

# Химическая ТЕХНОЛОГИЯ

14  
2019

Производственный, научно-технический, информационно-аналитический и учебно-методический журнал

Орган Научного совета РАН по химической технологии

Рекомендован ВАК для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук

Журнал переводится на английский язык и выпускается издательством "Pleiades Publishing, Ltd." в виде приложений к журналу "Theoretical Foundations of Chemical Engineering", распространение которого осуществляет издательство "Springer".

Переводная версия журнала входит в международные реферативные базы данных систем цитирования (индексирования): Academic OneFile, Academic Search, ChemWeb, Chemical Abstracts Service (CAS), Computing and Technology, Current Contents/Engineering, EBSCO, El-Compendex, GeoRef, Google Scholar, INIS Atomindex, INSPEC, Journal Citation Reports/Science Edition, OCLC, SCImago, SCOPUS, Science Citation Index Expanded.

Русскоязычная версия журнала включена в базу Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science.



Том 20

Издается с января 2000 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

- Гончарук В.К., Масленникова И.Г. Влияние метафосфата лития на формирование стекол и стеклокерамики во фторцирконатных системах . . . . . 642
- Волков Д.А., Чириков А.Ю., Буравлев И.Ю., Перфильев А.В., Ярусова С.Б., Юдаков А.А. Газофазная тонкослойная гидрофобизация алюмосиликатов в газовой среде углеводородов . . . 647
- Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Машталаяр Д.В., Вялый И.Е., Егоркин В.С., Гнеденков С.В. Особенности развития коррозии сварного соединения алюминиевого сплава 1579 в 0,5 М растворе NaCl . . . . . 652
- Гордиенко П.С., Пашнина Е.В., Ярусова С.Б., Иванников С.И., Жевтун И.Г., Зарубина Н.В. Комплексная переработка ильменитового концентрата . . . . . 657
- Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Охлопкова А.А., Данилова С.Н., Силантьев В.Е., Буравлев И.Ю., Жевтун И.Г., Достовалов Д.В., Пашнина Е.В. Влияние условий синтеза на особенности формирования силикатов кальция в различных многокомпонентных системах . . . . . 661
- Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А. Разработка нового метода получения соединений титана из ильменитового минерального сырья . . . . . 666
- Иванников С.И., Железнов В.В., Кустов В.Н., Темченко В.В., Соловьев Д.Б. Определение природного урана в растворах с использованием методов гамма-спектрометрии и нейтронно-активационного анализа с ампульным калифорниевым источником нейтронов . . . . . 672
- Земскова Л.А., Войт А.В., Николенко Ю.М., Баринов Н.Н. Модификация углеродного волокна оксидами/гидроксидами переходных металлов как основа создания новых электродных материалов . . . . . 677
- Гончарук В.К., Осуховский В.Э., Масленникова И.Г., Мищенко М.Н., Нагаева М.В. Зависимость прочности соединения стекло-металл от режимов изготовления стеклометаллокомпозиата . . . . . 683
- Подгорбунский А.Б., Имшинецкий И.М., Машталаяр Д.В., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Формирование методом плазменного электролитического оксидирования на сплаве магния биоактивных покрытий, содержащих гидроксиапатит . . 687
- Колзунова Л.Г. Особенности баромембранной очистки и концентрирования экстрактов арабиногалактана . . . . . 692
- Панасенко А.Е., Квач А.А., Ткаченко И.А. Получение структурированных магнитоактивных сорбентов на основе оксидов кремния и железа . . . . . 700



## Редакционный совет

Берлин А. А., Болдырев В. В., Золотов Ю. А., Сергиенко В. И., Смирнов Л. А., Солдатов В. С.  
Каблов Е. Н., Князян Н. Б. (Республика Армения), (Республика Беларусь), Стороженко П. А.,  
Кожевников В. Л., Кузнецов Н. Т., Леонтьев Л. И., Турабджанов С. М. (Узбекистан),  
Милехин Ю. М., Моисеев И. И., Цивадзе А. Ю., Чарушин В. Н., Швейкин Г. Н.,  
Мясоедов Б. Ф., Пармон В. Н., Сакович Г. В., Шевченко В. Я.

### Главный редактор

А. И. Холькин, академик РАН

### Заместители главного редактора

В. К. Иванов, чл.-корр. РАН

Е. В. Юртов, чл.-корр. РАН

### Редакционная коллегия

Акатьева Л. В., Анисимов А. В., Кулохин С. А., Ляхов Н. З., Маркарян А. А.,  
Балакирев В. Ф., Белова В. В., Бузник Масленков С. Б., Мелихов И. В.,  
В. М., Вошкин А. А., Гедгагов Э. И., Мешалкин В. П., Николаев А. И.,  
Генералов М. Б., Гладун В. Д., Гордиенко П. С., Лебедев М. П., Носков А. С., Систер В. Г.,  
Данилов В. П., Дедов А. Г., Егоров А. Ф., Слепцов О. И., Тананаев И. Г.,  
Егуткин Н. Л., Заходяева Ю. А., Карпов Ю. А., Фролкова А. К., Цветков Ю. В., Чекмарев А. М.,  
Кобраков К. И., Костанян А. Е., Кулов Н. Н., Шилова О. А.

### Ответственный секретарь — И. М. Просина

#### Руководители региональных центров

Егуткин Н. Л. 450054, Башкортостан, Уфа,  
пр. Октября, 69, ИОХ УНЦ РАН,  
тел./факс (3472) 35-58-73. E-mail: egutkin@anrb.ru

Николаев А. И. 184209, Апатиты Мурманской обл.,  
мк-н «Академгородок», д. 26а, ИХТРЭМС КНЦ  
РАН, тел. (81555) 7-92-31.  
E-mail: nikolai@chemy.kolasc.net.ru

Слепцов О. И. 677980, Якутск, ул. Октябрьская, 1,  
ИФТП Севера СО РАН,  
тел. (4112) 33-63-76; факс 33-66-65, 33-63-77.  
E-mail: o.i.sleptsov@iptpn.ysn.ru,  
administration@iptpn.ysn.ru

Ляхов Н. З. 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе,  
18, ИХТТМ СО РАН, тел. (3832) 32-86-83, 32-96-  
00; факс 32-28-47. E-mail: root@solid.nsk.su

Сакович Г. В. 659332, Алтайский край, Бийск,  
ул. Социалистическая, 1, ИПХЭТ СО РАН,  
тел. (3854) 30-59-98, тел./факс 31-13-09, 25-34-03.  
E-mail: admin@ipcet.ru

Сергиенко В. И. 690600, Владивосток,  
ул. Светланская, 50, Президиум ДВО РАН,  
тел. (4232) 26-49-97. E-mail: serg@febras.marine.su

Кожевников В. Л. 620041, Екатеринбург,  
ул. Первомайская, 91, ИХТТ УрО РАН,  
тел. (343) 374-52-19; факс 375-44-95.  
E-mail: kozhevnikov@imp.uran.ru

Шевченко В. Я. 199155, Санкт-Петербург,  
ул. Одоевского, 24, корп. 2, ИХС РАН,  
тел. (812) 350-65-16. E-mail: ichs@mail.dux.ru

#### Центр редколлегии в Республике Беларусь

Солдатов В. С. 220072, Беларусь, Минск,  
ул. Сурганова, 13, ИФОХ НАН,  
тел./факс (10-37517) 284-23-38,  
тел. (10-37517) 284-16-79.  
E-mail: ifoch@ifoch.bas-net.by

#### Центр редколлегии в Центральной Азии

Турабджанов С. М. 700011, Узбекистан, Ташкент,  
ул. Навои, 32, ТХТИ, тел. (10-99871) 144-79-16;  
факс 144-79-17. E-mail: tur\_sad@mail.ru

#### Центр редколлегии в Республике Армения

Князян Н. Б. 0051, Армения, Ереван, ул. Аргутяна,  
2-й пер., 10, ИОНХ НАН, тел. (37410) 23-07-38;  
факс (37410) 23-12-75.  
E-mail: ionx@armencell.am

При использовании материалов журнала в любой форме ссылка на журнал обязательна.

За достоверность информации и рекламы ответственность несут авторы и рекламодатели.

#### Адрес редакции:

105215, Москва, 9-я Парковая ул., д. 60. E-mail: admin@nait.ru. Тел. (499) 995-45-23

#### Адрес для почтовых отправлений:

119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 31.

E-mail: kholkin@igic.ras.ru http://www.nait.ru

Тел. (495) 952-23-41.

© ООО «Наука и технологии», 2019

# Влияние метафосфата лития на формирование стекол и стеклокерамики во фторцирконатных системах

В.К. Гончарук<sup>1, 2</sup>, д-р хим. наук; И.Г. Масленникова<sup>1\*</sup>, канд. хим. наук

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, 690022, Россия

<sup>2</sup>Тихоокеанское высшее военно-морское училище им. С.О. Макарова (ТОВВМУ), Владивосток, 690062, Россия

\*E-mail: masl@ich.dvo.ru

DOI:  $\sqrt{10.31044/1684-5811-2019-20-14-642-646}$

Поступила в редакцию 25.04.2019

После доработки 29.04.2019

Принята к публикации 30.04.2019

Введением  $\text{LiPO}_3$  в системы ZBLA и ZBLAN получены и охарактеризованы методами ДТА и РФА новые фтороцирконатно-фосфатные стекла, допированные  $\text{MF}_3$  ( $M = \text{Er, Eu, Nd}$ ). Рассмотрены условия направленной кристаллизации с целью получения стеклокерамики на их основе.

**Ключевые слова:** фтороцирконатно-фосфатные стекла, стеклообразование, кристаллизация, стеклокерамика.

## Введение

Для создания лазеров, усилителей и конвертеров света представляют большой интерес прозрачные фторосодержащие наностеклокерамики, активированные редкоземельными ионами ( $\text{Er, Eu, Tm, Nd, Pr}$ ) [1, 2].

Наностеклокерамики объединяют в себе лучшие свойства кристаллов (высокую механическую и термическую прочность) и функциональные преимущества стекол (возможность прессования и формования, возможность вытяжки оптического волокна и проведение ионного обмена для создания волноводных структур).

Фторидные стекла интересны как потенциальные материалы для современной фотоники, поскольку имеют низкочастотный фононный спектр, высокую изоморфную емкость для редкоземельных допантов [3, 4]. С целью улучшения оптических и термических свойств во фторидные стекла вводят оксиды, фосфаты и посредством термической обработки преобразуют в стеклокерамику [5, 6]. Оксифторидные стеклокерамики являются уникальными материалами вследствие высокой растворимости РЗЭ, низкой энергии фононов и нелинейного индекса рефракции. В данной работе приведены результаты исследова-

ния влияния метафосфата лития на стеклообразование и кристаллизацию систем  $(100-x)\text{ZBLA}(\text{ZBLAN})-x\text{LiPO}_3-0,5\text{MF}_3$  ( $M = \text{Er, Eu, Nd}$ ), на основе которых могут быть получены новые функциональные материалы.

## Экспериментальная часть

Подготовку реагентов и синтез образцов проводили в соответствии с методиками [7, 8]. Образцы состава  $(100-x)\text{ZBLA}(\text{ZBLAN})-x\text{LiPO}_3-0,5\text{MF}_3$  ( $M = \text{Er, Eu, Nd}$ ) готовили из предварительно полученных стекол  $\text{LiPO}_3$  и ZBLA (ZBLAN). Рассчитанные количества компонентов измельчали и плавил в закрытом платиновом тигле в печи с регулируемой температурой в атмосфере воздуха. Расплав охлаждали между двумя никелевыми пластинами. Для получения объемных образцов расплав заливали в предварительно подогретые формы. Для снятия напряжения все полученные образцы отжигали в печи в течение 1,0–1,5 часов при температуре на  $20-25^\circ\text{C}$  ниже температуры стеклования  $T_g$ .

Стекло  $\text{LiPO}_3$  получали плавлением метафосфата лития  $\text{LiPO}_3$  при  $850-900^\circ\text{C}$  с последующим охлаждением расплава при комнатной температуре. Фтороцирконатные стекла составов ZBLA ( $60\text{ZrF}_4-34\text{BaF}_2-3,5\text{LaF}_3-2,5\text{AlF}_3$ ) и ZBLAN ( $53\text{ZrF}_4-20\text{BaF}_2-3,5\text{LaF}_3-2,5\text{AlF}_3-20\text{NaF}$ ) готовили плавлением смеси исходных реагентов в соответствующих пропорциях при  $900-950^\circ\text{C}$ .

Термообработку образцов проводили в терморегулируемой печи, колебания температуры не превышали  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Образец помещали в печь, нагретую до определенной температуры, выдерживали заданное время, извлекали и охлаждали в эксикаторе.

Термические свойства стекол исследовали на дерииватографе MOM 1000 (Венгрия), соединенном

с компьютером, при скорости нагрева  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  в атмосфере воздуха в платиновых закрытых тиглях. Навеска измельченного образца составляла  $0,6\text{--}0,7\text{ г}$ . Экспериментальная ошибка измерения температуры была в пределах  $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Состав фаз образцов контролировали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре *D8 ADVANCE* в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

Морфологию стекол и стеклокерамик исследовали эмиссионным сканирующим электронным микроскопом *Sigma* (*Carl Zeiss*, Германия).

## Результаты и их обсуждение

### Данные ДТА-исследований

При введении во фтороцирконатные системы ZBLA, ZBLAN до  $15\text{--}20\%$  (мол.) метафосфата лития получены новые составы стекол. Стекла прозрачны, допирование фторидами РЗЭ придавало им определенную окраску: розовую, характерную для иона эрбия, желтоватую — для иона европия и сиреневую — для иона неодима. Отсутствие кристаллической фазы подтверждено рентгенофазовым анализом. Увеличение добавочного количества  $\text{LiPO}_3$  до  $85\text{--}89\%$  (мол.) приводило к кристаллизации с образованием смеси аморфной фазы и продуктов взаимодействия фтороцирконатной и фосфатной компонент: сложным фосфатам циркония-бария  $\text{BaZr}_4(\text{PO}_4)_6$  и циркония-лития  $\text{Li}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8$ ,  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ . При концентрациях  $\text{LiPO}_3$  около  $89\text{--}98\%$  (мол.) формировались стекла, содержащие кристаллическую фазу  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ . Цвет этих образцов изменялся от слегка опалесцирующего до белого в зависимости от содержания фосфатной компоненты. Размер частиц в образцах, содержащих  $1\%$  (мол.) ZBLA (ZBLAN), составлял  $0,1\text{--}0,8\text{ мкм}$ . И лишь в узкой области концентраций  $\text{LiPO}_3$  (более  $98\%$  (мол.)) были получены прозрачные стекла, не содержащие кристаллическую фазу. Дальнейшие исследования проводили на прозрачных образцах с содержанием  $5\text{--}20\%$  (мол.)  $\text{LiPO}_3$ .

Термическое поведение новых фтороцирконатно-фосфатных стекол сходно с поведением исходных фтороцирконатных образцов. ДТА-кривые стекол характеризуются двумя экзотермическими эффектами, соответствующими температурам максимумов экзотермических кристаллизации  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$ , и одним или

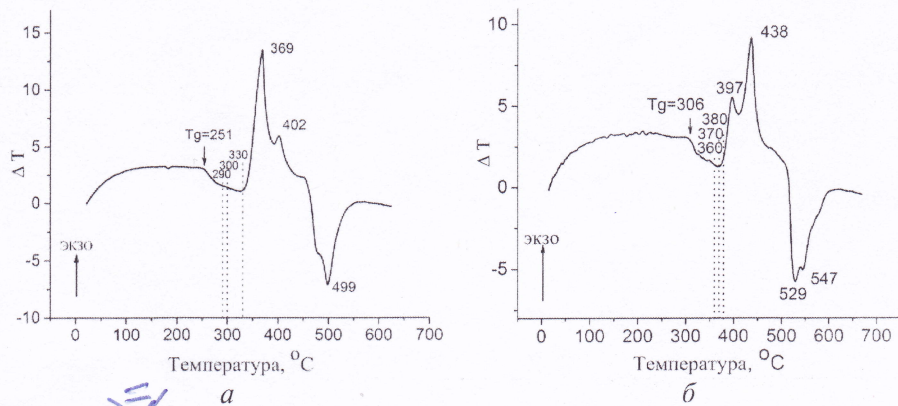


Рис. 1. ДТА-кривые стекол составов: а —  $89,5\text{ZBLAN} - 10\text{LiPO}_3 - 0,5\text{ErF}_3$ ; б —  $94,5\text{ZBLA} - 5\text{LiPO}_3 - 0,5\text{EuF}_3$ . Пунктирными линиями указаны температуры термообработки образцов

двумя эндоэффектами, соответствующими плавлению (рис. 1).

Введение метафосфата лития во фтороцирконатные системы ZBLA (ZBLAN) понижает температуру стеклования  $T_g$  на  $20\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 2). При этом в системе ZBLA значения  $T_{c1}$  сдвигаются в сторону повышения и, достигнув своего максимума при концентрации  $\text{LiPO}_3$   $10\%$  (мол.), начинают снижаться. Подобный характер зависимости наблюдается и для значений термической устойчивости к кристаллизации ( $\Delta T$ ), равной разности температур начала кристаллизации ( $T_x$ ) и стеклования ( $T_g$ ) (см. рис. 2). Для системы ZBLAN данная зависимость выражена не так явно.

Результаты показывают, что системы ZBLA (ZBLAN) могут принять  $15\text{--}20\%$  (мол.)  $\text{LiPO}_3$ , однако более устойчивые к кристаллизации стекла формируются при добавках до  $10\%$  (мол.) фосфатной компоненты включительно.

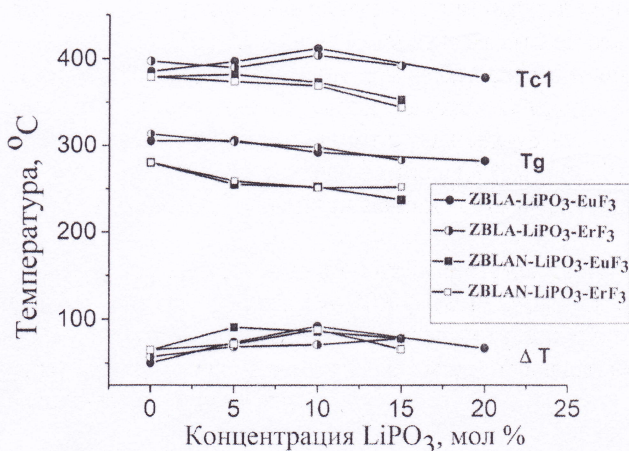


Рис. 2. Зависимость характеристических температур ( $T_g$ ,  $T_{c1}$ ,  $\Delta T$ ) от концентрации  $\text{LiPO}_3$  (мол.) в системах ZBLAN (ZBLA)— $\text{LiPO}_3 - \text{MF}_3$  ( $M = \text{Er, Eu}$ )

Во фтороцирконатных системах стеклообразовании протекает наиболее легко при наличии стеклообразователя, модификатора и стабилизатора [9]. Поскольку введение метафосфата лития в исходные достаточно стабильные системы ZBLA (ZBLAN) повышает устойчивость к кристаллизации новых фтороцирконатно-фосфатных систем, можно предположить, что фосфатная компонента выполняет роль стабилизатора. Это хорошо видно на примере системы ZBLA (см. рис. 2) как менее устойчивой по сравнению с системой ZBLAN. Учитывая глобулярную структуру фтороцирконатных стекол [10, 11], второй стеклообразователь  $\text{LiPO}_3$ , имеющий структуру непрерывной сетки, по-видимому, распределяется по поверхности глобул и действует как стабилизатор. Подобное предположение относительно роли метафосфата натрия в системах  $\text{ZB} - \text{NaPO}_3 - 0,5\text{MF}_3$  ( $M = \text{Er}, \text{Eu}, \text{Nd}$ ) приведено в [12, 13].

### Формирование стеклокерамики

С целью выяснения возможности получения стеклокерамики исследованы условия термообработки образцов синтезированных стекол. Стеклокристаллические материалы или стеклокерамику обычно получают из стекла путем направленной регулируемой кристаллизации для формирования в объеме стекла наноразмерных кристаллов [1, 2]. Поскольку глобулы фтороцирконатных стекол сформированы в основном  $\text{BaZrF}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{ZrF}_8$ , при термообработке можно ожидать образование кристаллов этих фаз. Термообработку образцов проводили вблизи температуры начала кристаллизации: 290—330 °C для ZBLAN и 360—380 °C для ZBLA (см. рис. 1, табл. 1, 2).

В табл. 1, 2 приведены данные термообработки эрбий-содержащих образцов. Анализ результатов показывает, что допированные малыми количе-

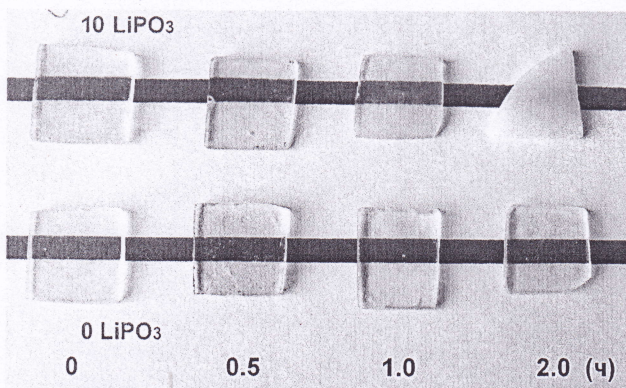


Рис. 3. Вид образцов состава  $89,5\text{ZBLA} - 10\text{LiPO}_3 - 0,5\text{ErF}_3$  (верхний ряд) в зависимости от времени термообработки при 370 °C в сравнении с контрольным составом  $99,5\text{ZBLA} - 0\text{LiPO}_3 - 0,5\text{ErF}_3$  (нижний ряд)

ствами  $\text{LiPO}_3$  (5% (мол.)) образцы ведут себя при термообработке как и контрольные, не содержащие метафосфата. Увеличение фосфатной компоненты способствует быстрой кристаллизации и потери прозрачности образцов при их нагревании. Так, в контрольном образце системы ZBLAN кристаллическая фаза появляется после 4-часовой обработки при 330 °C (см. табл. 1). При таких же условиях отмечается появление кристаллов в образце, допированном 5% (мол.)  $\text{LiPO}_3$ . Тогда как в образцах, содержащих 10 и 15% (мол.)  $\text{LiPO}_3$ , кристаллическая фаза обнаруживалась уже через один час обработки при 330 °C и через два часа при 300 °C соответственно. На рис. 3 показано изменение внешнего вида образцов состава  $89,5\text{ZBLA} - 10\text{LiPO}_3 - 0,5\text{ErF}_3$  в зависимости от условий термообработки по сравнению с контрольным образцом.

При термической обработке исследуемых образцов, как и ожидалось, вначале формировался фтороцирконат бария  $\text{BaZrF}_6$ . В системе ZBLA— $\text{LiPO}_3$  с увеличением длительности термообработки и повышением температуры в кристаллизацию вовлекалась фосфатная компонента с образованием  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , тогда как в ZBLAN— $\text{LiPO}_3$  формировалась фаза натрий-цирконий фосфата. Последний факт можно объяснить наличием большого количества NaF в системе (20% (мол.) NaF в исходном ZBLAN).

С помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) сколов образцов подтверждена глобулярная структура исходных стекол и полученных стеклокерамик. Размер сформированных частиц составлял 40—90 нанометров.

### Заключение

Получены и исследованы термические свойства новых стекол в смешанных системах ZBLA— $\text{LiPO}_3 - \text{MF}_3$  и ZBLAN— $\text{LiPO}_3 - \text{MF}_3$  ( $M = \text{Eu}, \text{Er}, \text{Nd}$ ), включающих два стеклообразователя.

Введение фосфатной компоненты в состав фтороцирконатного стекла понижает температуру стеклования и повышает его устойчивость к кристаллизации вплоть до 10% (мол.)  $\text{LiPO}_3$ . Добавки свыше 20% (мол.)  $\text{LiPO}_3$  вызывают кристаллизацию с образованием фосфатов. В узкой области концентраций  $\text{LiPO}_3$  (более 98% (мол.)) формируются прозрачные стекла, не содержащие кристаллической фазы. На основании термического анализа сделано предположение, что метафосфат лития выполняет роль стабилизатора и распределяется по поверхности сферических частиц (глобул), состоящих из фтороцирконата бария.

Установлено, что в процессе термической обработки вблизи температуры  $T_x$  вначале формирует

Таблица 1. Результаты термообработки образцов системы ZBLAN—LiPO<sub>3</sub>—ErF<sub>3</sub>

Состав образца	Фазовый состав и вид образца до и после термообработки при температуре (°C) и времени (ч)											
	исходный	290 (2)	290 (3)	300 (1)	300 (2)	300 (3)	300 (4)	330 (0,5)	330 (1)	330 (2)	330 (3)	330 (4)
ZBLAN—0,5ErF <sub>3</sub>	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а сл. опалесц.	р/а сл. опалесц.	р/а + BaZrF <sub>6</sub> опалесц.
94,5ZBLAN—5LiPO <sub>3</sub> —0,5ErF <sub>3</sub>	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а сл. опалесц.	р/а сл. опалесц.	р/а сл. опалесц.	р/а + следы β-BaZrF <sub>6</sub> , Ba <sub>3</sub> ZrF <sub>10</sub> , опалесц.
89,5ZBLAN—10LiPO <sub>3</sub> —0,5ErF <sub>3</sub>	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а + следы NaZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> матовый	BaZrF <sub>6</sub>	—	—
84,5ZBLAN—15LiPO <sub>3</sub> —0,5ErF <sub>3</sub>	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а матовый.	BaZrF <sub>6</sub> , NaZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , LiBaPO <sub>4</sub> матовый	—	—	—	—	—	—	—

1 — BaZrF<sub>6</sub>, ромбический; 2 — β-BaZrF<sub>6</sub>; 3 — BaZrF<sub>6</sub>, моноклинный; р/а — рентгеноаморфный; сл. опалесц. — слабая опалесценция.

Таблица 2. Результаты термообработки образцов системы ZBLA—LiPO<sub>3</sub>—ErF<sub>3</sub>

Состав образца	Фазовый состав и вид образца до и после термообработки при температуре (°C) и времени (ч)									
	исходный	270 (1)	360 (1)	370 (0,5)	370 (1)	370 (2)	370 (3)	380 (0,5)		
ZBLA—0,5ErF <sub>3</sub>	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а + следы BaZrF <sub>6</sub> + α-BaZr <sub>2</sub> F <sub>10</sub> сл. опалесценция	р/а + следы BaZrF <sub>6</sub> + Ba <sub>3</sub> ZrF <sub>8</sub> + α-BaZr <sub>2</sub> F <sub>10</sub> сл. опалесценция	—		
94,5ZBLA—5LiPO <sub>3</sub> —0,5ErF <sub>3</sub>	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а + BaZrF <sub>6</sub> матовый	р/а + BaZrF <sub>6</sub> матовый	—		
89,5ZBLA—10LiPO <sub>3</sub> —0,5ErF <sub>3</sub>	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а + следы BaZrF <sub>6</sub> сл. опалесц.	р/а + следы BaZrF <sub>6</sub> сл. опалесц.	р/а + BaZrF <sub>6</sub> опалесценция	BaZrF <sub>6</sub> + следы Zr <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> матовый	BaZrF <sub>6</sub> + BaZrF <sub>6</sub> + Zr <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> матовый	BaZrF <sub>6</sub> + BaZrF <sub>6</sub> + Zr <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> матовый		
84,5ZBLA—15LiPO <sub>3</sub> —0,5ErF <sub>3</sub>	р/а про-зрчн.	р/а про-зрчн.	р/а + следы BaZrF <sub>6</sub> сл. опалесц.	р/а + следы BaZrF <sub>6</sub> сл. опалесц.	BaZrF <sub>6</sub> + следы Zr <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> матовый	—	—	—		

1 — BaZrF<sub>6</sub>, ромбический; 2 — β-BaZrF<sub>6</sub>; р/а — рентгеноаморфный; сл. опалесц. — слабая опалесценция.

нест. фазка

ся кристаллическая фаза  $\text{BaZrF}_6$ . При увеличении длительности процесса и повышении температуры в кристаллизацию вовлекается фосфатная компонента с образованием фосфатов.

Существует вероятность подбора условий направленной кристаллизации для получения смешанной нанокерамики, в которой нанокристаллы фторцирконата бария будут внедрены в матрицу фосфатного стекла. Для получения стеклокерамики наиболее оптимальными являются составы с содержанием 5–10% (мол.)  $\text{LiPO}_3$ , приемлемое время термообработки составляет 2–3 часа при температуре 300 °C для ZBLAN и 360 °C для ZBLA.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 265-2019-0001.*

*Авторы благодарят В.Е. Силантьева за СЭМ съемку образцов.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I. Transparent oxyfluoride glass ceramics // Journal of Fluorine Chemistry. 2015. V. 172. P. 22–50. DOI:10.1016/j.jfluchem. 2015.01.009
2. Heo J., Liu C. Fluorescence in nanostructured oxyfluoride glasses doped with rare earth ions. In: Photonic and electronic properties of fluoride materials: Progress in Fluorine Science Series. 2016. Chapter 7. P. 139–157. DOI: 10.1016/B978-0-12-801639-8.00007-6
3. Schweizer S., Johnson J.A. Fluorozirconate-based glass ceramic X-ray detectors for digital radiography // Radiation Measurements. 2007. V. 42. P. 632–637. DOI:10.1016/j.radmeas. 2007.01.056
4. Pei Z., Wang Y., He D., Meng X. Luminescence property of Eu-doped fluorochlorozirconate glass-ceramics // Journal of Rare

Earths. 2009. V. 27. N 2. P. 338–340. DOI: 10.1016/S1002-0721(08)60247-1

5. Marquesei A.R., Delben J.R.J., Delben A.A.S.T. Glass forming ability and thermal stability of oxyfluoride glasses // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2009. V. 96. P. 403–406.
6. Santos F.A., Delben J.R.J., Delben A.A.S.T., Andrade L.H.C., Lima S.M. Thermal stability and crystallization behavior of  $\text{TiO}_2$  doped ZBLAN glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2011. V. 357. P. 2907–2910. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol. 2011.03.032
7. Merkulov E.B., Goncharuk V.K., Stepanov S.A. Glass formation in  $\text{SnF}_2\text{—ZrF}_4\text{—BaF}_2\text{—GaF}_3$  // Journal of Non-Crystalline Solids. 1994. V. 170. P. 65–67. DOI: 10.1016/0022-3093(94)90104-X
8. Goncharuk V.K., Maslennikova I.G., Kharchenko V.I., Kavun V.Ya., Slobodyuk A.B., Sarin S.A. A study of the glass formation and crystallization in the mixed fluorozirconate — phosphate systems  $\text{ZrF}_4\text{—BaF}_2(\text{SnF}_2)\text{—NaPO}_3$  // Journal of Non-Crystalline Solids. 2016. V. 431. P. 118–125. doi: 10.1016/j.jnoncrysol. 2015.05.0110022–3093
9. Гончарук В.К., Кавун В.Я., Меркулов Е.Б., Михтеева Е.Ю. Влияние стабилизирующих добавок трифторидов металлов на строение среднего порядка фторцирконатных стекол, полученных в системах  $\text{ZrF}_4\text{—BaF}_2$  и  $\text{ZrF}_4\text{—SnF}_2$  // Исследовано в России. 2001. P. 1146–1153. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2001/104.pdf>
10. Михтеева Е.Ю., Савчук Е.Г., Тарарако Е.А., Меркулов Е.Б., Гончарук В.К. Структурные неоднородности среднего порядка во фторцирконатных системах // Журнал структурной химии. 2005. Т. 46. № 6. С. 1125–1127. DOI: 10.1007/s10947-006-0246-3
11. Mathai R., Frischat G.H. Homogeneity of a  $\text{ZrF}_4$ -based glass at the nano-scale // Journal of Non-Crystalline Solids. 1999. V. 260. P. 175–179. DOI: 10.1016/S0022-3093(99)00591-8
12. Масленикова И.Г., Кавун В.Я., Слбодюк А.Б., Гончарук В.К. Влияние добавок  $\text{NaPO}_3$  и трифторидов металлов на стеклообразование во фторцирконатной системе // Вестник ДВО РАН. 2017. № 6. С. 47–56.
13. Goncharuk V.K., Kavun V.Ya., Slobodyuk A.B., Silant'ev V. E., Mamaev A.Yu., Mirochnik A.G., Maslennikova I.G. Crystallization and luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{ZrF}_4\text{—BaF}_2\text{—NaPO}_3$  glass and glass ceramics // Journal of Non-Crystalline Solids. 2018. V. 480. P. 61–69. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol. 2017.10.018

DOI

LC



## Газофазная тонкослойная гидрофобизация алюмосиликатов в газовой среде углеводородов

Д.А. Волков<sup>1</sup>; А.Ю. Чириков<sup>1</sup>; И.Ю. Буравлев<sup>1, 2\*</sup>, канд. хим. наук; А.В. Перфильев<sup>1, 2</sup>, канд. хим. наук; С.Б. Ярусова<sup>1, 3</sup>, канд. хим. наук; А. А. даков<sup>1, 2</sup>, д-р техн. наук

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, 690022, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, 690091, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, Владивосток, 690014, Россия

\*E-mail: buravlev.i@gmail.com

DOI:  $\sqrt{10.31044/1684-5811-2019-20-14-647-651}$

Поступила в редакцию 5.04.2019

После доработки 12.04.2019

Принята к публикации 15.04.2019

Рассматривается модифицирование неорганических природных алюмосиликатов методом химико-термической тонкослойной газофазной гидрофобизации при высоко- (500–550 °С) и низкотемпературных (350–400 °С) режимах обработки, отличающихся механизмом формирования покрытия на поверхности: каталитический крекинг и конденсация из газовой фазы. По предложенной методике получены модифицированные формы высокогидрофобных нефтесорбентов с высокими нефтеемкостными характеристиками и параметрами гидрофобности, оцененными в модельных водных системах, содержащих нефтепродукты.

**Ключевые слова:** гидрофобизация, сорбент, нефтесорбент, перлит, керамзит.

### Введение

В последние десятилетия актуализируется проблема разработки и применения средств и технологий очистки вод от органических загрязнителей. К одному из наиболее экономичных и перспективных способов решения этих задач относится применение гидрофобных материалов с поверхностью, модифицированной неполярными углеводородами методом химико-термической гидрофобизации (ХТГ). Способ модифицирования материалов методом ХТГ заключается в создании искусственной гидрофобности за счет нанесения тонкослойного органического модификатора на предварительно увеличенную площадь активной

для адсорбции нефтепродуктов (НП) поверхности в результате вспучивания сорбента при его термобработке. Объемная гидрофобизация крупнозернистых пористых материалов открывает возможность практического использования как способности их не смачиваться водой, так и способности к активному смачиванию органическими жидкостями [1]. Сорбенты этой группы востребованы в области охраны окружающей природной среды и могут быть использованы для очистки от углеводородов сточных вод промышленных предприятий, нефтебаз, АЗС, нефтедобывающих платформ, нефтесодержащих трюмных и балластных вод с судов [2–8].

ХТГ-модифицирование сопряжено с рядом технологических проблем и недостатков, к числу которых относятся:

- 1) формирование в системе требуемых температуры и давления для достижения оптимальных условий испарения гидрофобизатора;
- 2) неоднородность свойств получаемых сорбентов из-за избыточной гидрофобизации внешних слоев при недостаточной для внутренних;
- 3) механическая деструкция материалов в потоке теплоносителя;
- 4) повышенные требования к реактору из-за опасности воспламенения паров гидрофобизатора в реакторе с неконтролируемым ростом давления.

В настоящей работе проведены исследования особенностей гидрофобизации алюмосиликатных сорбентов и представлены новые высокогидрофоб-

ные модификации вспученных природных алюмосиликатов с изученными параметрами гидрофобности при их контакте с водными растворами.

### Методика эксперимента

В качестве нефтесорбционных систем для очистки вод были использованы и исследованы гидрофобно-модифицированные адсорбенты на основе природных алюмосиликатов, полученные на опытно-промышленной установке Института химии ДВО РАН (рисунок).

В качестве алюмосиликатов использовались фракция керамзита 5–20 мм различной плотности (300 и 700 кг/м<sup>3</sup>) и вспученного перлита 0,1–3 мм. В качестве углеводородного компонента использовали дизельное топливо и дистиллятное машинное масло, также был опробован топочный мазут. Расчетное количество гидрофобизатора вводилось в камеру с предварительно просушенным и разогретым до заданной температуры сорбентом на расположенный в верхней части камеры массивный испаритель. Параметры и характеристики высокотемпературного (ВГФ) и низкотемпературного (НГФ) режимов гидрофобизации представлены в табл. 1.

Водопоглощение образцов определялось по ГОСТ 8269.0–97 [9].

Нефтеемкость образцов определялась по методике [10]. Образец известной массы помещали в испытательный контейнер, заполненный НП (дизельным топливом). Толщина слоя НП превышала толщину слоя тестируемого образца. Через 15 мин образец извлекали, давали стечь излишкам дизельного топлива в течение 30 с и определяли массу поглощенного вещества. Нефтеемкость (г/г) определяли гравиметрически по разности масс исходного и насыщенного НП адсорбента.

Модельные системы, имитирующие разлив НП на поверхности воды, получали путем нанесения известного количества НП (дизельное топливо) на поверхность воды. Затем на пятно НП равномерно наносился слой адсорбента определенной массы и выдерживался в таком виде до полного насыщения адсорбента НП.

Исходную и остаточную концентрации НП в воде определяли методом ИК-спектрофотометрии с использованием концентратомера КН-3 (ПЭП «Сибэкоприбор», Россия) по стандартной методике [11].

