

ISSN 1563-0331
eISSN 2312-7554
ИНДЕКС 75879; 25879

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ҚазҰУ ХАБАРШЫСЫ

ХИМИЯ СЕРИЯСЫ

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

ВЕСТНИК КазНУ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

CHEMICAL BULLETIN

OF KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY

№ 3(90)

Алматы
"Қазақ университеті"
2018

Основан 22.04.1992 г.
Регистрационное свидетельство № 766
Выходит 4 раза в год

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР СЕРИИ «ВЕСТНИК КАЗНУ»

Академик Мутанов Галымкаир Мутанович
ректор КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА «ВЕСТНИК КАЗНУ. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»

НАУЧНЫЙ РЕДАКТОР

Кенесов Булат Нурланович
кандидат химических наук, профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан
bkenessov@cftma.kz

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАУЧНОГО РЕДАКТОРА

Буркитбаев Мухамбектали Мырзабаевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

ОТВЕТСТВЕННЫЕ СЕКРЕТАРИ

Галеева Алина Кулбаевна
кандидат химических наук
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан
editor@bulletin.chemistry.kz

Адильбекова Акбота Оразбаекевна
кандидат химических наук, доцент
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

НАУЧНЫЕ РЕДАКТОРЫ

Уракаев Фарит Хисамутдинович
доктор химических наук, профессор
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

Уралбеков Болат Муратович
кандидат химических наук, ассоциированный профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа,
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Шмаков Сергей Николаевич
кандидат химических наук
Университет Коннектикута, США

Koziel Jacek
PhD, профессор
Университет штата Айова, США

Carlsen Lars
доктор наук, профессор
Awareness Center, Роскильде, Дания

Сейлханова Гульзия Амангельдиевна
доктор химических наук, доцент
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Djenizian Thierry
PhD, профессор
Center of Microelectronics in Provence, MINES Saint-Étienne, Франция

Корулькин Дмитрий Юрьевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Turdean Graziella
PhD, ассоциированный профессор
University "Babes-Bolyai", Cluj-Napoca, Румыния

Онгарбаев Ердос Калимуллаулы
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

**ВЕСТНИК КАЗНУ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ**

№ 3(90)

Редакторы: Адильбекова А.О., Галеева А.К., Кенесов Б.Н.

ИБ №12452

Формат 60x84 1/8.
Объем 8.08 п.л. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Заказ №8290. Тираж 29 экз. Цена договорная.
Издательский дом «Қазақ университеті»
Казахского национального университета имени аль-Фараби.
050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71, КазНУ.
Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».

© КазНУ им. аль-Фараби, 2018

ИБ №12452

Пішімі 60x84 1/8. Көлемі 8.08 б.т. Офсетті қағаз. Сандық басылыс.
Тапсырыс №8290. Таралымы 29 дана. Бағасы келісімді.
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің
«Қазақ университеті» баспа үйі.
050040, Алматы қ., әл-Фараби даңғылы, 71.
«Қазақ университеті» баспа үйінің баспаханасында басылды.

© Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2018

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких порошковых материалов на основе диборида циркония из борсодержащего минерального сырья Республики Казахстан

²Батқал А.Н., ¹Темирланова Г.К.*,
¹Сатыбалдиев Е.М., ^{1,2}Сейдуалиева А.Ж.,
^{1,2}Абдулкаримова Р.Г.

¹Казахский национальный университет
им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
²Институт проблем горения,
Алматы, Казахстан
*E-mail: temyrlanova.gulnaz@gmail.com

Цель данной работы – синтез тугоплавких порошков диборида циркония в режиме горения. Одним из эффективных методов такого синтеза является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) с предварительной механической активацией (МА) исходных компонентов. Исходные компоненты СВ-синтеза: боратовая руда, циркон, порошковый алюминий и магний. После СВ-синтеза полученный продукт обрабатывали 37,5% HCl и промывали дистиллированной водой. Конечный состав и микроструктура СВС продуктов были исследованы методами рентгено-фазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Борсодержащие СВС-порошки могут использоваться в качестве биозащиты в ядерной технике, а также для производства абразивных порошков, керамических, композиционных материалов и покрытий.

Ключевые слова: диборид циркония; самораспространяющийся высокотемпературный синтез; механическая активация.

Қазақстан Республикасының борқұрамды минералды шикізаттарынан цирконий дибориді негізінде қиынбалқитын ұнтақ материалдардың өздігінен таралатын жоғарытемпературалы синтезі

²Батқал А.Н., ¹Темирланова Г.К.*,
¹Сатыбалдиев Е.М., ^{1,2}Сейдуалиева А.Ж.,
^{1,2}Абдулкаримова Р.Г.

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Алматы, Қазақстан
²Жану проблемалары институты,
Алматы, Қазақстан
*E-mail: temyrlanova.gulnaz@gmail.com

Бұл жұмыстың мақсаты – жану режимінде цирконий дибориді негізінде қиынбалқитын ұнтақтардың синтезі. Мұндай синтездің эффективті әдістерінің бірі – алдын ала механикалық активтеуден өткен бастапқы компоненттердің өздігінен таралатын жоғарытемпературалы синтезі (ӨЖС). ӨЖ-синтезінің бастапқы компоненттері: борат рудасы, циркон, ұнтақты алюминий мен магний. ӨЖ-синтезінен кейін алынған өнім 37,5% HCl ерітіндісімен өңделіп, дистилденген сумен шайылды. ӨЖС өнімінің соңғы құрамы мен микроқұрылымы рентгенфазалық талдау (РФАТ) және сканирлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) әдістерімен зерттелді. Борқұрамды ӨЖС-ұнтақтары биоқорғаныс ретінде ядролы техникада, абразивті ұнтақтар, керамикалық, композитті материалдар алуда қолданыла алады.

Түйін сөздер: цирконий дибориді; өздігінен таралатын жоғарытемпературалы синтез; механикалық активтеу.

Self-propagating high- temperature synthesis of refractory powder materials based on zirconium diboride obtained from boron- containing mineral raw materials of the Republic of Kazakhstan

²Batkal A.N., ¹Temirlanova G.K.*,
¹Satybaldiyev E.M., ^{1,2}Seydualieva A.Zh.,
^{1,2}Abdulkarimova R.G.

¹Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
²Institute of Combustion Problems,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: temyrlanova.gulnaz@gmail.com

The goal of the present work is the synthesis of the refractory zirconium diboride powder in the combustion mode. One of the most effective methods of synthesis of the refractory zirconium diboride powder is the self-propagating high-temperature synthesis method (SHS) with a preliminary mechanical activation of the initial components. Initial components of the SH-synthesis are borate ore, zircon, aluminum powder and magnesium. After the SH-synthesis obtained products were processed by 37.5% HCl and were washed with distilled water. Final composition and microstructure of SHS products were investigated with X-ray phase analysis and SEM. Boron-containing SHS-powders can be used as bio-protection in nuclear engineering, production of abrasive powders, ceramic, composite materials and coatings.

Keywords: zirconium diboride; self-propagating high-temperature synthesis; mechanical activation.



Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких порошковых материалов на основе диборида циркония из борсодержащего минерального сырья Республики Казахстан

²Батқал А.Н., ¹Темирланова Г.К.*, ¹Сатыбалдиев Е.М., ^{1,2}Сейдуалиева А.Ж.,
^{1,2}Абдулкаримова Р.Г.

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

*E-mail: temyrlanova.gulnaz@gmail.com

1. Введение

Методы получения боридов подробно описаны и обсуждены многими исследователями, а предложенная классификация методов получения боридов, основанная на различных типах химического взаимодействия, существенно не изменилась. Основными являются синтез из элементов, метод, основанный на взаимодействии металлсодержащих и борсодержащих соединений металла и бора в присутствии водорода, электролиз расплавленных сред и др. [1-3]. Однако традиционные методы, кроме всего прочего, связаны с большими энергетическими затратами.

Одним из прогрессивных методов получения композиционных материалов, том числе боридсодержащих, является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Метод СВС относится к экстремальным технологиям получения материалов, позволяющим получать материалы с заданными свойствами, которые не представляется возможным получить традиционными методами. СВС – нетрадиционный технологический процесс получения материалов, основанный на проведении экзотермической химической реакции взаимодействия исходных реагентов в форме горения, отличающийся простотой и малой энергоемкостью. В настоящее время СВС сформировался как крупное технологическое направление, способное решать комплекс задач по получению химических продуктов заданного состава [4-8].

Развитие современной науки и техники тесно связано с разработкой и получением новых материалов, улучшением их свойств, снижением стоимости их промышленного производства, возможности их многократной утилизации и регенерации, особенно в условиях истощения не возобновляемых источников сырья. Поэтому с материаловедческими задачами тесно связаны проблемы разработки ресурсосберегающих процессов комплексной переработки минерального сырья, позволяющие получать целевой продукт в одну-две технологические операции [9]. При этом важнейшая задача – сокращение или замена сложных, энергоемких, экологически опасных процессов пирометаллургии и гидрометаллургии при обработке минерального сырья. Этой задаче в полной мере отвечает эффективный метод СВС получения высокодисперсных порошков тугоплавких соединений и объемных материалов, обеспечивающий безотходность производства, получение материалов заданной структуры и свойств [8-10].

В последнее время метод СВС используется наряду с механохимической активацией (МА), так называемый МА СВС. Механическая активация реагентов перед проведением СВС-процесса является очень важной стадией. С помощью МА можно существенно интенсифицировать гетерогенные процессы, МА приводит к увеличению химической активности обрабатываемых частиц за счет повышения их дефектности и/или увеличения реакционной поверхности (за счет уменьшения размеров частиц). Таким образом, МА подготавливает частицы к активному реагированию. Механическая активация может оказывать

влияние как на скорость и условия распространения фронта волны горения (макрокинетический эффект), так и на форму и размеры кристаллитов, на пористость структуры (структурный эффект) [10].

Наиболее эффективно на процессы СВС наноразмерных материалов (порошков) влияют механические воздействия. К ним относятся: предварительная механическая обработка шихты, механические воздействия на горящий образец и механическая обработка продуктов [5,11].

Процесс СВС является весьма перспективным и для получения наноматериалов: наноразмерных порошков, волокон и пленок, а также наноструктурных компактных материалов, что приобретает особое значение в наше время, которое называют временем начала третьей научно-технической революции – индустрии наносистем. Одно из важнейших направлений нанотехнологии в настоящее время – это получение наноразмерных порошков (нано-порошков). Изменение фундаментальных свойств традиционных материалов в нанодисперсном состоянии открывает широкий диапазон применения нанопорошков в области создания новейших материалов и технологий. Особый интерес к тугоплавким нанопорошкам связан с их применением в качестве исходного сырья при производстве керамических, магнитных и композиционных материалов, сверхпроводников, солнечных батарей, фильтров и др. [11-14].

Развитие производства и технологии соединений бора связано с открытием, освоением и промышленным использованием месторождений борсодержащего сырья. Создание новых материалов с различным комплексом свойств нового уровня качества на базе широко распространенного сырья, в том числе и техногенного, в настоящее время определяется задачами научно-технического прогресса. Одним из основных источников борных руд Казахстана являются месторождения элювиальных боратов Индерского соляного купола, уникальные в своем роде и не имеющие себе аналогов среди известных в мире месторождений бора. Эксплуатация Индерского месторождения ведется с середины прошлого столетия. Залежи элювиальных боратов разрабатываются карьерным способом и в настоящее время. Руды Индерского месторождения представлены в основном ашаритом, гидроборатом и улеситом. Среднее содержание B_2O_3 в Индеровских рудах составляет 15-17%, сосредоточено в гипсовых шляпах, реже встречаются и более богатые руды (22,0-27,5%) [15]. Исследование условий получения, закономерностей горения и механизма образования тугоплавких порошков контролируемого состава в режиме СВС с использованием борсодержащего сырья имеет, безусловно, научное и практическое значение [15,16].

