстракционно – абсорбциометрического определения кадмия в табаке, молоке и молочных продуктах</b> .....	286
9.4.	<i>Сиракян М.А., Вардересян Г.Ц., Котикян С.Ю., Торосян А.Т., Гаспарян Н.К.</i> <b>Исследование закономерностей сорбции тяжелых металлов различными природными сорбентами</b> .....	288

## **Секция 10. Образование в области химической технологии и природоохранной инженерии**

10.1.	<i>Вострикова Н.М. *, Безрукова Н.П. **</i> <b>Особенности формирования учебных химических текстов для развития критического мышления студентов горного и металлургического направлений подготовки в университете</b> .....	292
10.2.	<i>Израелян В.Р. *, Мазманиян С.В. **</i> <b>Жидкофазная модель образования алита в спекаемом портландцементном клинкере с промышленными отходами</b> .....	295
10.3.	<i>Тадевосян А.В.<sup>1</sup>, Оганезов Т.А.<sup>2</sup>, Арутюнян Н.Г.<sup>2</sup>, Хачатурян Н.Р.<sup>3</sup></i> <b>Использование новых подходов в процессе подготовки инженеров-технологов</b> .....	299