Степень очистки воды в результате процесса адсорбции (степень извлечения НП из воды) оценивали по формуле:

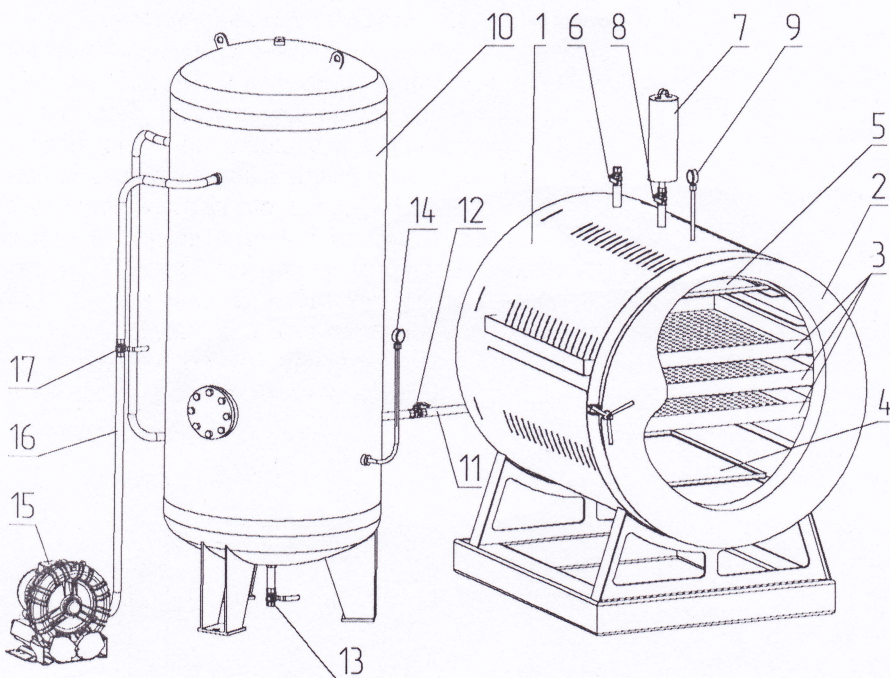
$$S = \frac{C_{\text{НП}}^{\text{исх}} - C_{\text{НП}}^{\text{ост}}}{C_{\text{НП}}^{\text{исх}}} \cdot 100,$$

где  $S$  — степень очистки, %;  $C_{\text{НП}}^{\text{исх}}$  — исходная концентрация НП, мг/л;  $C_{\text{НП}}^{\text{ост}}$  — остаточная концентрация НП, мг/л;

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

#### Среда и режим прогрева алюмосиликатов перед ГФ-модифицированием

Для формирования качественных пленок при ГФ-модифицировании необходимо удаление остаточной влаги из пор алюмосиликата его глубоким прогревом. В процессе нагрева температура помещенного внутрь материала  $T_1$  и температура стенок рабочей



Опытно-промышленная установка модифицирования материалов методом газофазной гидрофобизации (ОПУ ГФ):

1 — камера гидрофобизации; 2 — крышка камеры гидрофобизации; 3 — перфорированные поддоны; 4 — испаритель для воды; 5 — испаритель для гидрофобизатора; 6 — патрубок отвода пара с запорным клапаном; 7 — устройство подачи гидрофобизатора; 8 — клапан; 9 — мановакууметр; 10 — вакуумный ресивер; 11 — трубопровод; 12 — запорный клапан трубопровода; 13 — патрубок для сброса конденсата с запорным клапаном; 14 — вакууметр; 15 — вакуумный насос; 16 — трубопровод; 17 — запорный клапан трубопровода

Таблица 1. Параметры и характеристики высоко- и низкотемпературного режимов гидрофобизации

Параметр процесса	Тип гидрофобизации	
	ВГФ	НГФ
$t_{\text{пр.нагр.}}, t_{\text{гф}}$	500—550 °С	350—400 °С
Механизм гидрофобизации	Химический (каталитический крекинг на пористой поверхности)	Физический (конденсация на пористой поверхности)
Среда предварительного нагрева, °С	Перегретый водяной пар	
Вакуумирование камеры, кПа	10—20	
Время полного испарения гидрофобизатора, мин	20	
Давление в камере при полном испарении, кПа	70—90	25—40
Принудительный подъем давления после полного испарения	—	До 70—90
Гидрофобизатор	Тяжелые и среднедистиллятные нефтепродукты ( $t_{\text{кип}} = 200—500$ °С)	Тяжелые дистиллятные нефтепродукты ( $t_{\text{кип}} = 300—500$ °С)
Температура камеры при разгерметизации, °С	Ниже 150	
Устойчивость ГФ-слоя	Высокая	Средняя
Энергоемкость	Высокая	Средняя (меньше на 30%)
Эффективность ГФ-обработки	Высокая	Средняя
Требования к качеству сырья (по параметру увлажненности)	Низкие	Высокие
Гидрофобные свойства сразу	Слабые	Средние
Гидрофобные свойства после выдержки	Высокие	Не изменяется

Примечание:  $t_{\text{пр.нагр}}$  — температура предварительного нагрева сорбента в рабочей камере;  $t_{\text{гф}}$  — температура гидрофобизации.

камеры  $T_2$  без принудительного конвекционного теплообмена могут существенно различаться. Так, например, в условиях эксплуатации ОПУ ГФ при 0,5 ч прогрева по достижению режимной температуры имеет место разница температур:  $T_2 - T_1 \approx 100$  °С; при 3—5 ч прогрева:  $T_2 - T_1 \approx 50$  °С. В отсутствие конвекции теплоносителя уравновесить температуры невозможно, поэтому  $T_1 < T_2$ . Использование в качестве теплоносителя атмосферы перегретого водяного пара (за счет его высокой теплоемкости и теплопроводности) обеспечивает более эффективную теплопередачу между нагреваемыми стенками камеры и обрабатываемым материалом, что позволяет снизить удельный расход тепловой энергии и длительность процесса прогрева. Задача выбора подходящего режима прогрева для НГФ предполагает минимальную температуру эффективной сушки сорбента, а для ВГФ — максимальную температуру сорбента при минимальной разнице температур стенок камеры и сорбента. Сильный прогрев сорбента при НГФ нецелесообразен, поскольку перегрев в дальнейшем будет препятствовать конденсации паров гидрофобизатора в порах обрабатываемого материала. Превышение температуры гидрофобизируемого материала значения температуры кипения гидрофобизатора в условиях разрежения препятст-

вует образованию пленки НП, из-за невозможности его конденсации. Поэтому для НГФ оптимален режим прогрева, при котором температура обрабатываемого материала выше температуры кипения воды и ниже температуры кипения гидрофобизатора. Таким образом, для НГФ оптимальная температура лежит в диапазоне 350—400 °С, а для ВГФ оптимален прогрев сорбента до температуры  $500 \pm 20$  °С.

### Технологические параметры процесса ГФ-модифицирования

После подключения к ресиверу камеры во время выпуска пара происходит понижение давления до уровня 10—15 кПа. Процесс сопровождается некоторым охлаждением сорбента за счет потери энергии вследствие испарения остаточной влаги (идет процесс сушки перегретым паром).  $T_1$  снижается,  $T_2 = \text{const}$ . Материал-гидрофобизатор вводится порционно через питатель в вакуумированную до 10—20 кПа рабочую камеру. В отсутствие теплоносителя вводимый в камеру гидрофобизатор разогревается и переходит в состояние газовой фазы при контакте с испарителем и стенками рабочей камеры ( $T_2$ ), куда он направляется питателем. Камера заполняется парами гидрофобизатора, происходит небольшой рост давления.

### Режим высокотемпературной гидрофобизации

При ВГФ полнота испарения достигается через 20 мин, после чего давление в камере продолжает расти за счет процесса каталитического крекинга, протекающего на поверхности разогретого алюмосиликата. Пары контактируют с раскаленным алюмосиликатом, идет процесс термического разложения длинных углеродных цепочек молекул гидрофобизатора с образованием непредельных углеводородных соединений переменного состава, обладающих низкой летучестью и высокой адгезией. Процесс сопровождается увеличением количества молекул и выделением легких газов, которые обеспечивают рост давления в системе до 70–90 кПа. Поверхность сорбента приобретает темно-коричневую окраску. После охлаждения до 120 °С ( $P_{\text{ост}} = 30\text{--}40$  кПа) в камеру напускается воздух. Полученный сорбент (керамзит) обладает слабыми гидрофобными свойствами (смачивается водой), однако через несколько дней хранения на воздухе его водоотталкивающие свойства значительно увеличиваются.

### Режим низкотемпературной гидрофобизации

После достижения полного испарения при режиме НГФ давление стабилизируется либо незначительно снижается за счет конденсации гидрофобизатора в мертвых объемах рабочей камеры. При НГФ гидрофобизатор за счет температуры и разряжения в системе находится в газовой фазе. Далее после полного испарения НП на режиме НГФ осуществляется принудительный подъем давления введением расчетного количества воды на верхний испаритель, что благоприятствует конденсации паров гидрофобизатора на обрабатываемом сорбенте. При этом конденсация парогазовой среды идет на наименее разогретых зонах. Формирование гидрофобной пленки из газовой фазы протекает в естественных условиях при плавном остывании печи.

### Материал-гидрофобизатор

ВГФ допускает применение в качестве гидрофобизатора как тяжелых, так и среднедистиллятных НП, что открывает возможность применять при ВГФ дизельное топливо. Для НГФ оптимальны тяжелые дистиллятные нефтепродукты: вакуумный газойль, печное топливо, технические масла (в том числе отработанные), парафин. Допустимо также использование топочного мазута, однако его требуется большее количество, кроме того мазут сильно загрязняет рабочую камеру. Использование при НГФ среднедистиллятных НП приводит к получению продукта со слабыми гидрофобными свойствами, дополни-

тельно к этому готовый продукт имеет сильный запах НП.

### Характеристики гидрофобных сорбентов

Характеристики исходного сырья и полученных гидрофобизированных сорбентов представлены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики исходного сырья и гидрофобных сорбентов

Образец, режим обработки	Нефтеемкость, г/г	Водопоглощение, %	Степень очистки, %
К-300-исх	0,14	25,8	—
К-300-нт	0,15	11,3	99,4–99,6
К-300-вт	0,16	5,8	99,6–99,7
К-700-исх	0,087	19,1	—
К-700-нт	0,077	2,8	—
К-700-вт	0,063	4,6	—
П-исх	2,09	434	39,5–50,4
П-нт	1,76	301	99,5–99,6
П-вт	2,39	172	99,5–99,6

Примечание: прочерк — измерения не проводились.

Результаты адсорбции НП с поверхности воды в статических условиях представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты адсорбции НП с поверхности воды в статических условиях

Образец	Время контакта, мин	$S_{\text{НП}}^{\text{исх}}$ , мг/л	$S_{\text{НП}}^{\text{ост}}$ , мг/л
К-300-нт	5	$310,00 \pm 31,00$	$2,48 \pm 0,62$
	15		$2,01 \pm 0,50$
	30		$1,55 \pm 0,39$
К-300-вт	5		$5,30 \pm 1,33$
	15		$3,57 \pm 0,89$
	30		$0,90 \pm 0,23$
П-исх	5		$216,95 \pm 21,70$
	15		$186,80 \pm 18,68$
	30		$170,74 \pm 17,07$
П-нт	5		$132,26 \pm 13,23$
	15		$2,20 \pm 0,55$
	30		$1,42 \pm 0,14$
П-вт	5		$2,22 \pm 0,56$
	15		$2,05 \pm 0,51$
	30		$1,49 \pm 0,15$

Полученные гидрофобные сорбенты (см. табл. 2 и табл. 3) демонстрируют широкий диапазон значений водопоглощения и нефтеемкости, при этом степень очистки воды от НП может достигать 99,7%. Нефтеемкость гидрофобизированного перлита зна-

н/ас  
куп

↓  
но  
цензу

чительно превышает значения нефтеемкости гидрофобизированных керамзитов, но даже в гидрофобизированном состоянии сорбент на основе перлита несравнимо уступает керамзитам по показателю водопоглощения. Наибольшей нефтеемкостью и степенью очистки при наименьшем водопоглощении обладает перлит, гидрофобизированный на режиме высокотемпературной обработки. Использование на практике керамзитов высокой плотности нецелесообразно из-за избыточного удельного веса, препятствующего их нахождению на поверхности воды, а также низкой нефтеемкости. Из чего следует, что для удаления загрязнений НП с поверхности водных сред рекомендуется использовать гидрофобизированный керамзит низкой плотности, обработанный по НГФ или ВГФ схеме, либо перлит, подвергнутый ВГФ-обработке; НГФ-обработка перлита не эффективна.

#### Закключение

Рассмотрен процесс модифицирования неорганических природных алюмосиликатов методом химико-термической тонкослойной газофазной гидрофобизации. Изучено влияние режимов обработки на сорбционные характеристики гидрофобных сорбентов. Представлены результаты испытания полученных гидрофобных материалов в случае их применения для извлечения нефтепродуктов с поверхности водных сред. Рассмотрены аппаратное оформление, режимные параметры и некоторые аспекты практического получения сорбентов на опытно-промышленной установке химико-термического гидрофобного модифицирования. Полученные сорбенты способны обеспечить высокую степень очистки (до 99,7%) воды от поверхностных загрязнений нефтепродуктами.

Результаты проведенной работы открывают перспективы расширения номенклатуры регенерируемых сорбентов нефти на основе природных пористых алюмосиликатных материалов с повышением качества их гидрофобного покрытия, удешевления

вследствие сокращения расхода гидрофобизатора и уменьшения вредного воздействия на окружающую природную среду при их производстве.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 0265-2019-0002.*

*В работе использовано оборудование ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований».*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юдаков А.А., Зубец В.Н. Теория и практика получения и применения гидрофобных материалов. Владивосток: Дальнаука, 1998. 182 с.
2. Патент 2681017 РФ. МПК В01J 20/32, С04В20/10, С04В41/45. Способ получения гидрофобных материалов / О.Н. Цыбульская, Т.В. Ксеник, А.А. Юдаков, А.А. Кисель, Д.А. Волков. Заявл. 12.03.2018; Опубл. 01.03.2019. Бюл. № 7.
3. Патент 2064463 РФ. С04В20/10. Способ гидрофобизации поверхности дисперсных материалов / В.И. Судаков, Н.И. Ярмолинская, А.В. Судаков, А.С. Латкин. Заявл. 05.08.1992; Опубл. 27.07.1996.
4. Патент 2340393 РФ. В01J20/32. Способ получения сорбентов для жидких углеводородов / Г.В. Шведчиков. Заявл. 31.07.2006; Опубл. 10.12.2008.
5. Патент 2544699 РФ. Устройство для гидрофобизации порошкообразных материалов / М.А. Чернов, Ю.В. Замахаев, Г.Г. Колосов, Л.И. Гилева, Н.З. Сагитова. Заявл. 02.09.2013; Опубл. 20.03.2015 Бюл. № 8.
6. Ксеник Т.В., Перфильев А.В., Братская С.Ю., Юдаков А.А. Очистка сточных вод от эмульгированных нефтепродуктов модифицированными сорбентами и хитозаном // Химическая технология. 2010. № 3. С. 181—185.
7. Arefieva O.D., Perfilev A.V., Nazarkina A.V., Ksenik T.V., Yudakov A.A., Kondratyeva A.A. Using modified perlites to treat mine water of abandoned coal mines in Partizansk city, Primorskiy Krai // Advanced Materials Research. 2013. P. 726—731.
8. Perfilev A.V., Ksenik T.V., Yudakov A.A. The research of adsorptive characteristics of expanded hydrophobic aluminosilicates // 5th Baltic Conference on Silicate Materials, 23—25 May 2011, Riga: Book of abstracts. Riga: RTU Publishing House, 2011. P. 23—24.
9. ГОСТ 8269.0—97. Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний.
10. ASTM F 726: 2012 Test method for sorbent performance of adsorbents for use on crude oil and related spills.
11. ФР. 1.31.2008.04409. Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в сточных водах методом ИК-спектрофотометрии. Новосибирск, 2012. 22 с.

УДК 544.6.18

## Особенности развития коррозии сварного соединения алюминиевого сплава 1579 в 0,5 М растворе NaCl

А. С. Гнеденков\*, канд. хим. наук; С. Л. Синебрюхов, д-р хим. наук; Д. В. Машгалаяр, канд. хим. наук; И. Е. Вялый; В. С. Егоркин, канд. хим. наук; С. В. Гнеденков, д-р хим. наук, чл.-корр. РАН

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, 690022, Россия

\*E-mail: asg17@mail.com

DOI:  $\sqrt{10.31044/1684-5811-2019-20-14-652-656}$

Поступила в редакцию 14.04.2019

После доработки 20.04.2019

Принята к публикации 21.04.2019

Изучены кинетика и механизм коррозионных процессов, протекающих на поверхности сварного шва алюминиевого сплава 1579, применяемого в авиационной промышленности, в 0,5 М растворе NaCl. Результаты показали развитие процесса коррозии по границе сварного шва, обусловленное присутствием микродефектов в морфологической структуре материала.

**Ключевые слова:** алюминиевый сплав, сварной шов, коррозионный процесс, локальные электрохимические методы.

### Введение

Алюминиевые сплавы используются в различных областях промышленности в качестве элементов конструкций, инженерных сооружений, особенно широкое распространение они получили в самолетостроении и автомобилестроении. Тем не менее из-за присутствия в составе алюминиевых сплавов, обладающих различными коррозионными потенциалами, интерметаллических соединений, образующихся в сплаве при добавлении легирующих элементов, данные материалы обладают недостаточным сопротивлением к локальным коррозионным разрушениям при эксплуатации в коррозионно-активных средах [1, 2].

Согласно нашим результатам, полученным в работах [3–7], а также исследованиям, проведенным международными научными группами [8–13], перспективными методами изучения кинетики и механизма коррозионных процессов являются локальные сканирующие электрохимические методы исследования поверхности, такие как метод сканирующего вибрирующего зонда (SVET — Scanning Vibrating

Electrode Technique) и метод сканирующего ионоselectивного электрода (SIET — Scanning Ion-Selective Electrode Technique).

Сплав алюминия 1579, используемый в работе, представляет собой свариваемый, неупрочняемый термической обработкой, деформируемый сплав, принадлежащий к системе Al—Mg—Sc и применяющийся в самолетостроении.

В работе представлена детальная характеристика коррозионного поведения и установлен механизм коррозионного разрушения сплава 1579, включая область сварного шва, с помощью методов SVET и SIET, испытаний на выдержку образцов в агрессивной среде (0,5 М раствор NaCl) и анализа продуктов коррозии. В работе приведены результаты, основанные на анализе количественных параметров, полученных с помощью локальных электрохимических методов. Понимание специфики распространения коррозии будет способствовать разработке надежных методов защиты сварного алюминиевого сплава от коррозии и расширит область его возможного применения.

### Материалы и методики

В данной работе в качестве исследуемого образца использовалась пластина сплава алюминия 1579, % (мас.): Mg — 6,78; Zn — 0,62; Mn — 0,30; Cu — 0,14; Si — 0,51; Fe — 0,15; Zr — 0,13; Sc — 0,13; Cr — 0,17; Ni — 0,1; Ti — 0,02; Al — остальное) со сварным соединением.

Сварное соединение было получено с помощью сварки вольфрамовым электродом в инертном газе двух пластин из алюминиевого сплава 1579 толщиной 2 мм. В качестве присадочного материала ис-

пользовалась проволока из алюминиевого сплава 1579 диаметром 1,0 мм. Сварка проводилась в соответствии с межгосударственным стандартом (ГОСТ 14806—80).

Распределение элементов на поверхности алюминиевого сплава 1579, включая область сварного шва, было установлено с использованием сканирующего электронного микроскопа *Zeiss EVO 40* (*Carl Zeiss Group*, Германия) с приставкой энергодисперсионного анализатора (ЭДС) *Silicon Drift Detector X—MaxN 80* (*Oxford Instruments NanoAnalysis*, США).

С целью исследования процесса коррозии на поверхности сварного соединения сплава алюминия 1579 в данной работе была использована система *SVET/SIET* фирмы «*Applicable Electronics*» (*New Haven, CT*, США). Для проведения *SVET*-измерений применялся платиново-иридиевый зонд с наконечником в форме сферы диаметром 10 мкм, покрытым платиновой чернью. Зонд сканировал поверхность электрода на расстоянии  $100 \pm 5$  мкм. Локальные значения pH определялись на расстоянии  $50 \pm 5$  мкм от поверхности электрода. Сканирующий ионоселективный ( $H^+$ ) микроэлектрод для *SIET*-измерений был изготовлен из цилиндрического стеклянного капилляра с внешним диаметром 1,5 мм.

Поперечный шлиф сварного соединения сплава алюминия 1579 был сделан для *SVET/SIET* измерений (рис. 1) с целью изучения влияния хлоридсодержащей среды на коррозию материала.

0,5 М раствор NaCl с pH 7,05 был использован в качестве среды для выдержки алюминиевого сплава 1579, включая область сварного шва. Выдержка образцов проводилась в течение 30 дней. Значение pH раствора измерялось ежедневно. Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) (двухлучевой спектрометр *Solaar M6* (*Thermo*, США)) использовалась для количественного анализа растворенных элементов сплава в хлоридсодержащей среде спустя 30 дней выдержки образца. Метод рентгенофазового

анализа (РФА) был использован для анализа продуктов коррозии, образующихся на поверхности алюминиевого сплава. РФА-спектр был записан с использованием дифрактометра *D8 ADVANCE* (*Bruker*, Германия) при  $CuK_{\alpha}$ -излучении, напряжении 30 кВ и токе генератора 30 мА, при комнатной температуре. Измерения проводились в угловом диапазоне  $2\theta = 5^{\circ} - 90^{\circ}$  с шагом сканирования  $0,02^{\circ}$ .

## Результаты и их обсуждение

С целью лучшего понимания электрохимических процессов, протекающих на поверхности изучаемого материала во взаимосвязи с составом сплава, было получено распределение элементов методом ЭДС. Анализ экспериментальных результатов указывает на однородное распределение элементов по всей линии сканирования, включая пластины и сварное соединение.

Оптическое изображение исследуемой области сварного соединения сплава алюминия 1579 методами *SVET* и *SIET* представлено на рис. 2. Зона сканирования отмечена рамкой, граница шва — пунктирными линиями. Развитие коррозионного процесса согласно данным, полученным методами *SVET* и *SIET*, началось спустя 30 мин выдержки образца (рис. 3, *1a*, *1б*). Произошло формирование анодной зоны (область с меньшим значением pH) на границе шва сварного соединения (см. рис. 3, *1б*). Невысокие значения pH в анодной области для алюминиевого сплава обусловлены реакцией растворения и гидролиза Al [14].

Высокие значения pH в катодной зоне (зона с низким значением плотности тока) (см. рис. 3, *1б*—

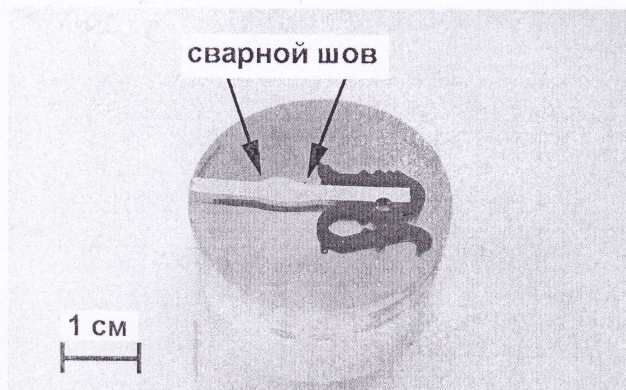


Рис. 1. Фотография поперечного шлифа сплава алюминия 1579, включая область сварного шва

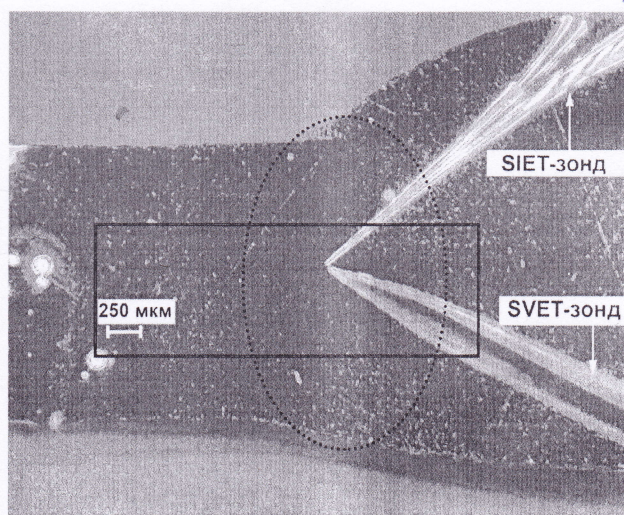


Рис. 2. Оптическое изображение исследуемой области сварного соединения сплава алюминия 1579 до проведения экспериментов методами *SVET* и *SIET*

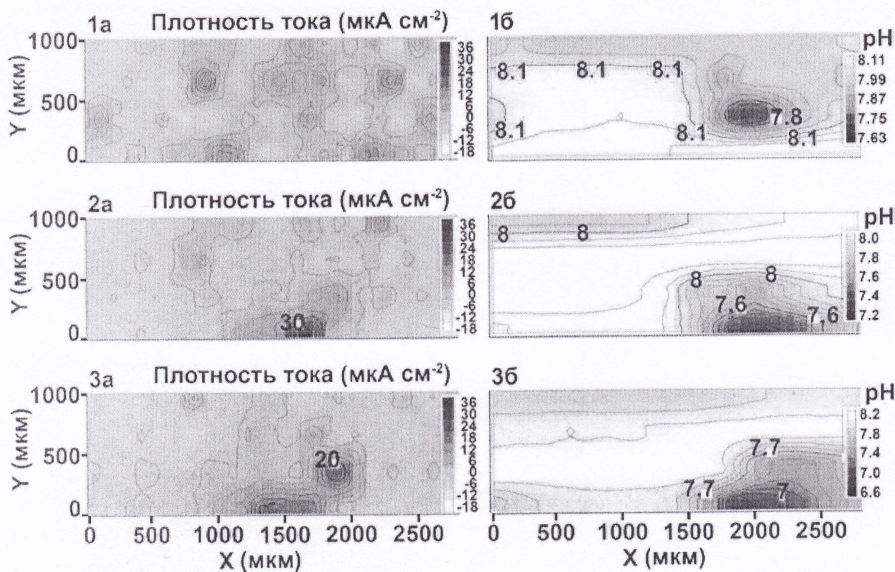


Рис. 3. Диаграммы SVET (а) и SIET (б) плотности тока и распределения pH по поверхности области сварного шва сплава алюминия 1579 после 30 (1а, 1б), 90 (2а, 2б), 150 (3а, 3б) мин выдержки в 0,5 М NaCl

на начальной стадии выдержки образца обусловлены присутствием в составе алюминиевого сплава 6,78% (вес.) магния. Хорошо известно, что коррозия магния происходит с сильным подщелачиванием среды [3]. Присутствие магния в составе данного сплава (в качестве легирующего элемента) в таком большом количестве приводит к подщелачиванию раствора на начальной стадии развития процесса коррозии, так как Mg является очень активным металлом и растворяется в первую очередь. Для подтверждения данного предположения были про-

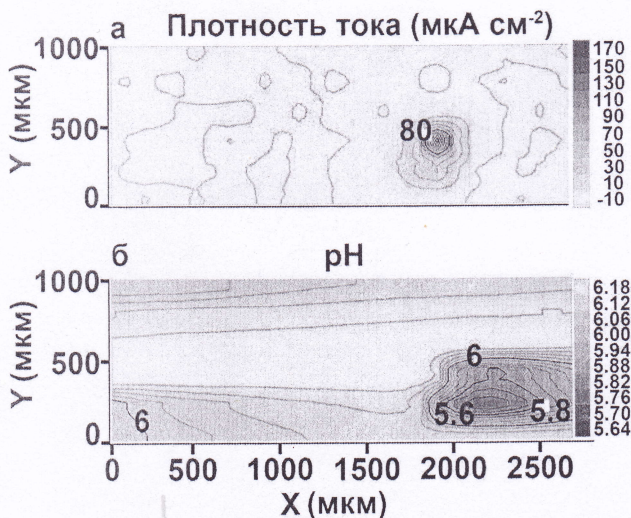


Рис. 4. Диаграммы распределения плотности тока (SVET) — (а) и pH (SIET) — (б) по поверхности области сварного шва сплава алюминия 1579 после 510 (а, б) минут выдержки в 0,5 М NaCl

ведены эксперименты на выдержку алюминиевого сплава 1579 в 0,5 М растворе NaCl в течение 30 дней с ежедневным измерением pH раствора. Было зафиксировано резкое увеличение pH раствора в течение первых восьми дней от 7,05 до 9,52. В конце эксперимента на выдержку в коррозионно-активной среде метод ААС использовался для определения концентрации растворенного магния. Согласно ААС, концентрация магния составила 16,5 мг/л. Данный результат указывает на интенсивное растворение магния как легирующего элемента поверхности сплава алюминия 1579, что существенно сдвигает pH раствора в щелочной диапазон.

РФА образца из алюминиевого сплава 1579 после проведения эксперимента на выдержку в хлоридсодержащей среде позволил идентифицировать  $Al(OH)_3$  и  $Mg(OH)_2$  в составе коррозионных продуктов, образовавшихся на поверхности материала.

Высокие значения pH в катодной области (см. рис. 3, 1б—3б) на начальной стадии выдержки образца связаны также с присутствием растворенного кислорода в растворе NaCl. При контакте кислорода с алюминиевым сплавом происходит восстановление кислорода (катодная реакция) и растворение алюминиевой подложки [15].

Развитие процесса коррозии представлено на SVET-диаграммах (см. рис. 3, 1а—3а). Метод SVET начал фиксировать анодную область (область с большим значением плотности тока) спустя 90 мин выдержки образца (см. рис. 3, 2а). Процесс коррозии начинается в нижней части исследуемой области и распространяется вдоль границы сварного шва в ходе выдержки образца от 90 до 150 мин.

Анализ результатов, полученных методами SVET и SIET, указывает на то, что область сварного соединения подвергается коррозионному разрушению. Причина коррозионной активности шва обусловлена присутствием микродефектов в морфологической структуре, а также формированием микрогальванопар. В области сварного соединения присутствуют соединения с различным значением потенциала, что является главной причиной протекания коррозионного процесса.

Интенсивный коррозионный процесс был зарегистрирован во внутренних областях сварного



шва с использованием методов *SVET* и *SIET* спустя 510 мин выдержки образца (рис. 4). Значение плотности тока в анодной зоне достигает  $170 \text{ мкА см}^{-2}$ . Значение pH в анодной области уменьшается от 7,6 до 5,6 (см. рис. 3, *а* и рис. 4, *б*). Полученный результат указывает на то, что на начальной стадии коррозионный процесс протекает на границе сварного соединения (510 мин).

Данные, установленные методами *SVET* и *SIET*, хорошо согласуются с оптическим изображением области исследования спустя 510 мин выдержки образца в коррозионной среде (рис. 5). Анализ экспериментальных результатов подтверждает развитие процесса коррозии вдоль сварного шва сплава 1579.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что область сварного шва при контакте с агрессивной средой является активатором процесса коррозии, интенсифицирующего коррозионные разрушения изучаемого материала. Следовательно, на поверхности алюминиевого сплава необходимо создать надежную антикоррозионную защиту.

Эволюция суммы общего катодного и анодного токов для образца из алюминиевого сплава, включая область сварного шва, представлена на рис. 6. Увеличение коррозионной активности было зафиксировано в ходе выдержки образца в коррозионно-активной среде. Высокие значения общего анодного и катодного токов были рассчитаны для образца. Данный материал показал высокую активность сразу после погружения в раствор ( $0,17 \text{ мкА}$  после 1,5 ч выдержки). Резкое увеличение коррозионной активности было зарегистрировано после 72 ч ( $0,34\text{--}0,64 \text{ мкА}$ ). Уменьшение активности после 81 ч до зна-

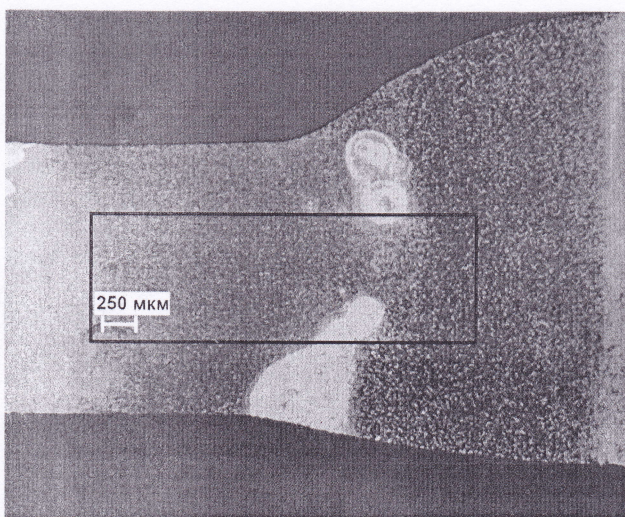


Рис. 5. Оптическая фотография исследуемой области сварного шва сплава алюминия 1579 после 510 мин выдержки в  $0,5 \text{ M}$  растворе  $\text{NaCl}$

чения, близкого к началу эксперимента ( $0,22 \text{ мкА}$ ) ( $90 \text{ ч}$ ), происходит за счет образования и осаждения продуктов коррозии. Таким образом, анализ полученных результатов указывает на необходимость создания защитного покрытия на поверхности данного материала. Метод плазменного электролитического оксидирования может быть рассмотрен в качестве основы для создания защитного слоя [16–18].

## Заключение

Коррозионное поведение сварного соединения сплава алюминия 1579, используемого в самолетостроении, было изучено методами сканирующего вибрирующего зонда *SVET* и сканирующего ионоселективного электрода *SIET*. Анализ кинетики и механизма коррозионного процесса на поверхности сварного соединения сплава Al в растворе  $0,5 \text{ M NaCl}$  выявил следующее.

Установлено развитие процесса коррозии по границе сварного шва. Область сварного шва является зоной активации процесса коррозии, благодаря присутствию микродефектов в морфологической структуре материала и интерметаллических соединений, отличающихся по значениям потенциала коррозии.

Интенсивное растворения магния, присутствующего в качестве легирующего элемента сплава 1579 в большом количестве ( $6,78\%$  (вес.)), существенно сдвигает общий pH раствора в щелочной диапазон, согласно результатам тестов на выдержку в хлоридсодержащей среде и данным ААС. Установленный эффект увеличивает коррозионную активность алюминиевого сплава 1579 в агрессивной среде, по сравнению со сплавом Al, не содержащим магний.

Согласно данным РФА,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  являются главными продуктами коррозии сплава

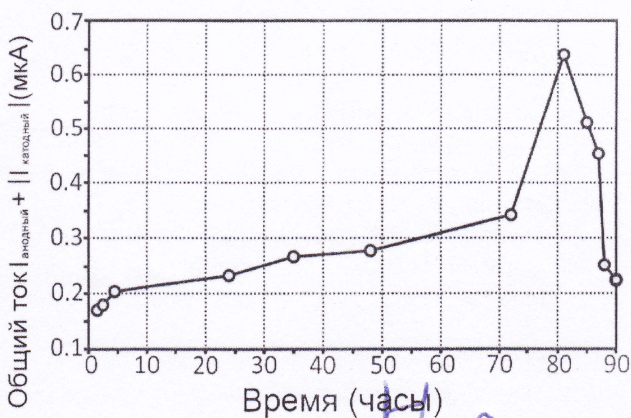


Рис. 6. Изменение суммы общего катодного и анодного токов в течение 90 ч для образца из сплава алюминия 1579 со сварным швом

1579, образование которых обусловлено реакциями растворения алюминия и магния (анодные реакции), а также восстановлением кислорода и воды (катодные реакции). Электрохимические процессы, предшествующие образованию гидроксида алюминия и гидроксида магния, были установлены и изучены методами SVET и SIET.

— Анализ эволюции суммы общего анодного и катодного токов, изменения распределения локального pH для сплава алюминия 1579 указывает на необходимость формирования покрытия для защиты данного материала от коррозии и для повышения его стабильности в коррозионной среде.

Работа выполнена в рамках государственного заказа Института химии ДВО РАН, проект № 265-2019-0001.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Moreto J.A., Marino C.E.B., Bose Filho W.W., Rocha L.A., Fernandes J.C.S. SVET, SKP and EIS study of the corrosion behaviour of high strength Al and Al—Li alloys used in aircraft fabrication // Corrosion Science. 2014. V. 84. P. 30—41.
- Grilli R., Baker M.A., Castle J.E., Dunn B., Watts J.F. Localized corrosion of a 2219 aluminium alloy exposed to a 3,5% NaCl solution // Corrosion Science. 2010. V. 52. N 9. P. 2855—2866.
- Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Localized corrosion of the Mg alloys with inhibitor-containing coatings: SVET and SIET studies // Corrosion Science. 2016. V. 102. P. 269—278.
- Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Inhibitor-Containing Composite Coatings on Mg Alloys: Corrosion Mechanism and Self-Healing Protection // Solid State Phenomena. 2016. V. 245. P. 89—96.
- Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Features of the corrosion processes development at the magnesium alloys surface // Surface and Coatings Technology. 2013. V. 225. P. 112—118.
- Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Features of the magnesium alloys corrosion in the chloride-containing media // Solid State Phenomena. 2014. V. 213. P. 143—148.
- Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Microscale morphology and properties of the PEO-coating surface // Physics Procedia. 2012. V. 23. N 2011. P. 98—101.
- Williams G., McMurray H. N., Grace R. Inhibition of magnesium localised corrosion in chloride containing electrolyte // Electrochimica Acta. 2010. V. 55. N 27. P. 7824—7833.
- Kirkland N.T., Williams G., Birbilis N. Observations of the galvanostatic dissolution of pure magnesium // Corrosion Science. 2012. V. 65. P. 5—9.
- Yan M., Gelling V.J., Hinderliter B.R., Battocchi D., Tallman D.E., Bierwagen G.P. SVET method for characterizing anti-corrosion performance of metal-rich coatings // Corrosion Science. 2010. V. 52. N 8. P. 2636—2642.
- Lamaka S.V., Knörschild G., Snihirova D.V., Taryba M.G., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S. Complex anticorrosion coating for ZK30 magnesium alloy // Electrochimica Acta. 2009. V. 55. N 1. P. 131—141.
- Falcón J.M., Otubo L.M., Aoki I.V. Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anticorrosion coatings // Surface and Coatings Technology. 2016. V. 303. P. 319—329.
- Dauphin-Ducharme P., Mauzeroll J. Surface Analytical Methods Applied to Magnesium Corrosion // Analytical Chemistry. American Chemical Society. 2015. V. 87. N 15. P. 7499—7509.
- Shi H., Tian Z., Hu T., Liu F., Han E.-H., Taryba M., Lamaka S.V. Simulating corrosion of AlCuMg phase by measuring ionic currents, chloride concentration and pH // Corrosion Science. 2014. V. 88. P. 178—186.
- Nardeli J.V., Snihirova D.V., Fugivara C.S., Montemor M.F., Pinto E.R.P., Messaddecq Y., Benedetti A.V. Localised corrosion assessment of crambe-oil-based polyurethane coatings applied on the ASTM 1200 aluminum alloy // Corrosion Science. 2016. V. 111. P. 422—435.
- Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Sinebryukhov S.L., Puz A.V., Gnedenkov A.S. Composite Protective Coatings on Nitinol Surface // Materials and Manufacturing Processes. 2008. V. 23. N 8. P. 879—883.
- Egorkin V.S., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Vyalyi I.E., Gnedenkov A.S., Chizhikov R.G. Increasing thickness and protective properties of PEO-coatings on aluminum alloy // Surface and Coatings Technology. Elsevier. 2018. V. 334. P. 29—42.
- Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Puz A.V., Gnedenkov A.S., Vyalyi I.E., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S. Plasma electrolytic oxidation coatings on titanium formed with microsecond current pulses // Solid State Phenomena. 2014. V. 213. P. 149—153.