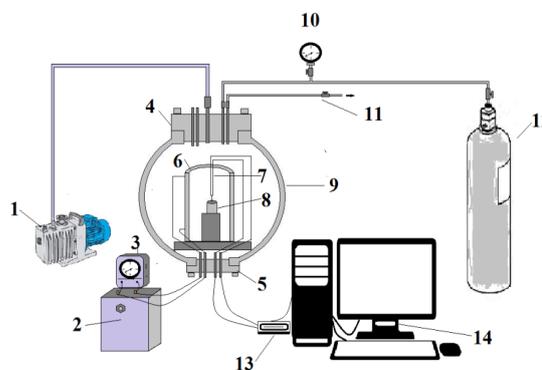
2. Эксперимент

Для получения тугоплавких порошковых материалов готовили образцы из шихты, которая содержит порошковый

силикат циркония (циркон Обуховского месторождения РК), оксид циркония, порошок магния, порошок алюминия, соляную кислоту (37,5%), обогащенную боратовую руду Индерского месторождения РК (содержание оксида бора до 40%).

Предварительную механическую активацию проводили в высокоэнергетической планетарно-центробежной мельнице Pulverisette 5 (Fritsch, Германия). Смеси готовили при стехиометрическом соотношении компонентов.

Для проведения СВ-синтеза с целью получения тугоплавких порошков боридов циркония были исследованы системы $ZrSiO_4$ -Al- B_2O_3 (руда) и ZrO_2 -Mg- B_2O_3 (руда). СВ-синтез в условиях высокого давления аргона проводился на исследовательской установке в реакторе высокого давления, представленной на рисунке 1. Установка обеспечивала давление аргона внутри реактора до 30 атм.



Обозначения: 1 – вакуумный насос, 2 – трансформатор, 3 – амперметр, 4 – верхняя крышка реактора, 5 – нижняя крышка реактора, 6 – трубчатая нагревательная печь, 7 – термopара, 8 – образец, 9 – корпус реактора, 10 – манометр, 11 – впускной и выпускной вентили, 12 – баллон с аргоном, 13 – блок системы сбора данных LTR-U-1, 14 – компьютер.

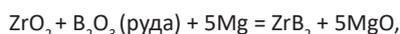
Рисунок 1 – СВС-реактор высокого давления

Приготовленные составы (шихта в насыпной массе) в стеклоглеродном тигле помещали в реактор, где при давлении аргона 10 атм проводили СВ-синтез борсодержащих тугоплавких порошков. Поджиг реакционной смеси в реакторе высокого давления осуществляли при помощи вольфрамовой спирали, через которую пропускался электрический ток. Температура образца после инициирования процесса горения фиксировалась с помощью компьютера и специального программного обеспечения, которое в реальном времени считывает данные с вольфрам-рениевых термopар BP5/20 с толщиной спая 200 мкм. После СВ-синтеза порошок выщелачивали соляной кислотой при нагревании и промывали дистиллированной водой.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре «ДРОН-4М» с использованием кобальтового K_{α} -излучения в интервале $2\theta=20^{\circ}-70^{\circ}$. Морфологию полученных образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе QUANTA 3D 200i (FEI, США).

3. Результаты и обсуждение

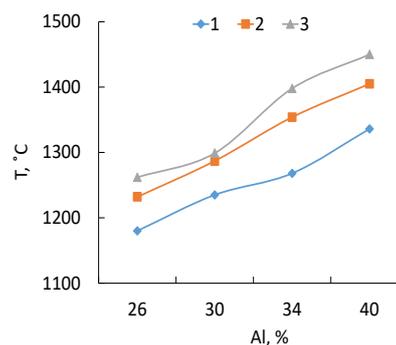
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез проводили в системах $ZrO_2-B_2O_3$ (руда)-Mg и $ZrSiO_4-B_2O_3$ (руда)-Al по реакциям:



Для получения тугоплавких порошковых материалов количество циркона, магния, алюминия и боратовую руду меняли в ходе экспериментов и рассчитывали с учетом стехиометрии и возможности оптимизации содержания магния и алюминия в исходной смеси компонентов для увеличения реакционной способности в реакциях алюмотермического и магнийтермического горения. Исследованы закономерности горения в зависимости от содержания в составе шихты алюминия и магния (рисунки 2 и 3).

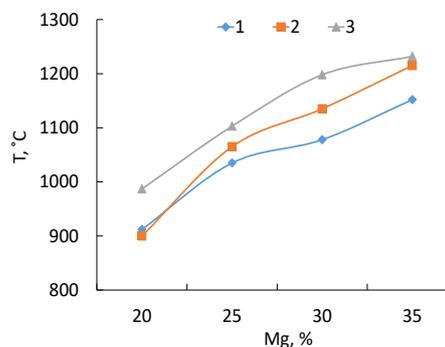
Из рисунка 2 видно, что на температуру горения влияет состав шихты, а именно, содержание алюминия и время предварительной МА шихты. С увеличением количества алюминия и времени МА температура СВС повышается. Из экспериментов установлено оптимальное содержание алюминия 30-40 масс. % в шихте. Ранее нами было изучено влияние давления аргона на параметры СВС-процесса, оптимальным установлено давление в реакторе 10 атм. Это обусловлено тем, что основное тепловыделение экзотермических составов происходит за счет алюмотермического или магнийтермического восстановления циркония. При проведении синтеза горением при давлении 5 атм наблюдали неполный синтез искоемых целевых продуктов: магний и алюминий не в полной мере реагировали с исходными компонентами шихты. При увеличении давления выше 10 атм снижалась температура СВС. Известно, что с увеличением давления теплопроводность газа резко увеличивается, что приводит к увеличению теплотермической потери и снижению температуры в системе [17,18].

Использование металлического порошкового магния и алюминия в борсодержащих системах в качестве активного восстановителя позволяет достигать высоких температур в процессах технологического горения. Важным параметром СВС-систем, влияющим в итоге на качество синтезированного продукта, является температура горения. Как известно, в соответствии с эмпирическим критерием Мержанова, чтобы реакция прошла в режиме



Обозначения: 1 – без МА; 2 – МА 5 мин; 3 – МА 10 мин.

Рисунок 2 – Зависимость температуры горения системы $ZrSiO_4-B_2O_3-Al$ (Al 30%) в инертной среде от содержания алюминия и времени активации ($p = 10$ атм)



Обозначения: 1 – без МА; 2 – МА 5 мин; 3 – МА 10 мин.

Рисунок 3 – Зависимость температуры горения системы $ZrO_2-Mg-B_2O_3$ (Mg 31%) в инертной среде от содержания магния и времени активации ($p = 10$ атм)

горения при отсутствии предварительного подогрева, адиабатическая температура не должна быть меньше, чем $1200-1500^{\circ}C$ [4,7]. Ранее нами были проведены термодинамические расчеты адиабатической температуры горения ($T_{ад}$) и состава продуктов горения системы $ZrSiO_4-Mg-B_2O_3$ (руда) с помощью программы «Thermo», разработанной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения (ИСМАН) Российской академии наук (Черноголовка) [19]. На практике обычно температуры горения, измеренные тем или иным методом, имеют значительно меньшие значения, чем расчетные. Это связано с тем, что в реальных условиях СВС-образцы имеют значительные тепло- и массообмен с окружающей средой. Кроме того, зачастую в СВС-системах присутствуют продукты синтеза, которые имеют фазовые переходы до $T_{ад}$. Обычно эти фазовые переходы происходят с затратой энергии, что является термостабилизирующим фактором для СВС-систем.

Высокая температура реакции обеспечивает синтез фаз, обладающих высокой температурой плавления, что позволяет применять полученные продукты реакции в огнеупорной промышленности. Из рисунка 3 следует, что температура СВ-синтеза для системы $ZrSiO_4$ - Mg - B_2O_3 (руда) составляет 1250-1300°C. Исследовано влияние состава шихты, времени предварительной механоактивации на температуру горения системы на примере системы ZrO_2 - Mg - B_2O_3 (руда). Из рисунка 3 видно, что с увеличением времени МА и количества магния повышается температура горения. Известно, что чем больше время предварительной МА, тем выше температура горения, следовательно, более полно проходят реакции в волне горения. Ускорение химической реакции при механической активации обусловлено «накачкой» в реагирующие вещества дополнительной (избыточной) энергии, которая

накапливается в образующихся структурных дефектах. Избыточная энергия уменьшает активационный барьер химической реакции [10,16].

В таблице 1 приведен фазовый состав продуктов СВС в среде аргона системы $ZrSiO_4$ - Al - B_2O_3 (руда) после обработки полученного СВС-продукта щелочью. Следует отметить, что обработка соляной кислотой в данной системе не дала результатов. Так как алюминий и его оксид являются амфотерными, для обработки образцов после СВС использовали щелочь NaOH, однако в продуктах СВС количество диборида циркония оказалось недостаточным.

В связи с тем, что при использовании силиката циркония в продуктах СВС определены примеси кремнийсодержащих соединений (таблица 1), нами была исследована система ZrO_2 - Mg - B_2O_3 (руда).

Таблица 1 – Продукты горения системы $ZrSiO_4$ - Al - B_2O_3 (руда) в инертной среде (10 атм)

Состав шихты	Время механохимической активации, мин	Продукты СВС, %							
		ZrB ₂	(Mg _{0,4} Al _{0,6})Al _{1,8} O ₄	CaS	Al	Si	Al ₂ O ₃	ZrSi	ZrSi ₂
ZrSiO ₄ -B ₂ O ₃ -Al(Al30%)	-	15,4	40,8	5,3	8,1	0,8	22,3	3,4	3,9
ZrSiO ₄ -B ₂ O ₃ -Al(Al40%)	-	19,7	22,5	4,2	9,2	0,9	36,4	3,5	3,6
ZrSiO ₄ -B ₂ O ₃ -Al(Al30%)	5	10,4	31,7	4,4	10,3	1,1	33,2	5,5	3,4
ZrSiO ₄ -B ₂ O ₃ -Al(Al40%)	5	17,2	31,5	3,5	7,9	1,3	29,7	5,6	3,3
ZrSiO ₄ -B ₂ O ₃ -Al(Al30%)	10	13,9	27,9	5,5	6,5	1,4	32,5	8,2	4,1
ZrSiO ₄ -B ₂ O ₃ -Al(Al40%)	10	23,0	23,2	3,9	2,2	0,7	34,5	8,7	3,8

В таблице 2 приведены результаты рентгенофазового анализа продуктов СВС системы ZrO_2 - B_2O_3 - Mg в среде аргона после обработки конечных продуктов синтеза соляной кислотой при нагревании в течение 90 мин. Время предварительной МА шихты – 10 мин, давление в реакторе – 10 атм. Из таблицы 2 видно, что оптимальным является состав с 31 масс. % магния, при использовании предварительной МА шихты 10 мин выход диборида циркония высокий и с незначительной

примесью оксида магния (2,0%).

