

5. Ivanchina, E., Ivashkina, E., Nazarova, G., “Mathematical modeling of catalytic cracking riser reactor”, *Chemical Engineering Journal*, 329 (2017), 262-274.
6. Pitault, I., Nevicato, D., Forissier, M. Bernard, J.R., “Kinetic model based on a molecular description for catalytic cracking of vacuum gas oil”, *Chemical Engineering Science*, 49 (1994), 4249-4262.
7. Nazarova, G., Ivashkina, E., Ivanchina, E., Vosmerikov, A., Vosmerikov, L., Antonov, A., “A model of catalytic cracking: Product distribution and catalyst deactivation depending on saturates, aromatics and resins content in feed”, *Catalysts*, 11 (2021), 701-717.
8. Stull, D.R., Sinke, G.C., “Thermodynamic properties of the elements”, *Advances in Chemistry Series*, 18 (1956).

Хэ Яньни (Китай)

Томский политехнический университет, г. Томск

Научный руководитель: Годымчук Анна Юрьевна,
канд. техн. наук, доцент

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ НА ИХ АГРЕГАЦИЮ В БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ

Введение

Наночастицы никеля обладают уникальными физико-химическими свойствами, поэтому имеют широкие перспективы применения для авиации, охраны окружающей среды, катализа и других областей. Примерами материалов, включающих наночастицы никеля, являются катализаторы [1], клеи [2], магнитные [3] и проводящие материалы [4]. В связи с растущим спросом увеличивается количество источников, выбрасывающих наночастицы в окружающую среду [5]. При попадании в гидросферу наночастицы могут быть токсичными для животных [6] и растений [7].

В литературе показано, что токсичность наночастиц преимущественно зависит от их размера [8] и концентрации [9, 10]. Не смотря на высокую актуальность, до сих пор очень мало данных о влиянии поведения наночастиц в водных средах, и тем более о прогнозировании биологических свойств с учетом их коллоидного состояния.

Таким образом целью данной работы было определение влияния концентрации наночастиц на их агрегацию в жидкой среде.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования были выбраны наночастицы никеля (Ni). Согласно данным производителя (Передовые порошковые технологии, Россия) частицы имели состав никеля (99.8%мас.), средний размер частиц 70-80 нм и удельную поверхность 6,0 м²/г.

Приготовление сток-суспензии включало смешивание 5...500 мг наночастиц (весы ALC-110d4 Acculab, Россия, точность ±0,0001) в стакане с 1 л раствора Хьюитта (табл.1) на основе дистиллированной воды (рН=6,11±0,2, проводимость 0,2 мкС, Аквадистиллятор ДЭ-4 ТЗМОИ, Тюмень Медико, Россия) с помощью обработки в ультразвуковой ванне ГРАД 28-35 (Grade Technology, Россия, 55 Вт) в течение 10 мин.

Таблица 1

Элементный и солевой состав раствора Хьюитта

Элемент	Концентрация, мг/л	Вещество	Концентрация, мг/л
N	168	NH ₄ NO ₃	80
P	41	KH ₂ PO ₄	91
Ca	160	Ca(NO ₃) ₂ ×4H ₂ O	944
K	56	KNO ₃	202
Mg	36	MgSO ₄ ×7H ₂ O	369
Zn	0,07	ZnSO ₄ ×7H ₂ O	290
B	0,54	H ₃ BO ₃	3100
Fe	2,8	FeSO ₄ ×7H ₂ O	13900
Cu	0,06	CuSO ₄ ×5H ₂ O	250
Mo	0,04	(NH ₄) ₂ ×MoO ₄	200

50 мл свежеприготовленной суспензии добавляли в пробоотборник лазерного анализатора SALD-7101 (Shimadzu, Япония), заполненного 200 мл раствором Хьюита, и измеряли размеры частиц и агрегатов при разных концентрациях (лазер 375 нм). Измерения проводились при включенном ультразвуке (40 Вт). Результаты измерений представляют собой массив данных для построения количественной кривой распределения по размерам в диапазоне 0,01...300 мкм и для расчета среднего размера агрегатов (d_{cp}) по формуле:

$$d_{cp} = \sum d \cdot \frac{q(\%)}{100} \quad (1),$$

где d – размер частиц в дисперсии, q – дифференциальный процент частиц с размером d в дисперсии.

Измерения проводят не менее трех раз.

Результаты и обсуждение

В работе показано, что при попадании в буферный раствор наночастицы Ni агрегируют. Но сама агрегация сильно зависит от концентрации наночастиц в буфере показано на рисунках 1 и 2.