## Комплексная переработка ильменитового концентрата

П. С. Гордиенко<sup>1</sup>, д-р техн. наук; Е. В. Пашнина<sup>1</sup>; С. Б. Ярусова<sup>1, 2,\*</sup>, канд. хим. наук;  
С. И. Иванников<sup>1</sup>, канд. хим. наук; И. Г. Жевтун<sup>1</sup>, канд. техн. наук; Н. В. Зарубина<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, 690022, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, Владивосток, 690014, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, 690022, Россия

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

DOI: [10.31044/1684-5811-2019-20-14-657-661](https://doi.org/10.31044/1684-5811-2019-20-14-657-661)

Поступила в редакцию 13.04.2019

После доработки 15.04.2019

Принята к публикации 17.04.2019

Исследована возможность применения гидрофторидного способа при комплексной переработке ильменитового концентрата, полученного из титаносодержащих руд месторождения провинции Сычуань (КНР), с получением пигментных порошков диоксида титана апатазной модификации и оксида железа (III).

**Ключевые слова:** ильменитовый концентрат, гидрофторидный способ, комплексная переработка, диоксид титана, оксид железа.

### Введение

Известно, что титан и его соединения широко используются в различных отраслях промышленности [1, 2]. При этом более 90% титаносодержащего сырья используется для получения пигментного диоксида титана. Белый диоксид титана используется для получения титановых белил, в производстве бумаги, пластика, керамики и др. [3, 4].

Минеральным сырьем для производства диоксида титана обычно служат титаносодержащие руды, включающие минералы: рутил, ильменит, лейкоксен, перовскит, сфен (титанит) [5]. Наиболее богатыми являются рутилы, содержащие 93–96%  $\text{TiO}_2$ , в ильменитах содержится от 44 до 70%, а концентраты лейкоксенов могут содержать до 90%  $\text{TiO}_2$ .

В настоящее время производство диоксида титана осуществляется двумя основными способами — серноокислотным (сульфатным) и хлорным, масштабы применения которых в мире примерно одинаковы. За рубежом более 50% диоксида титана получают по хлорной технологии. В СССР, а теперь на тер-

ритории СНГ, применялась и применяется только сульфатная технология переработки собственных ильменитовых концентратов и импортных шлаков [6]. Технологии производства диоксида титана сульфатным и хлорным методами из различных видов титанового сырья, способы утилизации отходов производства, технологические схемы производства, расходные нормы сырья и реагентов, перспективы совершенствования производств подробно описаны во многих работах. Достоинства и недостатки двух способов производства пигментной двуокиси титана можно проанализировать на основе данных, представленных в [7–10].

В Институте химии ДВО РАН разработаны физико-химические основы и обоснована технологическая схема экологически приемлемого гидрофторидного способа комплексной переработки ильменитовых концентратов с получением пигментов на основе диоксида титана и оксидов железа с возвратом в технологическом цикле реагентов вскрытия (фтораммонийных солей) и с минимальным водопотреблением [11–13].

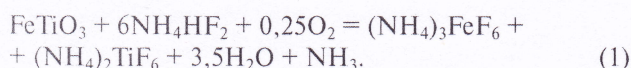
Целью данной работы является исследование возможности применения вышеуказанного гидрофторидного способа при комплексной переработке концентрата ильменита, полученного из титаносодержащих руд месторождения провинции Сычуань (КНР).

### Экспериментальная часть

В работе использовали образец ильменитового концентрата провинции Сычуань (КНР).

*месторождения*

Процесс вскрытия ильменитового концентрата проводили при температуре 105–110 °С (температура кипения раствора фтораммонийной соли) при перемешивании в течение 30–40 мин. Реагентом вскрытия являлся гидрофторид аммония (марки «ч.»), согласно уравнению реакции:



Вскрывающего реагента было взято на 5% больше, чем необходимо по стехиометрии уравнения (1). Горячий раствор фильтровали на бумажном фильтре «синяя лента».

Осадок фтораммонийных солей железа отмывали от фонового раствора горячим 15% раствором фторида аммония (марки «ч.»), гидролиз фтораммонийного раствора титана проводили раствором аммиака товарной концентрации (25%). Влажные продукты гидролиза фторотитанатов аммония и фтораммонийные соли железа подвергали гидролизу в электропечи при температурах 20–900 °С и 20–600 °С соответственно с постепенным увеличением температуры с интервалом 100 °С.

Определение содержания элементов в ильменитовом концентрате проводилось методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре *iCAP 6500 Duo* (Thermo Scientific Corporation, США). Для разложения образца и перевода его в раствор был применен метод, основанный на сплавлении исследуемой пробы с метаборатом лития до 1050 °С. Полученные плавы растворяли в 5%  $\text{HNO}_3$  с добавлением плавиковой кислоты и упаривали до влажных солей для удаления избытка кремния и бора. Осадки обрабатывали 20%  $\text{HNO}_3$  с добавлением следов  $\text{HF}$  для предотвращения возможного гидролиза и полимеризации высокозарядных ионов элементов Zr, Nb, Hf, Ta. Анализ полученных растворов на широкий спектр элементов

был выполнен на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой *Agilent 7500c* (Agilent Technologies, Япония), оборудованном распылителем Бабингтона, охлаждаемой распылительной камерой Скотта и заземленной горелкой Фассела.

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре *D8 ADVANCE* (Германия) с вращением образца в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска *EVA* с банком порошковых данных *PDF-2*.

Содержание двухвалентного железа в форме окиси железа  $\text{FeO}$  определяли методом «мокрой химии» [14]. Измерение соотношения двух- и трехвалентного железа в ильменитовом концентрате проводилось с помощью мессбауэровских спектров, снятых на спектрометре *Wissel* (Wissenschaftliche Elektronik GmbH, Германия), работающем в геометрии поглощения в режиме постоянного ускорения, при комнатной температуре. Модулятор *MDU-1200*, приводящий в движение источник, работал в режиме, при котором зависимость доплеровской скорости от времени имеет «треугольную» форму. Для измерений использовались: источник в матрице *Rh — MCo7.125* и стандарт  $\alpha$ -Fe. Для управления спектрометром, сбора данных, визуализации и обработки спектра использовался пакет ПО *Normos-A Mossbauer Fit Programmes SITE & DIST*. Для обработки набранных спектров и определения их параметров использовалась программа *IGOR PRO 6.2*. Определялись следующие параметры сверхтонкого взаимодействия: изомерный сдвиг ( $\delta$ ), квадрупольное расщепление ( $\Delta$ ), ширина линий ( $\Gamma_{\text{exp}}$ ) и относительный вес ( $G$ ) компоненты в спектре.

Для определения элементного состава полученных после разложения образцов применяли энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод с использованием спектрометра *EDX-800HS* фирмы «Shimadzu» (Япония). Анализ проводили без учета легких элементов с использованием программного обеспечения спектрометра. Относительная погрешность определения не превышала  $\pm 2\%$ .

## Результаты и их обсуждение

Химический состав ильменита представлен в табл. 1, а его дифрактограмма — на рис. 1.

В дополнение к результатам химического анализа для получения информации о структурных, магнитных и временных свойствах образца использовался метод мессбауэровской гамма-спектроскопии. Экспериментально полученный мессбау-

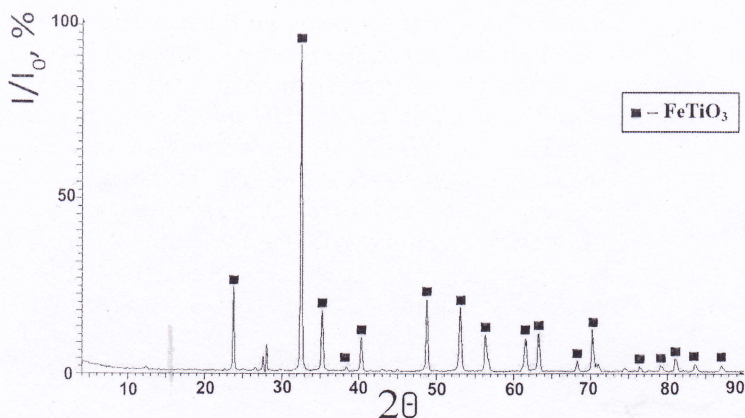


Рис. 1. Дифрактограмма ильменитового концентрата

месторождения

Таблица 1. Содержание основных компонентов в ильменитовом концентрате провинции Сычуань (КНР), % (мас.)

TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>общ</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	P
47,8	31,9	36,6	5,1	2,5	1,4	5,2	0,08	0,71	1,2	0,11	0,004

эровский спектр образца исследуемого ильменитового концентрата представляет собой комбинации дублетов (рис. 2).

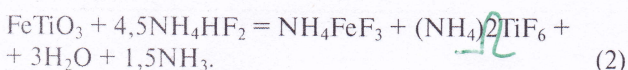
Рассчитанные параметры мессауэровского спектра исследуемого образца приведены в табл. 2.

Таблица 2. Рассчитанные параметры мессауэровского спектра образца ильменитового концентрата

Компоненты	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	$\Gamma_{exp}$ , мм/с	$G$
Дб <sub>1</sub> — Fe <sup>3+</sup>	0,405	0,694	0,274	0,07
Дб <sub>2</sub> — Fe <sup>2+</sup>	1,018	0,734	0,452	0,93

Результаты обработки спектра, приведенные в табл. 2, наглядно показали наличие железа в окислительных состояниях Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup>. Расчетные параметры дублетов соответствуют нестехиометрическому ильмениту Fe<sub>1+x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>. По данным мессауэровской спектроскопии, в пробе ильменитового концентрата преобладает двухвалентное железо и наблюдается лишь незначительная примесь трехвалентного железа.

С учетом этих данных проведен процесс вскрытия в реакторе без доступа кислорода по реакции:



Выпадающий в осадок фтораммонийный комплекс железа NH<sub>4</sub>FeF<sub>3</sub> менее растворим в фоновом растворе фторида аммония, чем (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub>, что позволяет более полно осаждавать железо из фильтрата, содержащего фтораммонийную соль титана [15].

Ранее в работах [16, 17] было показано, что совместная растворимость (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub> зависит от концентрации NH<sub>4</sub>F и температуры раствора. С увеличением концентрации фторида аммония растворимость солей уменьшается с различной скоростью. Наиболее оптимальной является концентрация фторида аммония в пределах 15–18%. При повышении температуры раствора до 50 °С растворение фтораммонийных солей титана увеличивается примерно в 1,7 раза, в то время как солей железа всего в 1,1 раза, что позволяет увеличить отношение Ti/Fe и свести к минимуму потери титана с солями железа.

Выделенный после фильтрации осадок представляет собой мелкодисперсный

порошок, содержащий 88–92% смеси фтораммонийных комплексов железа NH<sub>4</sub>FeF<sub>3</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub>, и 2–5% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> совместно с фторидами примесных элементов и частицами не вскрывшихся компонентов исходного сырья.

Согласно данным элементного анализа (см. табл. 1), особенностью исследуемого концентрата является наличие в его составе до 7% щелочноземельных элементов в виде окислов магния и кальция. На диффрактограмме (см. рис. 1) в составе образца присутствует в основном фаза ильменита FeTiO<sub>3</sub> тригональной сингонии (PDF-2, 01-089-2811) с параметрами кристаллической ячейки:  $a = 5,09000$ ;  $b = 5,09000$ ;  $c = 14,09000$ ;  $\alpha = 90,000$ ;  $\beta = 90,000$ ;  $\gamma = 120,000$ , поэтому можно предположить, что магний изоморфно замещает двухвалентное железо в структуре ильменита. При гидрофторидной обработке ильменита кальций и магний в виде нерастворимых фторидов остаются в осадке совместно с фтораммонийной солью железа и после пиролиза оксид железа(III) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-гематит) оказывается загрязнен белыми фторидами щелочноземельных элементов, что влияет как на колористические характеристики красного пигмента, разбелывая его, так и сохраняет фтор в образце, поскольку температура пиролиза фторидов щелочноземельных элементов 900–1000 °С.

Получение оксидов железа без фторидов щелочноземельных элементов возможно при включении в схему дополнительной стадии очистки фтораммонийной соли железа, основанной на растворимости солей железа в плавиковой кислоте, в то время как фториды кальция и магния в ней не растворяются. Кислый фильтрат после отделения осадка нерастворимых фторидов щелочноземельных элементов

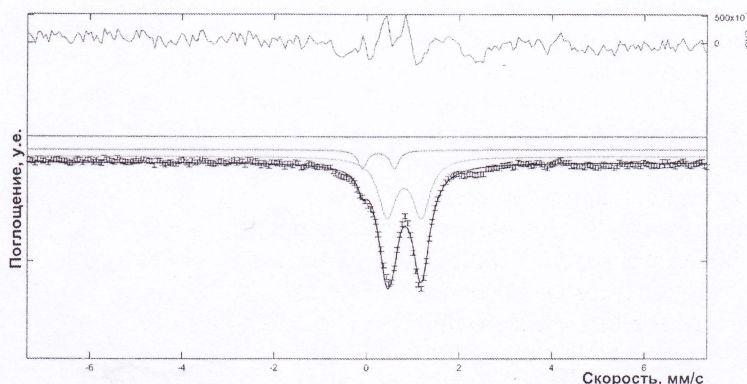


Рис. 2. Мессауэровский спектр ильменитового концентрата

$v_0 = 10020$

воримых фторидов нейтрализовали с помощью 25% раствора аммиака до pH 4–5, высаливая фтороферрат аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  с чистотой 99%, который после фильтрации подвергался ступенчатому пиро-гидролизу до 550–600 °C с получением красного оксида железа.

Очистку фильтрата, содержащего растворимую фтораммонийную соль титана, от примеси фтораммонийных солей железа(III) до 0,1% осуществляли частичным гидролизом системы раствором аммиака. Ранее в работах [16, 17] на модельных системах было показано, что соли  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  в воде и в растворе фторида аммония гидролизуются в разных интервалах pH. В воде они начинают гидролизываться практически одновременно при pH = 5,5 и pH = 5,2 соответственно. В присутствии 15–18%  $\text{NH}_4\text{F}$  гексафторотитанат аммония начинает гидролизываться в интервале pH от 6,7 до 7,1 с образованием  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ , а  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  — в интервале pH от 8,7 до 9,4. Присутствие в руде солей кремния дополнительно способствует гидролизу солей титана [16, 17].

Полученное соединение  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$  изоструктурно  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ , поэтому во время проведения частичного гидролиза первичного фильтрата и осаждения оксопентафторотитаната аммония происходит гетеровалентное изоморфное замещение  $\text{Ti}^{4+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$ , которому также способствует близость размера радиусов этих ионов. В результате совместного осаждения соединений  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  содержание Fe(III) в растворе резко снижается, и степень очистки Ti/Fe достигает значений до 2900 при температуре 25 °C и до 7590 при 75 °C. На стадии вторичной фильтрации отделяется осадок, в котором содержится до 25% от исходного количества титана и «остаточных» солей железа  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ . Выделенный осадок переводится в жидкую фазу раствором гидродифторида аммония с образованием растворимого комплекса  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  и возвращается

на стадию частичного гидролиза либо подвергается пиро-гидролизу до температуры 800 °C, в этом случае получается «технический» диоксид титана с чистотой до 90–92%. В качестве основных примесей в таком диоксиде титана содержится до 0,1–0,15%  $\text{SiO}_2$  и 8–8,5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Такой диоксид титана в дальнейшем следует рекомендовать использовать для производства металлического титана.

Полученный раствор, содержащий фтораммонийную соль титана, после очистки от фтораммонийных солей железа подвергается гидролизу до pH 8,5–9,0. Выделенный осадок, представляющий собой оксопентафторотитанат аммония, подвергли пиро-гидролизу до 850 °C. Полученный диоксид титана чистотой 99,8% имеет белизну 92–93 у.е. Дифрактограмма диоксида титана в модификации анатаза (PDF-2, 00-021-1272) с параметрами кристаллической ячейки:  $a = 378520$ ;  $b = 378520$ ;  $c = 951390$ ;  $\alpha = 90000$ ;  $\beta = 90000$ ;  $\gamma = 90000$ , полученного из исследуемого образца ильменита, представлена на рис. 3. В составе диоксида титана обнаружены примеси элементов Si, Zr, Nb, Fe, S. Дисперсность в среднем составляет 2,5–3 мкм.

## Выводы

Проведенные исследования показали, что разработанный метод гидрофторидного вскрытия может быть использован при комплексной переработке ильменита, полученного из титансодержащих руд месторождения провинции Сычуань (КНР). При переработке данного ильменита для получения высокочистых окислов железа применена дополнительная стадия очистки фтораммонийных солей железа от фторидов щелочноземельных металлов. Конечными продуктами переработки ильменита являются диоксид титана с белизной 92–93 у.е., оксид железа(III) и фториды щелочноземельных металлов (Ca, Mg).

Для проведения химико-технологических исследований и разработки технико-экономического обоснования промышленной технологии по гидрофторидному способу комплексной безотходной технологии получения пигментов из титансодержащего сырья, взамен существующим, необходимо создать пилотную технологическую линию с нестандартным оборудованием, материалы для изготовления которого подобраны, изучено их поведение во фторидных средах.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 265-2019-0002.

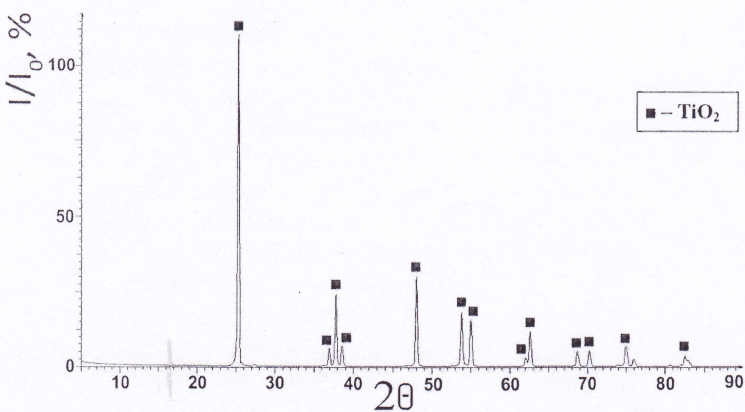


Рис. 3. Дифрактограмма диоксида титана, полученного гидрофторидным способом из ильменита с месторождения провинции Сычуань

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев В.А., Рогожников Д.А. Металлургия титана. Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ, 2015. 194 с.
2. Haider A.J., Jameel Z.N., Al-Hussaini I.H.M. Review on: Titanium Dioxide Applications // Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability, TMREES18, 19–21 September 2018, Athens, Greece. Energy Procedia. 2019. V. 157. P. 17–29.
3. Middlemas S., Fang Z.Z., Fan P. A new method for production of titanium dioxide pigment // Hydrometallurgy. 2013. V. 131–132. P. 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.11.002>
4. Driel B., Artesani A., Janvan den Berg K., Dik J., Mosca S., Rossenaar B., Hoekstra J., Davies A., Nevin A., Valentini G., Comelli D. New insights into the complex photoluminescence behavior of titanium white pigments // Dyes and Pigments. 2018. V. 155. P. 14–22. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.03.012>
5. Zhang W., Zhu Z., Cheng C.Y. A literature review of titanium metallurgical processes // Hydrometallurgy. 2011. V. 108. Iss. 3, 4. P. 17–188. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.04.005>
6. Обзор рынка титанового сырья в СНГ. М.: Исследовательская группа «Инфолайн», 2018. 172 с.
7. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. Л.: Химия, 1974. 656 с.
8. Добровольский И.П. Химия и технология оксидных соединений титана. Свердловск: УрО АН СССР, 1988. 178 с.
9. Хазин Л.Г. Двоокись титана Л.: Химия, 1970. 176 с.
10. Байтенов Н.А., Рубан Н.Н., Сулейменов Э.Н., Мачкасов Е.И. Производство тетрахлорида и двоокиси титана. Алма-Ата: Наука, 1974. 254 с.
11. Гордиенко П.С., Щека С.А., Бакеева Н.Г., Пашнина Е.В., Усольцева Т.И., Колзунов В.А. Гидрофторидный метод переработки ильменитовых концентратов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). Отдельный выпуск. 2010. ОВ № 4. С. 278–288.
12. Патент 2620440 Российская Федерация, МПК С22В 3/06; С22В 3/44; С01Г 23/047; С01Г 49/06; С09С 1/24; С01F 17/00. Способ комплексной переработки титансодержащего минерального сырья / Е.В. Пашнина, П.С. Гордиенко. № 2016124091; заявл. 16.06.2016; опубл. 25.05.17, Бюл. № 15.
13. Патент 2623974 Российская Федерация, МПК С22В 34/12; С22В 3/04; С22В 3/20; С01Г 23/047. Способ переработки титансодержащего минерального сырья / Е.В. Пашнина, П.С. Гордиенко. № 2016117820; заявл. 04.05.2016; опубл. 29.06.17, Бюл. № 19.
14. Пономарев А.Н. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 414 с.
15. Дейчман Э.Н., Тананаев И.В., Шахназарян А.А. О взаимодействии фторидов железа и аммония в водных растворах // ЖНХ. 1970. Т. 15. № 12. С. 3353–3354.
16. Бакеева Н.Г., Гордиенко П.С., Пашнина Е.В. Исследование растворимости в системах  $\text{NH}_4\text{F}-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{F}-(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-\text{H}_2\text{O}$  // Химическая технология. 2007. Т. 8. № 5. С. 389–391.
17. Бакеева Н.Г., Гордиенко П.С., Пашнина Е.В. Получение высокоочищенных солей титана из системы  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6-\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{O}$  // Журнал общей химии. 2009. Т. 79. Вып. 1. С. 3–8.

УДК 546.284

## Влияние условий синтеза на особенности формирования силикатов кальция в различных многокомпонентных системах

С.Б. Ярусова<sup>1, 2, \*</sup>, канд. хим. наук; П.С. Гордиенко<sup>1</sup>, д-р техн. наук; А.А. Охлопкова<sup>3</sup>, д-р техн. наук; С.Н. Данилова<sup>3</sup>; В.Е. Силантьев<sup>1</sup>, канд. хим. наук; И.Ю. Буравлев<sup>1, 4</sup>, канд. хим. наук; И.Г. Жевтун<sup>1</sup>, канд. техн. наук; Д.В. Достовалов<sup>1</sup>, канд. техн. наук; Е.В. Пашнина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, 690022, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, Владивосток, 690014, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, 677027, Россия

<sup>4</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, 690090, Россия

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

DOI: [10.31044/1684-5811-2019-20-14-661-666](https://doi.org/10.31044/1684-5811-2019-20-14-661-666)

Поступила в редакцию 15.04.2019

После доработки 17.04.2019

Принята к публикации 19.04.2019

+ 2 строки

со с. 662

Исследованы особенности формирования силикатов кальция в многокомпонентных системах  $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaCl}_2\text{—SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O—KOH—H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O—SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O—KOH—H}_2\text{O}$  в зависимости от условий синтеза (синтез при обычных условиях ( $t = 20^\circ\text{C}$ ), автоклавный синтез ( $t = 220^\circ\text{C}$ )).

Ключевые слова: силикаты кальция, гидросиликаты кальция, волластонит, многокомпонентные системы.

## Введение

Силикаты кальция различного состава и структуры нашли широкое применение при производстве строительных материалов, бумаги, красок, пластмасс, композиционных полимерных и металлокерамических материалов, сорбентов для очистки вод. В ряде случаев они являются высококачественными заменителями талька, каолина, мела, диоксида титана [1, 2]. Среди всего многообразия силикатов наибольший практический интерес представляют силикаты  $n\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2$  и гидросиликаты  $n\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$  кальция.

Неравномерное распределение месторождений силикатов кальция, например ксонотлита  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$  и волластонита  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , ценные технологические свойства этих минералов, а также их высокая стоимость обусловили в ряде стран (Германия, Франция, Дания, США, Италия, Великобритания, Китай и др.) производство их синтетических аналогов, а постоянно растущий спрос на них в различных отраслях промышленности ставит задачи интенсификации процессов синтеза [3, 4].

В настоящее время разработан и опробован целый ряд способов получения синтетических гидросиликатов кальция и волластонита. Среди них следует выделить расплавные методы получения волластонита; способы гидротермального синтеза (автоклавные) с последующей дегидратацией синтезированных гидросиликатов кальция с целью получения волластонита; синтез путем прямых твердофазных реакций, заключающийся в спекании кальций- и кремнийсодержащего сырья в присутствии или отсутствии жидкой фазы (с применением вращающихся печей). В последнее время значительное внимание уделяется способам низкотемпературного безавтоклавного гидрохимического синтеза гидросиликатов кальция с последующей их дегидратацией для получения волластонита, которые являются наиболее перспективными [1, 5, 6]. Следует отметить, что процессы формирования, фазовый и элементный состав, физико-химические свойства силикатов кальция, синтезируемых в различных многокомпонентных системах, в условиях гидротермального

и гидрохимического синтеза с получением гидросиликатов кальция различного состава и структуры продолжают привлекать внимание исследователей из различных стран мира [7–12]. Интересным аспектом обозначенной проблемы является наличие широкого спектра различных кремний- и кальцийсодержащих соединений, находящихся в составе отходов различного происхождения [13–17], которые могут быть использованы при синтезе данных соединений, что позволяет дополнительно решать экологические проблемы.

Целью данной работы является изучение особенностей формирования силикатов кальция в многокомпонентных системах  $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaCl}_2\text{—SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O—KOH—H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O—SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O—KOH—H}_2\text{O}$  в зависимости от условий синтеза (синтез при обычных условиях ( $t = 20^\circ\text{C}$ ), автоклавный синтез ( $t = 220^\circ\text{C}$ )).

## Экспериментальная часть

### Синтез в системе $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$

Для синтеза силикатов кальция использовали 20% раствор хлористого кальция в 1,1–1,5-кратном избытке от стехиометрически необходимого. Также для синтеза использовали силикат натрия (марки «Х.Ч.»), содержание кремния в котором составляет 22,4% (определение кремния выполнено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой). Синтез проводили при температуре  $t = 20^\circ\text{C}$ . К предварительно разбавленному раствору жидкого стекла при активном перемешивании приливали раствор  $\text{CaCl}_2$ . Полученный объемный осадок белого цвета тщательно отмывали от растворимых солей, отфильтровывали и сушили при  $85^\circ\text{C}$ .

### Автоклавный синтез в системах $\text{CaCl}_2\text{—SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O—KOH—H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O—SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O—KOH—H}_2\text{O}$

При автоклавном синтезе исходные компоненты в соответствующих многокомпонентных системах смешивали в стехиометрическом соотношении. Синтез проводили в автоклаве при  $220^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. После окончания заданного интервала времени полученную смесь извлекали из автоклава. Осадок отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента», промывали дистиллированной водой, нагретой до  $60\text{—}70^\circ\text{C}$ , и сушили при  $85^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. Степень прохождения реакции контролировали по остаточной концентрации гидроксида калия в растворе.

Для получения волластонита  $\text{CaSiO}_3$  осадки после синтеза обжигали в интервале температур  $900\text{—}1000^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.



## Методы анализа

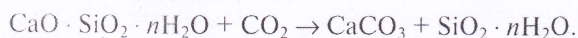
Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре *D8 ADVANCE* с вращением образца в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска *EVA* с банком порошковых данных *PDF-2*. Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора «Сорбтомер-М». Термическое поведение осадков изучали на дериватографе *Q-1500 D* системы Ф. Паулик, П. Паулик, Л. Эрдеи фирмы «МОМ» (точность определения температуры составляет  $\pm 5^\circ\text{C}$ ). Морфологию микрочастиц полученных образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) с полевой эмиссией *SIGMA 300 VP* (Carl Zeiss, Германия).

## Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены данные по фазовому составу и удельной поверхности продуктов синтеза при обычных условиях и автоклавного синтеза в исследуемых системах.

Как видно из представленной таблицы, для всех синтезированных образцов в исследуемых системах характерно наличие аморфной фазы.

В многокомпонентной системе  $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  ( $t = 20^\circ\text{C}$ ) образуется кальцит  $\text{CaCO}_3$ , что связано с карбонизацией гидроксида кальция, который, в свою очередь, образуется при взаимодействии аморфного силиката кальция с водой и растворенным в ней углекислым газом:



Установлено, что количество  $\text{CaCO}_3$ , определенное по методике [18], достигает 30%, т.е. изначально исходный образец представляет собой композицию, в состав которой входят силикат, карбонат кальция и аморфный кремнезем. Устойчивость такой композиции к внешним факторам (влажность, температура,  $\text{CO}_2$  воздуха) будет определять ее эксплуатационные характеристики и области применения [19].

Для систем  $\text{CaCl}_2\text{—SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O—KOH—H}_2\text{O}$  и  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O—SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O—KOH—H}_2\text{O}$  в условиях автоклавного синтеза при температуре  $220^\circ\text{C}$  происходит формирование кристаллических гидросиликатов кальция различного состава и структуры. В системе  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O—SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O—KOH—H}_2\text{O}$  зафиксировано образование фазы волластонита.

Наибольшей величиной удельной поверхности характеризуется образец, полученный в многокомпонентной системе  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O—SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O—KOH—H}_2\text{O}$  ( $146,4 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

В табл. 2 приведены данные по фазовому составу и удельной поверхности осадков, полученных в исследуемых системах, после обжига при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

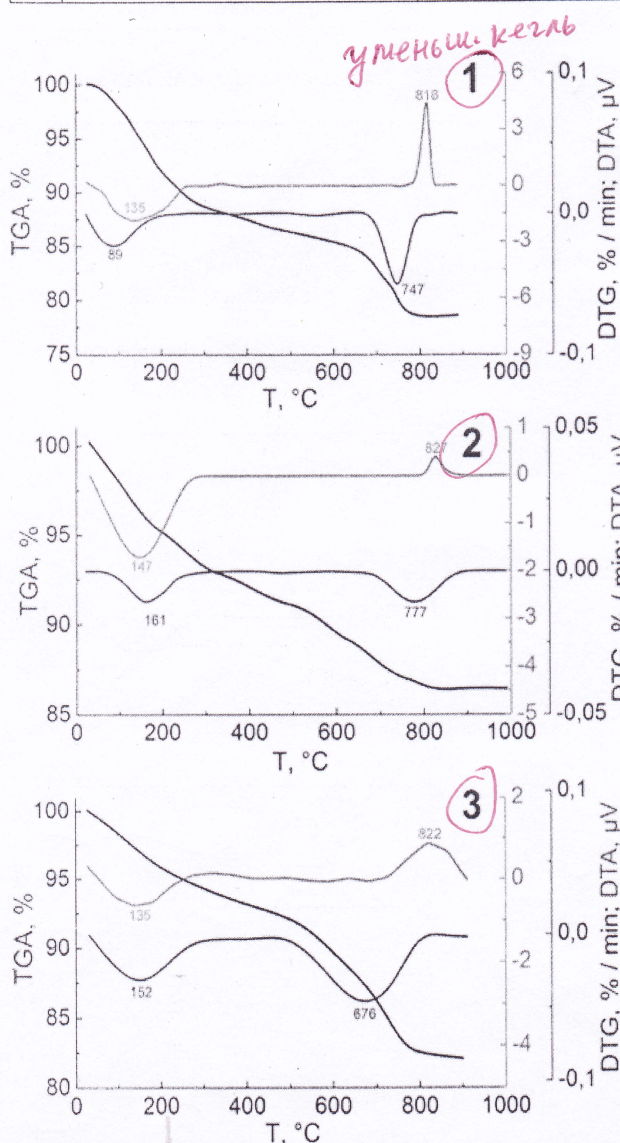
Как видно из табл. 2, фазовый состав осадков после обжига при температуре  $900^\circ\text{C}$  характеризуется наличием волластонита  $\text{CaSiO}_3$  моноклинной модификации (для первых двух систем) и триклинной для третьей системы. В многокомпонентной системе  $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  ( $t = 20^\circ\text{C}$ ) также образуется оксид кальция  $\text{CaO}$ , что связано с разложением карбоната кальция, присутствующего в исходном продукте синтеза.

Таблица 1. Фазовый состав и удельная поверхность продуктов синтеза в различных системах и при различных условиях (образцы после сушки при температуре  $85^\circ\text{C}$ )

№ п/п	Система и условия синтеза	Фазовый состав	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
1	$\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ , $20^\circ\text{C}$	Аморфная фаза, кальцит $\text{CaCO}_3$ .	105,9
2	$\text{CaCl}_2\text{—SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O—KOH—H}_2\text{O}$ , $220^\circ\text{C}$ (автоклав)	Аморфная фаза, тоберморит 9 E $\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ моноклинной модификации (PDF-2, 01-089-6459) с параметрами кристаллической ячейки: $a = 6,73500$ ; $b = 7,38500$ ; $c = 22,48700$ ; $\beta = 90,000$ ; $\varphi = 90,000$ ; $\zeta = 123,250$ ; ксонотлит $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ моноклинной модификации (PDF-2, 00-029-0379) с параметрами кристаллической ячейки: $a = 17,02900$ ; $b = 7,35600$ ; $c = 7,00700$ ; $\beta = 90,000$ ; $\varphi = 90,340$ ; $\zeta = 90,000$	123,7
3	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O—SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O—KOH—H}_2\text{O}$ , $220^\circ\text{C}$ (автоклав)	Аморфная фаза, волластонит $\text{CaSiO}_3$ моноклинной модификации (PDF-2, 00-027-0088) с параметрами кристаллической ячейки: $a = 15,42600$ ; $b = 7,32000$ ; $c = 7,06600$ ; $\beta = 90,000$ ; $\varphi = 95,400$ ; $\zeta = 90,000$ ; гидросиликат кальция $\text{Ca}_{1,5}\text{SiO}_{3,5} \cdot x\text{H}_2\text{O}/1,5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (PDF-2, 00-033-0306), тоберморит 9 E $\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PDF-2, 01-089-6459) с параметрами кристаллической ячейки: $a = 6,73500$ ; $b = 7,38500$ ; $c = 22,48700$ ; $\beta = 90,000$ ; $\varphi = 90,000$ ; $\zeta = 123,250$	146,4

Таблица 2. Фазовый состав и удельная поверхность продуктов синтеза после обжига при температуре 900 °С

№ п/п	Система и условия синтеза	Фазовый состав	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
1	CaCl <sub>2</sub> —Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> —H <sub>2</sub> O, 20 °С	Волластонит CaSiO <sub>3</sub> моноклинной модификации (PDF-2, 00-027-0088) с параметрами кристаллической ячейки: <i>a</i> — 15,42600; <i>b</i> — 7,32000; <i>c</i> — 7,06600; <i>β</i> = 90,000; <i>ε</i> = 95,400; <i>z</i> = 90,000; оксид кальция CaO	8,2
2	CaCl <sub>2</sub> — SiO <sub>2</sub> · <i>n</i> H <sub>2</sub> O — КОН — H <sub>2</sub> O, 220 °С (автоклав)	Волластонит CaSiO <sub>3</sub> моноклинной модификации (PDF-2, 00-027-0088) с параметрами кристаллической ячейки: <i>a</i> — 15,42600; <i>b</i> — 7,32000; <i>c</i> — 7,06600; <i>β</i> = 90,000; <i>ε</i> = 95,400; <i>z</i> = 90,000	18,8
3	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O — SiO <sub>2</sub> · <i>n</i> H <sub>2</sub> O — КОН — H <sub>2</sub> O, 220 °С (автоклав)	Волластонит CaSiO <sub>3</sub> моноклинной модификации (PDF-2, 00-027-0088) с параметрами кристаллической ячейки: <i>a</i> — 15,42600; <i>b</i> — 7,32000; <i>c</i> — 7,06600; <i>β</i> = 90,000; <i>ε</i> = 95,400; <i>z</i> = 90,000	26,4



Термогравиметрический анализ (рис. 1) показал, что синтезированные образцы содержат от 13,6 до 21,4% воды, выделяющейся в интервале температур от 20 до 700 °С. Наибольшее содержание воды характерно для образца, полученного при обычных условиях. В интервале температур 807—822 °С на термограммах всех образцов зарегистрирован экзоэффект, который относится к переходу аморфных гидратированных форм силикатов кальция в кристаллическую фазу волластонита, что было подтверждено данными рентгенофазового анализа нелетучего остатка при обжиге до указанных температур. Следует отметить, что экзоэффект при 818 °С наиболее выражен для образца, полученного при обычных условиях (*t* = 20 °С). Эндоэффекты при 729 и 760 °С отнесены к реакции разложения карбоната кальция, поскольку на термограмме карбоната кальция марки «ХН» регистрируется эндоэффект в интервале температур 700—900 °С.

Согласно данным СЭМ (рис. 2), в морфологии полученных образцов наблюдаются различия. В условиях автоклавной обработки реагирующей смеси при 220 °С происходит формирование агломератов частиц с развитой пористой поверхностью, включающих тонкодисперсные частицы игольчатой формы размером от 1 до 10 мкм. В составе образца, полученного в многокомпонентной системе CaCl<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> · *n*H<sub>2</sub>O—КОН—H<sub>2</sub>O, присутствуют частицы в виде тонких чешуек и лепестков размером до 3 мкм и толщиной в несколько нм. Следует отметить, что образец, полученный в многокомпонентной системе CaCl<sub>2</sub>—Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O при обычных условиях (20 °С), также состоит из агломератов тонкодисперсных пористых частиц размером от 1 до нескольких десятков микрон. Частицы игольчатой формы в виде чешуек и лепестков отсутствуют.