На рисунке 4 приведены микроструктура и результаты элементного анализа (SEM, EDAX) конечных продуктов СВС в виде порошка. Нитевидные кристаллы борида циркония расположены в матрице оксида алюминия.

Микроструктура продуктов СВС системы Mg - B_2O_3 - ZrO_2 представлена наноразмерными и субмикронными нитевидными кристаллами борида циркония в матрице оксида магния (рисунок 5).

Таблица 2 – Продукты СВС системы ZrO_2 - B_2O_3 - Mg в среде аргона (10 атм)

Содержание Mg в шихте ZrO_2 - B_2O_3 -nMg	Продукты СВС, %			
	ZrB ₂	ZrB	MgO	Zr _{0,904} Mg _{0,096} O _{1,904}
31%	94,7	3,3	2,0	-
38%	52,2	8,5	11,7	27,6
24%	31,3	4,7	22,6	41,4

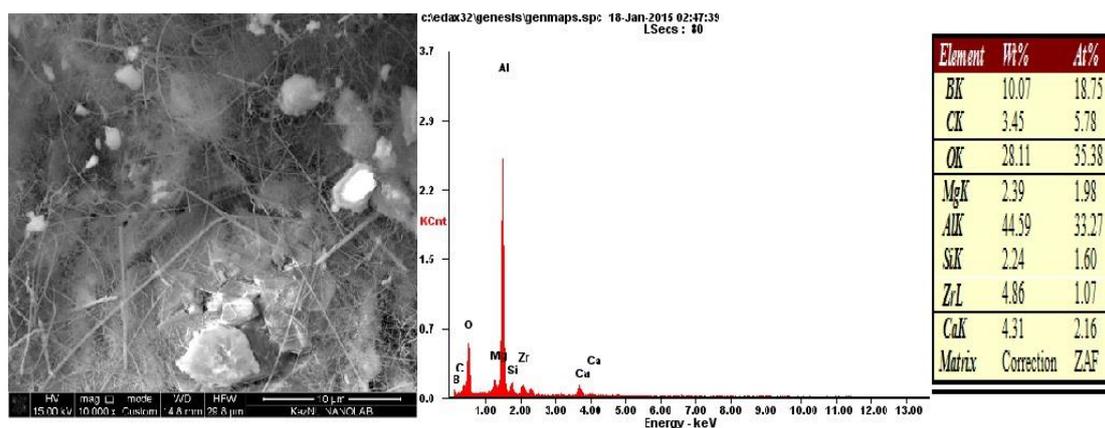


Рисунок 4 – Микроструктура продуктов СВС системы $ZrSiO_4-B_2O_3-Al$ (Al 30%) в инертной среде (10 атм)

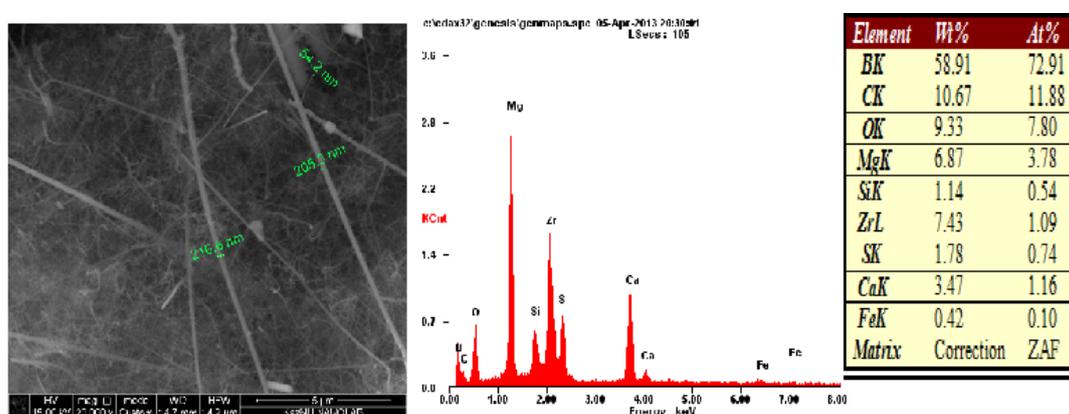


Рисунок 5 – Микроструктура СВС продуктов и элементный анализ системы $ZrO_2-Mg-B_2O_3$ (31% Mg) в инертной среде (10 атм)

4. Заключение

В результате проведенных методом СВС исследований получены порошковые тугоплавкие материалы на основе боридов циркония. Выполненные исследования и полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- Показана возможность использования боратовой руды Индерского месторождения РК в качестве борсодержащего компонента при получении тугоплавких порошков методом СВ-синтеза;

- Установлено, что использование магния в качестве восстановителя в исходной шихте для получения боридов циркония методом СВС предпочтительнее;

- Показано влияние предварительной механической активации исходных компонентов на температуру СВС, выход целевых продуктов и размеры синтезированных порошков;

- Установлено, что комплексное использование МА, СВС и последующая обработка полученного полупродукта СВС дает возможность получить субмикронные порошки

боридов циркония с фрагментами наноразмерных частиц только при использовании в качестве восстановителя магния и предварительной МА исходной шихты;

- Конечный фазовый состав полученных тугоплавких субмикронных и нанопорошков представлен целевым продуктом диборидом циркония (94,7%) и боридом циркония (3,3%) при использовании Mg в качестве восстановителя;

- Порошок тугоплавкого боридов циркония может применяться для производства абразивов, керамических, композиционных материалов и покрытий.

Благодарности

Работа была выполнена за счет грантового финансирования научных исследований Министерства образования и науки Республики Казахстан 3794/ГФ4 «Получение тугоплавких порошковых материалов из борсодержащего минерального сырья Республики Казахстан» (2015-2017 гг.).

Список литературы

- 1 Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. – М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.
- 2 Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д., Трефилов В.И. Высокотемпературные бориды. – М.: Metallurgy, 1991. – 367 с.
- 3 Косолапова Т.Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. – М.: Metallurgy, 1986. – 928 с.
- 4 Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 336 с.
- 5 Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимом Ю.М., Юхвид И.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: МИСиС, 2011. – 377 с.
- 6 Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология СВС-материалов. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 567 с.
- 7 Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Historical retrospective of SHS: An autoreview // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2008. – Vol.17. – P.242-265.
- 8 Тавадзе Г.Ф., Штейнберг А.С. Получение специальных материалов методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – Тбилиси, 2011. – 206 с.
- 9 Ершова Т.Б., Верхотуров А.Д., Бутуханов В.Л., Бару Л.Л. Разработка и получение порошковых материалов с использованием вольфрамсодержащего минерального сырья // Перспективные материалы. – 2011. – №4. – С.86-90.
- 10 Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б., Шарафутдинов А.П., Баринова Б.Б., Ляхов Н.З. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. – 2003. – Т.39, №1. – С.51-68.
- 11 Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. – 2004. – Т.73, №2. – С.157-170.
- 12 He J., Wang W., Fu Zh., Sun H. Combustion synthesis of TiB₂ ceramics powder from B₂O₃-TiO₂-Mg system in air atmosphere // Journal of Wuhan University of Technology – Materials Science Edition. – 2005. – Vol.20, Is.2. – P.90-93.
- 13 Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А., Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. – 2009. – Т.78, №9. – С.867-888.
- 14 Андриевский Р.А. Наноструктурные дибориды титана, циркония и гафния: синтез, свойства, размерные эффекты и стабильность // Успехи химии. – 2015. – Т.84, №5. – С.540-554.
- 15 Дияров М.Д., Каличева Д.А., Мещеряков С.В. Природные богатства Индера и их использование. – Алма-Ата: Наука, 1981. – 102 с.
- 16 Abdulkarimova R.G., Kamunur K., Baiseitov D.A., Fomenko S.M., Mansurov Z.A. The production of composition materials using boron containing mineral raw material // 18th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB2014), 31 August – 5 September 2014. – Honolulu, Hawaii, USA, 2014. – P.126.
- 17 Raimkhanova D.S., Fomenko S.M., Abdulkarimova R.G., Mansurov Z.A. Effect of argon pressure and aluminum content (in TiO₂-H₃BO₃-Al mix) on combustion and formation of chemical composition in combustion products // Advanced Materials Research. – 2013. – Vol.746. – P.62-67.
- 18 Мансуров З.А., Фоменко С.М., Алипбаев А.Н., Абдулкаримова Р.Г., Зарко В.Е. Особенности алюмотермического горения систем на основе оксида хрома в условиях высокого давления азота // Физика горения и взрыва – 2016. – Т.52, №2. – С.1-10.
- 19 Айткалиева А.А., Сейдуалиева А.Ж., Абдулкаримова Р.Г. Получение композиционных материалов на основе ZrB₂-Al₂O₃ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Химический журнал Казахстана. – 2016. – №2. – С.10-15.

References

- 1 Samsonov GV, Serebrykova TI, Neronov VA (1975) Borides [Boridy]. Atomizdat, Moscow, Russia. (In Russian)
- 2 Serebrykova TI, Neronov VA, Peshev PD, Trefilov VI (1991) High-temperature borides [Vysokotemperaturnyye boridy]. Metallurgy, Moscow, Russia. (In Russian)
- 3 Kosolapova TY (1986) Properties, preparation and application of refractory compounds [Svoystva polucheniye i primeneniye tugoplavkikh soyedineniy]. Metallurgy, Moscow, Russia. (In Russian)
- 4 Merzhanov AG, Mukasyan AS (2007) Solid flame combustion [Tverdoplammennoye gorenije]. TORUS PRESS, Moscow, Russia. (In Russian)
- 5 Levashov EA, Rogachev AS, Kurbatkina VV, Maxim YuM, Yukhvid II (2011) Promising materials and technologies of self-propagating high-temperature synthesis [Perspektivnyye materialy i tekhnologii samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza]. MISIS, Moscow, Russia. (In Russian)
- 6 Amosov AP, Borovinskaya IP, Merzhanov AG (2007) Powder technology of SHS-materials [Poroshkovaya tekhnologiya SVS-

materialov]. Mashinostroenie-1, Moscow, Russia. (In Russian)

7 Merzhanov AG, Borovinskaya IP (2008) International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis 17:242-265. <http://doi.org/10.3103/S1061386208040079>

8 Tavazde GF, Shteinberg AC (2011) Production of special materials by methods of Self-Propagating High-Temperature Synthesis [Poluchenie spetsialnykh materialov metodami samopacpproctpanyayushchego vyokotemperaturnogo sinteza]. Tbilisi, Russia. (In Russian)

9 Ershova TB, Verkhoturov AD, Butukhanov VL, Baru LL (2011) Perspective materials [Perspektivnyye materialy] 4:86-90. (In Russian)

10 Korchagin MA, Grigorieva TF, Bohonov BB, Sharafutdinov AP, Barinova BB, Lyakhov NZ (2003) Combustion, Explosion and Shock Waves 39:43-50. <https://doi.org/10.1023/A:1022145201911>

11 Sychev AE, Merzhanov AG (2004) Russ Chem Rev 73:147-159. <http://doi.org/10.1070/RC2004v073n02ABEH000837>

12 He J., Wang W, Fu Zh and Sun H (2005) J Wuhan Univ Technol 20:90-93. <http://doi.org/10.1007/BF02838499>

13 Tretiakov YD, Gudilin EA (2009) Russ Chem Rev 78:801-820. <https://doi.org/10.1070/RC2009v078n09ABEH004029>

14 Andrievsky RA (2015) (2004) Russ Chem Rev 84:540-554. <https://doi.org/10.1070/RCR4469>

15 Diyarov MD, Kalicheva DA, Meshcheryakov SV (1981) Inder's natural wealth and use [Prirodnyye bogatstva Indera i ikh ispolzovaniye]. Science, Almaty, Kazakhstan. (In Russian)

16 Abdulkarimova RG, Kamunur K, Baiseitov DA, Fomenko SM, Mansurov ZA (2014) The production of composition materials using boron containing mineral raw material. Abstracts of 18th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB2014). Honolulu, Hawaii, USA. P.126.

