

ВОЗМОЖНОСТЬ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛА ЛИДИТА ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Н.В. Виноградов

Научный руководитель доцент В.В. Тихонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

К приоритетным направлениям развития науки относятся энерго- и ресурсосберегающие технологии, создание и использование новых материалов в промышленности. В связи с этим модификация структуры минералов Кыргызстана для придания им каталитических и селективно-сорбционных свойств представляет несомненный интерес. Катализ играет важную роль в современных химических технологиях. Используя каталитические процессы, получают различные материалы, топливо, удобрения, лекарства, пищевые добавки и т.д. Новые открытия, возникающие в процессе фундаментальных исследований в катализе, предвещают появление технологий, способных существенно изменить химическую промышленность, а также приближают создание общей теории катализа.

Проведён детальный патентный поиск, который подтвердил, что исследования по проблеме модификации структуры минерала лидита для придания ему каталитических и селективно-сорбционных свойств не велись.

Авторами ведутся эксперименты по изучению каталитических свойств переходных металлов, нанесённых на подложку, представляющую собой модифицированные минералы, запасы которых в мире (в том числе в России – Прионежский район, Тетюгинское и Шунгское месторождения) позволяют создавать и использовать катализатор поверхностного типа в промышленных масштабах.

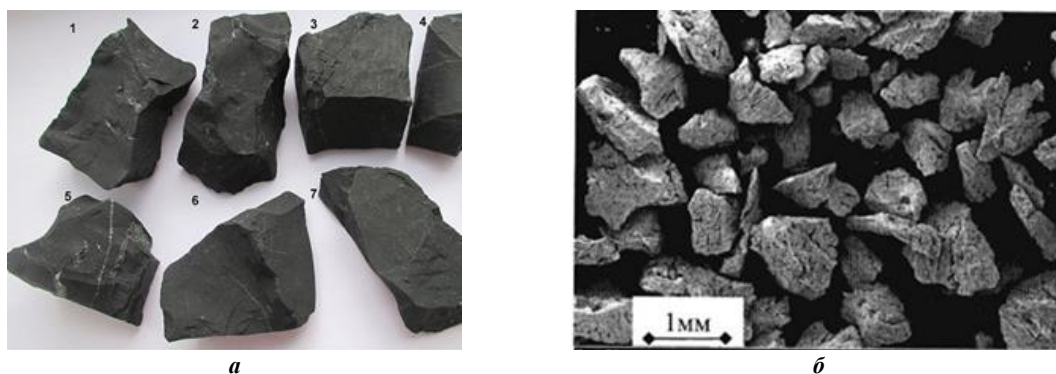


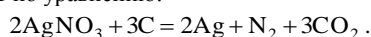
Рис. 1. Внешний вид минерала лидита:

а) крупные куски, подготовленные для микроскопических исследований;

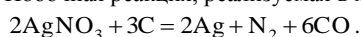
б) мелкая крошка, подготовленная для исследования каталитических свойств

На основе проведённых исследований по модификации поверхности лидитов отмечено появление каталитической способности в окислительно-восстановительных реакциях в поверхностном слое минерала [1]. Сделано предположение, что на основе лидитов возможен синтез катализаторов поверхностного типа и может быть разработана концепция создания наноразмерных каталитических центров на твёрдых поверхностях методом обмена наноразмерного углерода на переходные металлы. Таким образом удалось бы достичь максимального использования каталитических свойств металла на единицу массы, что особенно ценно для драгоценных и редких переходных элементов [2].

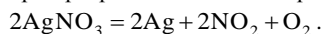
Для обмена углерода на переходные металлы, нитраты которых относительно устойчивы в расплавленном виде и оксиды легко восстанавливаются при низких температурах (серебро, палладий), обмен происходит достаточно легко до металлической фазы. Для таких переходных металлов, как никель, кобальт, медь получить металлическую фазу в результате взаимодействия углерода с нитратами затруднительно. Это объясняется тем, что нитраты легко разлагаются до точки плавления (порядка 100 °С), а образующиеся оксиды требуют высоких температур для восстановления углеродом. Поэтому для создания каталитического слоя на поверхности лидита для серебра и палладия достаточен прогрев до точки плавления, хотя обмен углерода на металл начинается уже в крепких концентрированных растворах при температуре на 20–50 °С ниже точки плавления, что фиксируется с помощью рентгенофазового анализа. Но каталитические свойства образцов, полученных прогревом растворов нитратов, оказались очень низкими по своим характеристикам. Для серебра, внедрённого в лидит, хорошие характеристики по разложению щелочного раствора пероксида водорода получаются при длительном прогреве расплава нитрата серебра при 210 °С и при прогреве выше точки плавления на 20–50 °С. Основная реакция по образованию каталитических центров на поверхности лидита проходит по уравнению:



Побочная реакция, реализуемая в меньшей доле:



При прогреве выше 300 °С происходит самопроизвольное разложение нитрата серебра по реакции:



Такую реакцию можно считать паразитной, поэтому нагрев выше 300 °С нежелателен и приводит к появлению порошкообразного серебра не на поверхности минерала, а в объёме, и легко смывается в ходе промывки образцов.

Вид поверхности катализатора на основе лидита, обработанного нитратом серебра представлен на рис. 2.

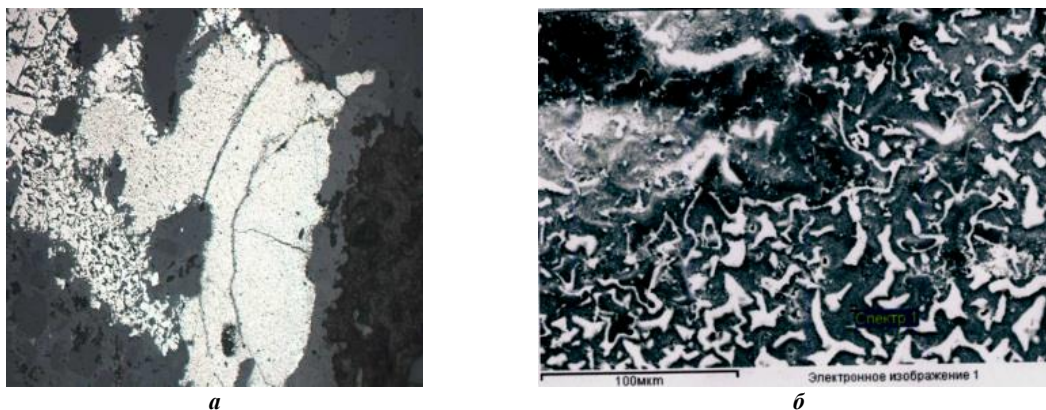


Рис. 2. Вид поверхности катализатора на основе лидита, обработанного нитратом серебра
а) общий вид участка ($\times 300$);
б) структура поверхностного слоя ($\times 2000$):
белый цвет – серебро, тёмный – лидит (контраст приведен по серебру)

Для создания каталитического слоя с помощью железа, меди и цинка больше подходит способ обмена растворов солей металлов на предварительно окисленную азотной кислотой углеродистую часть поверхности. Для примера на рис. 3 приведена фотография участка поверхности, обработанной смесью растворов солей переходных металлов.

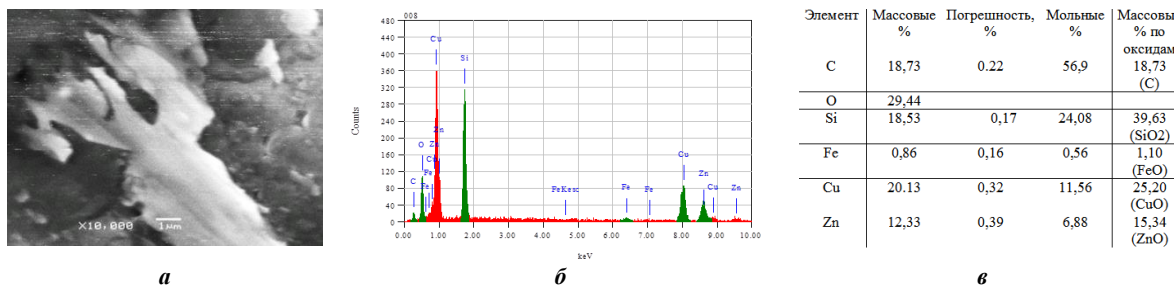


Рис. 3. а) вид поверхности катализатора на основе лидита, обработанного нитратами Fe, Cu, Zn;
б) микрондовый анализ светлого участка; в) количественное соотношение распределения элементов

Из рис. 3 видно, что отдельные участки минерала, содержащие окисленный азотной кислотой углерод, достаточно эффективно сорбируют цинк и медь, и слабо сорбируют железо. Это происходит за счёт обмена водорода карбоксильных групп окисленного углерода на ион переходного металла. Последующий прогрев при высокой температуре (500–700 °С) в защитной атмосфере может привести к получению металлической фазы в данных точках. Проверка относительных каталитических свойств таких катализаторов может проводиться по упрощённой методике путём разложения пероксида водорода.