### Выводы

Изучены особенности формирования силикатов кальция в многокомпонентных системах CaCl<sub>2</sub>—

Рис. 1. Термограммы синтезированных в исследуемых системах образцов, высушенных при температуре 20 °С: 1 — CaCl<sub>2</sub>—Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O; 2 — CaCl<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> · *n*H<sub>2</sub>O—КОН—H<sub>2</sub>O; 3 — CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O—SiO<sub>2</sub> · *n*H<sub>2</sub>O—КОН—H<sub>2</sub>O

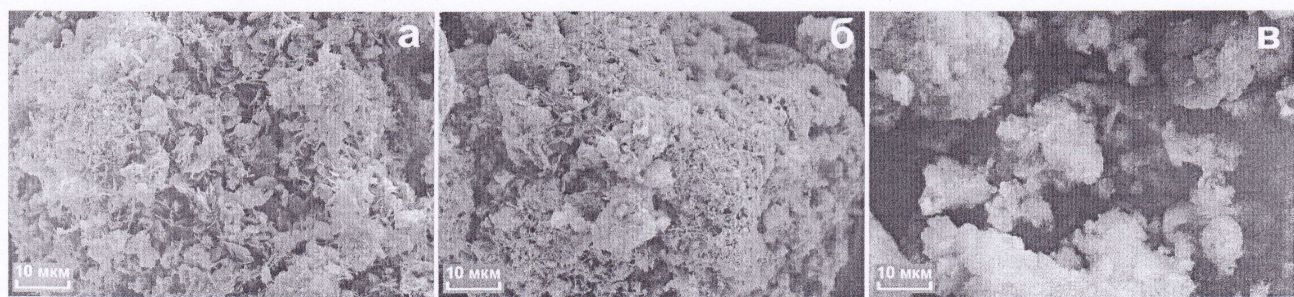


Рис. 2. СЭМ-изображения микрочастиц образцов после сушки при температуре 85 °С, полученных в многокомпонентных системах:

а —  $\text{CaCl}_2\text{—SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O—KOH—H}_2\text{O}$ ; б —  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O—SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O—KOH—H}_2\text{O}$ ; в —  $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$

$\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaCl}_2\text{—SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O—KOH—H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O—SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O—KOH—H}_2\text{O}$  в зависимости от условий синтеза. Установлено, что для всех синтезированных образцов в исследуемых системах характерно наличие аморфной фазы. В многокомпонентной системе  $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  происходит образование кальцита в количестве 30%. В условиях автоклавного синтеза при температуре 220 °С происходит формирование кристаллических гидросиликатов кальция различного состава и структуры.

После обжига при температуре происходит образование волластонита. В многокомпонентной системе  $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  после обжига также образуется оксид кальция  $\text{CaO}$ .

Показано, что синтезированные образцы содержат от 13,6 до 21,4% воды, выделяющейся в интервале температур от 20 до 700 °С. На термограммах всех исследуемых образцов в интервале температур 807—822 °С наблюдаются экзоэффекты, связанные с переходом аморфных гидратированных форм силикатов кальция в кристаллическую фазу волластонита и эндоэффекты при 729 и 760 °С, связанные с разложением карбоната кальция.

Показано, что в условиях автоклавной обработки при 220 °С происходит формирование тонкодисперсных частиц игольчатой формы, а также в виде чешуек и лепестков размером до нескольких мкм. Образец, полученный в многокомпонентной системе  $\text{CaCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  при обычных условиях, состоит из тонкодисперсных пористых частиц размером от 1 до нескольких десятков мкм. Частицы игольчатой формы и в виде чешуек и лепестков отсутствуют.

Авторами активно продолжают исследования по изучению процессов формирования гидросиликатов кальция и волластонита, в том числе при использовании кальций- и кремнийсодержащих компонентов техногенного происхождения в исходных реакционных смесях. В зависимости от условий синтеза планируется исследовать функциональные свойства получаемых соединений при их использо-

вании в качестве сорбентов, наполнителей в мелкозернистые бетоны и полимерные композиционные материалы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 265-2019-0002 и Госзадания Минобрнауки РФ 11.1557.2017/ПЧ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Холькин А.И. Синтетические силикаты кальция. М.: ИРИСБУК, 2011. 232 с.
3. Тюльнин В.А., Ткач В.Р., Эйрих В.И., Стародубнев Н.П. Волластонит: уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения. М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2003. 144 с.
4. Мананков А.В., Горюхин Е.Я., Локтюшин А.А. Волластонитовые, пироксеновые и другие материалы из промышленных отходов и недефицитного природного сырья. Томск: Томский государственный университет, 2002. 168 с.
5. 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. Т. 5. № 9. С. 4—11.
6. Патент РФ 2090501, МПК6 С 01 В 33/24. Способ получения тонкодисперсного волластонита / В.Д. Гладун, Н.Н. Андреева, А.П. Нилов [и др.]; Егорьевский технологический институт им. Н.М. Бардыгина МГТУ «Станкин» — № 96100936/25; заявл. 17.01.96; опубл. 20.09.97, Бюл. № 26.
7. Cao J., Liu F., Lin Q., Zhang Y. Hydrothermal synthesis of xonotlite from carbide slag // Progress in Natural Science. 2008. V. 18. P. 1147—1153.
8. Wu J., Zhu Y.-J. Hydrothermal synthesis of  $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$  microbelts and their transformation to  $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  microbelts by microwave heating // Materials Letters. 2009. V. 63. P. 761—763.
9. Liu F., Wang X., Cao J. Effect of ultrasonic process on carbide slag activity and synthesized xonotlite // Physics Procedia. 2012. V. 25. P. 56—62.
10. Galvónkov L., Mbsilko J., Solná T., Jytrónkov E. Tobermorite synthesis under hydrothermal conditions // International Conference on Ecology and new Building materials and products, ICEBMP 2016. Procedia Engineering. 2016. V. 151. P. 100—107.
11. Zhu G., Li H., Li S., Hou X., Wang X. Crystallization of calcium silicate at elevated temperatures in highly alkaline system of  $\text{Na}_2\text{O—CaO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2017. V. 25. P. 1539—1544.

Уважаемые авторы!  
Этот вопрос к вам  
(реф.)



12. Guo X., Meng F., Shi H. Microstructure and characterization of hydrothermal synthesis of Al-substituted tobermorite // Construction and Building Materials. 2017. V. 133. P. 253–260.
13. Hossain S.K.S., Ranjan V., Pyare R., Roy P.K. Study the effect of physico-mechanical characteristics of ceramic tiles after addition of river silts and wollastonite derived from wastes // Construction and Building Materials. 2019. V. 209. P. 315–325.
14. Almasri K.A., Sidek H.A.A., Matori K.A., Hafiz M., Zaid M. Effect of sintering temperature on physical, structural and optical properties of wollastonite based glass-ceramic derived from waste soda lime silica glasses // Results in Physics. 2017. V. 7. P. 2242–2247.
15. Heriyanto, Pahlevani F., Sahajwalla V. Synthesis of calcium silicate from selective thermal transformation of waste glass and waste shell // Journal of Cleaner Production. 2018. V. 172. P. 3019–3027.
16. Wang Y., Song J., Guo Q., Xi X., Hou G., Wei G., Qu J. The environmental sustainability of synthetic wollastonite using waste from zirconium oxychloride production // Journal of Cleaner Production. 2018. V. 172. P. 2576–2584.
17. Zou J., Guo C., Jiang Y., Wei C., Li F. Structure, morphology and mechanism research on synthesizing xonotlite fiber from acid-extracting residues of coal fly ash and carbide slag // Materials Chemistry and Physics. 2016. V. 172. P. 121–128.
18. Алексеевский Е.В., Гольц Р.К., Мусакин А.П. Количественный анализ. Л.: Госхимиздат, 1953. С. 574–575.
19. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Супонина А.П., Юдаков А.А., Жевтун И.Г. Влияние гидратации и атмосферного воздуха на сорбционные свойства и фазовый состав гидросиликата кальция // Экологическая химия. 2014. Т. 23. № 2. С. 102–109.

УДК 549.641.23+546.226

## Разработка нового метода получения соединений титана из ильменитового минерального сырья

Г.Ф. Крысенко, канд. хим. наук; Д.Г. Эпов, канд. хим. наук; М.А. Медков\*, д-р хим. наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, 690022, Россия

\*E-mail: Medkov@ich.dvo.ru

DOI: 10.31044/1684-5811-2019-20-14-666-671

Поступила в редакцию 16.04.2019

После доработки 20.04.2019

Принята к публикации 22.04.2019

Приведены результаты исследования твердофазного взаимодействия ильменитового концентрата с сульфатом аммония. Установлено, что реакции основных компонентов концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  начинаются при достижении температуры термического разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  300 °С и протекают с образованием смеси хорошо растворимых в воде двойных солей — сульфата аммония и железа составов  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  и сульфата аммония и титанила состава  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ . Предложен способ переработки ильменитового концентрата сульфатом аммония с получением товарных продуктов.

*Ключевые слова:* ильменитовый концентрат, сульфат аммония, твердофазное взаимодействие, двойной сульфат аммония и титанила, двойной сульфат аммония и железа, выщелачивание.

### Введение

Основное промышленное значение для получения соединений титана имеют руды рутила, ильменита и титаномагнетита. Например, производство титана в США и Англии основывается

на рутиле, однако для быстро развивающейся титановой промышленности этот вид сырья из-за ограниченности запасов не может являться основным, поэтому все большее значение приобретают ильменитовые руды [1].

Российская минерально-сырьевая база титана характеризуется большим разнообразием, однако наиболее перспективными являются месторождения с высокой долей диоксида титана, содержащегося в ильмените ильменит-титаномагнетитовые, апатит-ильменит-титаномагнетитовые и ильменит-магнетитовые. Собственно ильменитовые месторождения в России крайне редки: это Ариадненское россыпное месторождение в Приморском крае и Мадашевское в Иркутской области.

По химическому составу ильменит представляет собой соединение метатитаната железа(II) с оксидом железа(III) или гематитом, бертоллидного типа, т.е. твердый раствор. Состав ильменита может быть представлен формулой  $n\text{FeTiO}_3 \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3$ , где  $n$  и  $m$  — переменные величины. Содержание титана в ильмените может колебаться (в зависимости от происхождения) от 25 до 35%.

В настоящее время в промышленности существуют две основные схемы переработки титаносодержащих концентратов: сернокислотная и хлорная.

Ильменит сравнительно легко разлагается кислотами, поэтому для его вскрытия широко используется сернокислотный способ [2]. Это старейший промышленный способ извлечения  $TiO_2$  из ильменита, который заключается в переводе ильменита в растворимые сульфаты. Использование сернокислотной технологии связано с большим расходом концентрированной серной кислоты и ~~кроме того~~ приводит к существенному загрязнению окружающей среды, поскольку ежегодно сбрасываются сотни тысяч тонн сульфатсодержащих отходов в виде  $CaSO_4$ , а получаемый диоксид титана имеет высокую стоимость.

Хлорный способ производства диоксида титана считается более благоприятным в экологическом отношении. Процесс состоит из нескольких операций: брикетирования, хлорирования при  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , разделения летучих и нелетучих хлоридов, гидролиза  $TiCl_4$  при температуре выше  $900\text{ }^\circ\text{C}$  [2]. Следует отметить, что хлорирование рутилового концентрата является сравнительно простым процессом, однако непосредственное хлорирование ильменитового концентрата связано с рядом затруднений, вызываемых образованием больших количеств хлорного железа, которое разрушает аппаратуру, осложняет процесс хлорирования и загрязняет четыреххлористый титан.

В настоящее время наиболее рациональным способом переработки железотитановых концентратов является восстановительная плавка в электропечах с получением легированного чугуна и шлака богатого титаном ( $80\%$  и выше  $TiO_2$ ) с последующим хлорированием последнего. Однако по-прежнему остается актуальным вопрос принципиально новых технологий переработки титаносодержащего сырья.

В качестве альтернативной технологии переработки был изучен гидрофторидный способ вскрытия титаносодержащего минерального сырья [3–6]. Выполненные исследования показали, что вскрытие сырья гидрофторидом аммония протекает при температуре не выше  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , побочные продукты фторирования (пары воды и аммиака) не содержат фтора, что обеспечивает экологическую безопасность производства. Выделение  $NH_4F$  при гидролизе фтораммониевых солей или  $NH_3$  и  $HF$  при термическом разложении этих веществ создает благоприятные условия для регенерации  $NH_4HF_2$  и создания замкнутых технологических схем. Немаловажное значение имеет также и тот факт, что в отличие от других технологий гидрофторидный способ позволяет значительно снизить уровень требований, предъявляемых к качеству концентратов и может быть использован для вскрытия разных видов

титаносодержащего сырья  $\Gamma O$  ильменита, сфена, перовскита, лопарита.

В данной работе исследована возможность замены при вскрытии ильменитового концентрата жидкого сульфатизирующего реагента твердым, в частности сульфатом аммония  $(NH_4)_2SO_4$ , с получением сульфатов и двойных сульфатов элементов концентрата, которые затем могут быть удалены из концентрата путем водного или кислотного выщелачивания.

## Методика эксперимента

Для исследований была выбрана партия ильменитового концентрата Ариадненского россыпного месторождения ильменита в Приморском крае. Фазовый состав концентрата был представлен преимущественно ильменитом ( $88\text{--}90\%$  (мас.)); пироксены, плагиоклаз и амфибол составляли  $8\text{--}10\%$  (мас.) и  $1\text{--}0,2\%$  (мас.) — сульфиды, рутил, сфен, циркон, хромит и апатит. Данные химического и гравиметрического методов анализа содержания основных компонентов исследуемого концентрата приведены в табл. 1. Насыпной вес концентрата составлял  $2,7\text{ кг/л}$ . В качестве вскрывающего реагента использовали сульфат аммония  $(NH_4)_2SO_4$  марки «Х.Ч.».

Таблица 1. Содержание основных компонентов концентрата в пересчете на оксиды

Компонент	$TiO_2$	$Fe_2O_3$	$FeO$	$SiO_2$	$MgO$	$CaO$	$Al_2O_3$	$MnO$
Содержание, % (мас.)	42,1	14,3	30,8	3,9	3,3	1,3	1,4	0,5

Для изучения возможности взаимодействия ильменитового концентрата с сульфатом аммония исследуемый концентрат и  $(NH_4)_2SO_4$  смешивали из расчета образования сульфатов основных компонентов концентрата и затем двойных сульфатов компонентов концентрата и аммония. Полученную смесь в стеклоуглеродных тиглях с крышкой помещали в муфельную печь-контроллер фирмы *Nabertherm GmbH* (Германия), нагревали со скоростью  $2,5\text{ град/мин}$  до заданной температуры и выдерживали при этой температуре в течение  $4\text{--}6\text{ ч}$ . Навески составляли  $10\text{--}40\text{ г}$ .

Изменения, происходящие с веществом при нагревании, контролировали по изменению фазового состава исходной смеси с использованием рентгенофазового анализа.

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре *D-8 ADVANCE* с вращением образца в  $CuK\alpha$ -излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска *EVA* с банком порошковых данных *PDF-2*.

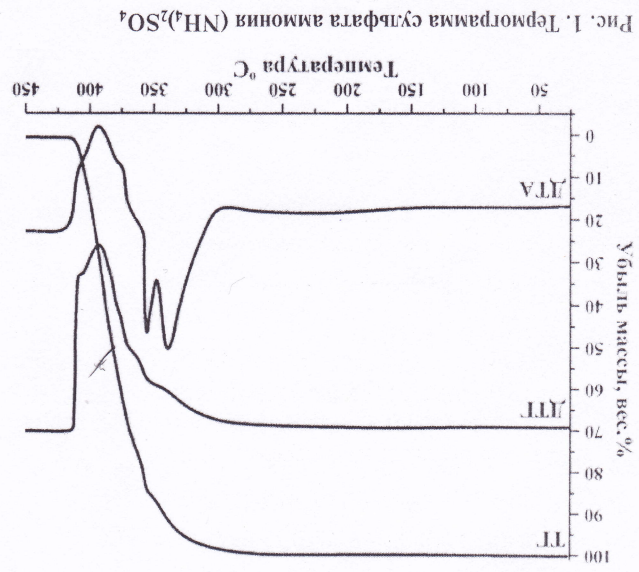
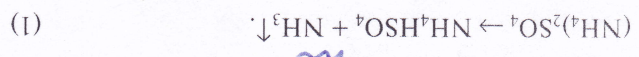


Рис. 1. Термограмма сульфата аммония  $(NH_4)_2SO_4$

Термогравиметрическое исследование смеси ильменитового концентрата с  $(NH_4)_2SO_4$  показало, что при достижении температуры термического разложения  $(NH_4)_2SO_4$  начинается взаимодействие ильменитового концентрата с  $(NH_4)_2SO_4$ , протекающее с поглощением тепла и убылью массы (рис. 2). Экспериментально было установлено выделение в газовую фазу аммиака. Продукт, выделяющийся преимущественно представлявший собой смесь двойных солей — сульфата аммония и железа составов  $(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_3$  и  $NH_4Fe(SO_4)_2$  и сульфата аммония и титанила состава  $(NH_4)_2Ti(SO_4)_2$ . В зависимости от величины избыточного количества  $(NH_4)_2SO_4$  взятого для исследования, в полученной смеси могли также присутствовать сульфат аммония и железа состава  $(NH_4)_3Fe(SO_4)_3$  или сульфаты аммония в виде смеси  $(NH_4)_2SO_4$  с  $NH_4HSO_4$  или только  $NH_4HSO_4$ .

При повышении температуры выше 500 °С гидро-сульфат аммония кипит с разложением на серный ангидрид, аммиак и воду:



Из справочной литературы [7] известно, что сульфат аммония при нагревании при температуре выше 235 °С разлагается с выделением аммиака  $NH_3$  и образованием сначала гидросульфата аммония  $NH_4HSO_4$  по уравнению:

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Термогравиметрические исследования выполнялись на дериваторе  $\bar{Q}-1000$  в платиновых тиглях на воздухе при скорости нагревания 2,5 град/мин и навесках 100—200 мг.

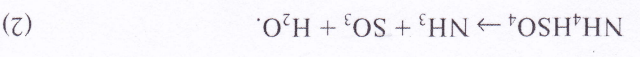
Процесс выщелачивания обработанного сульфата аммония ильменитового концентрата проводился при комнатной температуре путем растворения полученного продукта в воде или растворе кислоты через фильтр «синяя лента». В полученных фильтрах определяли содержание элементов методом атомно-абсорбционного анализа на спектрометре Solar 6 M по аналитическим линиям элементов-компонентов концентрата.

Содержание основных компонентов твердой фазы определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием спектрометра Shimadzu EDX 800 HS (трубка с родиевым анодом, вакуум) при комнатной температуре в виде таблеток с полиэфиропаргиленом (ПТФЭ). Навески пробы массой 1 г распарили в азотовой ступке с 0,5 г ПТФЭ, помещали в пресс-форму диаметром 20 мм и прессовали в течение 2 мин под давлением 20 МПа.

Исследование, проведенное на модельных смесях, показало, что при нагревании до 360 °С и выдержке при этой температуре в течение 1 ч смеси  $TiO_2$  анатазной модификации или  $Fe_2O_3$  с сульфатом аммония наблюдается взаимодействие и последующее образование оксидов с  $(NH_4)_2SO_4$ : в процессе нагревания регистрируется выделение аммиака, и в случае оксида железа смесь приобретает зеленоватый цвет. Данные рентгенофазового анализа полученных продуктов указывают на то, что взаимодействие протекает с образованием соответствующих двойных солей —  $(NH_4)_2Ti(SO_4)_2$  и  $NH_4Fe(SO_4)_2$ . При нагревании в аналогичных условиях смеси  $TiO_2$  рупильной модификации с  $(NH_4)_2SO_4$  наблюдается образование только незначительного количества двойной соли  $(NH_4)_2Ti(SO_4)_2$ , а основная масса рупила не вступает в реакцию с  $(NH_4)_2SO_4$  и остается неизменной.

Из приведенной термограммы видно, что термическое разложение  $(NH_4)_2SO_4$  квалификации «Х.П.» начинается около 300 °С с выделением тепла и заканчивается эндотермическим эффектом при температуре ~415 °С и практически полным переходом соединения в газовую фазу. Таким образом, в этом температурном интервале можно ожидать проявление сульфатом аммония свойств как сульфатизирующего реагента.

Термогравиметрическое исследование поведения  $(NH_4)_2SO_4$  при нагревании на воздухе, проведенное в данной работе, показало разложение и последующее образование сульфата аммония и железа в более узком температурном интервале (рис. 1), близком к значению, приведенным в [8, 9], полученным при изучении термического поведения  $(NH_4)_2SO_4$  в инертной атмосфере.



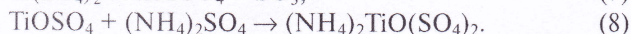
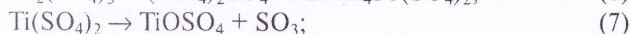
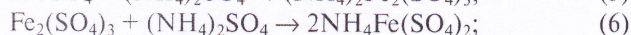
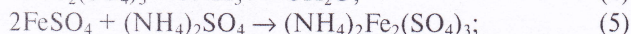
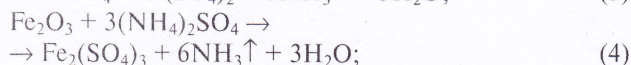
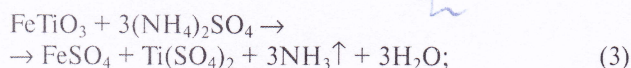
940

2,1

↑ ↓

2,1

Таким образом, взаимодействие основных компонентов ильменитового концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  может быть описано уравнениями:



На основании уравнений (3)—(8) и содержания компонентов в исследуемом концентрате было рассчитано стехиометрическое количество  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , необходимое для взаимодействия ильменитового концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и перевода полученных сульфатов в двойные соли. Расчеты показали, что массовое соотношение стехиометрических количеств концентрата к  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  составляет 1:3,2.

Химическую обработку ильменитового концентрата сульфатом аммония проводили с использованием 10%-ного избытка  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Полученную шихту нагревали со скоростью 2,5 град/мин до температуры 360 °С и выдерживали при этой температуре. Исследование показало, что увеличение продолжительности выдержки (до 3—6 ч) не оказывает существенного влияния на состав полученного продукта, меняется только соотношение фаз и внешний вид образца: увеличение продолжительности нагрева позволяет получить сыпучий образец. Обработанный  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при температуре 360 °С в течение 5 ч концентрат представляет собой однородный сыпучий продукт сиреневатого цвета и по данным рентгено-

фазового анализа содержит смесь преимущественно  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ .

Согласно данным рентгенофазового анализа, повышение температуры взаимодействия выше 360 °С сопровождается разложением образовавшихся двойных сульфатов аммония с титаном и железом. Так, на рентгенограмме продукта, полученного при нагревании шихты до 410 °С, помимо рефлексов двойных солей появлялись еще и рефлекссы  $\text{TiOSO}_4$ , а на рентгенограмме продукта, полученного при нагревании шихты до 480 °С, рефлекссы двойной соли сульфата аммония и титана отсутствовали, и титановый продукт был представлен только  $\text{TiOSO}_4$ . Дальнейшее повышение температуры до 580 °С сопровождается разложением двойной соли аммония и железа до сульфата железа, а сульфата титанила — до  $\text{TiO}_2$ .

При водном выщелачивании продукта обработки ильменитового концентрата сульфатом аммония, полученного при 360 °С, продукт практически полностью переходит в раствор, на дне остается лишь немного темного осадка. При выщелачивании продуктов обработки, полученных при более высоких температурах, также наблюдается присутствие темного осадка, но дополнительно образуется еще и осадок белого цвета, при этом темный осадок значительно тяжелее белого осадка и оседает в центре дна стакана, а белый долго остается в виде взвеси. Разделить основную массу этих осадков удается методом декантации. Максимальное образование осадка белого цвета наблюдается при выщелачивании продукта, полученного при температуре 580 °С. Согласно данным рентгенофазового анализа, темный осадок преимущественно представляет собой окислы железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeOOH}$ , а белый —  $\text{TiO}_2$  в форме анатаза. Следует отметить, что дополнительная обработка темного осадка сульфатом аммония при температуре 360 °С позволяет перевести окислы железа снова в двойную соль  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ . Полученные растворы всегда имели кислую реакцию с  $\text{pH} \approx 2$  вследствие присутствия  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , образующегося в результате разложения сульфата аммония. Содержание элементов в полученных фильтратах определяли методом атомно-абсорбционного анализа. Результаты определения представлены в табл. 2.

Из приведенной таблицы видно, что водное выщелачивание продукта обработки ильменитового концентрата  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при температуре 360 °С позволяет перевести в раствор практически весь титан и основную массу железа. Проведение процесса обработки при более высокой температуре приводит к образованию титанового продукта, обладающего меньшей растворимостью в воде или, как в случае образования  $\text{TiOSO}_4$ , подвергающегося в водных

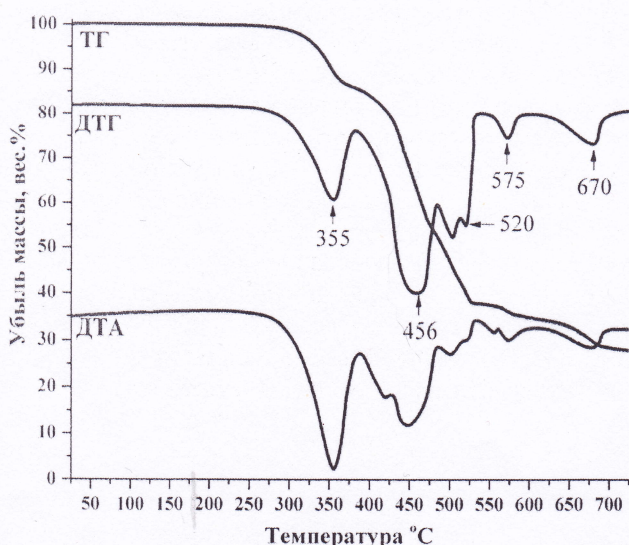


Рис. 2. Термограмма взаимодействия ильменитового концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Таблица 2. Результаты атомно-абсорбционного определения содержания Ti и Fe в жидкой фазе при водном выщелачивании продукта обработки ильменитового концентрата сульфатом аммония (масса образца = 1,0 г, объем фильтрата = 100 мл)

Образец		Ti	Fe
Продукт при 360 °С	Содержание в фильтрате, мг/л	851,8	980,4
	Извлечение в раствор, %	96,8	88,3
Продукт при 410 °С	Содержание в фильтрате, мг/л	545,0	942,4
	Извлечение в раствор, %	61,9	84,9
Продукт при 550 °С	Содержание в фильтрате, мг/л	130,4	947,8
	Извлечение в раствор, %	14,8	85,4
Продукт при 580 °С	Содержание в фильтрате, мг	<1	965,0
	Извлечение в раствор, %	<0,1	86,9

растворах гидролизу. Водное выщелачивание продукта вскрытия ильменитового концентрата при температуре 580 °С позволяет практически полностью отделить титан в виде осадка TiO<sub>2</sub> в форме анатаза от ~87% железа, которое остается в форме сульфатов железа FeSO<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в фильтрате.

Замена водного выщелачивания продукта обработки ильменитового концентрата (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> кислотным выщелачиванием приводит к увеличению степени извлечения титана и железа в раствор, однако образование осадка темного цвета наблюдается и в этом случае, хотя его количество уменьшается. В табл. 3 представлены результаты определения содержания элементов в фильтратах, полученных при кислотном выщелачивании продукта обработки ильменитового концентрата сульфатом аммония при температуре 580 °С.

Таблица 3. Результаты атомно-абсорбционного определения содержания Ti и Fe в жидкой фазе при кислотном выщелачивании продукта обработки ильменитового концентрата сульфатом аммония (масса образца = 1,0 г, объем фильтрата = 100 мл)

Образец		Ti	Fe
Выщелачивание 5%-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Содержание в фильтрате, мг/л	11,5	967,3
	Извлечение в раствор, %	1,3	87,1
Выщелачивание 10%-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Содержание в фильтрате, мг/л	43,6	972,8
	Извлечение в раствор, %	5,0	87,6

Из сравнения данных табл. 2 и 3 видно, что кислотное выщелачивание продукта обработки ильменитового концентрата сульфатом аммония приводит к увеличению содержания титана и железа в растворе, что является следствием взаимодействия окислов

титана и железа с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при этом степень извлечения элементов в раствор растет с использованием более концентрированных растворов кислоты.

При небольшом нагревании (до 50–60 °С) раствор водного выщелачивания продукта обработки ильменитового концентрата сульфатом аммония при 360 °С мутнеет и постепенно образуется белый мелкокристаллический осадок, который после охлаждения и отстаивания в течение 2–3 ч сравнительно легко отделяется фильтрованием через фильтр «синяя лента». Рентгенофазовый анализ полученного осадка указывает на протекание процесса термического гидролиза соли титана с образованием диоксида титана в форме анатаза. Фильтрат, выпаренный на воздухе до сухих солей, по данным рентгенофазового анализа представляет собой смесь NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>.

Следует отметить, что при отстаивании осадок диоксида титана приобретает коричневатый цвет, что является следствием высокой адсорбционной способности образующихся при гидролизе частиц TiO<sub>2</sub>, особенно по отношению к солям Fe<sup>3+</sup>. Это указывает на то, что в оптимальных условиях термический гидролиз следует проводить в присутствии восстановителя для перевода трехвалентного железа в двухвалентное.

В данной работе в качестве восстановителя для перевода железа в двухвалентное состояние использовали щавелевую кислоту и сернистокислый аммоний, растворы которых приливали к растворам выщелачивания и затем нагревали для проведения процесса термического гидролиза соли титана. Раствор сернистокислого аммония имеет щелочную реакцию, поэтому раствор (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> предварительно подкисляли серной кислотой до pH = 2. Осадки диоксида титана, полученные в присутствии восстановителя, имели белый цвет. Результаты рентгенофлуоресцентного определения содержания основных компонентов осажденного в различных условиях диоксида титана приведены в табл. 4.

Таблица 4. Содержание основных компонентов диоксида титана, % (мас.)

Условия осаждения диоксида титана	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Гидролиз без добавления восстановителя	84,9	9,2
Гидролиз в присутствии H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	96,9	2,3
Гидролиз в присутствии (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	98,2	1,6

В фильтрате, полученном после осаждения диоксида титана в присутствии восстановителя, по данным рентгенофазового анализа, присутствуют (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O. При стоянии этого раствора через несколько дней на дне стакана выпадают кристаллы светло-зеленого цвета, которые



согласно данным рентгенофазового анализа представляют собой  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, из этого раствора по известным методикам можно получать железный купорос.

По результатам проведенных исследований предложена принципиальная технологическая схема переработки ильменитового концентрата сульфатом аммония с получением товарных продуктов (рис. 3). Следует отметить, что выделяющийся при вскрытии концентрата раствор аммиака может быть использован в процессах гидролиза, например, для осаждения оксида железа из фильтратов, полученных после осаждения  $\text{TiO}_2$ , а оставшийся в фильтрате сульфат аммония, как и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , полученный при кристаллизации соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или получения железного купороса  $\text{FeSO}_4$ , может быть направлен в оборот на стадию вскрытия концентрата.

### Выводы

1. Изучена возможность вскрытия ильменитового концентрата сульфатом аммония. Установлено, что взаимодействие концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  протекает в температурном интервале 300–380 °С с образованием смеси двойных солей — сульфата аммония и железа составов  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  и сульфата аммония и титана состава  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ .

2. Показано, что водное выщелачивание продукта обработки ильменитового концентрата  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при температуре 360 °С позволяет перевести в раствор до 97% титана и ~88% железа в форме хорошо растворимых в воде двойных солей.

3. Найдены условия для выделения железа и титана из растворов водного выщелачивания продукта обработки ильменитового концентрата сульфатом аммония с получением  $\text{TiO}_2$  в форме анатаза с чистотой 98,2%, соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и железного купороса  $\text{FeSO}_4$ .

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 265-2019-0002.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимова Л.Г. Пигментные наполнители из природного и техногенного сырья и техногенных отходов. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2001. 96 с.

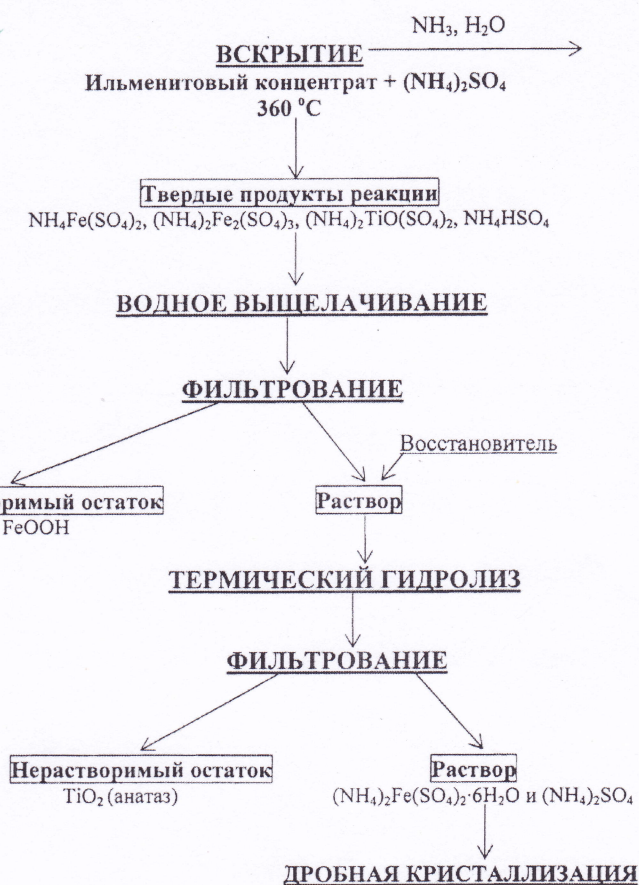


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема переработки ильменитового концентрата сульфатом аммония

- Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х кн. Книга II. / Под ред. С.С. Коровина. М.: МИСИС, 1996 г. 461 с.
- Мельниченко Е.И. Фторидная переработка редкометаллических руд Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2002. 268 с.
- Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А., Ситник П.В., Николаев А.И. Вскрытие перовскитового концентрата гидрофторидом аммония // Химическая технология. 2015. Т. 16. № 4. С. 219–224.
- Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А., Меркулов Е.Б., Иванников С.И., Николаев А.И. Взаимодействие лопаритового концентрата с гидрофторидом аммония // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. № 4. С. 422–428.
- Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А., Николаев А.И. Комплексная переработка нетрадиционного титаносодержащего минерального сырья по фторидной технологии // Комплексное использование минерального сырья. 2016. Т. 460. № 2. С. 26–32.
- Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений. / Редкол.: Скворцов Н.К. (гл. ред.) и др. С.-Пб.: АНО НПО «Мир и семья», 2002. 1280 с.
- Pona Konkoly Thege. DSC investigation of the thermal behavior of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  and  $\text{NH}_4\text{NH}_2\text{SO}_3$  // Thermochemica Acta. 1983. V. 60. P. 149–159.
- Perez J., Perez E., Vas B., Garcia L., Serrano J.L. Analysis of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  mixtures by thermogravimetry and X-ray diffraction // Thermochemica Acta. 2006. V. 443. P. 231–234. DOI: 10.1016/j.tca. 2006.02.003

УДК: 543.522 + 543.429.3 + 546.791

## Определение природного урана в растворах с использованием методов гамма-спектрометрии и нейтронно-активационного анализа с ампульным калифорниевым источником нейтронов

С. И. Иванников<sup>1\*</sup>, канд. хим. наук; В. В. Железнов<sup>1</sup>, д-р техн. наук; В. Н. Кустов<sup>2</sup>, канд. физ.-мат. наук; В. В. Темченко<sup>2, 3</sup>, канд. физ.-мат. наук; Д. Б. Соловьев<sup>2, 3</sup>, канд. техн. наук

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, 690022, Россия

<sup>2</sup>Российская таможенная академия, Владивостокский филиал, Владивосток, 690034, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, 690091, Россия

\*E-mail: fyajkfb@mail.ru

DOI **10.31044/1684-5811-2019-20-14-672-676**

Поступила в редакцию 30.03.2019

После доработки 22.04.2019

Принята к публикации 28.04.2019

Приведены результаты исследований, направленных на отработку методик определения содержания природного урана в растворах методами инструментальной гамма-спектрометрии и инструментального нейтронно-активационного анализа. Определены пределы обнаружения и количественного определения концентрации урана. Показано, что применение метода гамма-спектрометрии позволяет решать задачу оперативного контроля содержания урана в растворах в полевых условиях. Показана возможность эффективного определения урана методом нейтронно-активационного анализа в растворах сложного химического состава.

**Ключевые слова:** природный уран, растворы, гамма-спектрометрия, нейтронно-активационный анализ, предел обнаружения, предел количественного определения.

### Введение

В процессе химической переработки соединений урана часто возникают задачи контроля содержания урана низкой концентрации в растворах. Аналогичные задачи имеют место при мониторинге содержания природных радионуклидов в объектах окружающей среды и в исследованиях по осаждению урана на селективных сорбентах, где концентрация сбросных растворов на выходе колеблется в пределах 1–2 мг/дм<sup>3</sup>. В настоящее время накоплен обширный опыт по определению содер-

жания урана в различных средах с использованием физических, физико-химических и спектральных методов анализа. Широко распространены на сегодняшний день гравиметрические и титриметрические методики [1]. Помимо химических методов анализа для определения содержания урана применяются и многочисленные инструментальные методы, в частности масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой [2, 3], электро-аналитические методы [4], гамма-спектрометрия [5], альфа-спектрометрия [6], нейтронно-активационный анализ [7], рентген-флуоресцентный анализ [8] и др. Каждый из инструментальных методов анализа, применяемых для определения урана, имеет свою специфическую область определения, зачастую не перекрываемую другими методами.