17 Raimkhanova DS, Fomenko SM, Abdulkarimova RG, Mansurov ZA (2013) Adv Mat Res 746:62-67. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.746.62>

18 Mansurov ZA, Fomenko SM, Alipbaev AN, Abdulkarimova RG, Zarko VE (2016) Combustion, Explosion, and Shock Waves [Fizika goreniya i vzryva] 52:1-10. (In Russian). <http://doi.org/10.15372/FGV20160208>

19 Aytkaalieva AA, Seydualieva A Zh, Abdulkarimova RG (2016) Chemical Journal of Kazakhstan [Khimicheskiy zhurnal Kazakhstana] 2:10-15. (In Russian)

Гидротермальный синтез монокристаллического LaPO_4 : морфология и структура

¹Кенес К.М.*, ¹Алдабергенов М.К.,
²Проскурина О.В., ²Гусаров В.В.

¹Казахский национальный университет
им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический
университет), Санкт-Петербург, Россия
*E-mail: kenges.qayrat@gmail.com

Область применения материалов на основе ортофосфата лантана (LaPO_4), в том числе наноматериалов, в последнее время постоянно расширяется. Высокий уровень механических свойств и совместимость со многими оксидами позволяют рассматривать возможность использования ортофосфата лантана в качестве компонента композиционного материала конструкционного назначения. Такое применение особенно перспективно при использовании наночастиц с квазиодномерной морфологией (наностержней). Большая изоморфная ёмкость фазы на основе LaPO_4 по отношению к щёлочноземельным ионам, ионам лантаноидов и актиноидов, высокая химическая и радиационная стойкость делают перспективным использование этого соединения в качестве матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов.

В работе рассматривается возможность получения ортофосфата лантана (LaPO_4) гидротермальным методом. Приведены результаты исследования влияния pH, температуры и времени обработки и гидротермального синтеза на морфологию и структуру монокристаллического фосфата лантана. Установлено, что с ростом pH меняется морфология фосфата и размеры кристаллитов, при этом наблюдается переход кристаллической структуры с гексагональной в моноклинную.

Ключевые слова: гидротермальный синтез; ортофосфат лантана; наноматериал; кристаллическая структура.

Монокристаллический LaPO_4 гидротермальный синтез: морфология и структура

¹Кенес К.М.*, ¹Алдабергенов М.К.,
²Проскурина О.В., ²Гусаров В.В.

¹Аль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Алматы, Қазақстан

²Санкт-Петербург мемлекеттік техникалық
институты (техникалық университет),
Санкт-Петербург, Ресей
*E-mail: kenges.qayrat@gmail.com

Лантан ортофосфаты (LaPO_4) негізіндегі материалдардың, сонымен қатар наноматериалдардың қолдану аясы соңғы кезде кеңейіп жатыр. Жоғары механикалық беріктілігі мен басқа көптеген оксидтермен үйлесімділігі лантан ортофосфатын конструкциялық композиттік материалдардың компоненті ретінде қолдануға мүмкіндік береді. Бұл бағытта квазибірлестімді морфологиясы бар нанобөлшектерді (наноталшықтарды) қолдану аса тиімді болып табылады. Сонымен қатар LaPO_4 негізіндегі фазаның сілтілік жер металдар иондарына, лантаноидтар мен актиноидтар иондарына қатысты үлкен изоморфты сыйымдылығы, жоғары химиялық және радиациялық тұрақтылығы бұл қосылысты радиоактивті қалдықтарды иммобилизациялайтын матрицалар ретінде қолдану ерекше перспективті. Бұл жұмыста лантан фосфатының (LaPO_4) гидротермальды әдіс арқылы алынуы қарастырылды. Гидротермальды синтездеу барысында монокристаллический лантан фосфатының морфологиясына және құрылысына гидротермальды өңдеу температурасының, уақытының және pH-тың әсері көрсетілген. pH өсуіне байланысты фосфаттың морфологиясы мен кристаллиттер өлшемінің өзгерісі және де кристалды құрылысының гексагональдіден моноклиндіге ауысуы байқалады.

Түйін сөздер: гидротермальды синтез; лантан фосфаты; наноматериал; кристалды құрылыс.

Hydrothermal synthesis of monostructured LaPO_4 : morphology and structure

¹Kenges K.M.*, ¹Aldabergenov M.K.,
²Proskurina O.V., ²Gusarov V.V.

¹Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan

²St. Petersburg State Technological Institute
(Technical University), St. Petersburg, Russia
*E-mail: kenges.qayrat@gmail.com

The application field of materials based on lanthanum orthophosphate (LaPO_4) including nanomaterials, has been permanently extending recently. The high level of mechanical properties and the compatibility with numerous oxides make it possible to consider the possibility of using lanthanum orthophosphate as a composite material for construction purposes. This application is particularly promising when nanoparticles with quasi-1D morphology (nanorods) are used. The high isomorphous capacity of the LaPO_4 -based phase for alkaline-earth ions and ions of lanthanides and actinides, high chemical stability, and high radiation hardness make promising the application of this compound as a matrix for immobilization of radioactive wastes.

The possibility of obtaining lanthanum phosphate (LaPO_4) by the hydrothermal method is considered in the work. Effects of pH, temperature and time of processing of hydrothermal synthesis on the morphology and structure of monostructured lanthanum phosphate are studied. It has been established that, with the increase of pH, the morphology of phosphate changed, the size of the crystallites increased, while the crystal structure changed from hexagonal to monoclinic.

Keywords: hydrothermal synthesis; lanthanum phosphate; nanomaterials; crystal structure.



Гидротермальный синтез моноклинного LaPO_4 : морфология и структура

¹Кенес К.М.*, ¹Алдабергенов М.К., ²Проскурина О.В., ²Гусаров В.В.

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: kenges.qayrat@gmail.com

1. Введение

Ортофосфат лантана потенциально может быть использован в качестве огнеупорных материалов и в иммобилизации радиоактивных отходов благодаря своим характеристикам, а именно: высокой температуры плавления [1], химической стойкости [2], теплофизическим [3] и термомеханическим свойствам [4]. Кроме того, материалы на основе фосфата лантана, легированные различными ионами могут найти свое применение в качестве люминофоров из-за отличных оптических характеристик, эти материалы в дальнейшем используются для изготовления изделий, таких как оптические панели дисплея, электронно-лучевые трубки и плазменные панели [5-10].

Известно, что уменьшение размера частиц в кристаллической структуре может приводить к видимым изменениям физико-механических свойств, которые отличаются из-за высокого отношения поверхности к объему и эффекта квантового удержания наноразмерных материалов [11].

Ранее синтез наноматериалов на основе LaPO_4 проводился различными методами, такими как жидкофазная реакция [12], сонохимический метод [14], осаждение [15], сольвотермический/гидротермальный метод [13,16] и твердофазная реакция [17]. Осаждение из растворов и зольгельные методы позволяют получать преимущественно гексагонально структурированные кристаллические вещества с изометрическим микро- [12,18,19] и наночастицами [20,21], Ортофосфат в виде безводного соединения с моноклинной структурой типа монацита — $m\text{-LaPO}_4$ имеет более широкое применение, чем его кристаллогидрат $\text{LaPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ с гексагональной

структурой типа рабдофана [22] — $h\text{-LaPO}_4$, в виду его устойчивости к высоким температурам.

Процесс получения соединения гидротермальным синтезом зависит от различных факторов, среди которых следует упомянуть pH среды, время и температура обработки раствора [23,24]. Полученные таким методом наноматериалы имеют разные морфологические свойства и кристаллические структуры.

В настоящей работе рассматривается влияние условий синтеза гидротермальным методом на получение LaPO_4 . Приводятся его свойства, морфологические характеристики наноматериала, типы кристаллических структур полученных соединений в зависимости от различных условий гидротермального синтеза.

2. Эксперимент

В качестве исходных веществ при синтезе ортофосфата лантана (LaPO_4) использовали растворы нитрата лантана (х.ч., Россия) и монозамещенного фосфата аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ч., Россия). Раствор фосфата аммония при перемешивании добавляли к раствору нитрата лантана. Перемешивание осуществляли в течение 5 мин, после чего регулировали pH раствора. Полученный раствор имел pH=1, а для увеличения pH добавляли гидроксид аммония. Гидротермальную обработку проводили при разных температурах (150, 190 и 220°C), pH (1, 5 и 8) и времени изотермической выдержки – 3 и 6 ч. Полученный осадок отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой и высушивали при 80°C в течение 8 ч.

Рентгенодифракционный анализ образцов проводили по порошковым дифрактограммам, полученным с

использованием рентгеновского дифрактометра SmartLab 3 (CuK α -излучение) (Rigaku, Япония) в диапазоне углов $2\theta = 12-50^\circ$ с шагом $0,01^\circ$ и скоростью сканирования 2 град/мин. Рентгенофазовый анализ образцов выполняли с использованием базы данных PDF-2. Размеры кристаллитов определяли с помощью программного пакета SmartLab Studio II (Rigaku, Япония). Морфологические особенности, элементный состав образцов и отдельных его частей определяли с использованием сканирующего электронного микроскопа Vega 3 SBH (Tescan, Чехия) с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа Oxford Instruments (Великобритания). Анализ микрофотографий осуществляли с использованием программного комплекса VideoTest. Размеры частиц фосфата лантана определяли методом динамического светорассеяния на приборе SALD-7500 nano (Shimadzu, Япония).

3. Результаты и их обсуждение

Анализ элементного состава образцов, полученных после промывания и сушки составов после гидротермальной обработки, показал, что соотношение элементов La/P варьируется в интервале 4,1- 4,5, т.е. в пределах погрешности метода можно считать его отвечающим стехиометрии LaPO_4 .

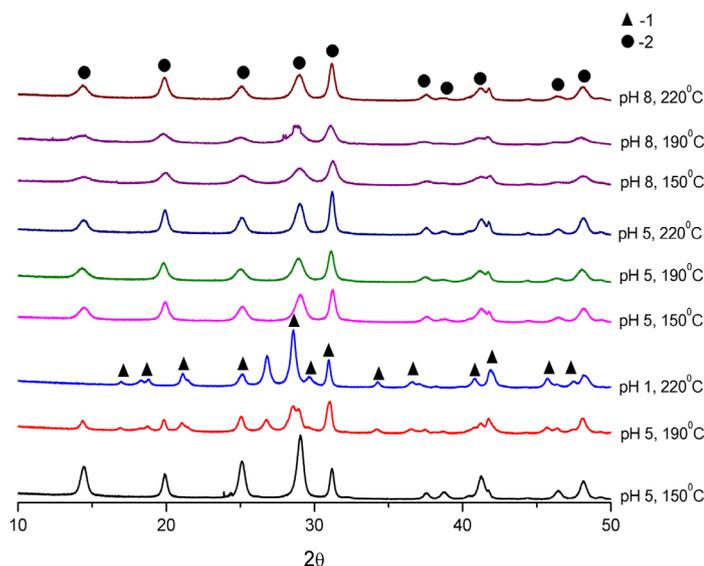
Данные рентгеновской дифрактометрии ортофосфата лантана, синтезированного в гидротермальных условиях при разных температурах и pH приведены на рисунке 1. Анализ этих данных показывает, что образцы, синтезированные при pH=1, и с температурой выдержки выше 190°C имеют моноклинную (монацит) структуру, а

образцы с pH=5 и pH=8 при тех же температурах имеют гексагональную (рабдофан) структуру.