Катализаторы поверхностного типа (КПТ), предлагаемые авторами, несомненно, найдут применение не только в исследовательской работе по теории катализаторов, но и в промышленном производстве. Несмотря на малое соотношение «каталитические свойства – масса катализатора», они имеют близкое к теоретическому соотношение «каталитические свойства – масса металла-катализатора». Разработка катализаторов по планируемой методике значительно удешевит их производство, уменьшит расход металлов на единицу каталитически активной площади. Создание катализаторов поверхностного типа на основе природных материалов (в частности, лидита) и разработка теории изготовления их искусственных аналогов с использованием технологии «трёх э» (экономическая выгода, энергосбережение, экологическая чистота), предложенной авторами, позволит выйти на мировой рынок с научной теорией и конкретными инновационными практическими разработками.

Использование КПТ в промышленности поможет решению проблем теплообмена в химических реакторах, упростит процесс регенерации каталитических поверхностей, благодаря улучшенному доступу реагентов к каталитическим центрам.

Литература

1. Tuzova O.L., Vinogradov N.V. and other. Preparation of Catalitic Surfase of lidit Powder / European Science and Technology: Materials of the VII International Research and Practice Conference. – Munich, 2014. – Vol. II. – P. 285 – 290.
2. Vinogradov N.V., Vinogradov V.V., Tuzova O.L. Absorption of Metals by the Surface of the Mineral of Lydite // The way of science. – Волгоград, 2014. – № 4 (4). – С. 10 – 13.

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЧНОГО ПЕСКА**

А.Р. Винокуров¹, А.С. Журавков², Д.В. Мартемьянов¹

Научный руководитель ассистент О.А. Немцова¹

¹ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

² *Академлицей, г. Томск, Россия*

Проблема очистки воды имеет сегодня первостепенное значение [1]. Для удаления механических загрязнений из очищаемых вод применяют различные загрузки к фильтрам [2]. Среди наиболее дешёвых и доступных загрузок используют речной (кварцевый) песок [3]. После забивания слоя песка механическими загрязнениями, его регенерируют обратной промывкой, освобождая от грязи.

Но кроме механических загрязнений находящихся в гидросфере, в воде присутствуют также химические примеси. Одним из наиболее часто встречающихся в воде химических элементов является железо в двух, или трёхвалентном состоянии. Представляет определённый интерес возможность использования речного песка для извлечения железа из воды.

Целью данной работы является исследование свойств различных образцов речного песка, при извлечении ионов Fe^{3+} из модельного раствора.

Для исследований были взяты 4 образца речного песка:

№ 1 – песок из Вьетнама (провинция Фантьет) светло-коричневого цвета;

№ 2 – песок из Вьетнама (провинция Фантьет) тёмно-красного цвета;

№ 3 – песок из Вьетнама (провинция Фантьет) светло-коричневого цвета;

№ 4 – песок из России (п. Киреевск, Томск) серого цвета.

Красноватый цвет песков из Вьетнама объясняется насыщенностью их структуры железом, которое вымывалось из почвы дождями и на протяжении долгого времени оседало на песках.

На рис. 1 представлен каньон из красного песка, находящийся в провинции Фантьет (Вьетнам), близ деревни Муй-Нэ.



Рис. 1. Каньон во Вьетнаме из красного песка

Для оценки структурных характеристик образцов песка использовали метод тепловой десорбции азота. По данным измерения оценивали площадь удельной поверхности и значения удельного объема пор образцов с использованием анализатора «СОРБОМЕТР М».

Вымывание железа из образцов песка проводилось в дистиллированной воде, с использованием магнитной мешалки. Пропорции брались в соотношении 1 г песка на 100 см³ дистиллированной воды.

Процесс сорбции проводился в статическом режиме, с использованием магнитной мешалки, при скорости вращения до 200 об/мин. Для проведения эксперимента брали навеску исследуемого образца песка массой 0,5 г, помещали её в стеклянный стакан объёмом 100 см³ и заливали 50 см³ модельного раствора, содержащего ионы Fe^{3+} , с начальной концентрацией 11,3 мг/дм³. Модельный раствор готовили на дистиллированной воде с использованием государственного стандартного образца состава ионов железа.