Гамма-спектрометрия урана имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами анализа. А именно требуется минимальный объем оборудования для проведения измерений, есть возможность проводить анализы «из объема», а не с поверхности пробы. К недостаткам метода относится значительное время экспозиции из-за низкой активности урана в технологических растворах [8]. Определение природного урана в технологических и, особенно, в сбросных растворах с применением гамма-спектрометрического метода анализа осложняется из-за низких значений ПДК урана (в природных водах — 0,43 Бк/л (0,17 мг/л), в водах хозяйственно-питьевого назначения — 0,10 мг/л [9]).

В свою очередь, методы активационного анализа с успехом применяются для определения ультрамалых количеств урана, а также его изотопного состава. Из всех ядерно-физических методов, используемых для определения урана, наибольшей чувствительностью обладает нейтронно-активационный анализ (НАА) [10]. В литературных источниках описаны как методы прямого определения урана с помощью инструментального НАА [11, 12], так и методы, предполагающие предварительное концентрирование урана из раствора [13, 14]. Большинство работ, посвященных нейтронно-активационному анализу, проводятся с использованием реакторов в качестве источника нейтронов [15, 16]. Альтернативой определению урана с помощью нейтронов от реактора может быть активационный анализ урана с использованием ампульного источника на основе  $^{252}\text{Cf}$ .

Данная работа направлена на отработку методики определения содержания природного урана в растворах методами инструментальной гамма-спектрометрии (ИГС) и инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА), как относительно простыми способами определения концентраций урана в растворах

### Материалы и методы исследования

Для приготовления растворов использовался уран азотнокислый  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , марки «ч.» с содержанием основного вещества не менее 99,1%.

Свинец Проба

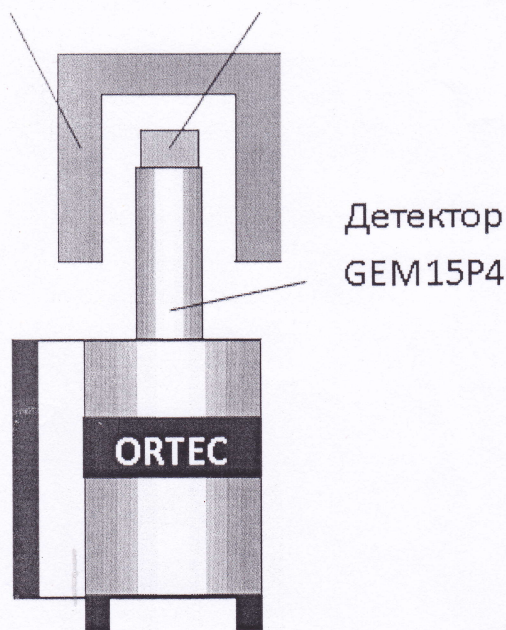


Рис. 1. Схема установки инструментальной гамма-спектрометрии

Рис. 1 уменьшить

Исследуемые пробы представляли собой растворы объемом от 10 до 1000 мл. Химический состав изменялся добавлением сульфат и фторид ионов до концентрации  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

Определение концентрации урана методом ИГС проводилось с помощью спектрометра СКС-50М (производство ООО «Грин Стар Технолоджис»), имеющего в своем составе коаксиальный полупроводниковый детектор типа GEM15P4 на основе сверхчистого германия (производство компании ORTEC), процессор импульсных сигналов SBS-65 и интегрированный пакет программ спектрометрического анализа eSBS Version 1.5.8.2 и GammaCustom. Энергетическое разрешение детектора спектрометра составляет 1,8 кэВ при энергии излучения 1332 кэВ, относительная эффективность регистрации по пику 1332 кэВ составляет 15%.

Измерения проб урана проводились в пластиковых цилиндрических кюветах объемом 100 мл с диаметром основания 66 мм и в сосудах Маринелли емкостью 1 л. Пробы устанавливались непосредственно на торец детектора гамма-излучения. Для снижения влияния фонового излучения детектор и анализируемые пробы помещались в свинцовую защиту толщиной 50 мм, как это показано на рис. 1. Концентрация урана определялась по линии  $^{235}\text{U}$  с энергией  $E_\gamma = 185$  кэВ, имеющей выход гамма-квантов при распаде  $^{235}\text{U}$  равный 59%.

Анализ проб урана проводился с помощью разработанной в Институте химии ДВО РАН установки ИНАА с источником  $^{252}\text{Cf}$  [17], схема которой показана на рис. 2. Выход нейтронов на момент проведения экспериментов составил  $1 \cdot 10^9$  нейтрон/сек. Подбор условий активации подробно описан в [18].

Определение концентрации урана методом ИНАА проводилось измерением по гамма-линии с энергией  $E_\gamma = 74,6$  кэВ содержания  $^{239}\text{U}$  в облученной пробе, возникающего в результате реакции  $^{238}\text{U}$

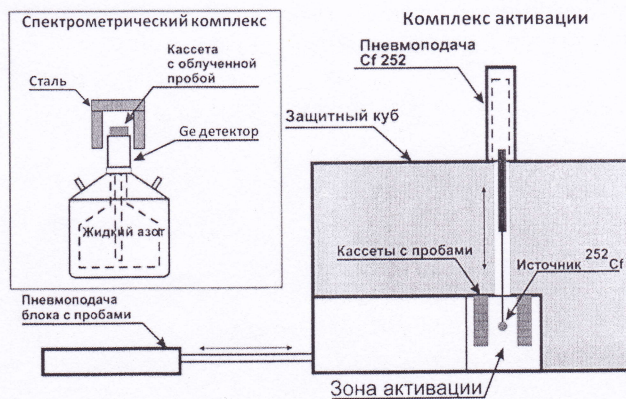


Рис. 2. Схема установки инструментального нейтронно-активационного анализа с ампульным источником нейтронов на основе  $^{252}\text{Cf}$

→ (n, γ) <sup>239</sup>U на тепловых нейтронах. Период полураспада изотопа <sup>239</sup>U составляет 23,54 мин, длительность активации образцов составляла 1 ч, время выдержки образцов после облучения — 2 мин, время измерения гамма-спектра — 10 мин.

Определение концентрации урана методом ИНАА проводилось с помощью спектрометра СКС-50М, имеющего в своем составе: коаксиальный полупроводниковый детектор типа GC2018 на основе сверхчистого германия, производства компании Canberra, процессор импульсных сигналов SBS-75 и пакет программ спектрометрического анализа eSBS Version 1.6.5 и «Гамма ППД» 1.0. Энергетическое разрешение детектора спектрометра составило 1,8 кэВ при энергии излучения 1332 кэВ, относительная эффективность регистрации по пику 1332 кэВ составила 20%. Для снижения влияния фонового излучения и защиты от влияния характеристического рентгеновского излучения свинца с энергиями  $E_{K\alpha} = 75,0$  кэВ и  $E_{K\beta} = 84,9$  кэВ детектор и анализируемые пробы помещались в стальную защиту толщиной 60 мм.

## Результаты исследования

### Гамма-спектрометрия

Первоначально в исследованиях методом ИГС в качестве аналитического сигнала использовалась площадь пика полного поглощения, соответствующего энергии  $E_\gamma = 185$  кэВ. Такой подход объясняется относительной простотой его реализации, большим выходом гамма-квантов, их достаточно большой проникающей способностью и, как следствие, малым самопоглощением в пробе. Измерение интенсивности аналитического сигнала в зависимости от концентрации урана проводилось для образцов растворов объемом 60 мл. Длительность измерений составляла 30 мин. Изменение концентрации урана в пробах лежало в диапазоне 1—0,03 г/л. Результаты указанных измерений представлены на рис. 3.

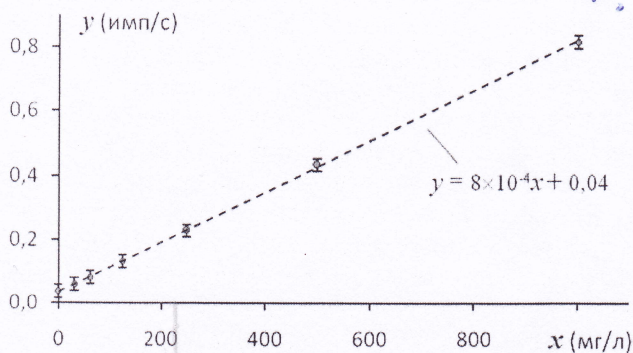


Рис. 3. Зависимость интенсивности аналитического сигнала от концентрации урана в пробах объемом 60 мл для метода ИГС

Предел обнаружения (ПО) — минимальное количество анализируемого вещества в образце, которое может быть обнаружено, и предел количественного обнаружения (ПКО) — минимальное количество анализируемого вещества в образце, которое может быть количественно определено с требуемой правильностью и точностью, были рассчитаны следующим образом:

$$\text{ПО} = 3,3 \times S/a, \quad (1)$$

$$\text{ПКО} = 10 \times S/a, \quad (2)$$

где  $S$  — стандартное отклонение аналитического сигнала;  $a$  — коэффициент чувствительности, представляющий собой отношение аналитического сигнала к определяемой величине (тангенс угла наклона калибровочной кривой).

Расчет коэффициента чувствительности  $a$  и стандартного отклонения  $S$  можно провести с использованием стандартных формул метода наименьших квадратов:

$$a = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad b = \frac{\sum y_i - a \sum x_i}{n}. \quad (3)$$

Для линейного калибровочного графика значение стандартного отклонения аналитического сигнала  $S$  равняется стандартному отклонению  $S_a$  свободного члена уравнения этого графика, которое может быть определено по формуле:

$$S_a = \sqrt{\left( \frac{\sum (y_i - ax_i - b)^2}{n-2} \right) \cdot \left( \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \right)}. \quad (4)$$

В качестве исходных данных для расчетов по формулам (1)—(4) для метода ИГС могут быть использованы представленные на рис. 3 экспериментальные данные: значения концентраций урана в растворе —  $x_i$  и интенсивности аналитического сигнала —  $y_i$ .

Выполнив расчеты по формулам (3), (4) с использованием указанных данных, получим следующие значения  $a = 1,42$ ;  $b = 58,91$ ;  $S_a = 4,87$ . Отсюда, согласно формулам (1), (2), следует, что для образцов растворов урана объемом  $V = 60$  мл значения ПО и ПКО урана равны  $\text{ПО} = 11$  мг/л и  $\text{ПКО} = 33$  мг/л.

Полученные результаты удовлетворяют требованиям не всех описанных выше задач контроля содержания урана в растворах. Однако имеются пути улучшения достигнутых результатов, прежде всего увеличением объема исследуемых проб и времени измерения.

При увеличении объема пробы до 0,5—1,0 л, помещенного в сосуд Маринелли, были получены следующие результаты: для  $V = 0,5$  л значение ПО = 5,2 мг/л, а для  $V = 1,0$  л ПО = 2,8 мг/л.

Увеличение объема пробы до 1,0 л привело к уменьшению ПО урана до 2,8 мг/л.

Результаты измерений для образца раствора объемом 1,0 л, имеющего концентрацию урана, равную 7,5 мг/л, при разных временах набора спектра приведены на рис. 4. Из рисунка видно, что метод ИГС позволяет достичь предела обнаружения урана 1 мг/л и предела количественного определения урана 2,8 мг/л. То есть метод инструментальной гамма-спектрометрии природного урана в растворах по линии  $E_\gamma = 185$  кэВ по своим метрологическим возможностям не уступает другим, указанным выше, методам.

### Нейтронно-активационный анализ

На втором этапе были проведены исследования пределов обнаружения и определения природного урана в растворах методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА), с активацией содержащих уран проб потоками тепловых нейтронов от ампульного источника на основе  $^{252}\text{Cf}$ .

На рис. 5 представлена зависимость интенсивности аналитического сигнала (скорости счета  $\gamma$ -квантов с энергией  $E_\gamma = 74,6$  кэВ, возникающих

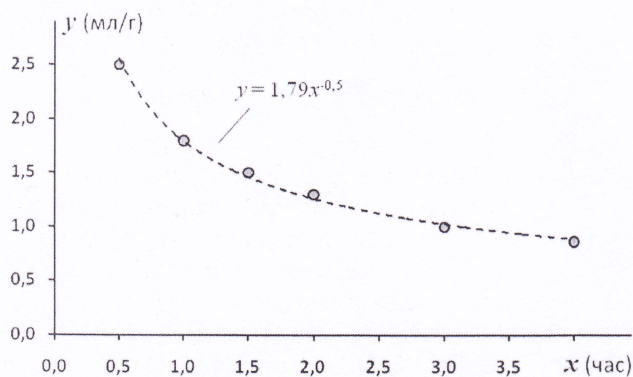


Рис. 4. Зависимость предела обнаружения урана методом ИГС от времени измерения для пробы объемом 1 л

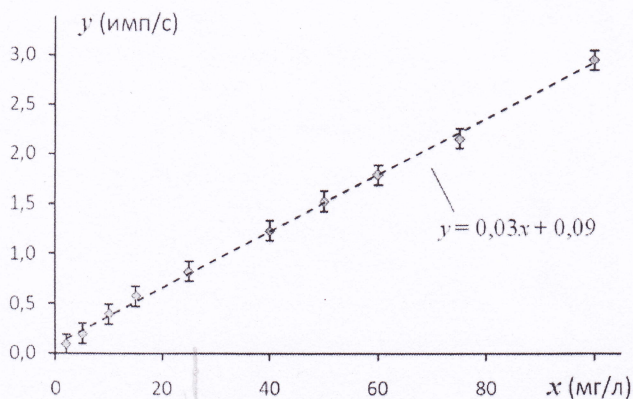


Рис. 5. Зависимость интенсивности аналитического сигнала от концентрации урана в пробе объемом 15 мл, полученная методом ИНАА

в результате распада изотопа  $^{239}\text{U}$ ) от концентрации урана в пробе. Измерения проводились для проб объемом 15 мл. По этим данным были проведены расчеты по формулам (1)–(4). Для определения урана методом ИНАА были получены значения ПО = 2,9 мг/л и ПКО = 8,8 мг/л.

Результаты измерений указывают на нелинейный характер зависимости интенсивности аналитического сигнала от объема пробы (рис. 6).

Оценка влияния поглощения  $\gamma$ -излучения раствором на результаты определения концентрации урана методом ИНАА представлены на рис. 7.

Как видно из рисунка, при увеличении плотности раствора от 1,0 до 1,5 г/см<sup>3</sup> происходит снижение аналитического сигнала на 28,5%. Линейный участок зависимости аналитического сигнала от плотности раствора лежит в диапазоне от 1,0 до 1,1 г/см<sup>3</sup>. При превышении плотности 1,1 г/см<sup>3</sup> необходимо учитывать нелинейный характер зависимости и вводить поправки на поглощение излучения урана в растворе.

### Выводы

Проведенные исследования показали, что для анализа методом ИГС растворов природного урана

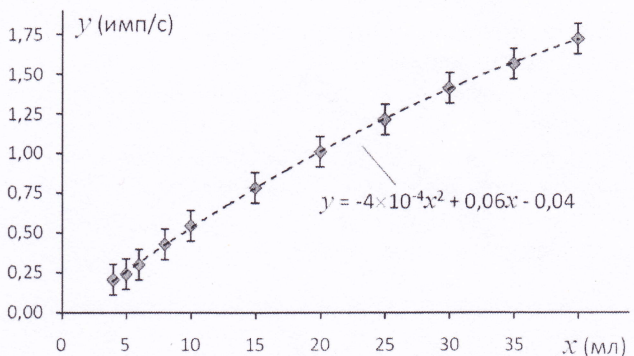


Рис. 6. Зависимость интенсивности аналитического сигнала для метода ИНАА от объема пробы при концентрации урана 25 мг/л

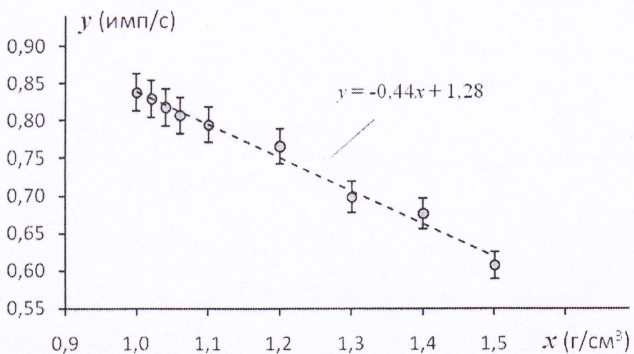


Рис. 7. Зависимость интенсивности аналитического сигнала от плотности раствора при определении концентрации урана методом ИНАА

при определенных условиях (объем пробы не менее 1 л и время измерения более 3 ч) удается достичь ПО и ПКО не более 1,0 мг/л и 2,5 мг/л соответственно. Данные показатели не уступают аналогичным показателям большинства других методов определения содержания урана в растворах, и ИГС может успешно применяться для решения достаточно широкого круга задач обнаружения и количественного определения урана. Метод ИГС определения концентрации природного урана достаточно прост в реализации и не требует сложного и дорогостоящего оборудования. При этом спектрометр СКС-50М является переносным прибором. Это дает возможность реализации метода ИГС в полевых условиях в составе передвижной лаборатории.

Метод ИНАА с использованием ампульного источника нейтронов на основе  $^{252}\text{Cf}$  позволяет достичь значений ПО и ПКО 2,9 мг/л и 8,8 мг/л соответственно. Однако метод ИНАА имеет ряд существенных недостатков. Прежде всего, это необходимость использования мощного источника нейтронов и более сложного и дорогостоящего оборудования. Кроме того, необходимо учитывать самопоглощение излучения урана в пробе.

Каждый из рассмотренных нами методов имеет свои достоинства и недостатки, при принципиально одинаковом (спектрометрический) подходе к определению концентрации урана они могут взаимно дополнять друг друга. В ситуациях, когда возможностей метода ИГС будет недостаточно, может быть использован метод ИНАА, реализуемый в условиях стационарной лаборатории.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 0265-2019-0002.

В работе использовано оборудование ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Якшин В.В., Крохин М.Н. Определение малых количеств урана методом окислительно-восстановительного потенциометрического титрования // Радиохимия. 2011. Т. 53. № 3. С. 278—281.
2. Bürger S. et al. Uranium and plutonium analysis of nuclear material samples by multi-collector thermal ionisation mass spectrometry: quality control, measurement uncertainty, and metrological traceability // International Journal of Mass Spectrometry. 2012. V. 311. P. 40—50.
3. Wood J.R. et al. Comparison of analytical methods for the determination of uranium in seawater using inductively coupled plasma mass spectrometry // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2016. V. 55. N 15. P. 4344—4350.
4. Shrivastava A. et al. Various electroanalytical methods for the determination of uranium in different matrices // Bulletin of Faculty of Pharmacy. Cairo University. 2013. V. 51. N 1. P. 113—129.
5. Olivares D.M.M. et al. Determination of uranium and thorium using gamma spectrometry: a pilot study // Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing. 2018. V. 975. N 1. P. 012035.
6. Baik M.H. et al. A comparative study for the determination of uranium and uranium isotopes in granitic groundwater // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2015. V. 304. N 1. P. 9—14.
7. Asim M., Wasim M., Mohammad B. Development of methodologies for the analysis of uranium ores by k<sub>0</sub>-instrumental neutron activation analysis and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2017. V. 311. N 3. P. 1963—1969.
8. Денисов Е.И., Пулин А.А. Оценка возможностей гамма-спектрометрического метода оперативного контроля урана в растворах // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 1. С. 31—39.
9. ГН 2.1.5.1315—03 (13.07.2017). Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [Электронный ресурс]: дата введения 15.06.2003 г. (с изм. на 13.07.2017 г.). Режим доступа: [www.prgo.gov.ru](http://www.prgo.gov.ru) (дата обращения: 25.12.2018).
10. Галетян И.Л. Нейтронный активационный анализ содержания урана, тория и лития по регистрации запаздывающих нейтронов: дис. ... канд. тех. наук: 05.11.13. Москва, 2001. 99 с.
11. Landsberger S., Kapsimalis R. Comparison of neutron activation analysis techniques for the determination of uranium concentrations in geological and environmental materials // Journal of environmental radioactivity. 2013. V. 117. P. 41—44.
12. Olise F.S. et al. Instrumental neutron activation analyses of uranium and thorium in samples from tin mining and processing sites // Journal of Geochemical Exploration. 2014. V. 142. P. 36—42.
13. Van Der Sloot H.A. et al. Determination of uranium in sea and surface waters by neutron activation analysis after absorption on charcoal // Journal of Radioanalytical Chemistry. 1975. V. 25. P. 99—105.
14. Byers M. et al. Neutron activation analysis for the characterization of seawater uranium adsorbents // Applied Radiation and Isotopes. 2018. V. 133. P. 4—8.
15. Eriksson S.M. et al. Delayed-neutron activation analysis at NIST // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2013. V. 298. N 3. P. 1819—1822.
16. Wasim M. Interferences in instrumental neutron activation analysis by threshold reactions and uranium fission for miniature neutron source reactor // Radiochimica Acta. 2013. V. 101. N 9. P. 601—606.
17. Железнов В.В. и др. Особенности нейтронно-активационного определения золота в пробах с различным минеральным составом // Химическая технология. 2011. Т. 12. № 10. С. 634—637.
18. Кустов В.Н. Исследование и разработка метода нейтронно-активационного анализа золотосодержащих руд и других объектов Дальневосточного района с использованием радионуклидных источников нейтронов: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.16. Владивосток, 1984. 166 с.

## Модификация углеродного волокна оксидами/гидроксидами переходных металлов как основа создания новых электродных материалов

Л.А. Земскова<sup>\*1</sup>, д-р хим. наук; **А.В. Войт<sup>1</sup>**; Ю.М. Николенко<sup>1</sup>, канд. хим. наук; Н.Н. Баринов<sup>2</sup>, канд. геол.-минер. **Наук**

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, 690022, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, 690022, Россия

\*E-mail: zemskova@ich.dvo.ru

DOI: **10.31044/1684-5811-2019-20-14-677-683**

Поступила в редакцию 10.04.2019

После доработки 15.05.2019

Принята к публикации 30.05.2019

Рассмотрены принципы выбора электродных материалов для электрохимических источников энергии — суперконденсаторов. Приведены электрохимические характеристики (емкости, условия заряжения, окна потенциалов) гибридных материалов на основе углеродного волокна и оксидов/гидроксидов металлов (Mn и Ni). Показано влияние условий получения на морфологию и электрохимические свойства материалов, полученные по данным циклической вольтамперометрии.

**Ключевые слова:** композиты, углеродное волокно, оксиды марганца, оксиды никеля, электродные материалы, циклическая вольтамперометрия.

### Введение

**М**ир стоит на пороге создания новых технологий, связанных с превращением и сохранением энергии. К электрохимическим устройствам, которые рассматриваются как одна из потенциальных систем сохранения энергии, относятся суперконденсаторы (СК) [1, 2]. На основе механизма сохранения энергии существуют два типа СК. В первом емкость создается за счет электростатического заряда, аккумулированного на границе раздела электрод/электролит. Другая категория СК связана с использованием псевдоемкости, создаваемой за счет быстрых и обратимых фарадеевских процессов между электродами и электролитом, благодаря наличию электроактивных форм [3–7].

Материалы, которые используются в качестве электродных, должны обладать высокой проводи-

мостью и удельной поверхностью, обладать хорошей коррозионной устойчивостью, высокой температурной стабильностью, контролируемой пористой структурой, технологичностью и доступностью [5]. В первую очередь, к материалам, подходящим к использованию в СК, относятся углеродные материалы (УМ) [3, 4, 6, 7]. УМ доступны в виде порошков, тканей, войлоков, волокон, нанотрубок, аэрогелей и упорядоченных мезопористых фаз. Вследствие большой площади поверхности УМ накопление заряда осуществляется преимущественно в двойном электрическом слое.

Электродными материалами для второго типа СК, помимо проводящих полимеров, являются оксиды, такие как RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, NiO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, и MoO [4–7]. Поскольку процессы накопления заряда и фарадеевские реакции протекают на поверхности, для улучшения характеристик СК актуально использовать осаждение очень тонких пленок электроактивных материалов на проводящие подложки из углеродных материалов [8, 9]. Такие электродные материалы, в которых сочетаются фарадеевская емкость оксидов металлов и двойно-слойная емкость углеродных материалов, относятся по классификации Халпера к гибридным материалам для конденсаторов [7].

Целью работы является оценка электрохимических свойств (емкости и условий заряжения) композиционных материалов на основе углеродного волокна (УВ), модифицированного оксидами/гидроксидами марганца и никеля на основе данных циклической вольтамперометрии.

## Методика эксперимента

Композиционные материалы были получены на основе активированного углеродного волокна (АУВ) Актилен (марки Б), для которого удельная поверхность, определенная по адсорбции азота методом БЭТ, объем пор и средний радиус пор равны  $700 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $0,4 \text{ см}^3/\text{г}$  и  $0,4 \text{ нм}$  соответственно (ЛенНИИ «Химволокно»). Предварительно волокно промывали дистиллированной водой в ванне под воздействием ультразвука. Для получения композиционного материала 9-УВ-Мп (*Chitosan*) использовали высокомолекулярный хитозан производства ЗАО «Восток-Бор», ТУ 9289-092-00472124—99.

Осаждение оксидов марганца на поверхность углеродного волокна осуществляли химическим и электрохимическим методом с использованием волокна в качестве электрода. Соосаждением из растворов, содержащих перманганат калия и хлорид марганца в качестве прекурсоров, на поверхность УВ осажден оксид марганца в форме бернессита (УВ-Мп, химически осажденный). Электрохимическое осаждение осуществляли как в анодной, так и в катодной области потенциалов. Катодным осаждением из раствора хлорида марганца получены композиты УВ-Мп оксид в присутствии фонового электролита ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  или  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Композиционный материал УВ-Мп (*Chitosan*) получен при совместном осаждении полиэлектролита хитозана и оксида Мп в катодной области потенциалов. Осаждение в анодной области потенциалов осуществляли в фоновых электролитах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и хлоридах тетраалкиламмониевых солей, а также в  $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  в присутствии неионного ПАВ Triton X-100. Подробные методики приведены в работах [10—12].

Материалы, содержащие оксид никеля на УВ, получены методом гомогенного осаждения в результате гидролиза мочевины, в присутствии УВ как подложки, а также электрохимического осаждения на катод из УВ в результате подщелачивания в приэлектродном слое. Осаждение выполняли в присутствии ПАВ и полиэлектролита хитозана. Подробно способы получения описаны в [13—15].

Осаждение гидроксида никеля на УВ одновременно с хитозаном осуществляли методом *deposition-precipitation* в присутствии мочевины как гидролизующего агента в растворе хлорида никеля с использованием хитозана в качестве внешнего темплата.

Электрохимические измерения проводили в стандартной электрохимической ячейке методом циклической вольтамперометрии в растворах фонового электролита ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  — для композитов УВ-Мп и  $\text{KOH}$  — для композитов УВ-Ni).

## Результаты и их обсуждение

Выбор углеродного волокна в качестве носителя обусловлен тем, что УВ обладает высокоразвитой поверхностью, проводимостью, микро- и мезопористой структурой и не требует связующего при изготовлении электрода [6, 16]. Перед нанесением оксидов металлов тем или иным способом прибегают к окислительной обработке поверхности УВ. Окисление поверхности преследует несколько целей. Во-первых, оно предпринимается для увеличения содержания на поверхности новых функциональных групп. Введение гетероатомов на поверхность УВ способствует увеличению удельной емкости за счет быстрых фарадеевских реакций. Фиксация кислотных групп на поверхности углеродного волокна делает его гидрофильным, способствует улучшению смачиваемости поверхности и увеличению доступности поверхности ионам электролита. Такая обработка помимо изменения состава поверхностных функциональных групп влияет на площадь поверхности, а также на структуру пор активированного углеродного материала [6]. Наконец, окислительная обработка способствует улучшению адгезии оксида металла к поверхности углеродного волокна [17—19]. Более подробно о выборе электродных углеродных материалов для СК и электролитов в них см. в работах [3, 20].

Требования, предъявляемые к оксидам металлов: 1) они должны быть проводящими; 2) иметь два или более состояний окисления и существовать без каких-либо фазовых изменений и трансформаций трехмерной структуры; 3) протоны могли бы свободно интеркалировать в решетку оксида при восстановлении (и обратно — при окислении) [4].

Из этих оксидов металлов  $\text{RuO}_2$  является наиболее подходящим для материала в СК вследствие ряда свойств: широкого окна потенциалов, высокой протонной проводимости, высокой обратимости редокс-реакций и др. [4, 5, 8]. Однако оксид рутения слишком дорог, токсичен и не имеет развитой пористой структуры, поэтому используется в составе композитов с другими оксидами металлов или заменяется ими [4].

К альтернативным материалам, способным заменить оксид рутения и проявляющим похожее электрохимическое поведение, относятся  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Они относительно дешевы, обладают низкой токсичностью и менее вредны для окружающей среды. Оксиды перечисленных металлов являются привлекательными не только с точки зрения электрохимической активности, но и из-за возможности улучшения характеристик за счет различных препаративных методов получения, определяющих

по (L)



микроструктуру, кристалличность, химическое состояние оксида и его морфологию, или путем введения допирующих элементов, сурфактантов, осаждения в виде тонких пленок на поверхность УМ [9].

Для получения композиционных материалов прибегают к золь-гель методам и методам осаждения/соосаждения, в том числе электрохимическим методам осаждения на подложку из растворов электролитов и коллоидных растворов, в присутствии поверхностно-активных веществ или полиэлектролитов [21–24].

### Электродные материалы, полученные на основе углеродного волокна и оксидов марганца $MnO_2/УВ$

Многочисленные оксиды марганца отличаются многообразием структур, построенным из октаэдров  $MnO_6$ , являются слоистыми, имеют туннельное строение или обладают структурой шпинели. Слои и туннельные структуры заполняются молекулами воды и катионами металлов, формируя определенные размеры этих туннелей или расстояния между слоями [25]. Такое многообразие кристаллизующихся оксидов  $Mn$  в зависимости от условий получения дает возможность регулировать характеристики оксидов на наноразмерном уровне для того, чтобы получать заданные структуры для различных целей [26].

Помимо кристалличности и валентного состояния оксидов марганца [25, 27, 28], определяющую роль в электрохимических характеристиках играет морфология поверхности порошков, которая связана с удельной площадью поверхности и пористостью [29, 30], в том числе в составе композитов с углеродными материалами [31]. Электрохимическая емкость определяется также типом электролита, в котором она измеряется и его концентрацией [27].

В зависимости от условий получения меняется структура и морфология осадков на поверхности УВ в полученных нами материалах. Изображения участков поверхности (рис. 1) для некоторых образцов

композитов  $MnO_2/УВ$  показывают, что осадки в зависимости от присутствия ПАВ и условий получения образуются в виде пленок (в анодной области и при химическом осаждении) или в виде сферических частиц, объединенных в агломераты.

Известно, что для оценки удельной емкости электродных материалов используются три электрохимические методики: циклическая вольтамперометрия (ЦВА), гальваностатического заряжения/разряда и импедансной спектроскопии [32], в том числе для композиционных электродов, в которых оксиды в виде тонких пленок осаждены на углеродную подложку [8, 33].

Результаты исследования электрохимических свойств композитных электродных материалов  $MnO_2/УВ$  приведены в табл. 1.

По циклическим вольтамперограммам, записанным в области формирования двойного электрического слоя в интервале  $\pm 50$  мВ от потенциала погружения в 0,1 М  $Na_2SO_4$ , рассчитаны величины емкости и параметры заряжения электродов. «Окна потенциалов» стабильности электролита получены из ЦВА, записанным в широком диапазоне потенциалов, относительно электрода сравнения  $Ag/AgCl$ .

Для примера некоторые циклические вольтамперограммы, записанные в широком диапазоне потенциалов, приведены на рис. 2.

### Электродные материалы, полученные на основе углеродного волокна и оксидов/гидроксидов никеля

Оксид никеля рассматривается как альтернативный электродный материал для СК в щелочных электролитах вследствие простоты синтеза, относительно высокой удельной емкости, нетоксичности и низкой стоимости. Электроды из оксида никеля обладают низкой электрической проводимостью, поэтому предпочтительно создание композиционных материалов с проводящими углеродными материалами или осаждение оксида на проводящие подложки, например на  $Ni$ -фольгу [4, 5].

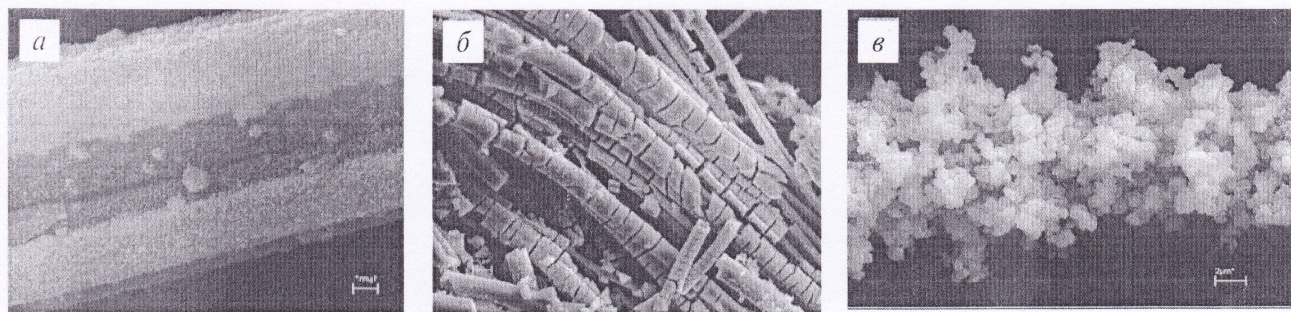


Рис. 1. СЭМ-изображения композитов: а – 0  $\frac{1}{Mn}$ , химически осажденный; б – 1  $\frac{1}{Mn}$  –  $NH_4Cl$ ; в – 8  $\frac{1}{Mn}$  – катод ( $NH_4Cl$ )

Таблица 1. Электрохимические характеристики\* композитов оксидов марганца с углеродным волокном

№ образца	E, мВ	C, Ф/г	τ, с	R, Ом	Электролит	Окно потенциалов, мВ
0 — Mn хим. осаж.	—	65,4	461	6,86	3,5% NaCl	—
1 — Mn — катод (NaCl)	—	53,9	445	8,65	3,5% NaCl	—
0 — Mn хим. осаж.	+460	24,4	1550 ± 20	3292	0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-700...+600
Анодно осажденные → по центру						
Исходный	+150	51,1	178 ± 6	82	0.1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-400...+700
1 — Mn — NH <sub>4</sub> Cl	+470	70,4	82 ± 5	33	— « —	-800...+700
2 — Mn — TMAH	+540	65,0	227 ± 10	111	— « —	-300...+800
3 — Mn — ТЭАХ	+490	67,2	90 ± 4	38	— « —	-300...+750
4 — Mn — ТБАХ	+510	59,7	78 ± 3	36	— « —	-800...+750
Катодно осажденные → по центру						
7 — Mn — Triton	+600	39,0	149 ± 15	156	— « —	-500...+800
8 — Mn — катод (NH <sub>4</sub> Cl)	+150	56,0	93 ± 4	44	— « —	-800...+750
9 — Mn — СНИТ	+215	46,5	284 ± 14	151	— « —	-500...+700
10 — Mn — катод (KCl)	+190	52,8	113 ± 6	51	— « —	-800...+750

Примечание. Тетраалкиламмониевые ионы: ТМА — тетраметиламмоний; ТЭА — тетраэтиламмоний; ТБА — тетрабутиламмоний; Triton — Triton X-100, *t*-октилфеносиполиэтоксизанол [4-(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>OH].  
\*E — потенциал погружения, C — емкость при минимальной скорости развертки, τ — характеристическое время заряжения, R — омическое сопротивление электролита в порах.

Подходы к получению оксидов/гидроксидов никеля те же, что и для оксидов марганца. Для получения оксидов никеля с заданными характеристиками (кристаллической структурой, пористостью, морфологией) прибегают к использованию хорошо зарекомендовавших себя методов: синтезу при гомо-

генном подщелачивании с использованием мочевины, синтезу в присутствии различных сурфактантов [34–37], золь-гель [38] и электрохимическим методом осаждения [37, 39, 40].

Известно, что емкость оксидов никеля сильно зависит от температуры нагрева. По данным разных авторов максимум достигается при 250 или 300 °C [4, 41]. Результаты исследования электрохимических свойств композитных электродных материалов окись (гидроокись никеля)/УВ приведены в табл. 2.

Окись/гидроокись никеля, осажденная в виде пленки на поверхность УВ в присутствии различных сурфактантов, является аморфной или осаждается в виде очень мелко кристаллического осадка, который не проявляется в рентгенограммах. Однако в процессе гидролиза в присутствии мочевины и хитозана в качестве внешнего темплата образуется α-Ni(OH)<sub>2</sub>, отличающийся характерной для него рентгенограммой, как установлено в [42]. Рентгенограммы гидроксида [42] и некоторых полученных нами образцов, относящиеся к слоистой гидроокиси никеля α-Ni(OH)<sub>2</sub>, показаны на рис. 3. На рис. 4 приведены изображения поверхности композитных электродов. Микрофотография частицы на рис. 4 подтверждает слоистую структуру гидроксида никеля.