Этот эффект можно объяснить полимерными свойствами фосфатных соединений, а также разницей концентраций La^{3+} и PO_4^{3-} . Как показано в [25], при pH=1 концентрации ионов PO_4^{3-} и La^{3+} равны, что способствует образованию моноклинной структуры. При увеличении pH раствора концентрация HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- увеличивается, что улучшает образование рабдофановой структуры, которая имеет в кристаллической структуре молекулы воды.

Трансформация фазы со структурой рабдофана в структуру монацита инициируется выделением воды из структуры, однако некоторое время безводный $h\text{-LaPO}_4$ сохраняет свою структуру, оставаясь в метастабильном состоянии, что связано, по-видимому, с тем, что трансформация $h \rightarrow m\text{-LaPO}_4$ сопряжена со значительными структурными изменениями.

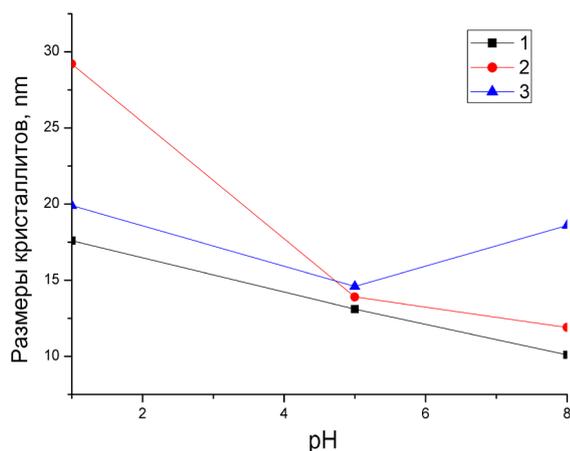
В этом плане переход $h\text{-LaPO}_4 \rightarrow m\text{-LaPO}_4$ в некоторой степени, подобен трансформации наночастиц $c(t)\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$, связанной с потерей H_2O [26, 27]. Следовательно, понизить температуру структурной трансформации LaPO_4 можно путём понижения температуры выделения кристаллогидратной воды из ортофосфата лантана со структурой рабдофана. Использование методов синтеза LaPO_4 в безводных средах, или в средах, в которых химический потенциал H_2O очень мал, приведет к тому, что $h\text{-LaPO}_4$ станет неустойчивым во всём диапазоне температур, и на первом же этапе синтеза ортофосфата лантана сможет формироваться соединение со структурой монацита — $m\text{-LaPO}_4$.



Примечания: 1 – фаза LaPO_4 со структурой монацита (PDF 32-493), 2 – фаза LaPO_4 со структурой рабдофана (PDF 4-635).

Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы ортофосфата лантана, полученные при разных значениях pH (1, 5, 8) и температуры (150, 190 и 220°C), время выдержки 6 ч

На рисунке 2 приведены результаты изменений размера кристаллитов в зависимости от температуры выдержки и pH. Следует отметить, что с повышением температуры обработки увеличиваются размеры кристаллитов моноклинной структуры, которые образуются при pH=1 и температуре обработки 190 и 220°C, а размер кристаллитов рибдофановой структуры уменьшается. Увеличение размера моноклинной структуры может быть связано как с кинетическими параметрами, так и с термодинамическими факторами.



Примечание: 1 – 150°C, 2 – 190°C, 3 – 220°C.

Рисунок 2 – Зависимость размера кристаллитов LaPO_4 от температуры обработки и pH

Морфологию наноструктур LaPO_4 исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Из микрофотографий SEM (рисунок 3) видно, что частицы синтезированных продуктов LaPO_4 имеют разные формы (наночастицы и наностержни) в зависимости от pH предшественника системы. При pH=1 были получены длинные наностержни, средняя длина которых $l=1-3$ мкм, толщина 50-80 нм, а при pH=5 агломераты наночастиц уменьшались по длине. При pH=8 образовались шарообразные частицы, средний диаметр округлых частиц $D=0,1-1$ мкм (таблица 1).

Синтезированный LaPO_4 имеет гексагональную кристаллическую структуру. Анизотропный рост кристаллов с гексагональной структурой, например таких, как ZnO , $\text{Ln}(\text{OH})_3$, хорошо известен. В этом процессе морфология конечного продукта во многом определяется анизотропностью строительных блоков, то есть 1D-характеристик бесконечных линейных цепей моноклинно-структурированного LaPO_4 .

Частицы исходного соосажденного ортофосфата лантана имеют гексагональную структуру и шарообразную форму размером около 80-100 нм. При гидротермальном нагреве выше 100°C частицы начинают растворяться и образовывать полимерные фосфатные наночастицы. На рисунке 4 показано изменение распределения частиц по размеру после гидротермальной обработки при 90 и 150°C в суспензии до сушки образцов. Размеры и распределение частиц LaPO_4 определяли методом динамического светорассеяния. Размеры частиц коррелируют с размерами, определенными по микрофотографиям СЭМ.

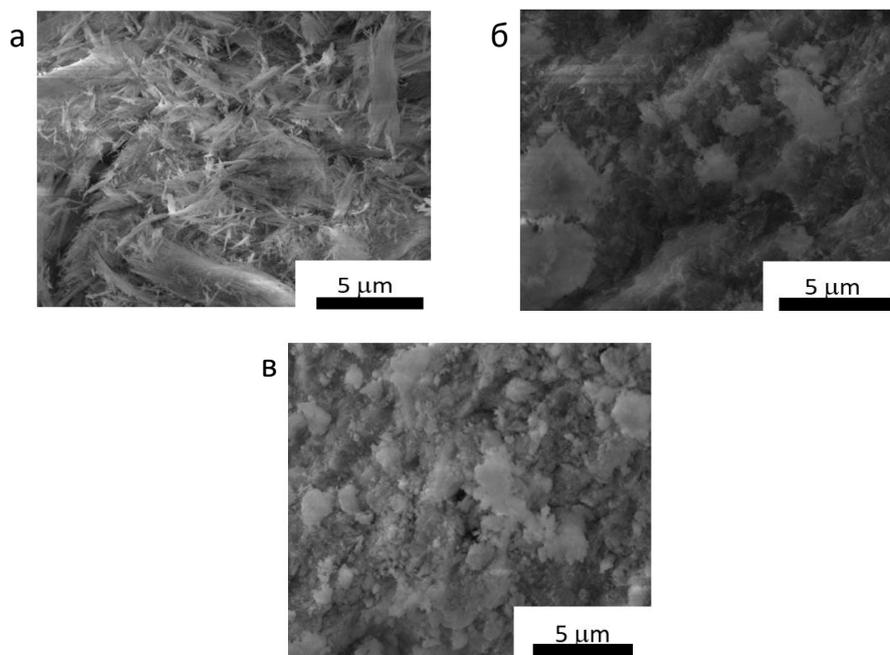
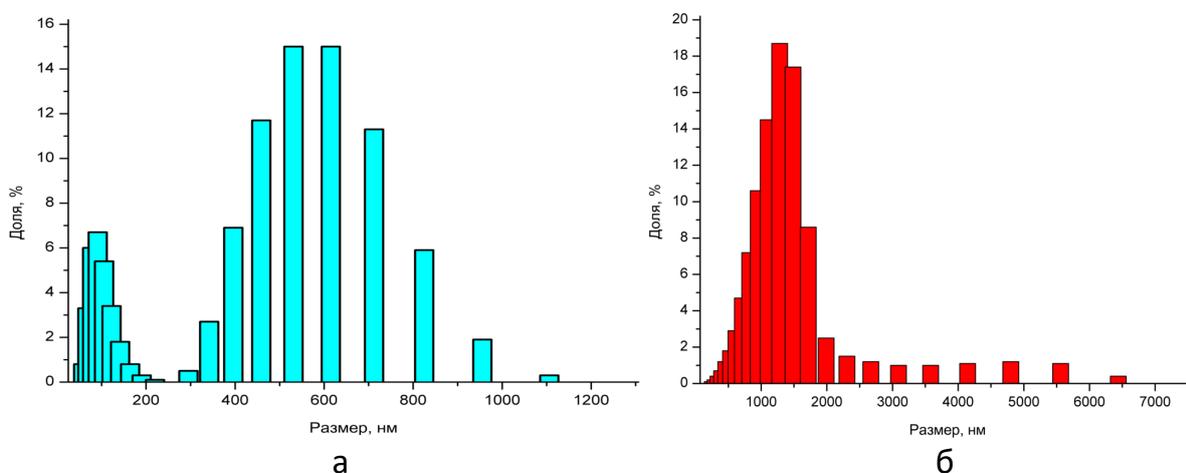


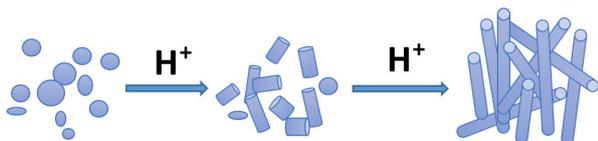
Рисунок 3 – Микроструктуры образцов, полученных при pH 1 (а), 5 (б) и 8 (в)

Таблица 1 – Нанокристаллы LaPO_4 полученные в разных температурных режимах и pH методом гидротермального синтеза, время выдержки 6 ч

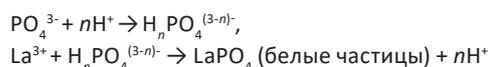
Шифр образца	pH	Температура, °C	Морфология	Структура
1	1	150	наностержни	гексагональная
2	1	190	наностержни	моноклинная
3	1	220	наностержни	моноклинная
4	5	150	наностержни+ шарообразные	гексагональная
5	5	190	наностержни+ шарообразные	гексагональная
6	5	220	наностержни+ шарообразные	гексагональная
7	8	150	шарообразные	гексагональная
8	8	190	шарообразные	гексагональная
9	8	220	шарообразные	гексагональная

**Рисунок 4** – Распределение по размеру частиц фосфата лантана после гидротермальной обработки при pH=1 при (а) 90°C и (б) 150°C

После выдержки при температуре 190°C и pH=1 эти наночастицы могут служить в качестве анизотропных зародышей для роста высоко анизотропных наноструктур с помощью механизма растворения и кристаллизации во время обработки. Как было предложено в работе [28], атомы лантаноидов в структуре монацита координируются с девятью атомами кислорода, образуя многогранник пентагональных взаимопроникающих тетраэдров, а девятикоординатные атомы лантаноидов апикально объединены искаженными тетраэдрическими PO_4^{3-} -группами, которые образуют цепи во время гидротермальной обработки (рисунок 5).

**Рисунок 5** – Схематическая диаграмма изменения морфологии наночастиц фосфата лантана с повышением pH раствора

Возможный механизм образования LaPO_4 фосфатных наноматериалов:



Обобщая полученные результаты, можно заключить, что для получения наностержней с монацитной структурой необходимы следующие условия гидротермальной обработки осажденного фосфата лантана: pH=1, температура 190°C, время выдержки 6 ч.