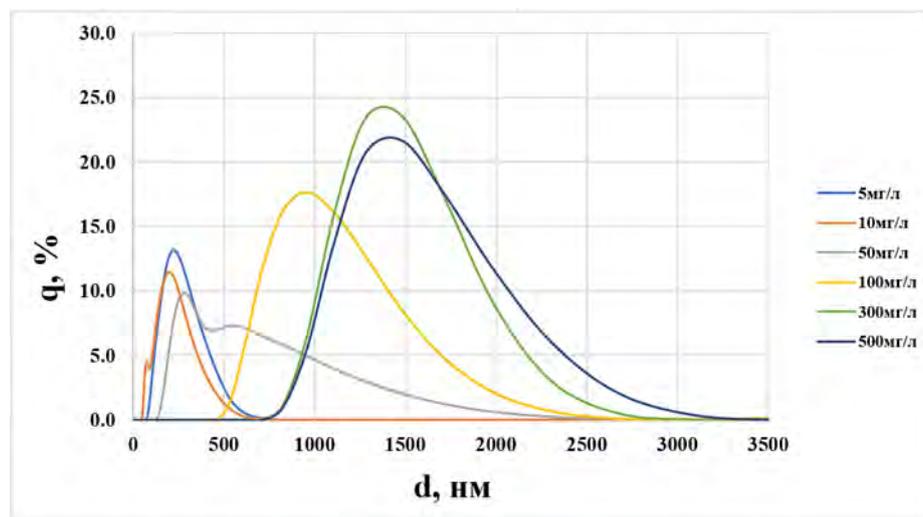


Рис. 1. Распределение частиц Ni по размерам при различных концентрациях наночастиц в буфере

Установлено, что по мере увеличения концентрации агрегация суспензий усиливается, что подтверждается тем, что кривая распределения смещается вправо. Так, в ряду концентрации наночастиц 5...50...100...500 мг/л, модальный размер (d_{mod}) увеличивается и составляет 220...295...955...1481 нм, соответственно (рис.1).

Усредненные данные (рис.2) подтверждают сделанные выводы об усилении агрегации при увеличении содержания наночастиц: при увеличении концентрации в 100 раз (от 5 до 500 мг/л) средний размер частиц увеличивается в ~6 раз. Если сравнить концентрационные участки, то можно увидеть, что наибольшее влияние содержание частиц оказывает в диапазоне 10...100 мг/л. Если обозначить скорость изменения размера как разницу в среднем размере (Δd), то увидим, что Δd составляет 1000 нм для содержания 10...100 мг/л по сравнению с 200 нм в диапазоне 100...500 мг/л (рис.2).