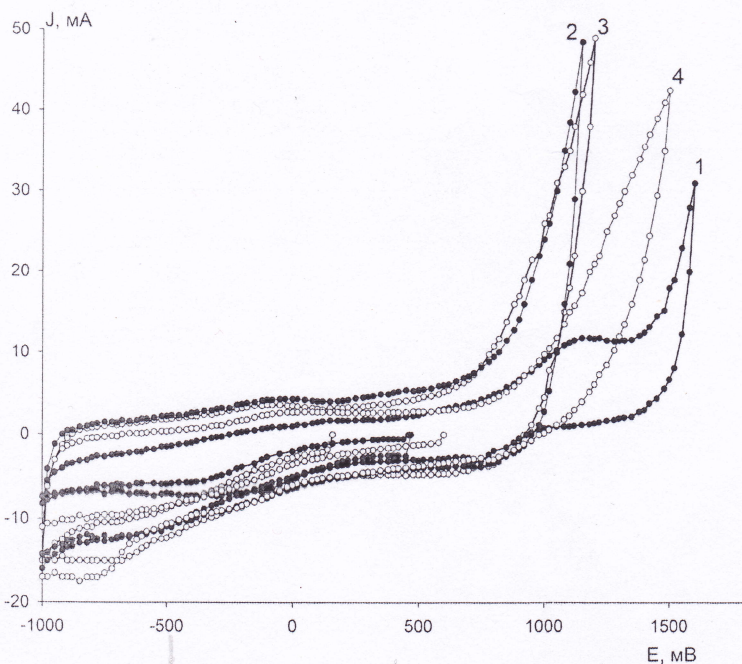


Рис. 2. Типичные циклические вольтамперограммы композитов в 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при скорости развертки 1 мВ/с: 1 — 0 Mn, химически осажденный; 2 — 1 Mn — NH<sub>4</sub>Cl; 3 — исходное УВ; 4 — 8 Mn — катод (NH<sub>4</sub>Cl)

0-2  
минус

Таблица 2. Величины емкости и параметры заряжения композитных электродов

Образец	Без термообработки				Термообработанные			
	№ обр.	C, Ф/г	R, Ом	$\tau$ , с	№ обр.	C, Ф/г	R, Ом	$\tau$ , с
AУВ-исх.	—	72,5	15,6	130,8	—	92,5	19,8	163,1
AУВ-Ni, водно-спиртовый р-р, 0,7В	205	76,3	56,0	393,6	210	95,0	45,0	360,8
AУВ-Ni, ПАВ, б/п	206	40,6	55,0	208,9	211	76,3	20,6	114,2
AУВ-Ni, водный р-р, 0,7В	207	77,5	61,9	468,9	212	103,8	22,4	185,5
AУВ-Ni, SDS, 0,7В	209	48,7	29,3	128,2	214	73,1	35,9	213,9
AУВ-Ni, SDS+PEG, 0,7В	217	48,7	41,7	193,0	228	95,0	26,3	199,7

Примечание: SDS — додецилсульфат натрия, PEG — полиэтиленгликоль.

Типичные ЦВА, записанные в широком диапазоне потенциалов, приведены на рис. 5.

### Заклучение

С использованием углеродных волокон в качестве подложки или электрода для осаждения оксидов/гидроксидов металлов (Mn, Ni) возможно получение гибридных электродных материалов. Получение материалов и регулирование их электрохимических характеристик может быть осуществлено простыми малозатратными методами в растворах с применением сурфактантов. Модификация углеродного волокна оксидами металлов приводит к заметному изменению электрохимических характеристик материалов, измеренных в идентичных условиях, по сравнению с исходным углеродным волокном.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии Дальневосточного отделения РАН (№ 0265-2018-0001).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors — scientific fundamentals and technological applications. N. Y.: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. 698 p.
2. New carbon based materials for electrochemical energy storage systems: batteries, supercapacitors and fuel cells / Ed. I.V. Barsukov et al. Dordrecht: Springer, 2006. 523 p.
3. Zhang Li Li, Zhao X.S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 2520—2531. DOI: 10.1039/b813846j
4. Wang G., Zhang L., Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 797—828. DOI: 10.1039/c1cs15060j
5. Lokhande C.D., Dubal D.P., Joo O.-S. Metal oxide thin film based supercapacitors // Current

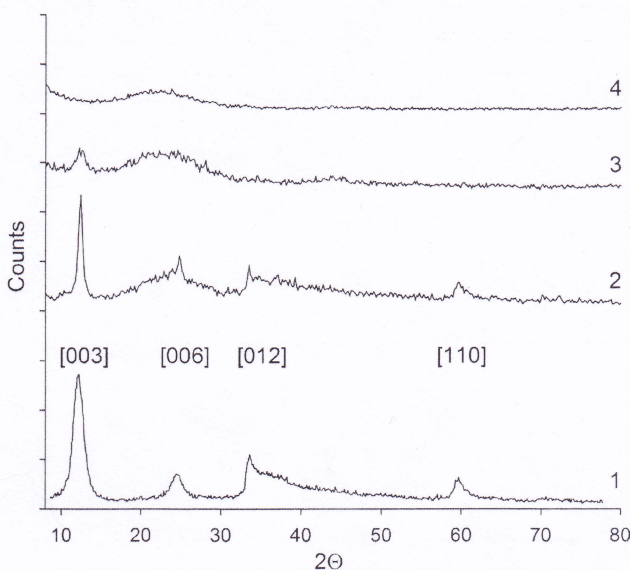


Рис. 3. Рентгенограммы оксидов никеля, осажденных в процессе гидролиза в присутствии хитозана и углеродного волокна: 1 —  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> [42]; 2 — Хитозан — Ni(OH)<sub>2</sub> — прогретый до 100 градусов; 3 — АУВ — Хитозан — Ni(OH)<sub>2</sub> — прогретый до 100 градусов; 4 — исходное АУВ

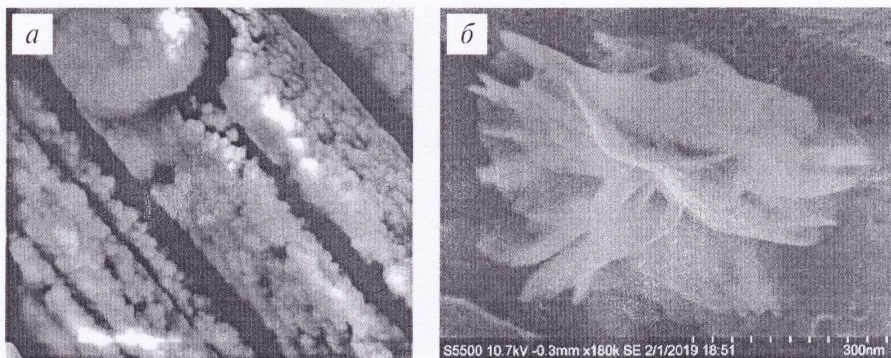


Рис. 4. Микрофотографии поверхности композитов: а — 206 АУВ — Ni, ПАВ, б/п (методом атомно силовой микроскопии); б — АУВ — Хитозан — Ni(OH)<sub>2</sub> — прогретый до 100 градусов (методом сканирующей электронной микроскопии)

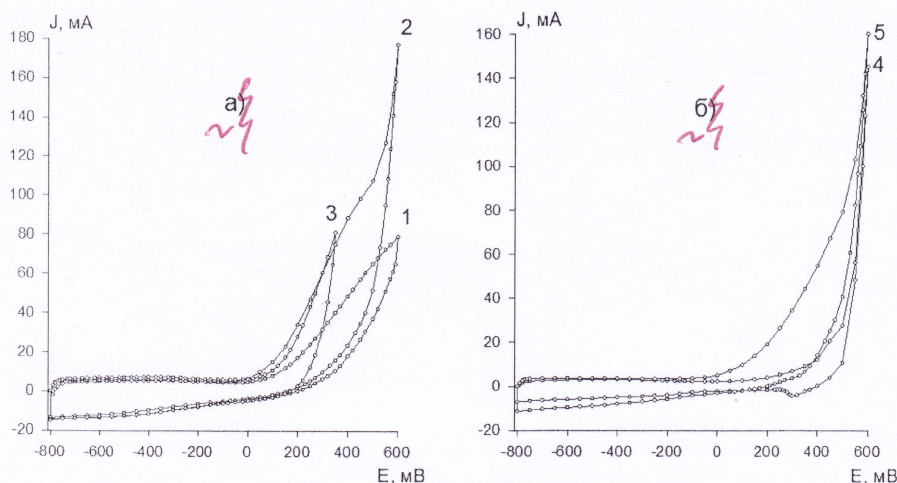


Рис. 5. Типичные циклические вольтамперограммы композитов в 3% КОН при скорости развертки 0,5 мВ/с:

1 — 207 АУВ — Ni, водный р-р, -0,7В; 2 — 212 АУВ — Ni, водный р-р, -0,7В, прогретый; 3 — исходное АУВ; 4 — 206 АУВ — Ni, ПАВ, б/п; 5 — 211 АУВ — Ni, ПАВ, б/п, прогретый

Applied Physics. 2011. V. 11. P. 255—270. DOI: 10.1016/j.sap. 2010.12.001.

6. Frackowiak E., Béguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors // Carbon. 2001. V. 39. N 6. P. 937—950. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00183-4.
7. Halper M.S., Elenbogen J.C. Supercapacitors: A Brief Overview. 2006. Report No. MP 0000272. The MITRE Corporation, McLean, VA.
8. Available at [http://www.mitre.org/tech/nanotech/overwork/pdf/Supercapacitor\\_Review\\_2006pdf](http://www.mitre.org/tech/nanotech/overwork/pdf/Supercapacitor_Review_2006pdf).
9. He K.-X., Wu Q.-F., Zhang X.-G., Wang X.-L. Electrodeposition of nickel and cobalt mixed oxide/carbon nanotube thin films and their charge storage properties // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. N 8. P. A1568 — A1574. DOI: 10.1149/1.2208735.
10. Ramani M., Haran B.S., White R.E., Popov B.N. Synthesis and characterization of hydrous ruthenium oxide-carbon supercapacitors // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. N 4. P. A374—A380. DOI: 10.1149/1.1357172.
11. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Баринов Н.Н., Кайдалова Т.А., Войт А.В., Железнов С.В. Оксидно-марганцевые углеродные волокнистые материалы // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. № 7. С. 1109—1114. DOI: 10.1134/S1070427208070124.
12. Земскова Л.А., Войт А.В., Баринов Н.Н., Кайдалова Т.А. Синтез гибридных органоминеральных композитов на основе углеродного волокна, диоксида марганца и хитозана // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т. 15. № 1. С. 14—19.
13. Земскова Л.А., Войт А.В., Баринов Н.Н., Кайдалова Т.А. Функциональные материалы на основе диоксида марганца, нанесенного на углеродное волокно // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 1. С. 3—10. DOI: 10.1134/S1087659614010209.
14. Земскова Л.А., Николенко Ю.М., Войт А.В., Кайдалова Т.А., Сергиенко В.И. Композиционные наноматериалы на основе углеродного волокна, модифицированного оксидами металлов и хитозаном // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2011. Т. 2. № 4. С. 403—408.
15. Шевелева И.В., Земскова Л.А., Войт А.В., Курявий В.Г., Сергиенко В.И. Формирование и электрохимические свойства композитов оксид никеля/углеродное волокно, полученных в присутствии ПАВ // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 10. С. 1304—1310. DOI: 10.1134/S1023193511100181.
16. Земскова Л.А., Николенко Ю.М., Шевелева И.В., Войт А.В., Курявий В.Г., Сергиенко В.И. Гибридные композиты «оксид никеля-углеродное волокно», полученные в присутствии сурфактантов // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 5. С. 110—117. DOI: 10.1134/S1087659611050178.
17. Activated carbon fiber and textiles / Chen, J. Eds. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2016. 362 p.
18. Варенцов В.К., Варенцова В.И., Батаев И.А. Электросорбция диоксида марганца на электрохимически модифицированные нетканые углеродные волокнистые материалы // Ж. прикладной химии. 2012. Т. 85. Вып. 8. С. 1282—1287. DOI: 10.1134/S1070427212080149.
19. Варенцов В.К., Варенцова В.И. Электроосаждение металлов и их оксидов на электрохимически модифицированные трехмерные углеродные материалы // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 6. С. 616—622. DOI: 10.7868/S0044185617060237.
20. Юсин С.И. Влияние условий электрохимического способа получения композиционного электродного материала «Активированное углеродное волокно — MnO<sub>2</sub>» // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 2. С. 193—197. DOI: 10.7868/S0044185615020205.
21. Zhang J., Terrones M., Park C.R., Mukherjee R., Monthieux M., Koratkar N., Kim Y.S., Hurt R., Frackowiak E., Enoki T., Chen Y., Chen Y.-S., Bianco A. Carbon science in 2016: Status, challenges and perspectives // Carbon. 2016. V. 98. P. 708—732. DOI: 10.1016/j.carbon. 2015.11.060.
22. Zhitomirsky I. Ceramic films using cathodic electrodeposition // JOM-e. 2000. V. 52. N 1. DOI: 1019745774—24607.
23. Therese G.H. A., Kamath P.V. Electrochemical synthesis of metal oxides and hydroxides // Chem. Mater. 2000. V. 12. N 5. P. 1195—1204. DOI: 10.1021/cm990447a.
24. Zhitomirsky I. Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects // Adv. Colloid and Interface Science. 2002. V. 97. N 1—3. P. 279—317. DOI: 10.1016/S0001-8686(01)00068-9.
25. Zhitomirsky I. Electrophoretic deposition of organic-inorganic nanocomposites // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. N 24. P. 8186—8195. DOI: 10.1007/s10853-006-0994-7.
26. Brousse T., Toupin M., Dugas R., Athouël L., Crosnier O., Bélanger D. Crystalline MnO<sub>2</sub> as possible alternatives to amorphous compounds in electrochemical supercapacitors // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. N 12. P. A2171—A2180. DOI: 10.1149/1.2352197.
27. Патент 2194666 РФ. Наноструктурные окиси и гидроокиси и способы их синтеза / Ксиао Т.Д., Стратт П.Р., Ксар Б.Х., Чен Х., Вонг Д.М. // БИ 2002. № 35.
28. Toupin M., Brousse T., Belanger D. Influence of microstructure on the charge storage properties of chemically synthesized manganese dioxide // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 3946—3952. DOI: 10.1021/cm020408q.
29. Nakayama M., Konishi S., Tagashira H., Ogura K. Electrochemical synthesis of layered manganese oxides intercalated with tetraalkylammonium ions // Langmuir. 2005. V. 21. P. 354—359. DOI: 10.1021/la048173f.
30. Devaraj S., Munichandraiah N. The effect of nonionic surfactant Triton X-100 during electrochemical deposition of MnO<sub>2</sub> on its

- capacitance properties // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 154. N 10. P. A901—A909. DOI: 10.1149/1.2759618.
31. Zang L.-C., Liu Z.-H., Lv H., Tang X., Ooi K. Shape-controllable synthesis and electrochemical properties on nanostructured manganese oxides // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. N 24. P. 8418—8423. DOI:10.1021/jp070982v.
  32. Raymundo-Piñero E., Khomenko V., Frackowiak E., Béguin F. Performance of manganese oxide / CNTs composites as electrode materials for electrochemical capacitors // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. N 1. A229—A235. DOI: 10.1149/1.1834913.
  33. Lota K., Acznik I., Sierczynska A., Lota G. The capacitance properties of activated carbon obtained from chitosan as the electrode material for electrochemical capacitors // Materials Letters. 2016. V. 173. P. 72—75. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.03.031.
  34. Nagarajan N., Cheong M., Zhitomirsky I. Electrochemical capacitance of MnO<sub>x</sub> films // Mater. Chem. Physics. 2007. V. 103. P. 47—53. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2007.01.005.
  35. De A.A. Soler-Illia G.J., Jobbagy M., Regazzoni A.E., Blesa M.A. Synthesis of nickel hydroxide by homogeneous alkalization. Precipitation mechanism // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 3140—3146. DOI: 10.1021/cm9902220.
  36. Kuang D.-B., Lei B.-X., Pan Y.-Pi., Yu X.-Y., Su C.-Y. Fabrication of novel hierarchical β-Ni(OH)<sub>2</sub> and NiO microspheres via an easy hydrothermal process // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 5508—5513. DOI: 10.1021/jp809013g.
  37. Coudun C., Hochepeid J.-F. Nickel hydroxide «stacks of pancakes» obtained by the coupled effect of ammonia and template agent // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 6069—6074. DOI: 10.1021/jp0466441.
  38. Tan Y., Srinivasan S., Choi K.-S. Electrochemical deposition of mesoporous nickel hydroxide films from dilute surfactant solutions // J. Amer. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 3596—3604. DOI: 10.1021/ja0434329.
  39. Liu K.-C., Anderson M.A. Porous nickel oxide/nickel films for electrochemical capacitors // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. N 1. P. 124—130. DOI: 10.1149/1.1836396.
  40. Srinivasan V., Weidner J.W. An electrochemical route for making porous nickel oxide electrochemical capacitors // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. N 8. P. L210—L213. DOI: 10.1149/1.1837859.
  41. Fu G.-R., Hu Z.-A., Xie L.-J., Jin X.-Q., Xie Y.-L., Wang Y.-X., Zang Z.-Y., Yang Y.-Y., Wu H.-Y. Electrodeposition of nickel hydroxide films on nickel foil and its electrochemical performances for supercapacitor // Int. J. Electrochem. Sci. 2009. V. 4. P. 1052—1062.
  42. Srinivasan V., Weidner J.W. Studies on the capacitance of nickel oxide films: effect of heating temperature and electrolyte concentration // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. N 3. P. 880—885. DOI: 10.1149/1.1393286.
  43. Bora Mavis. Homogeneous precipitation of nickel hydroxide powder: dis. ... D. Ph. / Iowa State University. Ames, Iowa, 2003. 125 P. www.osti.gov/bridge/servlets/purl/822049-urdfie/native/822049.pdf.

УДК 657.421.32. (075.8)

## Зависимость прочности соединения стекло—металл от режимов изготовления стекломаталлокомпозита

В.К. Гончарук<sup>1, 2</sup>, д-р хим. наук; В.Э. Осуховский<sup>2</sup>, д-р физ.-мат. наук; И.Г. Масленникова<sup>1\*</sup>, канд. хим. наук; М.Н. Мищенко<sup>2</sup>; М.В. Нагаева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, 690022, Россия

<sup>2</sup>Тихоокеанское высшее военно-морское училище им. С.О. Макарова (ТОВВМУ), Владивосток, 690062, Россия

\*E-mail: masl@ich.dvo.ru

DOI: **V 10.31044/1684-5811-2019-20-14-683-687**

Поступила в редакцию 12.04.2019

После доработки 21.05.2019

Принята к публикации 01.06.2019

Исследовано влияние условий формирования стекломаталлокомпозита на прочность соединения стеклянных и алюминиевых слоев. Предложены оптимальные режимы для изготовления стекломаталлокомпозитов цилиндрической формы.

**Ключевые слова:** стекломаталлокомпозит, композиционные материалы.

### Введение

Одним из направлений современного материаловедения является создание новых конструкционных композитных материалов. В.В. Пикуль, д-р хим. наук Института проблем морских технологий ДВО РАН, математически рассчитал и предложил способы изготовления принци-

пиально нового конструкционного материала на основе стекла и металла — стеклометаллокомпозита (СМК) [1—4]. При этом в составе СМК реализуются три главных условия обеспечения бездефектной структуры силикатного стекла [5, 6]. Надежно соединенная со стеклянным слоем внешняя металлическая обшивка при остывании, вследствие более высокого коэффициента температурного расширения, сокращает свои размеры более интенсивно, чем стеклянный слой, тем самым стягивая поверхность стеклянного слоя, предотвращая появление деформаций растяжения и исключая появление поверхности микротрещин. Внешняя и внутренняя обшивки исключают непосредственный контакт стеклянного слоя с внешней средой, изолируя их от воздействия влаги и других негативных влияний. Внутренние дефекты исключаются формированием стеклянного слоя под давлением. В результате, в составе СМК формируется бездефектный стеклянный слой с пространственной наноструктурой, вследствие чего материал в целом приобретает высокую прочность и ударную стойкость.

Целью исследований являлось изучение условий, обеспечивающих надежное соединение стеклянного слоя с алюминиевой облицовкой в зависимости от состава стекол, температуры их расплавов при заливке, температуры алюминиевой облицовки и скорости ее вращения.

### Экспериментальная часть

Исследования проводили на составах стекол, имеющих различные температуры варки, заливка которых возможна от 900 до 1450 °С. Составы стекол, % (мас.):

— тугоплавкие: 1) 58,1SiO<sub>2</sub> — 3,3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 4MgO — 7,1CaO — 13,5Na<sub>2</sub>O — 14B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2) 62,0SiO<sub>2</sub> — 5,5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 2,6MgO — 6,5CaO — 13,6Na<sub>2</sub>O — 9,8B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

— среднеплавкое: 40SiO<sub>2</sub> — 10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 20Na<sub>2</sub>O — 40B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

— низкоплавкое: 15Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 20Na<sub>2</sub>O — 60P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В качестве внешнего алюминиевого слоя использовали цилиндрические формы из сплава алюминия марки АМг, внутренний слой формировали путем нанесения расплава алюминия указанной марки на стеклянный слой. Приготовленная на стадии варки стекломасса выливалась в цилиндрическую алюминиевую форму, вставленную во вращающуюся со скоростью 3000 и более об./мин изложницу, которая была предварительно нагрета либо использовалась без подогрева. После заливки изложница продолжала вращаться несколько минут, в течение которых ее температура падала до 600—650 °С.

По достижении этой температуры проводилась заливка второго (внутреннего) слоя алюминия или его сплава АМг. Контроль температуры осуществлялся с помощью пирометра техно-АС С-20.4.

После заливки внутреннего алюминиевого слоя центрифуга останавливалась, и из нее извлекалась изложница вместе с трехслойным СМК. Далее изложница помещалась в печь СНОЛ 50/12, выдерживалась 6—8 ч при температуре 580 °С, затем медленно охлаждалась в печи до комнатной температуры (5—6 ч). Значения температур и длительность процессов отжига и охлаждения были заданы с использованием программного обеспечения печи СНОЛ 50/12.

Полученный СМК распиливался и шлифовался. Для характеристики прочности сцепления стекла с металлом использовали атомно-силовую микроскопию (микроскоп фирмы NT-MDT), атомно-абсорбционную спектрофотометрию (Shimadzu AA-6800), электронный микроскоп Hitachi TM-3000 в комплекте с энергодисперсионной приставкой (ЭДС) для микроанализа.

### Результаты и их обсуждение

Сцепление стекла с металлом — одно из важнейших технических (эксплуатационных) свойств композиционного материала «стекло-металл», характеризующее прочность соединения этих разнородных веществ в одном изделии.

Формирование диффузионного (сцепляющего) слоя определенной толщины при взаимодействии стеклообразующего расплава и твердого металла при высоких температурах проходит через несколько стадий. Вначале расплав стекла смачивает металл и растекается по его поверхности, вступая в химическое взаимодействие с поверхностью металла. При этом возможны окислительно-восстановительные и обменные реакции по механизму кислотно-основного взаимодействия, растворение окисной пленки металла подложки в расплаве без изменения валентного состояния компонентов. Продукты реакции диффундируют в объем расплава.

В процессе последующего охлаждения, по мере перехода расплава в твердое стеклообразное состояние, в композиционном материале возникают внутренние напряжения, обусловленные различием дилатометрических и механических свойств металла, промежуточного слоя и стекла (технологические напряжения), которые остаются и после достижения комнатной температуры (остаточные напряжения). В результате образуется диффузионный слой, свойства которого являются определяющими для прочности сцепления металла со стеклом.

При центробежном литье условия значительно отличаются от стационарных. Стеклорасплав имеет высокую температуру, намного превышающую температуру плавления алюминиевой оболочки, скорость его растекания на порядки выше, чем при обычной заливке, на него действует значительная по величине центробежная сила, температура снижается с большой неравномерной скоростью, возникают значительные градиенты температуры по площади и толщине слоя стеклорасплава и металлической оболочки. Температурно-временные параметры взаимодействия не могут быть непосредственно измерены, а лишь ориентировочно определены при заданных теплофизических свойствах материалов и условиях теплообмена в установке. Поэтому прогнозирование результата эксперимента становится весьма проблематичным и требует проведения модельных экспериментов.

Для отработки технологических режимов изготовления слоистых СМК цилиндрической формы методом центрифугирования создана линейка лабораторных установок — центрифуг, позволяющих проводить заливку расплавленных веществ на скоростях до 3000 и выше оборотов в минуту. Испытаны составы стекол с разными температурами варки: тугоплавкие ( $T$  варки более  $1450^\circ\text{C}$ ), среднеплавкие ( $T$  варки до  $1300^\circ\text{C}$ ) и легкоплавкие ( $T$  варки ниже  $1100^\circ\text{C}$ ).

### Диффузионный слой на границе «тугоплавкое стекло — алюминий»

Температура варки этих стекол превышает  $1450^\circ\text{C}$ . Высокотемпературные стекла заливались в алюминиевую форму (обшивку) при температурах более  $1300^\circ\text{C}$ . В начальном состоянии форма находилась при комнатной температуре, скорость вращения центрифуги составляла более 3000 оборотов в минуту. Рассчитанная масса алюминиевой формы и стекляного слоя была такой, чтобы при их охлаждении тепловое равновесие устанавливалось при температуре ( $600^\circ\text{C}$ ), близкой к температуре плавления алюминия. Далее полученный СМК охлаждался до температуры стеклования, отжигался в течение шести часов и охлаждался до комнатной температуры.

Из рис. 1, а видно, что при больших скоростях центрифуги и высоких температурах граница раздела сильно искажена, расплавленное стекло вырывает большие участки поверхности алюминия, который распределяется в стекле в виде кусочков. Глубина проникновения стекла в алюминий достигает значений порядка миллиметров, диффузионный слой неровный и невы-

раженный, образуются участки с неравномерными напряжениями на стекло, что должно привести к его растрескиванию. Уменьшение скорости вращения центрифуги до 3000 об./мин приводит к выравниванию границы раздела (рис. 1, б).

### Диффузионный слой на границе «среднеплавкое стекло — алюминий»

В качестве стекла со средней температурой варки (до  $1300^\circ\text{C}$ ) и температурой заливки около  $1000^\circ\text{C}$  использовано стекло состава  $40\text{SiO}_2 - 10\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\text{Na}_2\text{O} - 40\text{B}_2\text{O}_3$ , которое выплавлялось при температурах  $1200-1250^\circ\text{C}$  и заливалось в алюминиевую форму, вращающуюся со скоростью до 3000 об./мин.

В результате экспериментов установлено, что при заливке силико-боратных стекол при температурах  $1000-1100^\circ\text{C}$  и использовании форм без подогрева тепловое равновесие наступает при температурах стеклования ( $450-500^\circ\text{C}$ ).

Существенным отличием от высокотемпературных стекол является то, что при скоростях центрифуги 3000 об./мин не происходит разрушения приграничного слоя алюминия. Глубина получаемого диффузионного слоя варьирует от 2,0 до 3,5 мкм. Граница стекло — металл ровная. Для увеличения глубины спаивания температуру алюминиевой формы увеличивали до таких температур, чтобы при остывании расплава силико-боратного стекла тепловое равновесие устанавливалось при  $600^\circ\text{C}$ . При температурах заливки стекла в  $1000^\circ\text{C}$  можно получить результат, как при заливке высокотемпературного стекла, если увеличить температуру формы до  $300^\circ\text{C}$ .

### Диффузионный слой на границе «легкоплавкое стекло — алюминий»

Было изучено сцепление низкоплавкого алюмофосфатного стекла состава  $15\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\text{Na}_2\text{O}$  и скорости центрифуги

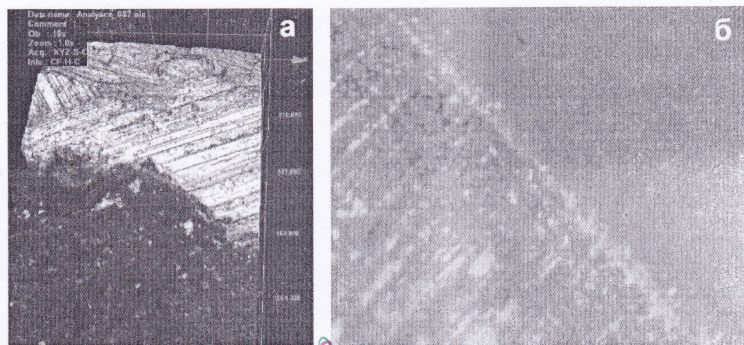


Рис. 1. Вид соединения стекло — металл, полученного при заливке тугоплавкого стекла  $58,1\text{SiO}_2 - 3,3\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{MgO} - 7,1\text{CaO} - 13,5\text{Na}_2\text{O} - 4\text{B}_2\text{O}_3\%$  (мас.) при температуре  $1300^\circ\text{C}$  и скорости центрифуги более 3000 (а) и 3000 (б) оборотов в минуту

$60P_2O_5$ — $5Fe_2O_3$ , температура плавки которого ниже  $1100^\circ C$ . Для этого стекла характерен широкий интервал изменения значений температурных коэффициентов линейного расширения, низкие значения температуры стеклования и вязкости, достаточная химическая устойчивость и высокая микротвердость, которые делают их перспективными для получения СМК. Кроме того, это стекло обладает высокой стойкостью к кристаллизации, что позволяет проводить ступенчатый подъем и снижение температур, исключающих возникновение опасных напряжений в спае алюминий—стекло.

Выявлено, что интенсивное взаимодействие легкоплавкого стекла с алюминием происходит при температурах от  $800$  до  $900^\circ C$  при вязкости расплава стекла  $2$ — $3$  Па·с, а диффузионные процессы на границе раздела стекло—алюминий обусловлены интенсивными передвижениями компонентов стекла.

Исследованием физического состояния приграничной зоны стекло—алюминий с помощью сканирующего микроскопа выявлено образование диффузионного слоя толщиной  $2$ — $3$  мкм вследствие изменения распределения атомов алюминия в поверхностной зоне стекла. По мере приближения к переходной зоне микротвердость стекла растет за счет уплотнения атомов в структуре стекла благодаря растворению алюминия и диффузии ионов из стекла в спаиваемые участки.

Дальнейшие испытания проводили с использованием силикатного стекла состава  $62,0SiO_2$ — $5,5Al_2O_3$ — $2,6MgO$ — $6,5CaO$ — $13,6Na_2O$ — $9,8B_2O_3$  и скорости вращения центрифуги  $3000$  об./мин. Варьированием температуры алюминиевой формы и заливаемого расплава стекла определяли оптимальные режимы формирования прочного сцепления слоев стекла и металла. При низких температу-

рах алюминиевого слоя (ниже  $300^\circ C$ ) или расплава стекла (ниже  $1450^\circ C$ ) прочного соединения алюминия со стеклом не происходило. При температурах расплава стекла  $1450$ — $1500^\circ C$  и алюминиевого слоя  $\sim 400^\circ C$  формировался прочный диффузионный слой. Однако в пограничной зоне алюминий—стекло отмечалось появление темных пятен, что связано с началом процесса алюмотермии, в результате чего выделяется кремний, резко ухудшающий качество соединения. Наилучшие результаты получены при заливке расплава стекла температурой  $\sim 1450^\circ C$  и начальной температурой алюминиевой формы перед заливкой  $\sim 300^\circ C$ . Эти условия определены как оптимальные. Заливка расплава при температурах  $1500^\circ C$  и выше увеличивает вероятность алюмотермии.

На рис. 2, а приведено изображение диффузионного слоя. Глубина проникновения основных элементов стекла и алюминия (Si, Al) достигает значений порядка  $15$  мкм (рис. 2, б). Величина диффузионного слоя стекло—алюминий составляет  $10$ — $15$  мкм для большинства элементов (Al, Si, Ca, Mg) [7].

## Заключение

При оптимальных условиях заливки расплава стекла в металлическую форму (алюминий либо его сплавы) достигается высокое качество соединения слоев алюминия и стекла за счет образования диффузионного слоя на границе стекло—алюминий толщиной  $10$ — $15$  мкм. При этом формируется плотный стеклянный слой, в котором отсутствуют микротрещины.

Оптимальные условия заливки расплава тугоплавких стекол при установленной скорости вращения алюминиевой формы  $3000$  об./мин: температура заливки —  $1450^\circ C$  и начальная температура алюминиевой формы перед заливкой —  $300^\circ C$ .

*Работа выполнена частично (подготовка и синтез исходных стекол, исследование диффузионного слоя) в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 265-2019-0001 и частично (эксперименты по выбору методики изготовления СМК) по плану исследований ДВО РАН «Дальний Восток», проект № 18-3-026.*

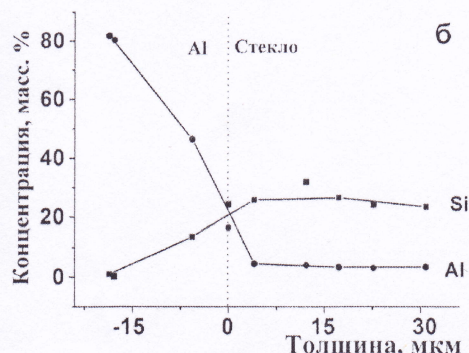
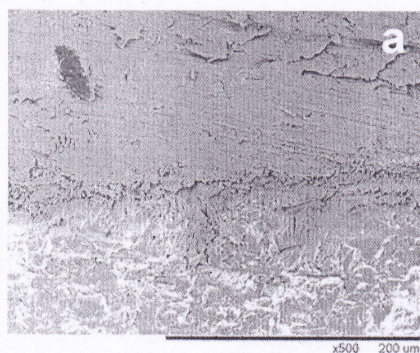


Рис. 2. Изображение диффузионного слоя:

граница стекло—алюминий при увеличении в  $500$  раз, верхний слой — алюминий; температура заливки —  $1450^\circ C$ , начальная температура алюминиевой формы —  $300^\circ C$ , скорость вращения центрифуги —  $3000$  об./мин (а). Распределение концентрации основных элементов (Si и Al) по ширине диффузионного слоя стекло—алюминий (б).



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пикуль В.В. Перспективы создания композита на основе стекломатериалов // Перспективные материалы. 1999. № 1. С. 61—64.
2. Пикуль В.В. К созданию композиционного наноматериала на базе стекла // Перспективные материалы. 2008. № 3. С. 78—83.
3. Пикуль В.В. Механика оболочек. Владивосток: Дальнаука, 2009. 536 с.
4. Пикуль В.В., Ратников А.А. Математическое моделирование процесса формирования трехслойной цилиндрической оболочки из стекломатериала // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Физико-математические науки. 2010. Вып. 5 (21). С. 143—151. doi.org/10.14498/vsgtu808
5. Пух В.П., Байкова Л.Г., Кириенко М.Ф., Тихонова Л.В., Казанникова Т.П., Синани А.Б. Атомная структура и прочность неорганических стекол // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. Вып. 5. С. 850—855.
6. Пикуль В.В. Эффективность стекломатериала // Перспективные материалы. 2000. № 6. С. 63—65.
7. Гончарук В.К., Мищенко М.Н., Масленникова И.Г., Железнов В.В., Стародубцев П.А. Взаимодействие расплава стекла и алюминия при образовании стекломатериала // Вестник ДВО РАН. 2018. № 5. С. 91—96. DOI: 10.25808/08697698.2018.201.5.013

УДК 621.794+620.193+536.49+661.846

## Формирование методом плазменного электролитического оксидирования на сплаве магния биоактивных покрытий, содержащих гидроксипатит

А.Б. Подгорбунский\*, канд. хим. наук; И.М. Имшинецкий, канд. хим. наук; Д.В. Машталяр, канд. техн. наук; С.Л. Синебрюхов, д-р хим. наук; С.В. Гнеденков, д-р хим. наук, чл.-корр. РАН

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, 690022, Россия

\*E-mail: pab@ich.dvo.ru

DOI: **10.31044/1684-5811-2019-20-14-687-691**

Поступила в редакцию 02.04.2019

После доработки 13.05.2019

Принята к публикации 23.05.2019

Представлены исследования, направленные на формирование биоактивных покрытий с включением гидроксипатита на поверхности магниевого сплава МА8 посредством технологии плазменного электролитического оксидирования. Гидроксипатит синтезирован в форме округлых частиц диаметром 100—150 нм. В результате оптимизации режимов оксидирования, концентраций электролита и времени оксидирования получены покрытия с высокой адгезией к подложке. Представлены результаты исследования морфологии, фазового и элементного состава сформированных слоев.

**Ключевые слова:** гидроксипатит, плазменное электролитическое оксидирование, магниевые сплавы, кальций-фосфатные соединения, морфология.

### Введение

На сегодняшний день наиболее широкое применение среди стоматологических и ортопедических имплантационных материалов,

несущих нагрузку, находят титан и его сплавы, что обусловлено их высокими механическими свойствами и коррозионной стойкостью. При этом подобные сплавы обычно позиционируются как биоинертные материалы, поскольку после имплантации между ними и костной тканью отсутствует прямая химическая связь. Это, в свою очередь, может вызывать воспалительные процессы и служить причиной разрушения кости вблизи имплантата при долговременной имплантации [1, 2]. Вытекающие отсюда недостатки, связанные с традиционными подходами, использующими металлические материалы для лечения костных тканей организма, обуславливают трудно устранимые ограничения.

Существует значительная потребность в разработке новых способов получения резорбируемых биоконструкций с заданными свойствами, позволяющими более эффективно управлять процессами регенерации костных тканей [3—5], снижая необходимость повторного хирургического вмешательства

Титан

и сокращая срок реабилитационного периода, — что является одной из важнейших задач современного медицинского материаловедения и тканевой инженерии. В связи с этим интерес к имплантатам из магния и материалам на его основе значительно вырос за последние десятилетия, что обусловлено физиологическими и механическими свойствами материалов подобного рода. Преимуществами магния является пластичность, низкая плотность, высокое соотношение прочности и веса [6—8]. Модуль упругости натуральной кости лежит в пределах 3—20 ГПа и зависит от типа костной ткани и возраста человека; та же величина для титана составляет 112 ГПа. Для магния модуль упругости равняется 41—45 ГПа, что является наиболее близким к костным показателям по сравнению с металлическими или керамическими материалами, используемыми сегодня в имплантационной медицине [8, 9]. Кроме того, возможность контролируемого растворения магниевого имплантата [10—12] устраняет необходимость во вторичном хирургическом вмешательстве, тем самым снижая риски для здоровья и затраты на лечение.

Гидроксиапатит (ГА) является основным минеральным компонентом кости (50% от общей массы кости) и зубов (95% от эмали). В качестве компонента покрытия кальций-фосфатные соединения могут способствовать росту костной ткани и используются сегодня для нанесения биоактивных покрытий на биоинертные имплантаты [12—14]. Вместе с тем современные тенденции тканевой биоинженерии уже сегодня позволяют моделировать и создавать структуры с контролируемой пористостью, пустоты в которых заполняются биоактивной компонентой (частицами гидроксиапатита). К числу таких структур относятся скэффолды, в том числе на основе полимерных материалов [4], служащие каркасом будущего имплантата с добавлением гидроксиапатита в качестве наполнителя. Подобная композитная структура способна частично или полностью заменить костный дефект на первом этапе, а в дальнейшем восстановить метаболические функции уже в процессе растворения имплантата. К недостаткам таких структур можно отнести низкую механическую прочность полимерных имплантатов и трудноконтролируемое растворение. Таким образом, разработка резобируемого имплантата с высокими прочностными характеристиками, близкими к костной ткани, а также покрытие поверхности биологически совместимым материалом на основе фосфата кальция, в том числе для защиты от ускоренной деградации в жидкости организма, является актуальной задачей современного медицинского материаловедения.