4. Заключение

Таким образом, в данной работе показана зависимость морфологии, размеров кристаллитов и структуры фосфата лантана от pH, температуры и времени гидротермальной обработки. Гидротермальная обработка при температуре 190°C и pH=1 приводит к росту высокоанизотропных наноструктур с помощью механизма растворения и кристаллизации, после которого

образуются наностержени монацитного фосфата лантана.

Зависимость размеров кристаллитов LaPO_4 от температуры обработки объясняется образованием многочисленных центров зарождения и термодинамическими параметрами.

Определены технологические условия получения нанопорошков безводного ортофосфата лантана со структурой монацита для дальнейшего использования в керамических материалах, в частности, матриц для хранения радиоактивных отходов.

Благодарности

Рентгенодифракционные исследования, комплексный термический анализ, сканирующая электронная микроскопия и элементный анализ образцов выполнены на приборах Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00532).

Список литературы

- Hikichi Y., Nomura T. Melting temperatures of monazite and xenotime // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1987. – Vol.70, Is.10. – P.252-253.
- Ananthapadmanabhan P.V., Sreekumar K.P., Thiagarajan T.K. et al. Plasma spheroidization and high temperature stability of lanthanum phosphate and its compatibility with molten uranium // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – Vol.113, Is.1. – P.417-421.
- Gavrichev K.S., Ryumin M.A., Tyurin A.V. et al. Thermal behavior of $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanopowders // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2010. – Vol.102, Is. 2. – P.809-811.
- Bryukhanova K.I., Nikiforova G.E., Gavrichev K.S. Synthesis and study of anhydrous lanthanide orthophosphate (Ln = La, Pr, Nd, Sm) nanowhiskers // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2016. – Vol.7, Is.3. – P.451-458.
- Ronda C.R. Recent achievements in research on phosphors for lamps and displays // *Journal of Luminescence*. – 1997. – Vol.72-74. – P.49-54.
- Rambabu U., Amalnerkar D.P., Kale B.B., Buddhud S. Optical properties of $\text{LnPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (Ln = Y, La and Gd) powder phosphors // *Materials Chemistry and Physics*. – 2001. – Vol.71, Is.1. – P.1-6.
- Rambabu U., Munirathnam N.R., Prakash T.L., Buddhudu S. Emission spectra of $\text{LnPO}_4:\text{RE}^{3+}$ (Ln=La, Gd; RE=Eu, Tb and Ce) powder phosphors // *Materials Chemistry and Physics*. – 2003. – Vol.78, Is.1. – P.160-169.
- Kang Y.C., Kim E.J., Lee D.Y., Park H.D. High brightness $\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$ phosphor particles with spherical shape // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Vol.347, Is.1-2. – P.266-270.
- Lenggoro I.W., Xia B., Mizushima H., Okuyama K., Kijima N. Synthesis of $\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$ phosphor particles by spray pyrolysis // *Materials Letters*. – 2001. – Vol.50, Is.2-3. – P.92-96.
- Buddhudu S., Kam C.H., Ng S.L., Lam Y.L., Ooi B.S., Zhou Y., Wong K.S., Rambabu U. Green color luminescence in $\text{Tb}^{3+}:(\text{La},\text{Ln})\text{PO}_4$ (Ln=Gd or Y) photonic materials // *Materials Science and Engineering: B*. – 2000. – Vol.72, Is.1. – P.27-30.
- Yu L., Song H., Lu S., Liu Z., Yang L., Kong X. Luminescent Properties of $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ Nanoparticles and Nanowires // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol.108, Is.43. – P. 16697-16702.
- Kenges K.M., Proskurina O.V., Danilovich D.P., Aldabergenov M.K., Gusarov V.V. Synthesis and properties of nanocrystalline materials based on LaPO_4 // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2017. – Vol.90, Is.7. – P.1047-1053.
- Yang P., Quan Z., Li C., Hou Z., Wang W., Lin J. Solvothermal synthesis and luminescent properties of monodisperse $\text{LaPO}_4:\text{Ln}$ (Ln, Eu^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+}) particles // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2009. – Vol.182, Is.5. – P.1045-1054.
- Yu C., Yu M., Li C., Liu X., Yang J., Yang P., Lin J. Facile sonochemical synthesis and photoluminescent properties of lanthanide orthophosphate nanoparticles // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2009. – Vol.182, Is.2. – P.339-347.
- Wang R., Pan W., Chen J., Fang M., Meng J. Effect of LaPO_4 content on the microstructure and machinability of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$ composites // *Materials Letters*. – 2002. – Vol.57, Is.4. – P.822-827.
- Yao W.T., Yu S.H. Recent advances in hydrothermal syntheses of low dimensional nanoarchitectures // *International Journal of Nanotechnology*. – 2007. – Vol.4, Is.1/2. – P.129-162.
- Ruigang W., Wei P., Jian C., Minghao F., Zhenzhu C., Yongming L., Synthesis and sintering of LaPO_4 powder and its application // *Materials Chemistry and Physics*. – 2003. – Vol.79, Is.1. – P.30-36.
- Kijkowska R. Preparation of lanthanide orthophosphates by crystallisation from phosphoric acid solution // *Journal of Materials Science*. – 2003. – Vol.38, Is.8. – P. 229-233.
- Boakye E.E., Mogilevsky P., Hay R.S. Synthesis of nanosized spherical rhabdophane particles // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2005. – Vol.88, Is.10. – P. 2740-2746.
- Gavrichev K.S., Ryumin M.A., Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Mezentseva L.P. et al. Thermal behavior of $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and

- $\text{NdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanopowders // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2010. – Vol.102, Is.2. – P.809-811.
- 21 Li L., Jiang W., Pan H., Xu X., Tang Y. et al. Improved luminescence of lanthanide (III) doped nanophosphors by linear aggregation // Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol.111, Is.11. – P.4111-4115.
- 22 Осипов А.В., Мезенцева Л.П., Дроздова И.А., Кучаева С.К., Уголков В.Л., Гусаров В.В. Смешанные нанокристаллы в системе $\text{YPO}_4\text{--LuPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ // Физика и химия стекла. – 2007. – Т.33, №2. – С.235-240.
- 23 Осипов А.В., Мезенцева Л.П., Дроздова И.А., Кучаева С.К., Уголков В.Л., Гусаров В.В. Получение и термические превращения нанокристаллов в системе $\text{LaPO}_4\text{--LuPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ // Физика и химия стекла. – 2009. – Т.35, №4. – С.568-574.
- 24 Mooney R.C.L. X-ray diffraction study of cerous phosphate and related crystals. I. Hexagonal modification // Acta Crystallographica. – 1950. – Vol.3, Is.5. – P.337-340.
- 25 Bryukhanova K.I., Nikiforova G.E., Gavrichev K.S. Synthesis and study of anhydrous lanthanide orthophosphate (Ln = La, Pr, Nd, Sm) nanowhiskers // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2016. – Vol.7, Is.3. – P.451-458.
- 26 Альмяшева О.В., Денисова Т.А. Состояние воды в нанокристаллах диоксида циркония, полученных в гидротермальных условиях, и ее влияние на структурные превращения // Журнал общей химии. – 2017. – Т.87, №1. – С.3-10.
- 27 Almjasheva O.V. Heat-stimulated transformation of zirconium dioxide nanocrystals produced under hydrothermal conditions // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2015. – Vol.6, Is.5. – P.697-703.
- 28 Mullica D.F., Milligan W.O., Grossie D.A., Beall G.W., Boatner L.A. Ninefold coordination LaPO_4 : Pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron // Inorganica Chimica Acta. – 1984. – Vol.95, Is.4. – P.231-236.

References

- 1 Hikichi Y, Nomura T (1987) J Am Ceram Soc 70:252-253. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04890.x>
- 2 Ananthapadmanabhan PV, Sreekumar KP, Thiagarajan TK et al (2009) Mater Chem Phys 113:417-421. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.057>
- 3 Gavrichev KS, Ryumin MA, Tyurin AV et al (2010) J Therm Anal Calorim 102:809-811. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0866-x>
- 4 Bryukhanova KI, Nikiforova GE, Gavrichev KS (2016) Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics 7:451-458. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2016-7-3-451-458>
- 5 Ronda CR (1997) J Lumin 72:74-49. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(96\)00374-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(96)00374-2)
- 6 Rambabu U, Amalnerkar DP, Kale BB, Buddhuduc S (2001) Mater Chem Phys 71:1-6. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00292-3](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00292-3)
- 7 Rambabu U, Amalnerkar DP, Kale BB, Buddhuduc S (2003) Mater Chem Phys 78:160-169. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00294-8](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00294-8)
- 8 Kang YC, Kim EJ, Lee DY, Park HD (2002) J Alloy Compd 347:266-270. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00747-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00747-8)
- 9 Lenggoro IW, Xia B, Mizushima H, Okuyama K, Kijima N (2001) Mater Lett 50:92-96. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00422-5](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00422-5)
- 10 Buddhudu S, Kam CH, Ng SL, Lam YL, Ooi BS, Zhou Y, Wong KS, Rambabu U (2000) Mater Sci Eng B-Adv 72:27-30. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(00\)00339-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(00)00339-1)
- 11 Yu L, Song H, Lu S, Liu Z, Yang L, Kong X (2004) J Phys Chem B 108:16697-16702. <https://doi.org/10.1021/jp047688c>
- 12 Kenges KM, Proskurina OV, Danilovich DP, Aldabergenov MK, Gusarov VV (2017) Russ J Appl Chem+ 90:1047-1053. <https://doi.org/10.1134/S1070427217070047>
- 13 Yang P, Quan Z, Li C, Hou Z, Wang W, Lin J (2009) J Solid State Chem 182:1045-1054. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.01.024>
- 14 Yu C, Yu M, Li C, Liu X, Yang J, Yang P, Lin J (2009) J Solid State Chem 182:339-347. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.10.023>
- 15 Wang R, Pan W, Chen J, Fang M, Meng J (2002) Mater Lett 57:822-827. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00880-7](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00880-7)
- 16 Yao WT, Yu SH (2007) Int J Nanotechnol 4:129-162. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2007.012320>
- 17 Ruigang W, Wei P, Jian C, Minghao F, Zhenzhu C, Yongming L (2003) Mater Chem Phys 79:30-36. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00420-0](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00420-0)
- 18 Kijkowska R (2003) J Mater Sci 38:229-233. <https://doi.org/10.1023/A:1021140927187>
- 19 Boakye EE, Mogilevsky P, Hay RS (2005) J Am Ceram Soc 88:2740-46. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00525.x>
- 20 Gavrichev KS, Ryumin MA, Tyurin AV, Khoroshilov AV, Mezentseva LP et al (2010) J Therm Anal Calorim 102:809-811. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0866-x>
- 21 Li L, Jiang W, Pan H, Xu X, Tang Y et al (2007) J Phys Chem 111:4111-15. <https://doi.org/10.1021/jp068464s>
- 22 Osipov AV, Mezentseva LP, Drozdova IA, Kuchaeva SK, Ugolkov VL, Gusarov VV (2007) Glass Phys Chem+ 33:169-173. <https://doi.org/10.1134/S1087659607020125>
- 23 Osipov AV, Mezentseva LP, Drozdova IA, Kuchaeva SK, Ugolkov VL, Gusarov VV (2009) Glass Phys Chem+ 35:431-435. <https://doi.org/10.1134/S1087659609040130>

-
- 24 Mooney RCL (1950) *Acta Crystallogr* 3:337-340. <https://doi.org/10.1107/S0365110X50000963>
- 25 Bryukhanova KI, Nikiforova GE, Gavrichev KS (2016) *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics* 7:451-458. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2016-7-3-451-458>
- 26 Almjasheva OV, Denisova TA (2017) *Russ J Gen Chem* 87:1-7. <https://doi.org/10.1134/S1070363217010017>
- 27 Almjasheva OV (2015) *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* 6: 697-703. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2015-6-5-697-703>
- 28 Mullica DF, Milligan WO, Grossie DA, Beall GW, Boatner LA (1984) *Inorg Chim Acta* 95:231-236. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)87472-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)87472-1)

Изотопы урана в водах и льдах Памиро–Алая

¹Матвеева И.В.*, ¹Нурсапина Н.А.,
²Тузова Т.В., ¹Шыныбек Б.А.