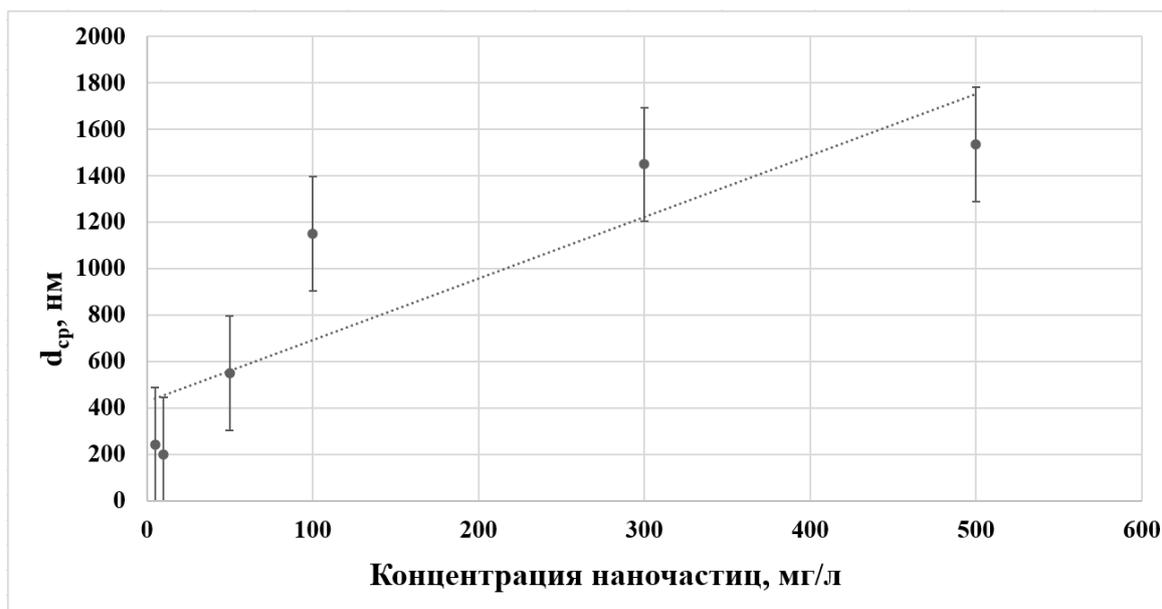


Рис. 2. Средний размер частиц при разных концентрациях

Полученные данные частично согласуются с литературными данными, согласно которым при увеличении концентрации наночастиц Ni от 0.003 до 0.01 г/мл размер агрегатов сначала уменьшается от 2.37 до 2.07 мкм, а при дальнейшем увеличении до 0.013 г/мл размер частиц увеличивается от 2.07 до 2.27 мкм [11]. В другой работе показано, что при концентрации наночастиц FeO от 50...100 мг/л средний размер частиц составлял 2...8 мкм [12].

Заключение

На примере электровзрывных наночастиц Ni со средним размером 70-80 нм исследовано влияние концентрации наночастиц на их агрегацию в буферном растворе, моделирующем почвенную среду. Показано, что по мере увеличения концентрации агрегация усиливается. Так, при содержании частиц 5...50...100... 500 мг/л средний размер агрегатов составляет 241...549...1148...1534 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li W., Zhu J.-H., Qi J.-H. Application of nano-nickel catalyst in the viscosity reduction of Liaohe extra-heavy oil by aqua-thermolysis // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2007. – Vol.35. – P.176-180.
2. Kale V. N., Kumaraguru S., Saravanan G., Jalaluddeen A. S., Rajkumar P., Subadevi R., Sivakumar M., Gnanamuthu R. Influence of nickel strike as adhesive layer on electrodeposited Zn-Co-Ni alloy and their performance in metal-finishing // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol.40. – P.248-258.

3. Rana G., Dhiman P., Kumar A., Dai-Viet N. V., Sharma G., Sharmab S. Naushad M. Recent advances on nickel nano-ferrite: A review on processing techniques, properties and diverse applications // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2021. – Vol.175. – P.182-208.
4. Rezaga F.Y.B., Balela M.D.L. Synthesis and characterization of nickel-coated copper nanowires for flexible conductive thin film applications // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol.22. – P. 241-247.
5. Крысанов Е. Ю., Павлов Д.С., Демидова Т.Б., Дгебуадзе Ю.Ю. Наночастицы в окружающей среде и их влияние на гидробионтов // *Известия РАН. Серия биологическая*. – 2010. – № 4. – С. 478-485.
6. Gomes S. I. L., Roca C.P., Scott-Fordsmand J.J., Amorim M.J.B. High-throughput transcriptomics: Insights into the pathways involved in (nano)nickel toxicity in a key invertebrate test species // *Environmental Pollution*. – 2019. – Vol. 254. – P. 131-140.
7. Molas J., Baran S. Relationship between the chemical form of nickel applied to the soil and its uptake and toxicity to barley plants // *Geoderma*. – 2004. – Vol.122. – P. 247-255.
8. Ren M., Horn H., Frimmel F.H. Aggregation behavior of TiO₂ nanoparticles in municipal effluent: Influence of ionic strength and organic compounds // *Water Research*. – 2017. – Vol.123. – P.676-686.
9. Elham Y., Sina F., Ali R., Lok R., Particle size and concentration dependent toxicity of copper oxide nanoparticles (CuONPs) on seed yield and antioxidant defense system in soil grown soybean // *Science of the Total Environment*. – 2020. – Vol.715. – P. 136994.
10. Xiao J., Huang J., Wang M., Huang M., Wang Y., The fate and long-term toxic effects of NiO nanoparticles at environmental concentration in constructed wetland: Enzyme activity, microbial property, metabolic pathway and functional genes // *Journal of Hazardous Materials*. – 2021. – Vol.413. – P. 125295.
11. Dong K., Pei X., Chu G., Zou H., Luo Y., Zhang L., Sun B., Chen J., Dispersion and hydrogenation property of nano-Ni in ethanol solution in a stirring tank reactor // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol.377. – P.119826.
12. Baalousha M., Aggregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: Influence of particle concentration, pH and natural organic matter // *Science of the Total Environment*. – 2009. – Vol.407. – P.2093-2101.