## Методика эксперимента

В настоящей работе получение гидроксиапатита осуществлялось осаждением из 0,1М водного раствора гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при постепенном добавлении 0,1М ортофосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с последующим созреванием полученной смеси в течение недели. Полученный осадок фильтровался, подвергался сушке и отжигался при 750—800 °С в течение 3 ч. Процедура получения гидроксиапатита схожа с [15], в данном случае время добавления ортофосфорной кислоты было увеличено для улучшения стехиометрии конечного продукта. Степень однофазности конечного продукта контролировалась методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра *Bruker D8 ADVANCE* с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением.

Формирование покрытий осуществлялось на поверхности магниевого сплава МА8, имеющего следующий состав, % (мас.): 1,5—2,5 Mn, 0,15—0,35 Se, остальное — Mg. Для нанесения покрытий использовался метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), обладающий наряду с другими достоинствами возможностью наносить покрытия с высокой адгезией на изделия любой геометрии. Предварительно подготовленные металлические образцы (15×20×1 мм<sup>3</sup>) подвергались очистке и обезжириванию в среде ацетона в ультразвуковой ванне в течение 90 с. Состав электролита для проведения процедуры нанесения ПЭО слоев включал в себя NaF (5 г/л),  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (15 г/л) (силикат натрия) и  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (гидроксиапатит). Концентрация ГА в растворе равнялась 10 г/л.

Формирование покрытий осуществлялось с использованием двухстадийного биполярного режима. На первой стадии анодная компонента устанавливалась гальваностатически при плотности тока 0,5 А/см<sup>2</sup>; катодная фаза — потенциостатически при 30 В. Продолжительность первой стадии составляла 200 с, напряжение достигало 300 В. Длительность второй фазы составляла 600 с: анодная компонента потенциодинамически изменялась от 300 до 200 В, в то время как катодная составляющая — от –30 до –10 В. Частота импульсов составляла 300 Гц; коэффициент заполнения равнялся 50%. После формирования ПЭО-покрытий образцы промывались деионизированной водой для удаления остатков электролита, затем сушились на воздухе.

Для сравнительного исследования защитных свойств на исходных образцах с ПЭО-покрытием и ПЭО/ГА-покрытием проводились электрохимические исследования в 0,9% растворе хлорида натрия. Электрохимические измерения проводили с помощью электрохимической системы *VersaSTAT*

λ = 1 нм

Несколько изменить рис. 1

МС (Princeton Applied Research, США) в трех-электродной ячейке при комнатной температуре. Противоеlectродом служила покрытая платиной ниобиевая сетка, электродом сравнения — насыщенный каломельный электрод. Рабочая площадь образца составляла 1 см<sup>2</sup>.

### Результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгенофазового анализа, структура полученного гидроксиапатита относится к гексагональной решетке с параметрами  $a = 9,42400$ ,  $b = 9,42400$ ,  $c = 6,87900$  Р63/т. Для снижения агломерации полученный после спекания порошок подвергался перемалыванию в шаровой мельнице в среде изопропилового спирта в течение 2 ч. Спектры рентгенофазового анализа не фиксируют различий в фазовом составе материала сразу после синтеза и после помола (рис. 1). Размер частиц полученного ГА, как показал метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), лежит в пределах 50—100 нм (рис. 2).

Данные, полученные методом РФА для покрытий, сформированных на образцах магниевового сплава МА8, не фиксируют гидроксиапатит на поверхности образца. Вероятно, отсутствие рефлексов, относящихся к гидроксиапатиту, связано с недостаточной концентрацией вещества для обнаружения. Вместе с тем, элементный анализ поперечного шлифа образца с ПЭО/ГА-покрытием указывает (рис. 3, 4) на наличие элементов кальция и фосфора

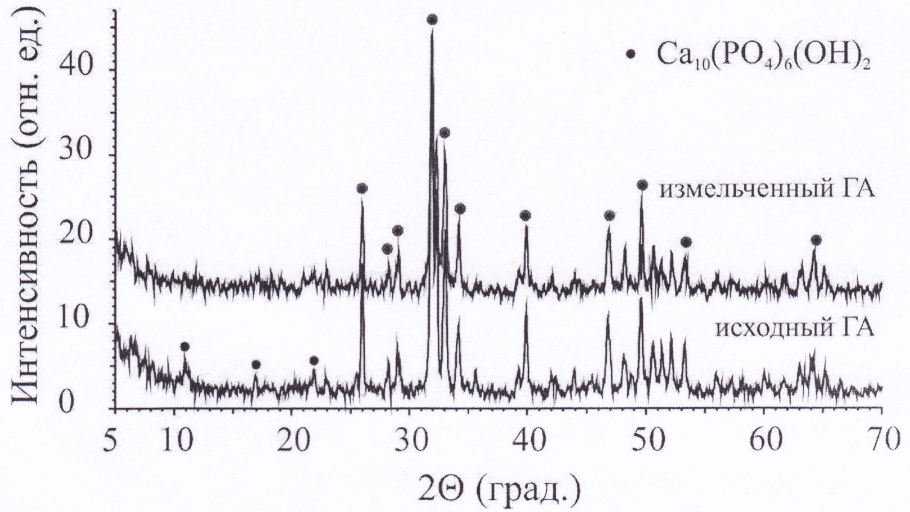


Рис. 1. Рентгенограммы исходного гидроксиапатита и измельченного в среде изопропилового спирта

в приповерхностном слое в составе покрытия (соотношение Ca/P ~ 1,6). Метод энергодисперсионного анализа позволил описать структуру покрытий, формируемых на поверхности сплава. Внутренний слой, прилегающий к поверхности сплава, преимущественно состоит из гидроксида и оксида магния. Формируемая данными малорастворимыми соединениями плотная пленка толщиной ~5—10 мкм препятствует коррозии металлического имплантата. Далее, в толще покрытия появляются поры, на стенках которых наблюдаются высокие концентрации Ca и P. Как показывают данные СЭМ, частицы гидроксиапатита не образуют агломератов. Они распределены преимущественно в порах в приповерхностно-го слоя покрытия. По толщине покрытия наиболее

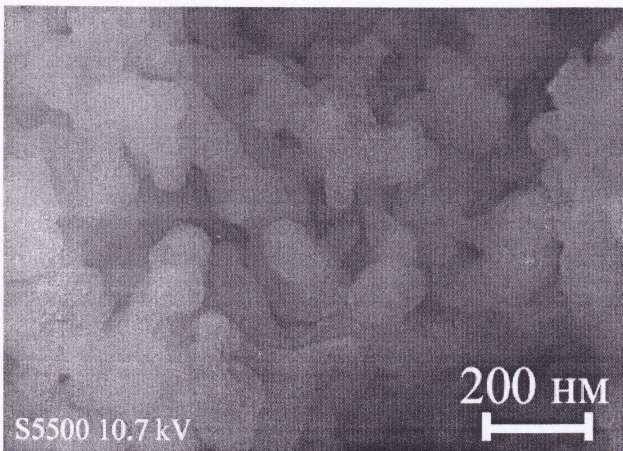


Рис. 2. СЭМ-фотографии порошка гидроксиапатита

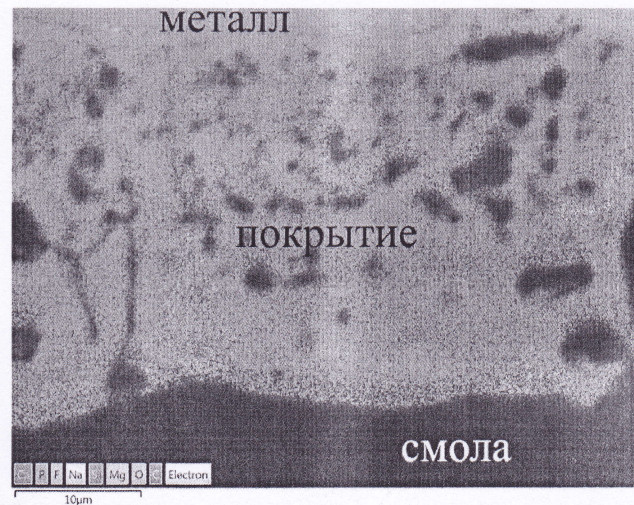


Рис. 3. Морфология поперечного шлифа образца с ПЭО/ГА-покрытием с указанием распределения элементов

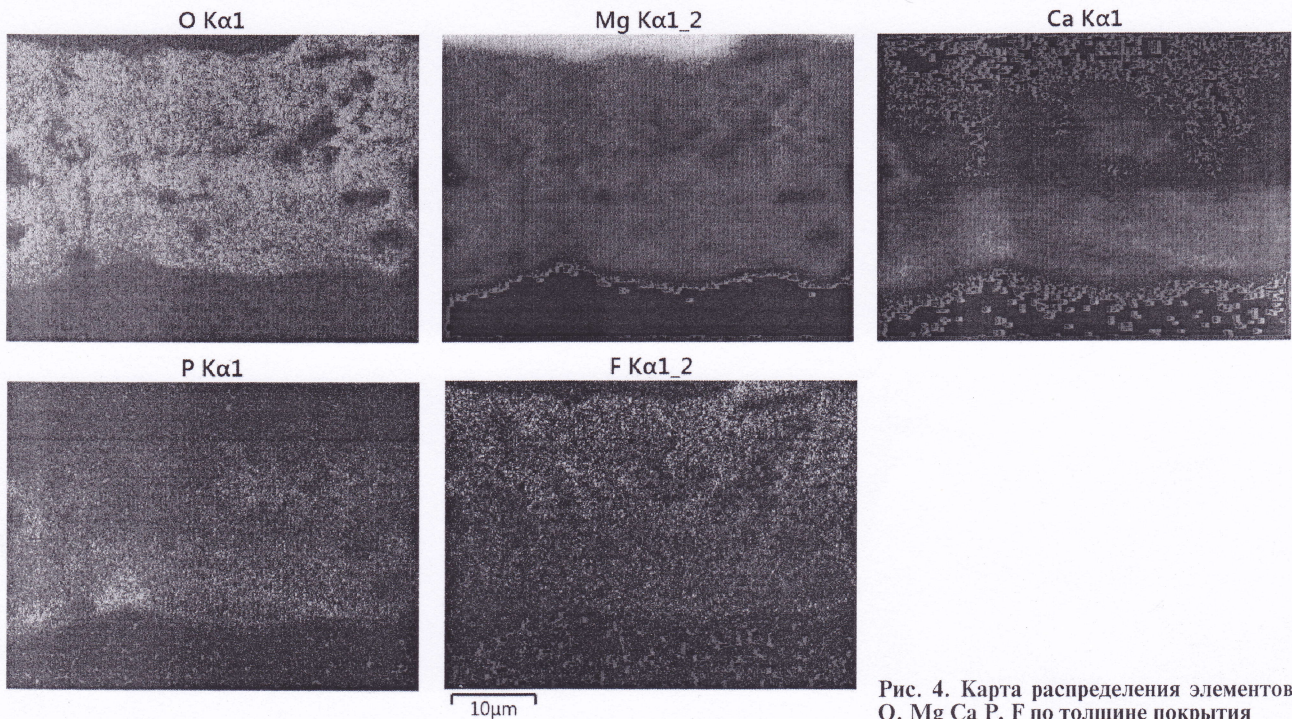


Рис. 4. Карта распределения элементов O, Mg Ca P, F по толщине покрытия

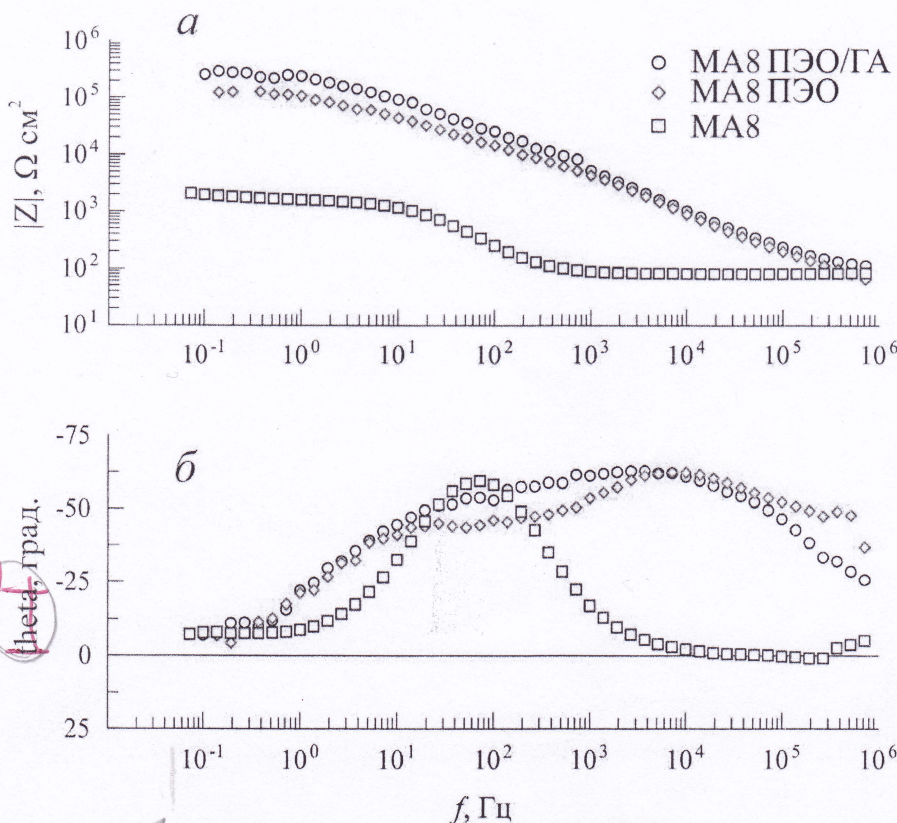


Рис. 5. Бодовы диаграммы исходного сплава MA8, образца с ПЭО-покрытием и с ПЭО/ГА-покрытием

равномерно распределены кислород, магний и фтор, образуя труднорастворимые соединения магния:  $MgO$ ,  $Mg(OH)_2$  и  $MgF$ . Кроме того, в покрытии присутствуют кремний и натрий (см. рис. 3).

Исследования электрохимических свойств ПЭО-слоев, сформированных на сплаве MA8 показали, что покрытия обладают значительными защитными свойствами по сравнению с необработанным сплавом. Кроме того, покрытия, полученные с использованием частиц гидроксиапатита, способны улучшить защитные свойства исходного ПЭО-покрытия (рис. 5, 6). Поляризационное сопротивление увеличивается более чем в три раза по сравнению с ПЭО-покрытием и на два порядка по сравнению со сплавом без покрытия (таблица).

*Рис. 5 келного уменьшился*

### Электрохимические параметры образцов исходного сплава МА8 и сплава с нанесенным покрытием

Образец	$E, \text{В}$	$I_{\text{кор}}, \text{А/см}^2$	$R_p, \Omega\text{-см}^2$	$ Z _{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}, \Omega\text{-см}^2$
МА8	-1,56	$1,42 \cdot 10^{-5}$	$2,16 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^3$
МА8 ПЭО	-1,45	$6,70 \cdot 10^{-7}$	$1,03 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^5$
МА8 ПЭО/ГА	-1,46	$2,40 \cdot 10^{-7}$	$3,79 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^5$

### Выводы

Посредством осаждения из водного раствора получен гидроксиапатит в форме округлых наночастиц. Представленный в работе метод формирования биоактивных покрытий на сплаве магния МА8 демонстрирует улучшенную стойкость к коррозии, заполнение пор ПЭО-покрытия кальций-фосфатными соединениями. Сравнительный анализ магниевого сплава без покрытия и с покрытием ПЭО/ГА показывает, что нанесение покрытия позволяет уменьшить ток коррозии образцов на два порядка, модуль импеданса при этом возрастает до  $10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ . Обозначенные факторы обеспечивают улучшенную биосовместимость по сравнению со стандартным ПЭО-покрытием и указывают на то, что ПЭО/ГА композитное покрытие является перспективным при модификации поверхности биоразлагаемых имплантатов на основе магния для ортопедического применения.

Работа выполнена в рамках Государственного заказа ФГБУН Института химии ДВО РАН № 265-2019-003.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Taki N., Tatro J.M., Nalepka J.L., Togawa D., Goldberg V.M., Rimnac C.M., Greenfield E.M. Polyethylene and titanium particles induce osteolysis by similar, lymphocyte-independent, mechanisms // Journal of Orthopaedic Research. 2005. 23 (2). P. 376–383.
2. Warne B.A., Epstein N.J., Trindade M.C. D., Miyashita K., Ma T., Saket R.R., Regula D., Goodman S.B., Smith R.L. Proinflammatory mediator expression in a novel murine model of titanium-particle – induced intramedullary inflammation // Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials Part B: Applied Biomaterials. 2004. V. 71 (2). P. 360–366.
3. Nair L.S., Laurencin C.T. Biodegradable polymers as biomaterials // Progress in Polymer Science. 2007. V. 32 (8–9). P. 762–798.
4. Velasco M.A., Narváez-Tovar C.A., Garzón-Alvarado D.A. Design, materials, and mechanobiology of biodegradable scaffolds for bone tissue engineering // BioMed Research International. 2015. V. 2015. P. 1–21.
5. Armentano I., Dottori M., Fortunati E., Mattioli S., Kenny J.M. Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: a review // Polymer Degradation and Stability. 2010. V. 95. P. 2126–2146.

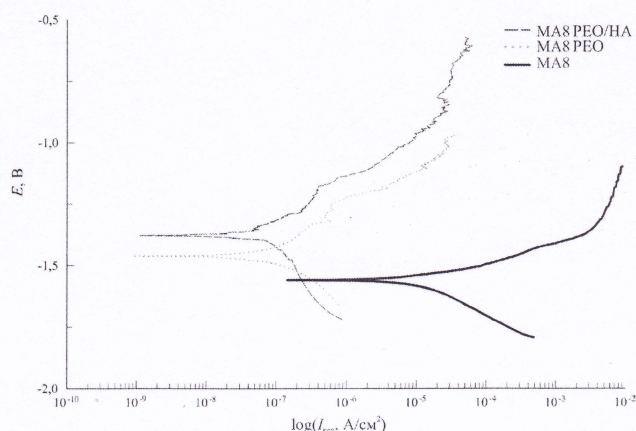


Рис. 6. Поляризационные кривые исходного сплава МА8 и образцов с ПЭО- и ПЭО/ГА-покрытием

6. Cheng M.-Q., Wahafu T., Jiang G.-F., Liu W., Qiao Y.-Q., Peng X.-Ch., Cheng T., Zhang X.L., He G., Liu X.-Y. A novel open-porous magnesium scaffold with controllable microstructures and properties for bone regeneration // Scientific reports. 2016. V. 6:24134. P. 1–14.
7. Zeng R., Dietzel W., FrankWitte F, Hort N., Blawert C. Progress and Challenge for Magnesium Alloys as Biomaterials // Materials Science and Engineering: A. 2001. V. 302 (1). P. 37–45.
8. Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review // Biomaterials. 2006. V. 27. P. 1728–1734.
9. Thamaraiselvi T.V., Rajeswari S. Biological Evaluation of Bioceramic Materials – A Review // Trends in Biomaterials and Artificial Organs. 2004. V. 18 (1). P. 9–17.
10. Gnedkov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebryukhov S.L., Egorin V.S., Nistratova M.V., Yerokhin A., Matthews A. PEO coatings obtained on an Mg–Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes // Surface and Coatings Technology. 2010. V. 204. P. 2316–2322.
11. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., Машталяр Д.В., Завидная А.Г., Подгорбунский А.Б. Антикоррозионные композиционные покрытия на биодеградируемых Mg-сплавах. Электрохимические исследования // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61. С. 145–152.
12. Костив Р.Е., Кабалык М.А., Неворова В.А., Майстровская Ю.В., Погорельный М.А., Масялинец Е.В., Машталяр Д.В., Кочеткова Е.А. Рентгеноморфологическая характеристика области консолидации перелома трубчатой кости в условиях экспериментального остеопороза при использовании модифицированных имплантатов // Вестник современной клинической медицины. 2018. Т. 11. С. 140–149.
13. Shadanbaz S., Dias G.J. Calcium phosphate coatings on magnesium alloys for biomedical applications: a review // Acta Biomaterialia. 2012. V. 8. P. 20–30.
14. Gnedkov S.V., Sharkeev Y.P., Sinebryukhov S.L., Khrisanfova O.A., Legostaeva E.V., Zavidnaya A.G., Puz' A.V., Khlusov I.A., Opra D.P. Functional coatings formed on the titanium and magnesium alloys as implant materials by plasma electrolytic oxidation technology: Fundamental principles and synthesis conditions // Corrosion Reviews. 2016. V. 34. P. 65–83.
15. Akao M., Aoki H., Kato K. Mechanical properties of sintered hydroxyapatite for prosthetic applications // Journal of Materials Science. 1981. V. 16. P. 809–812.

УДК 542.816:668.411

## Особенности баромембранной очистки и концентрирования экстрактов арабиногалактана

Л. Г. Колзунова, д-р хим. наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, 690022, Россия

E-mail: kolzunova@ich.dvo.ru

DOI: 10.31044/1684-5811-2019-20-14-692-699

Поступила в редакцию 3.04.2019

После доработки 8.04.2019

Принята к публикации 10.04.2019

Разработана технология баромембранной очистки, концентрирования и фракционирования экстрактов арабиногалактана на мембранах УАМ и Халипор. Установлена устойчивость мембран в растворах этилацетата. Исследована зависимость производительности мембран от давления, концентрации экстрактов арабиногалактана и времени фильтрации. Показана возможность концентрирования экстрактов до рентабельной величины ~30% по сухому остатку. Установлено, что баромембранная фильтрация позволяет проводить как эффективную очистку растворов арабиногалактана от фенольных примесей и металлов, так и частичное фракционирование арабиногалактана.

**Ключевые слова:** арабиногалактан, дигидрокверцетин, ультрафильтрация, концентрирование, фракционирование, очистка.

### Введение

Создание замкнутых технологий комплексной переработки исходного сырья, снижающих до минимума накопление отходов и проблемы их утилизации, делает производство рентабельным и экологически безопасным. Такая проблема, в частности, стоит и перед технологией переработки биомассы лиственницы, в отходах которой содержится целый ряд веществ с широким спектром полезных свойств. В их число входит арабиногалактан (АГ), содержание которого в древесине некоторых видов лиственницы достигает 35% [1]. Арабиногалактан обладает целым рядом ценных свойств, благодаря которым находит широкое практическое применение в медицине (гастропротектор, пребиотик, иммуномодулятор), фармацевтике, ветеринарии, косметологии, пищевой и целлюлозно-бумажной промышленности, полиграфии, строительстве в ка-

честве стабилизатора эмульсий и красок, может использоваться для получения биологически активных веществ, а также для выведения из организма тяжелых металлов и радионуклидов [1–10].

В лаборатории химии древесины ИрИХ СО РАН создана технология получения АГ из отходов древесины лиственницы, остающихся после извлечения из них дигидрокверцетина (ДКВ), которая позволяет получать водные экстракты полисахарида с концентрацией сухих веществ 5–10%. Такие экстракты АГ загрязнены следами ДКВ и остатками растворителя, который использовали для его извлечения. Однако, с одной стороны, для применения в медицине, косметологии, фармацевтике требуется АГ с высокой молекулярной массой и высокой степени чистоты, с другой стороны, для создания рентабельного производства концентрация экстрактов должна быть не ниже 30–40%. Поэтому очевидно, что первоочередной задачей является разработка эффективной технологии разделения, очистки, концентрирования и фракционирования экстрактов арабиногалактана, что и является целью настоящего исследования.

Решить поставленную задачу можно с использованием баромембранной фильтрации (ультрафильтрация, УФ). В последние годы для разделения смесей все более широко используются мембранные методы благодаря универсальности и таким достоинствам, как безреагентность, малая энергоемкость, возможность проведения процессов при температуре окружающей среды, простота аппаратного оформления [11, 12]. Баромембранный метод в целом является щадящим, технологически простым и экономичным. В ряде случаев он позволяет объединять в одном процессе несколько технологических стадий, таких как разделение, концентрирование и очистка веществ. Очевидно, что такая техно-

логия может быть перспективной и при получении арабиногалактана высокой степени чистоты, однако возможности и особенности ее применения требуют детального исследования.

### Методика эксперимента

Ультрафильтрацию арабиногалактана осуществляли на установке, включающей стандартную герметичную разделительную ячейку УФМ-3, расходную емкость и сборник фильтрата, магнитную мешалку, компрессор, ресивер, манометр.

Ультрафильтрацию проводили с использованием мембран «Халипор» (Эстония), изготовленных из сополимера N-винил-2-пирролидона и метилметакрилата (рабочая температура 4–40 °С, максимальное давление 490 кПа) и «Владипор» (Россия), изготовленные из ацетатцеллюлозы, рабочий диапазон pH 4–7. Основные характеристики мембран приведены в табл. 1. Фильтрацию проводили при комнатной температуре и постоянном перемешивании магнитной мешалкой.

Таблица 1. Основные характеристики мембран «Халипор» и «Владипор»

Мембраны «Халипор»			
Тип мембраны	Производительность, л/м <sup>2</sup> сут. $P = 196$ кПа, $t = 20$ °С	Пористость, %	Задерживаемая молекулярная масса, D
Халипор 1	450 ± 150	75 ± 5	65000
Халипор 2	210 ± 70	60 ± 10	45000
Халипор 3	100 ± 35	60 ± 10	20000
Халипор 4	40 ± 20	50 ± 10	10000
Мембраны «Владипор»			
Тип мембраны	Производительность, л/м <sup>2</sup> сут.	Пористость, %	Диаметр пор, мкм
УАМ-150	400–790	72–78	0,01–0,015
УАМ-200	800–1400	72–78	0,015–0,02

Производительность ( $G$ ) мембраны определяли весовым методом и рассчитывали по уравнениям:  $G = V/St$  и  $G = m/St$ , где  $G$  — производительность мембраны, л/м<sup>2</sup> сут. или кг/м<sup>2</sup> сут.;  $V$  — объем раствора, мл;  $S$  — площадь мембраны, м<sup>2</sup>;  $t$  — время, сут.;  $m$  — масса раствора, г.

Устойчивость мембран ( $B$ ) в этилацетате (ЭА) оценивали по разнице массы мембраны до и после выдерживания в растворе:

$$B = (m_{\text{исх}} - m_{\text{конеч}}) / m_{\text{исх}} \cdot 100\%$$

где  $m_{\text{исх}}$  и  $m_{\text{конеч}}$  — масса набухшей мембраны до и после выдерживания в этилацетате, г.

Степень концентрирования АГ ( $R$ ) рассчитывали по уравнению:

$$R = \frac{\omega_2}{\omega_2 + \omega_1} \cdot 100\%$$

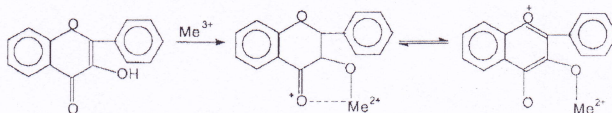
где  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — содержание сухого остатка АГ в исходном растворе и в концентрате, %.

Содержание фенольных примесей в экстракте АГ определяли в пересчете на дигидрокверцетин — основной фенольный компонент экстрактивных веществ древесины лиственницы. Для построения градуировочного графика готовили стандартный раствор ДКВ (раствор № 1) и стандартный раствор  $AlCl_3$  (раствор № 2).

Стандартный раствор ДКВ готовили по точной навеске: 10 мг ДКВ РСО (ТУ 2455-006-39094141-2000, «ч. д. а.», «Chemapol» Чехословакия) растворяли в 15 мл 96%-ного этилового спирта и доводили объем до 25 мл. Концентрация полученного раствора ДКВ 0,04% (об.).

Стандартный раствор хлорида алюминия готовили по точной навеске: 10,0 г  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  («ч. д. а.») и 3,3 г ацетата натрия ( $CH_3COONa$  или  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ , «ч. д. а.») растворяли в 50%-ном этиловом спирте в мерной колбе объемом 100 мл. Концентрация полученного раствора  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$   $4,14 \cdot 10^2$  мг/мл.

Для построения градуировочного графика готовили шесть растворов различной концентрации комплекса ДКВ с хлоридом алюминия [13]:



Состав растворов представлен в табл. 2. Для завершения реакции растворы выдерживали 30 мин при температуре 20–25 °С, периодически встряхивая.

Таблица 2. Приготовление комплекса ДКВ с хлоридом алюминия

Объем смешиваемых растворов, мл			Масса ДКВ, г
Раствор № 1	Раствор № 2	H <sub>2</sub> O	
0,15	2,5	2,35	0,06 · 10 <sup>-3</sup>
0,25	2,5	2,25	0,1 · 10 <sup>-3</sup>
0,50	2,5	2,00	0,2 · 10 <sup>-3</sup>
0,75	2,5	1,75	0,3 · 10 <sup>-3</sup>
1,00	2,5	1,50	0,4 · 10 <sup>-3</sup>
1,25	2,5	1,25	0,5 · 10 <sup>-3</sup>

Рабочую длину волны 380 нм (максимум поглощения комплекса) определяли на спектрофотометре СФ-26 (кювета с  $l = 1$  см) в диапазоне длин волн видимой части спектра.

Светопоглощение растворов определяли относительно 50%-ного этанола, строили градуировочный график в координатах  $A - m_{(ДКВ)}$ . Область концентраций выполнения основного закона светопоглощения Бугера — Ламберта — Бера составляет 0,1 мг — 0,5 мг.

Определение содержания ДКВ в растворах арабиногалактана: 1 мл исследуемого раствора доводили до 10 мл дистиллированной водой и готовили раствор для анализа, состоящий из 1 мл приготовленного раствора АГ, 1,5 мл дистиллированной воды и 2,5 мл раствора хлорида алюминия. В качестве раствора сравнения использовали 50%-ный этанол. Растворы выдерживали 30 мин. Измеряли оптическую плотность анализируемого раствора. По градуировочному графику определяли массу ДКВ ( $m_{(ДКВ)}$ , мг).

Концентрацию фенольных примесей ( $\omega$ , %) пересчитывали на навеску сухого АГ по уравнению:  $\omega = m_{(ДКВ)} / m_{(АГ)} \cdot 100\%$ .

Определение арабиногалактана по сухому остатку. В предварительно взвешенные бюксы вносили по 5 мл пробы для анализа: исходный раствор, фильтраты, концентрат. Высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы сначала при температуре 60 °С до видимого удаления влаги, затем повышали температуру до 105—110 °С. Пробу охлаждали в эксикаторе и взвешивали. Содержание сухого остатка АГ ( $\omega$ ) рассчитывали по уравнению:

$$\omega = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}} \cdot 100\%$$

где  $m_{в-ва}$  — масса сухого остатка, г;  $m_{р-ра}$  — масса раствора до высушивания, г.

Определение металлов проводили методами эмиссионного спектрального анализа на спектрографе PGS-2 (Карл Цейс Йена, Германия), атомно-абсорбционного анализа — на спектрофотометре AA-780 (Nippon Jarrell Ash, Япония) и рентгенофлуоресцентного анализа — на энергодисперсном рентгенофлуоресцентном анализаторе TXRF 8030C.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Метод ультрафильтрации требует соблюдения ряда условий, от которых зависит, как сама возможность его применения к исследуемому объекту, так и экономические и технологические показатели процесса. Такими характеристиками являются в первую очередь устойчивость мембран в исследуемом растворе, производительность и селективность. Поэтому правильный выбор материала мембран, рабочего давления, состава, концентрации растворов

и органического растворителя — это важные предпосылки для нормальной эксплуатации мембранных аппаратов.

Исследования проводили на мембранах, отличающихся составом полимера, диаметром пор (УАМ-150, УАМ-200, Халипор 1—4) и отсекаемой молекулярной массой (Халипор 1—4) (см. табл. 1).

Поскольку экстракты АГ загрязнены коллоидными примесями, которые могут забивать поры мембран и значительно снижать их производительность, в качестве рабочих растворов использовали экстракты, осветленные методом флокуляции.

Технология извлечения АГ из древесины лиственницы сибирской включает:

1) обработку опилок древесины этилацетатом для извлечения ДКВ;

2) последующую обработку опилок горячей водой (паром) для экстракции АГ.

На второй стадии в раствор АГ переходят остатки этилацетата, сорбированные опилками. Концентрация ЭА в растворе АГ не превышает 1%, однако его присутствие может приводить к деградации мембран, поэтому прежде всего была изучена их устойчивость в растворах ЭА разной концентрации.

Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что мембраны «Халипор» обладают высокой устойчивостью в 100%-ном ЭА. Незначительное растворение мембраны начинается лишь через 11 суток экспозиции в 100%-ном ЭА. Тогда как мембраны «Владипор» разлагаются в 100%-ном этилацетате (см. табл. 3), причем максимальная деструкция происходит в первые сутки. Через 5—6 суток экспозиции в ЭА масса мембраны УАМ-150 практически стабилизируется. Такое поведение связано с неоднородным фазовым составом (аморфная и кристаллическая фазы) и различной молекулярной массой полимера мембраны, поскольку устойчивость вышеперечисленных компонентов к деструкции в ЭА различна. Дальнейшие исследования показали, что мембраны УАМ серии «Владипор» разлагаются также в 50%-ном ЭА, но практически устойчивы в 5%-ном растворе этилацетата (табл. 4).

Таблица 3. Устойчивость мембран в 100%-ном этилацетате

Тип мембраны	Время, сут.			
	1	5	6	11
	$B^*$ , %	$B$ , %	$B$ , %	$B$ , %
УАМ-150	45	56	56,7	55,8
«Халипор»	0	0	0	1

$B^*$  — устойчивость мембраны, т.е. степень разложения, % (мас.).



Таблица 4. Устойчивость мембраны УАМ-150 в растворах этилацетата

Концентрация ЭА, %	Время, сут			
	1	6	9	31
	B, %	B, %	B, %	B, %
50	48,6	54,1	52,9	55,3
5	0	0,9	0,2	-2,3

На основании полученных результатов было сделано заключение, что оба типа исследуемых мембран могут быть применены для ультрафильтрации экстрактов АГ, поскольку остаточное содержание ЭА в них менее 1%.

Для изучения возможности баромембранного концентрирования и очистки нами были использованы водные экстракты арабиногалактана:

- АГ-250, содержание сухого остатка 4,54%;
- АГ-140, содержание сухого остатка 5,18%;
- АГ-251, содержание сухого остатка 7,20%.

Исследования, проведенные на мембране УАМ-150, показали, что начальная скорость фильтрации (производительность) увеличивается с ростом перепада давления  $\Delta P$  (рис. 1). Далее в процессе работы происходит уплотнение мембраны под давлением и уменьшение радиуса пор. Одновременно возрастает концентрация раствора над мембраной и увеличивается его вязкость. В результате, скорость фильтрации начинает снижаться. Максимальное снижение происходит при  $\Delta P = (0,3-0,4)$  МПа, тогда как в интервале  $\Delta P = 0,1-0,2$  МПа перепад между начальной и конечной скоростью фильтрации наименьший. Поэтому большинство экспериментов проводили при  $\Delta P = 0,2$  МПа.

Исследована зависимость производительности мембран УАМ-150 и УАМ-200 от концентрации экстрактов арабиногалактана (рис. 2 и 3). Как видно из рисунков, на начальной стадии ультрафильтрации производительность более концентрированных растворов ниже, чем менее концентрированных. Это

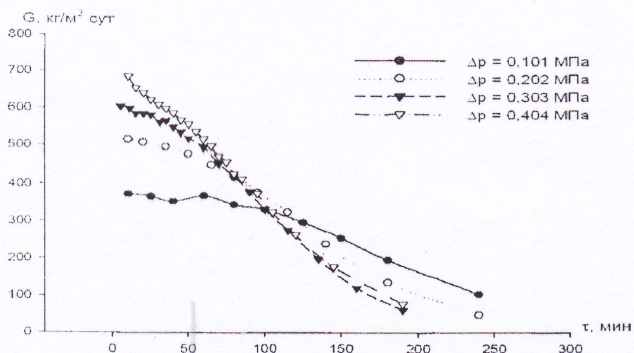


Рис. 1. Изменение производительности мембраны УАМ-150 во времени в зависимости от перепада давления. Раствор АГ-140

связано с тем, что чем выше вязкость, тем меньше скорость потока через поры мембраны. На конечной стадии картина меняется: производительность наиболее концентрированного раствора АГ-251 выше, что может быть обусловлено меньшей степенью концентрирования этого экстракта. Особенно хорошо выявленная закономерность прослеживается на мембране УАМ-150 (см. рис. 2).

Производительность мембран серии «Халипор» представлена на рис. 4. Из рисунка видно, что с увеличением размера пор мембран увеличивается их производительность. На конечных стадиях ультрафильтрации значения производительности мембран «Халипор 1—3» сближаются. Небольшое превышение производительности мембран «Халипор 2, 3» по сравнению с мембраной «Халипор 1» обусловлено тем, что на мембране «Халипор 1» концентрирование и вязкость раствора выше, что приводит к снижению эффективной движущей силы процесса.

Дальнейшие исследования были направлены на исследование возможностей концентрирования, разделения и очистки экстрактов АГ методом ультрафильтрации.