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
²Институт водных проблем и гидроэнергетики Национальной академии наук, Бишкек, Кыргызстан
*E-mail: ilona.matveyeva@kaznu.kz

В статье представлены результаты определения содержания и изотопного состава урана в водах и льдах Памиро-Алая. Полученные экспериментальные данные являются основой для изучения закономерностей формирования стока горных рек. Особую значимость работа приобретает в связи с трансграничностью данного региона и заинтересованностью прилегающих стран. Отбор проб был проведен в ходе полевых работ 2016 года в рамках проекта USAID-Афганистан PEER454. Определение изотопов урана осуществлялось с помощью альфа-спектрометрии высокого разрешения после соответствующего радиохимического выделение и очистки. Основными объектами данного исследования являются реки Кызылсу и Муксу со своими притоками, а также льды, расположенные на данной территории. На основании полученных экспериментальных данных были установлены объекты трех генетических типов вод. К первому типу относятся атмосферные осадки и молодые льды (лед с ледника Ленина и родник у перевала Терс-Агар). Второй тип вод характерен для вод, имеющих контакт с породами, обогащенными ураном (устье реки Кашкасу). Третий тип вод – воды глубокой циркуляции при активном водообмене в горных массивах с повышенным содержанием урана (исток реки Кызылсу восточная). Проведенные расчеты показали, что основным источником питания для большинства изученных водных объектов являются атмосферные осадки.

Ключевые слова: изотопы урана; альфа-спектрометрия; неравновесный уран; природные воды; льды; Памиро-Алай.

Памир–Алай мұздықтары мен суларындағы уран изотоптары

¹Матвеева И.В.*, ¹Нурсапина Н.А.,
²Тузова Т.В., ¹Шыныбек Б.А.

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
²Ұлттық ғылым академиясының су мәселері және гидроэнергетика институты, Бишкек, Қырғызстан
*E-mail: ilona.matveyeva@kaznu.kz

Мақалада Памир-Алай суындағы және мұздығындағы уранның изотоптық құрамы мен мөлшерін анықтаудың нәтижелері келтірілген. Алынған тәжірибелік деректер тау өзендерінің ағынын қалыптастыру заңдылықтарын зерттеу үшін негіз болып табылады. Аталған аймақтың трансшекаралық болуына және қоршаған елдердің қызығушылығына байланысты аталмыш жұмыс ерекше маңызды болып табылады. Сынамаларды іріктеу жұмыстары 2016 жылы USAID-Ауғанстан PEER454 ғылыми жобасының шеңберінде жүзеге асырылды. Уран изотоптарын анықтау жұмыстары тиісті радиохимиялық сынама дайындау мен тазартудан кейін жоғары талдауға ие альфа-спектрометриялық әдістің көмегімен іске асырылды. Зерттеу жұмысының негізгі объектілері Қызылсу және Муксу өзендері және олардың салалары, сондай-ақ аталған аймақтағы орналасқан мұздықтар да болып табылады. Алынған тәжірибелік деректер негізінде судың үш генетикалық типі бар екені орнатылды. Бірінші типке атмосфералық жауын-шашын және жас мұздық (Ленин мұздығының мұзы және Терс-Агар өткелінің бұлақ суы) жатады. Екінші типті су, уранмен байытылған жыныстармен (Кашқас өзенінің сағасы) байланысатын су болып табылады. Судың үшінші типі, құрамында жоғары мөлшердегі ураны бар таулы массивтердегі (шығыс Кызылсу өзенінің бастауы) белсенді су алмасу кезінде терең циркуляцияға ие болатын су болып табылады. Жүргізілген есептеулердің нәтижелері бойынша зерттелінген көпшілік сулы объектілердің негізгі қорек көзін атмосфералық жауын-шашындар құрайтыны анықталды.

Түйін сөздер: уран изотоптары; альфа-спектрометрия; тепе-теңсіздіктегі уран; табиғи сулар; мұздықтар; Памир – Алай.

Isotopes of uranium in waters and ice of Pamir–Alai

¹Matveyeva I.V. *, ¹Nursapina N.A.,
²Tuzova T.V., ¹Shynybek B.A.

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
²Institute of Water Problem and Hydropower of National Academy, Bishkek, Kyrgyzstan
*E-mail: ilona.matveyeva@kaznu.kz

The article presents the results of determination of concentration and isotope composition of uranium in waters and ice of the Pamir-Alai. The obtained experimental data are the background for studying of the regularities of the formation of the effluent of mountain rivers. This work is significant because of the studied region is transboundary and is under the interest of the neighboring countries. Sampling was carried out during fieldwork in 2016 under the USAID-Afghanistan PEER454 project. Determination of uranium isotopes was carried out using high-resolution alpha-spectrometry after radiochemical isolation and purification. The main objects of this study are Kyzylsu and Muksu rivers with their tributaries, as well as the ice of this region. Three genetic types were determined based on the obtained experimental data. The first type includes atmospheric precipitations and young ice (ice from the glacier of Lenin and a spring near the Ters-Agar passage). The second type of water is characteristic for waters having contact with uranium-enriched rocks (the estuary of Kashkasu river). The third type of water is waters of deep circulation with active water exchange in mountain ranges with a high uranium concentration (eastern springhead of the Kyzylsu river). The calculations showed that the main source of most of the studied water bodies are atmospheric precipitations.

Keywords: uranium isotopes; alpha-spectrometry; non-equilibrium uranium; natural waters; ice; Pamir-Alai.



Изотопы урана в водах и льдах Памиро-Алая

¹Матвеева И.В.* , ¹Нурсапина Н.А., ²Тузова Т.В.,
¹Шыныбек Б.А.

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Институт водных проблем и гидроэнергетики Национальной академии наук, Бишкек, Кыргызстан

*E-mail: ilona.matveyeva@kaznu.kz

1. Введение

В связи с проявляющимися изменениями климата, деградацией оледенения и усиливающейся антропогенной нагрузкой возникла необходимость оценки радиологического состояния и генетического состава вод трансграничных рек Центральной Азии. В бассейнах горных рек этого региона крайне недостаточна сеть гидрометрических наблюдений, поэтому актуальной остается задача использования новых методов оценки качества и количества водных ресурсов. Одним из зарекомендовавших себя методов оценки формирования стока является уран-изотопный метод, основанный на изучении поведения материнского и дочернего изотопов урана в природных объектах.

В качестве объекта данного исследования был выбран гидрологически слабо изученный район Памиро-Алая. Основными водными артериями изучаемого региона являются реки Кызылсу и Муксу. Данные реки при слиянии образуют реку Сурхоб, которая, сливаясь с рекой Обихингоу, образует реку Вахш – один из крупных притоков р. Аму-Дарья. Истоком этих рек являются ледники и снежники Памиро-Алая в пограничных районах Кыргызстана и Таджикистана. Изучение изотопного состава урана в водах и льдах зоны формирования стока бассейнов рек Кызылсу и Муксу способствуют решению межгосударственных вопросов в области водного урегулирования и проблем дефицита водных ресурсов. Работы поставлены с целью изучения закономерностей формирования стока трансграничных горных рек разработанным нами ранее уран-изотопным методом [1-3].

2. Экспериментальная часть

2.1 Объекты исследования

В рамках настоящей работы исследовались поверхностные и подземные воды Памиро-Алая. Описание проб приведено в таблице 1, точки отбора проб нанесены на карту (рисунок 1).

2.2 Отбор проб воды

Отбор проб воды осуществлялся в ходе полевых работ в сентябре 2016 г. Предварительное концентрирование изотопов урана проводилось непосредственно на месте отбора проб. Объем проб варьировался в зависимости от предполагаемого содержания урана от 3 до 12 л, в большинстве случаев 4,5-5,0 л. Пробу воды отфильтровывали от коллоидных частиц и посторонних объектов, подкисляли азотной кислотой до кислой реакции по метил-оранжу (рН=3,1-4,4) для предотвращения осаждения изотопов урана на стенках сосуда и предотвращения процессов размножения фитопланктона. Далее пробу нейтрализовали раствором аммиака и добавляли строго дозированный изотопный трассер – уран-232 ($A=0,28$ Бк/мл) для контроля потерь аналита и точности анализа. Извлечение урана из образцов проводили на мелкорастертый уголь (Уралхимсорб, Россия) из расчета 1 г угля на 1 л пробы, предварительно переведенный промыванием 10% раствором соляной кислоты в Н-форму. Пробу воды с углем барботировали в течение 30 мин и отстаивали не менее 6 ч, после чего раствор декантировали и фильтровали через фильтр «синяя лента» (Мелиор XXI, Россия). Полученный уголь сушили на воздухе и транспортировали в лабораторию для дальнейшего анализа.