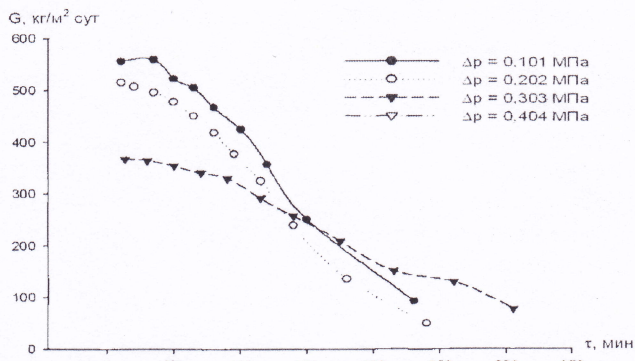


Рис. 2. Зависимость производительности мембраны УАМ-150 от концентрации исходного раствора,  $\Delta P = 0,2$  МПа

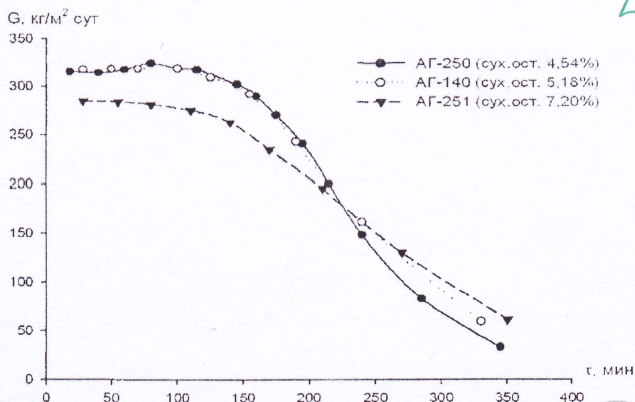
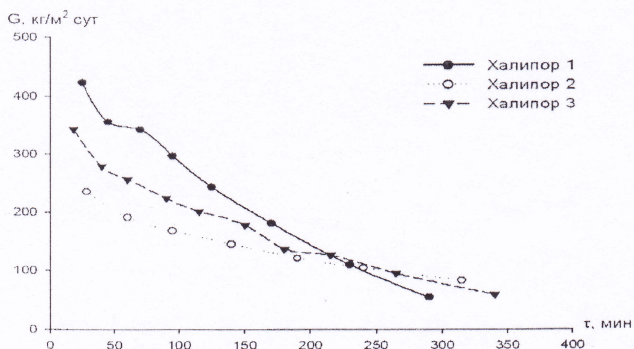


Рис. 3. Зависимость производительности мембраны УАМ-200 от концентрации экстракта АГ.  $\Delta P = 0,2$  МПа


 Рис. 4. Производительность мембран «Халипор». Раствор АГ-140.  $\Delta P = 0,2$  МПа

Из полученных данных (табл. 5 и 6) следует, что в процессе фильтрации арабиногалактан частично переходит в фильтрат. Было установлено (ИРИХ СО РАН), что это низкомолекулярные фракции полисахарида, концентрация которых незначительна по сравнению с исходным экстрактом и ретентатом (концентрат над мембраной). Анализ фракций фильтрата, отобранных через определенные промежутки времени, показал, что содержание низкомолекулярного АГ в пермеате (фильтрат) незначительно возрастает с увеличением времени фильтрования.

 Таблица 5. Ультрафильтрация экстрактов арабиногалактана на мембране УАМ-150.  $\Delta P = 0,2$  МПа

Проба	Содержание АГ по сухому остатку, %	Время, мин	Содержание фенольных примесей, %
АГ-250 (содержание сухого остатка — 4,54%, фенольных примесей — 0,88%)			
Фильтрат 1	0,58	10—20	4,14
Фильтрат 2	0,67	65	6,12
Фильтрат 3	0,83	120	5,15
Фильтрат 4	1,88	230	2,50
Концентрат	29,20	230	0,88
АГ-140 (содержание сухого остатка — 5,18%, фенольных примесей — 0,57%)			
Фильтрат 1	0,66	20	3,94
Фильтрат 2	0,68	55	4,71
Фильтрат 3	0,90	105	3,67
Фильтрат 4	1,76	170—230	2,05
Концентрат	31,71	230	0,58
АГ-251 (содержание сухого остатка — 7,20%, фенольных примесей — 1,36%)			
Фильтрат 1	0,84	13—30	4,17
Фильтрат 2	0,90	70	6,22
Фильтрат 3	1,05	140	5,38
Фильтрат 4	2,09	260—305	2,78
Концентрат	29,44	305	0,59

 Таблица 6. Ультрафильтрация экстрактов арабиногалактана на мембране УАМ-200.  $\Delta P = 0,2$  МПа

Проба	Содержание АГ по сухому остатку, %	Время, мин	Содержание фенольных примесей, %
АГ-250 (содержание сухого остатка — 4,54%, фенольных примесей — 0,97%)			
Фильтрат 1	0,40	18	5,00
Фильтрат 2	0,42	100	9,76
Фильтрат 3	0,53	160	7,74
Фильтрат 4	2,65	295—355	1,74
Концентрат	31,06	355	0,43
АГ-140 (содержание сухого остатка — 5,18%, фенольных примесей — 0,57%)			
Фильтрат 1	0,43	28	4,42
Фильтрат 2	0,54	100	5,74
Фильтрат 3	0,69	155	4,64
Фильтрат 4	3,02	330	1,64
Концентрат	30,52	330	0,52
АГ-251 (содержание сухого остатка — 7,20%, фенольных примесей — 1,36%)			
Фильтрат 1	0,70	28	4,43
Фильтрат 2	0,84	60	6,55
Фильтрат 3	1,03	120	6,50
Фильтрат 4	2,28	250—350	3,20
Концентрат	29,43	350	0,52

Таким образом, установлено, что метод ультрафильтрации на мембранах «Владипор» УАМ-150 и УАМ-200 позволяет одновременно проводить эффективное концентрирование и фракционирование экстрактов арабиногалактана, очищая основной продукт от низкомолекулярных примесей. Такое поведение характерно для всех исследованных растворов АГ. Расчеты показали, что степень концентрирования ( $R$ ) зависит от исходной концентрации арабиногалактана в экстрактах и достигает следующих значений:

УАМ-150 УАМ-200

$$R(\text{АГ-250}) = 86,54\% \quad R(\text{АГ-250}) = 87,25\%,$$

$$R(\text{АГ-140}) = 85,96\% \quad R(\text{АГ-140}) = 85,49\%,$$

$$R(\text{АГ-251}) = 80,35\% \quad R(\text{АГ-251}) = 80,34\%.$$

Сравнительный анализ полученных данных показал, что степень концентрирования минимальна (80,3%) в наиболее концентрированном рабочем растворе АГ-251, тогда как в растворе АГ-250, в котором содержание арабиногалактана ниже, этот показатель больше (86,5—87,3%), поскольку скорость удаления растворителя через мембрану из слабвязких растворов выше.

Другой задачей проведенного исследования является очистка арабиногалактана от остаточных фенольных примесей. Как следует из полученных результатов (см. табл. 5 и 6), в процессе ультрафильтрации происходит разделение АГ и ДКВ. Фенольные примеси практически полностью переходят в фильтрат, оставаясь в концентрате в следовых количествах. Анализ фильтратов в динамике показал, что максимальное разделение арабиногалактана и ДКВ имеет место в средних фракциях фильтрата. Это связано с тем, что на начальных стадиях (первые фракции фильтрата) происходит преимущественный перенос воды, затем сквозь мембрану начинает проходить ДКВ, накапливаясь в фильтрате. В последних фракциях фильтрата содержание ДКВ снижается, что указывает на уменьшение его концентрации в ретентате, т.е. на достаточно высокую степень очистки экстракта. Таким образом, ультрафильтрация позволяет проводить эффективную очистку раствора АГ от фенольных примесей при достаточно непродолжительном времени фильтрации 230—350 мин.

Исследования показали, что степень концентрирования очистки экстрактов АГ существенно зависит от перепада давления, увеличивается с ростом последнего и становится максимальной при  $\Delta P = 0,4$  МПа. Рассчитанная по экспериментальным данным степень концентрирования арабиногалактана при различных перепадах давления имеет следующие значения:

- $R (\Delta P = 0,101 \text{ МПа}) = 81,84\%$ ;  
 $R (\Delta P = 0,202 \text{ МПа}) = 85,96\%$ ;  
 $R (\Delta P = 0,303 \text{ МПа}) = 85,72\%$ ;  
 $R (\Delta P = 0,404 \text{ МПа}) = 86,73\%$ .

Как следует из данных, приведенных в табл. 7, при давлении  $\Delta P = 0,1$  МПа динамика фильтрования в целом аналогична экспериментам, выполненным при  $\Delta P = 0,2$  МПа (см. табл. 5 и 6). Однако при  $\Delta P = 0,2$  МПа разделение АГ и ДКВ происходит полнее, а степень концентрирования выше. Так, при  $\Delta P = 0,1$  МПа (240 мин) содержание сухого остатка АГ в концентрате составило 23,35%, тогда как при  $\Delta P = 0,2$  МПа (230 мин) этот показатель увеличивается до 31,71%. Повышение перепада давления до  $\Delta P = 0,3$  МПа не приводит к сколько-нибудь отличным результатам по концентрированию и динамике удаления ДКВ по сравнению с  $\Delta P = 0,2$  МПа. Наилучшие результаты ультрафильтрации получены при перепаде давления  $\Delta P = 0,4$  МПа. В этом случае наблюдается максимальная степень концентрирования  $R = 86,73\%$ , а содержание АГ по сухому остатку достигает 33,86%. Эти показатели для мембран серии УАМ оказались оптимальными для всего исследованного диапазона давлений.

Таблица 7. Ультрафильтрация экстракта АГ-140 (содержание сухого остатка — 5,18%, фенольных примесей — 0,57%) на мембране УАМ-150

Проба	Содержание АГ по сухому остатку, %	Время, мин	Содержание фенольных примесей, %
$\Delta P = 0,1 \text{ МПа}$			
Фильтрат 1	0,71	25—40	3,80
Фильтрат 2	0,74	60—80	4,05
Фильтрат 3	0,86	100—125	3,72
Фильтрат 4	1,7	150—180	2,82
Концентрат	23,35	240	0,16
$\Delta P = 0,3 \text{ МПа}$			
Фильтрат 1	0,56	5—15	4,29
Фильтрат 2	0,57	31—40	5,26
Фильтрат 3	0,64	60—70	5,16
Фильтрат 4	0,99	115—160	3,43
Концентрат	31,09	190	0,18
$\Delta P = 0,4 \text{ МПа}$			
Фильтрат 1	0,67	10	2,39
Фильтрат 2	0,51	45	5,88
Фильтрат 3	0,64	75	5,00
Фильтрат 4	1,59	190	2,39
Концентрат	33,86	190	0,20

Фракционирование экстрактов арабиногалактана. Поскольку свойства препаратов на основе АГ зависят от его молекулярной массы, одной из задач проводимого исследования является изучение возможностей фракционирования АГ методом баромембранной фильтрации, который технологически и экономически выгоднее по сравнению с другими известными способами. Было установлено, что арабиногалактан, извлеченный из древесины лиственницы сибирской, имеет молекулярную массу 20000—40000 D и содержит низкомолекулярные примеси ~2000—3000 D. Для фракционирования арабиногалактана мы использовали мембраны «Халипор», позволяющие разделять вещества по молекулярной массе (см. табл. 1). Объектом исследования служил экстракт АГ-330 с содержанием арабиногалактана 8,90% по сухому остатку. Результаты представлены в табл. 8.

Как следует из данных, приведенных на рис. 4 и в табл. 8, максимальная производительность и наилучшее концентрирование АГ достигаются при ультрафильтрации с использованием мембраны «Халипор 1», которая способна задерживать вещества с молекулярной массой 65000 D. Полученный результат по концентрированию оказался неожиданным, так как через эту мембрану должен был пройти весь АГ, молекулярная масса которого не превышает 40000 D. Можно предположить, что причина такого

Таблица 8. Ультрафильтрация экстрактов арабиногалактана АГ-330 через мембраны «Халипор».  $\Delta P = 0,2$  МПа

Проба	Содержание АГ по сухому остатку, %	Время, мин	Содержание фенольных примесей, %
«Халипор 1».			
Фильтрат 1	3,49	25	2,58
Фильтрат 2	1,53	70	7,84
Фильтрат 3	1,53	125	7,10
Фильтрат 4	3,16	230—290	4,27
Концентрат	29,29	290	1,17
«Халипор 2»			
Фильтрат 1	0,57	28	12,81
Фильтрат 2	0,66	95	11,97
Фильтрат 3	0,73	190	10,96
Фильтрат 4	0,80	315	10,00
Концентрат	18,49	315	1,51
«Халипор 3»			
Фильтрат 1	1,68	18	3,57
Фильтрат 2	0,69	90	17,39
Фильтрат 3	0,80	180	14,38
Фильтрат 4	1,02	340	12,75
Концентрат	25,63	340	1,48
«Халипор 4»			
Фильтрат 1	0,82	120	6,95
Фильтрат 2	1,01	270	7,92
Концентрат	9,72	270	1,95

эффекта состоит в следующем. Обычно стандартное градуирование мембран серии «Халипор» по молекулярной массе проводят по белкам, которые имеют линейную структуру. В отличие от белков макромолекулы арабиногалактана из древесины лиственницы имеют высоко разветвленное строение [14]. Такие макромолекулы существуют в компактной сферической форме [15] и способны образовывать ассоциаты, устойчивые в водных растворах [16]. Реальные размеры ассоциатов выше, чем размер индивидуальной молекулы АГ, вследствие чего АГ ассоциаты хорошо задерживаются мембраной «Халипор 1».

Установлено, что наиболее эффективно разделение АГ и ДКВ одновременно с высоким концентрированием арабиногалактана прошло на мембране «Халипор 3», где создается оптимальное соотношение характеристик вязкость раствора/скорость потока через мембрану, что способствует более полному переносу ДКВ и растворителя. На мембране «Халипор 4» скорость фильтрации была самой низкой вследствие меньшего размера пор и более сильного их забивания низкомолекулярными фракциями.

Степень концентрирования экстракта арабиногалактана (АГ-330) для мембран этой серии составила:

$$R(\text{«Халипор 1»}) = 76,70\%;$$

$$R(\text{«Халипор 3»}) = 74,22\%;$$

$$R(\text{«Халипор 4»}) = 52,20\%.$$

Сравнение результатов баромембранной фильтрации на мембранах обоих типов показало, что степень концентрирования на мембранах «Халипор» ниже, чем на мембранах УАМ («Владипор»).

Таблица 9. Содержание металлов в экстракте АГ-140, пермеате и ретентате в мкг/мг

Металл	Атомно абсорбционный анализ					Рентгенофлуоресцентный анализ				
	экстракт	концентрат		фильтрат		экстракт	концентрат		фильтрат	
		0,2МПа	0,3МПа	0,2МПа	0,3МПа		0,2МПа	0,3МПа	0,2МПа	0,3МПа
Mg	0,94	0,13	0,21	5,24	6,51	—	—	—	—	—
K	—	—	—	—	—	2,86	0,31	0,45	14,64	16,72
Ca	1,46	0,28	0,74	7,06	8,93	2,60	0,74	0,95	29,74	13,26
Fe	0,08	—	—	0,08	0,07	0,24	0,13	0,16	0,71	0,68
Mn	0,26	0,08	0,11	0,91	0,97	0,25	0,03	0,05	1,12	1,30
Cu	—	—	—	—	—	0,02	0,008	0,01	0,07	0,05
Zn	—	—	—	0,07	0,34	0,03	0,01	0,01	0,37	0,46
Cr	—	—	—	—	—	0,03	0,04	0,02	0,11	0,10
Zr	—	—	—	—	—	—	0,01	<0,001	0,05	0,08
Co	—	—	—	—	<0,01	—	<0,01	<0,02	—	<0,03
Ni	—	—	—	—	<0,01	0,007	<0,01	<0,003	0,03	0,04
Cd	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pb	—	—	—	—	—	0,002	0,17	0,01	1,95	0,92
Hg	—	—	—	—	—	—	<0,007	<0,008	<0,03	<0,02
As	—	—	—	—	—	<0,002	—	<0,009	<0,04	<0,03

Дальнейшие исследования были направлены на определение содержания биологически активных и тяжелых металлов в концентратах АГ. Эти характеристики особенно важны при производстве биологически активных добавок и косметических препаратов на основе арабиногалактана и дигидрокверцетина. Полученные результаты представлены в табл. 9.

Из таблицы видно, что в экстрактах арабиногалактана содержится целый ряд металлов. При этом тяжелые металлы (Cd, Hg, As и Pb) либо отсутствуют, либо находятся в следовых количествах. Сравнение полученных результатов с данными СанПиН показало, что содержание тяжелых металлов намного ниже предельно допустимого уровня по токсичным элементам (СанПиН 2.3.2.1078—01: As — 1,0 мкг/мг; Hg — 0,2 мкг/мг; Pb — 0,1 мкг/мг; Cd — 0,03 мкг/мг). Остальные обнаруженные в экстракте металлы в основном являются биогенными. Проведенный анализ концентратов и фильтратов показал, что в процессе ультрафильтрации эти металлы в основном переходят в пермеат, причем для большинства металлов степень очистки повышается с увеличением давления баромембранной фильтрации. В результате конечный продукт (концентрат) становится более чистым по примесям металлов, чем исходный экстракт. Следовые примеси, оставшиеся в концентрате, относятся к числу полезных металлов, вследствие чего дополнительная очистка от них не требуется.

### Заключение

Проведенные исследования показали, что баромембранная фильтрация на мембранах серий УАМ и Халипор позволяет проводить концентрирование экстрактов арабиногалактана до рентабельной величины ~30—33% по сухому остатку, эффективно очищать концентраты от фенольных примесей и металлов [17]. Обнаружено, что метод ультрафильтрации позволяет проводить частичное фракционирование арабиногалактана, очищая основной продукт от низкомолекулярных фракций полисахарида. Такие очищенные концентраты можно использовать для получения биоактивных добавок и лекарственных препаратов. Особенностью исследованного метода является то, что все указанные процессы происходят одновременно.

Установлена зависимость производительности мембран от давления, концентрации экстрактов арабиногалактана и времени фильтрации. Показано, что максимальное удаление фенольных примесей происходит в средних фракциях фильтрата, что позволяет сократить общее время очистки. Определены оптимальные параметры концентрирования, очистки и фракционирования АГ.

Указанный подход является экономически выгодным, так как позволяет исключить расходы на реагенты и связанное с их использованием вторичное

загрязнение экстрактов, исключить энергетические затраты на упаривание растворов при их концентрировании, снизить потребление воды, многократно сократить общее время, необходимое для концентрирования, очистки и фракционирования экстрактов. Все это делает технологию рентабельной.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН № 265-019-0001.

Выражаю благодарность Е.Н. Медведевой (ИрИХ СО РАН) за предоставленные экстракты.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Остроухова Л.А. Арабиногалактан лиственницы — свойства и перспективы использования // Химия растительного сырья. 2003. № 1. С. 27—37.
2. Куприна О.В., Тюрина А.К., Медведева Е.Н. Функциональные пастильно-мармеладные изделия на основе облепихового пюре и арабиногалактана // Вестник ИрГТУ. 20015. № 11 (106). С. 123—130.
3. Антонова Г.Ф., Тюкавкина Н.А. Водорастворимые вещества лиственницы и возможности их использования // Химия древесины. 1983. № 2. С. 89—96.
4. Колхир В.К., Тюкавкина Н.А., Багинская А.И., Минеева М.Ф. К оценке фармакологических свойств арабиногалактана. // 3-й Российский научный конгресс «Человек и лекарство». Москва, 1996. С. 27.
5. Crieshop C.M., Flickinger E.A., Fahey G.C. Oral administration of arabinogalactan affects immune status and fecal microbial populations in dogs // Journal of Nutrition. 2002. V. 132. № 3. P. 478—482.
6. Hojo J., Kubota N. Slurry composition and powder composition of food additive, and food composition containing the same // Pat. Japan. № 4484992. 2010.
7. Оводов Ю.С. Полисахариды цветковых растений: структура и физиологическая активность // Биоорганическая химия. 1998. Т. 24. № 7. С. 483—501.
8. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Иванова С.З., Иванова Н.В., Медведева Е.Н., Малков Ю.А., Трофимова Н.Н., Федорова Т.Е. Продукты глубокой химической переработки биомассы лиственницы. Технология получения и перспективы использования // Российский Химический журнал (Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. XLVIII, № 3. С. 62—69.
9. Dong Q., Fang J.-n. Structure elucidation of a new arabinogalactan from the leaves of *Nerium indicum* // Carbohydrate research. 2001. V. 332. P. 109—114.
10. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Малков Ю.А., Иванова С.З., Опучина Н.А., Бабкин Д.В. Биологически активные вещества из древесины лиственницы // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. № 3. С. 363—367.
11. Брок Т. Мембранная фильтрация. М.: Мир, 1978. 349 с.
12. Дытнерский Ю.И. Баромембранные методы. Теория и расчет. М.: Химия, 1986. 272 с.
13. Запрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. М.: Высшая школа, 1974. 275 с.
14. Медведева С.А., Александрова Г.П., Ташырев А.П. Гель-проникающая хроматография арабиногалактана // Лесной журнал. 2002. № 6. С. 108—114.
15. Swenson H.A., Kaustinen H.V., Kaustinen O.A., Tomson N.S. Structure of gum arabic and its configuration in solution // J. Polymer Science. 1968. V. 6. P. 1593—1606.
16. Podner G.R., Richards G.N. Arabinogalactan from Western Larch. Part 1. Effect of uronic acid groups on size exclusion chromatography // J. Carbohydrate Chem. 1997. V. 16. № 2. P. 183—193.
17. Бабкин В.А., Колзунова Л.Г., Медведева Е.Н., Малков Ю.А., Остроухова Л.А. Способ получения арабиногалактана // Патент РФ № 2 256 668. Опубл. 20.07. 2005. Бюл. № 20.

УДК 541.183

## Получение структурированных магнитоактивных сорбентов на основе оксидов кремния и железа

А. Е. Панасенко<sup>1, 2\*</sup>, канд. хим. наук; А. А. Квач<sup>1</sup>; И. А. Ткаченко<sup>1</sup>, канд. хим. наук<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, 690022, Россия<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, 690090, Россия

\* E-mail: panasenko@ich.dvo.ru

DOI:  $\sqrt{10.31044/1684-5811-2019-20-14-700-703}$ 

Поступила в редакцию 20.03.2019

После доработки 29.05.2019

Принята к публикации 30.05.2019

На основе биогенного кремнезема методами осаждения и пропитки получен ряд магнитоактивных композиционных сорбентов состава  $Fe_x(O, OH)_y/SiO_2$ . С помощью электронной микроскопии исследована их морфология и характер распределения наноразмерных частиц оксидов железа в кремнеземной матрице. Варьированием условий получения синтезированы образцы с различными магнитными свойствами. Изучены кислотно-основные свойства поверхности и сорбционная активность по отношению к метиленовому синему.

**Ключевые слова:** диоксид кремния, оксиды железа, микрофотографии, магнитные свойства, сорбционные свойства.

### Введение

Пористый диоксид кремния — весьма подробно изученный материал, который находит широкое применение в качестве сорбционного материала [1, 2]. Использование мелкодисперсного кремнезема ограничивается трудностью его отделения от дисперсионной среды. Один из возможных способов решения — создание композиционных материалов на основе пористого кремнезема и магнитоактивных частиц для возможности использования магнитной сепарации [3]. Для этого часто используются частицы оксидов железа, внедренные в кремнеземную матрицу. Существуют различные методы синтеза подобных материалов [4]. Их свойства, в том числе сорбционные, зависят от исходного сырья, методики получения и структуры материала.

Использование альтернативных возобновляемых источников кремния, таких как биогенный кремне-

зем растительного происхождения, позволяет снизить стоимость магнитных композиционных материалов. Известны методы выделения кремнезема из отходов производства риса — рисовой шелухи и соломы [5]. К достоинствам биогенного диоксида кремния относятся его аморфное состояние, высокая чистота, развитая пористость и высокая удельная поверхность, что позволяет использовать материалы на его основе в качестве высокоэффективных сорбентов [6, 7].

Цель настоящей работы — получение композиционных материалов на основе аморфного кремнезема и оксидов железа, исследование их структуры, сорбционных и магнитных свойств.

### Экспериментальная часть

Все использованные в работе реактивы имели квалификацию не ниже «ч. д. а.». Биогенный  $SiO_2$  получали из плодовых оболочек (шелухи) риса по методике [5], содержание основного вещества  $\geq 99\%$ . В качестве образца сравнения использовали ферригидрит, синтезированный по методике [8]

Композиционные материалы получали двумя способами [9].

Способ I. Из раствора  $FeCl_3$  действием водного раствора аммиака получали золь гидроксида железа (III), к нему добавляли «активный кремнезем», полученный растворением  $SiO_2$  в  $NaOH$  при постоянном значении  $pH = 9$  и температуре  $90^\circ C$ . Осадок отделяли, промывали водой и сушили при  $105^\circ C$  (табл. 1, образцы I-1—I-5).

Способ II. Кремнезем растительного происхождения пропитывали насыщенным раствором оксалата железа(III) и прокаливали при  $400^\circ C$  (см. табл. 1,

Таблица 1. Характеристика композиционных материалов

Образец	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	H <sub>2</sub> O, %	Емкость по МС, мг/г	S <sub>sp</sub> по МС, м <sup>2</sup> /г
Реактив SiO <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O	—	11,5	3,0	10,6
Биогенный SiO <sub>2</sub>	—	2,6	8,0	28,3
Ферригидрит	69,0	29,1	2,4	8,3
I-1	3,1	3,4	15,9	56,1
I-2	4,7	6,2	8,5	30,0
I-3	5,1	12,8	19,8	70,0
I-4	19,2	5,9	27,1	95,8
I-5	29,8	14,9	7,8	27,6
II-1	2,4	8,1	7,8	27,4
II-2	4,7	6,1	7,0	24,6
II-3	5,5	6,4	9,7	34,1
II-4	23,6	11,5	14,3	50,4
II-5	29,3	13,4	4,8	17,0

образцы II-1—II-4). Для получения образца II-5 описанную процедуру повторяли дважды.

Содержание железа в образцах определяли титрованием раствором трилона Б в присутствии сульфосалициловой кислоты в качестве индикатора. Содержание воды определяли по изменению массы образца после прокаливании при 1000 °С. Микрофотографии образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе Zeiss Libra 120 (Германия) и сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-5500 с микрозондовым анализатором JXA-8100 (Япония). Дифрактограммы регистрировали на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE, CuK<sub>α</sub>-излучение (США). ИК-спектры поглощения записывали на спектрометре Bruker vertex 70v (США), перед съемкой образец вакуумировали. Магнитные свойства образцов исследовали на вибрационном магнитометре (VSM), входящем в состав системы измерения физических свойств Quantum Design PPMS 9T ECI (США).

Исследование сорбции метиленового синего из водных растворов проводили в статических условиях при температуре 25 °С. К восьми навескам образца прибавляли раствор красителя (соотношение сорбент:раствор = 1:200) и перемешивали в течение 40 мин. После перемешивания суспензию центрифугировали, оптическую плотность раствора измеряли на спектрофотометре ЗОМЗ КФК-3-01 (Россия) при длине волны 657 нм.

## Результаты и их обсуждение

Для сравнительного исследования свойств композиционных материалов как методом осаждения

(I), так и методом пропитки (II) были синтезированы образцы с различным содержанием железа. Состав образцов приведен в табл. 1.

Строение композиционных материалов, полученных методом осаждения (образцы I-1—I-5), было изучено ранее [9]. Согласно данной работе, частицы материала размером 50—150 нм имеют округлую форму и включают несколько железосодержащих ядер размером 5—15 нм в оболочке из диоксида кремния. Полученные в настоящей работе композиционные материалы на основе биогенного кремнезема (метод пропитки с последующей термической обработкой при 400 °С) состоят как из шарообразных частиц около 50—100 нм в диаметре, так и из частиц диоксида кремния, сохранивших структуру растительных тканей, с порами диаметром около 5 мкм. По-видимому, наличие двух разных типов частиц кремнезема связано с различными формами нахождения кремния в исходном растительном сырье. Известно, что в РЩ кремний находится в виде двух неэквивалентных форм [10]. Около 75% находится в виде диоксида, и эта часть сохраняет клеточную структуру при выделении чистого SiO<sub>2</sub> путем обжига растительного сырья при 600 °С. Остальная часть кремния (около 25%) находится в виде кремнийорганических соединений, которые при обжиге образуют агломераты мелкодисперсных шарообразных частиц кремнезема, как было показано в [11]. В композиционном материале избыток оксалата железа, не вошедший в поры между сферическими частицами, при прокаливании по методу II (400 °С) образует чешуйчатые частицы оксидов железа, объединенные в группы размером около 2 мкм.

Сорбционные свойства полученных образцов исследовали на модельных растворах метиленового синего (МС) [12, 13]. Для установления механизма сорбции изотермы были линеаризованы в координатах уравнений Ленгмюра. Коэффициенты аппроксимации имеют высокие значения (0,984—0,999), что свидетельствует о том, что в исследованной системе происходит адсорбция по монослойному механизму на активных центрах. По уравнению Ленгмюра были рассчитаны емкость адсорбционного монослоя и удельная поверхность.

Сорбционная емкость композиционных материалов, полученных методом осаждения, по отношению к МС составляет 7,8—27,1 мг/г, что существенно выше, чем емкость исходного ферригидрита (2,4 мг/г) и реактива SiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O (3,0 мг/г) по отдельности (табл. 2). Среди образцов, полученных методом пропитки, только один (II-4) обладает сорбционной емкостью, более высокой (14,3 мг/г), чем у исходного биогенного кремнезема (8,0 мг/г). Двукратная пропитка (образец II-5) резко резко по-

НГ рисо-  
вой  
шелухе

НГ рисо-  
вой  
шелухе

Л НО

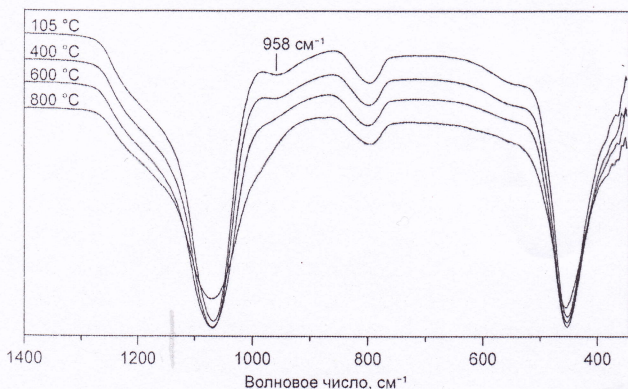
нижает сорбционную емкость материала до значения 4,8 мг/г, по-видимому из-за закупоривания пор кремнезема частицами оксидов железа.

**Таблица 2. Сорбционные свойства композиционных материалов в зависимости от температуры прокаливания**

Образец*	Температура прокаливания	Сорбционная емкость по МС, мг/г	$S_{sp}$ по МС, м <sup>2</sup> /г
I-3-400	400	19,8	70,0
I-3-600	600	13,2	46,7
I-3-800	800	15,1	53,5
I-5-400	400	7,8	27,6
I-5-600	600	17,5	61,8
I-5-800	800	27,3	96,5
II-2-400	400	7,0	24,6
II-2-600	600	17,3	61,0
II-2-800	800	23,3	82,4
II-3-400	400	9,7	34,1
II-3-600	600	23,1	81,7
II-3-800	800	26,1	92,2

\* — номер соответствует температуре прокаливания.

Поскольку для возможности использования полученных композиционных материалов в качестве магнитных сорбентов предпочтительно наличие железа в форме оксидов, а не оксогидроксидов, полученные образцы прокалили при температуре до 800 °С [14]. Рентгенофазовый анализ подтверждает, что прокаливание приводит к дегидратации оксогидроксидов железа  $FeO_x(OH)_y$  и образованию оксидов железа, преимущественно гематита  $\alpha-Fe_2O_3$ . При этом наблюдается зависимость сорбционной емкости от температуры прокаливания, в табл. 2 приведены параметры наиболее характерных образцов. Для большинства материалов прокаливание при 800 °С приводит к повышению сорбционной емкости



ИК-спектры образца I-3 после прокаливания при различной температуре

сти в 2,7—3,5 раза. В отдельных случаях для образцов с низким содержанием железа (3—5%), полученных методом осаждения (образец I-3), наблюдается обратная зависимость — с повышением температуры прокаливания сорбционная емкость уменьшается. Вероятно, в этих образцах сорбционно активными центрами являются силанольные группы Si—OH на поверхности кремнезема [15], наличие которых подтверждается присутствием в ИК-спектрах полосы поглощения при 958 см<sup>-1</sup>, которая теряет интенсивность при прокаливании (рисунок).

Удельная поверхность полученных композиционных материалов, определенная по сорбции МС, достигает 96,5 м<sup>2</sup>/г (см. табл. 2, образец I-5 при 800). При этом  $S_{уд}$ , определенная по сорбции азота (метод БЭТ), имеет значения в 2—3 раза больше, что вероятно связано с большим количеством микропор.

Магнитные свойства изученных композитных материалов зависят от строения и способа получения [9]. Температурные и полевые зависимости намагниченности свидетельствуют о том, что полученные образцы проявляют суперпарамагнитные свойства, а магнитоактивные частицы в данных композитных материалах имеют некоторое распределение по размеру, что подтверждается данными ПЭМ [9]. У материалов, полученных методом пропитки, магнитное поведение аналогично осажденным образцам, но двукратная пропитка (образец II-5) резко меняет магнитные свойства: намагниченность возрастает в 2,7 раза, тогда как содержание железа увеличивается лишь в 1,2 раза. Прокаливание композиционных материалов при 800 °С ведет к повышению значений намагниченности в 1,2—8,1 раза, в зависимости от содержания железа в образце и метода получения материала.

## Заключение

В структуре материалов, полученных методом осаждения, наноразмерные частицы оксидов железа находятся внутри пористых глобул диоксида кремния. В материалах на основе биогенного кремнезема, полученных методом пропитки, оксиды железа в концентрации менее ~5% располагаются в порах частиц размером 50—200 нм. При более высоком содержании железа его оксиды находятся также и на поверхности кремнезема.

Сорбция на полученных материалах, изученная на растворах метиленового синего, происходит по монослойному механизму на активных центрах и описывается уравнением Ленгмюра. Сорбционная емкость сопоставима для образцов, полученных методом осаждения и методом пропитки, и достигает 27,3 мг/г, что превышает емкость исходных компо-



нентов — кремнезема и ферригидрита — по отдельности. Прокаливание материалов до 800 °С повышает их сорбционную емкость в три раза, а двукратная пропитка — уменьшает в три раза.

Магнитные свойства композиционных материалов зависят от способа их получения, состава и строения. Прокаливание материалов при 800 °С повышает их удельную намагниченность в несколько раз.

Таким образом, метод осаждения с последующим прокаливанием ( $T = 800\text{ °C}$ ) приводит к получению материала с наилучшим сочетанием сорбционных и магнитных свойств.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН № 265-2019-0001.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao J., Wang Y., Luo G., Zhu S. In situ synthesis of magnetic mesoporous silica via sol — gel process coupled with precipitation and oxidation // *Particuology*. 2011. V. 9. P. 56—62.
2. Wanwan M., Kyung H.R. Solid-phase extraction of chlorophenols in seawater using a magnetic ionic liquid molecularly imprinted polymer with incorporated silicon dioxide as a sorbent // *Journal of Chromatography A*. 2018. V. 1559. P. 78—85.
3. Janos P., Kormunda M., Novak F., Zivotsky O., Fuitova J., Pilarova V. Multifunctional humate-based magnetic sorbent: Preparation, properties and sorption of Cu (II), phosphates and selected pesticides // *Reactive and Functional Polymers*. 2013. V. 73 P. 46—52.
4. Lv F., Fu L., Giannelis E.P., Qi G. Preparation of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -capsule composites capable of using as drug delivery and magnetic targeting system from hydrophobic iron acetylacetonate and hydrophilic  $\text{SiO}_2$ -capsule // *Solid State Sciences*. 2014. V. 34. P. 49—55.
5. Zemnukhova L.A., Egorov A.G., Fedorishcheva G.A., Barinov N.N., Sokol'nitskaya T.A., Botsul A.I. Properties of amorphous silica produced from rice and oat processing waste // *Inorganic Materials*. 2006. V. 42. P. 24—29.
6. Nsubuga H., Basheer C., Haider M.B., Bakdash R. Sol-gel based biogenic silica composite as green nanosorbent for chemometric optimization of micro-solid-phase extraction of beta blockers // *Journal of Chromatography A*. 2018. V. 1554 P. 16—27.
7. Tan G., Wu Y., Liu Y., Xiao D. Removal of Pb (II) ions from aqueous solution by manganese oxide coated rice straw biochar — A low-cost and highly effective sorbent // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2018. V. 84. P. 85—92.
8. Schwertmann U., Cornell R.M. *Iron Oxides in Laboratory*, 2nd Ed, Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
9. Panasenko A.E., Tkachenko I.A., Kvach A.A., Zemnukhova L.A. Magnetic Properties of Composite Materials Based on Plant- or Mineral-Derived Amorphous Silica // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017. V. 62. P. 965—969.
10. Zemnukhova L.A., Nikolenko Yu.M. Study by X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Rice Husk and the Products of Its Processing // *Russian Journal of General Chemistry*. 2011. V. 81. P. 694—700.
11. Shapkin N.P., Balanov M.I., Razov V.I., Gardionov S.V., Mayorov V.Yu., Tokar E.A., Papynov E.K., Korochentsev V.V., Leontsev L. B., Slobodyuk A.B., Modin E.B. Staircase polymetal-silicon nanocomplexes — Polymetalphenyl siloxanes: Structure and properties // *Journal of Molecular Structure*. 2018. V. 1156. P. 424—432.
12. Sheng J., Xie Y., Zhou Y. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrophyllite // *Applied Clay Science*. 2009. V. 46. P. 422—424.
13. Bestani B., Benderdouche N., Benstaali B., Belhakem M., Addou A. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant // *Bioresource Technology*. 2008. V. 99. P. 8441—8444.
14. Jia Z., Peng K., Zhu R. Preparation and application of novel magnetically separable  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /activated carbon sphere adsorbent // *Material Science and Engineering B*. 2011. V. 176. P. 861—865.
15. Chukin G.D. *Surface chemistry and structure of dispersed silica*. Paladin, Moscow, 2008.

<b>ООО «Наука и технологии»</b>
Учредитель журнала ООО «Наука и технологии».
Журнал зарегистрирован в Комитете Российской Федерации по печати. Свидетельство о регистрации № 018874 от 27.05.1999 г. Редактор <i>Медведева В.Ф.</i>
Оригинал-макет и электронная версия изготовлены в ООО «Сид».
Сдано в набор ???.?.2019. Подписано в печать ???.?.2019. Формат 60 × 88 1/8. Печать цифровая. Усл. печ. л. 7,76. Уч.-изд. л. ??.?. Тираж 87 экз. «Свободная цена».
Отпечатано в ООО «Сид».