Таблица 1 – Описание исследуемых проб

Образец	Место опробования	Дата и время отбора	Координаты	Высота, м над уровнем моря
П-2-16	р. Кызыларт, нижнее течение	22.09.16 г (11.00 ч)	39°43'23,15", 73°24'14,34"	3368
П-3-16	р. Кызылсу перед р.Кызыларт	22.09.16 г (11.30 ч)	39°43'47,26", 73°24'11,04"	3162
П-4-16	р. Талдысу, до слияния с р. Кызылсу	22.09.16 г (17.00 ч)	39°43'59,83", 72°58'49,24"	3117
П-5-16	р. Кызылсу перед р. Сары-Могол	23.09.16 г (12.00 ч)	39°39'26,56", 72°53'30,43"	2933
П-6-16	р. Сары-Могол	23.09.16 г (15.00 ч)	39°39'26,38", 72°53'03,54"	2947
П-7-16	р. Туюксу	23.09.16 г (17.00 ч)	39°34'05,85", 72°58'17,11"	3199
П-9-16	р. Кызыл-Агын	23.09.16 г (19.00 ч)	39°34'43,62", 73°09'33,17"	3259
П-12-16	р. Ачик-Таш, средняя часть реки	24.09.16 г (13.00 ч)	39°34'05,73", 72°56'13,27"	3241
П-15-16	р. Кызылсу перед р. Кашкасу	24.09.16 г (16.00 ч)	39°37'50,69", 72°40'49,17"	2806
П-16-16	р. Кашкасу, устье	25.09.16 г (18.00 ч)	39°37'58,09", 72°40'20,26"	3800
П-18-16	лед с ледника Ленина	26.09.16 г (14.00 ч)	39°26'28,93", 72°54'55,81"	3801
П-22-16	р.Кызылсу после слияния с р.Кашкасу	27.09.16 г (12.00 ч)	39°39'12,51", 72°44'03,55"	2842
П-23-16	р.Комансу, устье	27.09.16 г (17.00 ч)	39°36'33,14", 72°36'27,09"	2784
П-25-16	р.Минджар, горное устье	28.09.16 г (14.00 ч)	39°28'56,82", 72°31'45,50"	3023
П-26-16	р.Ачиксу, горное устье	28.09.16 г (18.00 ч)	39°28'30,73", 72°28'17,84"	2971
П-28-16	р.Кок-Киик, средняя часть реки	28.09.16 г (20.00 ч)	39°27'58,28", 72°25'28,79"	2953
П-29-16	р.Кызылсу до слияния с р.Алтын-Дара	29.09.16 г (10.00 ч)	39°32'31,51", 72°15'11,17"	2520
П-30-16	р.Алтын-Дара устье	29.09.16 г (15.00 ч)	39°32'27,79", 72°10'36,75"	2485
П-31-16	р.Коксу, устье	29.09.16 г (18.00 ч)	39°32'19,35", 72°06'27,62"	2474
П-32-16	р.Кызылсу, после слияние с р.Коксу	29.09.16 г (20.00 ч)	39°30'13,66", 72°02'42,61"	2376
П-35-16	лед в Алтын-Даре	30.09.16 г (16.00 ч)	39°16'06,83", 72°12'34,93"	4305
П-36-16	р.Кызылсу восточная, исток реки	03.10.16 г (10.00 ч)	39°39'48,42", 73°49'15,14"	2918
П-37-16	р.Коксу до впадения в р.Кызылсу вост.	03.10.16 г (10.00 ч)	39°40'01,49", 73°49'25,30"	3004
П-38-16	р. Кызылсу вост.	03.10.16 г (11.00 ч)	39°39'54,06", 73°51'21,31"	2910
П-39-16	свежий снег на перевале Таун-Мурун	03.10.16 г (14.00 ч)	39°37'36,21", 73°42'05,99"	3520
П-40-16	р.Каракиндык, устье до слияния с р.Кызылсу	04.10.16 г (12.00 ч)	39°41'56,45", 73°27'17,06"	3236
П-41-16	р.Кызылсу до слияния с р.Каракиндык	04.10.16 г (12.00 ч)	39°41'49,41", 73°27'22,93"	3237
П-42-16	р.Кызылсу после слияния с р.Каракиндык	04.10.16 г (13.00 ч)	39°41'40,28", 73°27'08,78"	3235
П-52-16	р.Муксу среднее течение, перед р.Фортамбек	21.10.16 г (17.00 ч)	39°09'22,30", 71°53'44,95"	2438
П-53-16	подрусловый сток в верхнем течении р.Муксу	22.10.16 г (14.00 ч)	39°11'21,98", 72°10'00,18"	2697
П-54-16	родник из коренных пород на правом борту долины р.Муксу у перевала Терс-Агар	23.10.16 г (15.00 ч)	39°12'08,57", 72°14'00,67"	2697

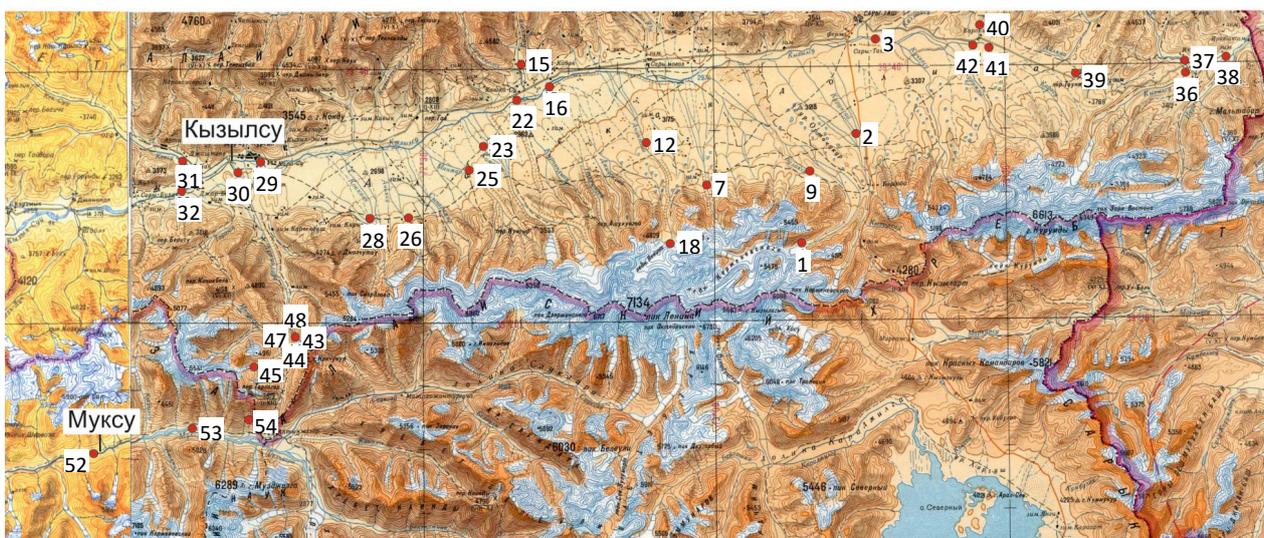


Рисунок 1 – Топографическая карта с точками опробования вод и льдов

2.3 Определение изотопов урана

В лаборатории проводили десорбцию изотопов урана с угля 180 мл 10% раствора карбоната натрия (Реактив, Россия). Дальнейшее определение изотопов урана проводили согласно [4]. Радиохимическую очистку осуществляли экстракцией 30% раствором трибутилфосфата в толуоле, для чего раствор переводили в азотнокислую среду. Полученный азотнокислый раствор переводили в экстракционную колонку, добавляли 15 мл свежеочищенного 30% раствора трибутилфосфата в толуоле. При этом изотопы урана, совместно с большинством актиноидов, переходят в органическую фазу. Очистку проводили двукратной обработкой 15 мл 7 М азотной кислоты и однократной обработкой 15 мл 0,04 М плавиковой кислоты в 0,25 М азотной кислоте. Реэкстракцию очищенного урана проводили тройной обработкой 15 мл дистиллированной воды.

Приготовление счетного образца проводили электролизом на стальной диск с использованием электролита, состоящего из смеси 25% раствора хлорида аммония и насыщенного раствора щавелевокислого аммония. Полученный счетный образец измеряли на альфа-спектрометре высокого разрешения "Alpha-analyst" (Canberra, США), работающем на программном обеспечении Genie-2000. Контроль точности химического выхода осуществляли исходя из полученной активности предварительно введенного строго дозированного трассера.

3. Результаты и обсуждение

Результаты определения изотопного состава урана приведены в таблице 2 и изображены в виде уран-изотопной диаграммы на рисунке 2.

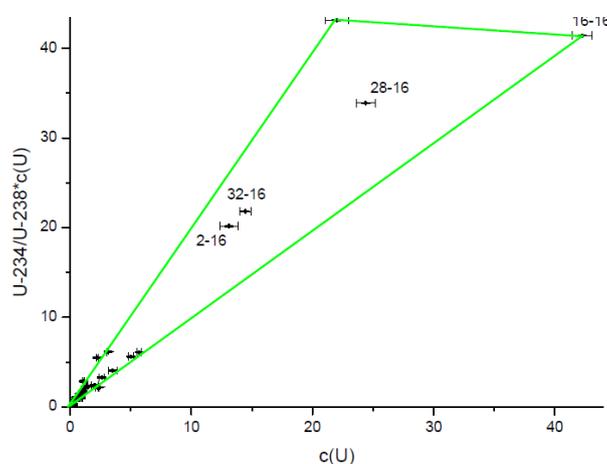


Рисунок 2 – Уран-изотопная диаграмма зависимости избытка ^{234}U от общего содержания урана в водах Памиро-Алая

Таблица 2 – Содержание изотопов урана в проба воды

Шифр пробы	Место опробования	^{238}U , Бк/л	^{234}U , Бк/л	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	C_U , мкг/л
П-2-16	р. Кызыл-Арт, нижнее течение	0,162 ±0,009	0,249 ±0,011	1,54±0,05	13,1±0,8
П-3-16	р. Кызылсу, перед р. Кызыларт	0,070 ±0,002	0,076 ±0,002	1,07±0,02	5,7±0,2
П-4-16	р. Талдысу, до слияния с р. Кызылсу	0,011 ±0,001	0,018 ±0,001	1,76±0,07	0,85±0,06
П-5-16	р. Кызылсу, перед р. Сары-Могол	0,006 ±0,001	0,012 ±0,001	1,97±0,14	0,50±0,06
П-6-16	р. Сары-Могол	0,030 ±0,001	0,027 ±0,001	0,91±0,03	2,4±0,1
П-7-16	р. Туюксу	0,010 ±0,001	0,015 ±0,001	1,44±0,07	0,85±0,08
П-9-16	р. Кызыл-Ачин	0,006 ±0,001	0,012 ±0,001	2,06±0,13	0,49±0,06
П-12-16	р. Ачик-Таш, средняя часть реки	0,025 ±0,004	0,030 ±0,004	1,20±0,11	2,0±0,3
П-15-16	р. Кызылсу перед р. Кашкасу	0,010 ±0,001	0,017 ±0,001	1,80±0,09	0,78±0,07
П-16-16	р. Кашкасу, устье	0,522 ±0,010	0,511 ±0,009	0,98±0,01	42,3±0,8
П-18-16	лед с ледника Ленина	0,001 ±0,000	0,001 ±0,000	1,02±0,09	0,12±0,02
П-22-16	р. Кызылсу после р. Кашкасу	0,032 ±0,002	0,041 ±0,003	1,26±0,06	2,62±0,2
П-23-16	р. Комансу, устье	0,005 ±0,001	0,010 ±0,001	1,89±0,09	0,41±0,04
П-25-16	р. Минджар, горное устье	0,009 ±0,001	0,014 ±0,001	1,51±0,06	0,73±0,05
П-26-16	р. Ачиксу, горное устье	0,015 ±0,001	0,027 ±0,001	1,78±0,07	1,22±0,09
П-28-16	р. Кок-Киик, средняя часть реки	0,301 ±0,010	0,419 ±0,011	1,39±0,03	24,4±0,8
П-29-16	р. Кызылсу до слияния с р. Алтын-Дара	0,013 ±0,001	0,021 ±0,001	1,68±0,05	1,02±0,05
П-30-16	р. Алтын-Дара, устье	0,006 ±0,000	0,011 ±0,000	1,74±0,06	0,49±0,03
П-31-16	р. Коксу, устье	0,062 ±0,002	0,069 ±0,002	1,12±0,03	5,02±0,2
П-32-16	р. Кызылсу, после слияние с р. Коксу	0,178 ±0,006	0,269 ±0,006	1,51±0,03	14,5±0,4
П-35-16	лед в Алтын-Даре	0,043 ±0,004	0,050 ±0,004	1,16±0,08	3,5±0,4
П-36-16	р. Кызылсу восточная, исток реки	0,272 ±0,012	0,533 ±0,015	1,96±0,05	22,0±1,0
П-37-16	р. Коксу до впадения в р. Кызылсу вост.	0,017 ±0,001	0,029 ±0,001	1,70±0,03	1,40±0,05
П-38-16	р. Кызылсу вост.	0,013 ±0,001	0,022 ±0,001	1,74±0,06	1,03±0,06
П-39-16	свежий снег на перевале Таун-Мурун	0,011 ±0,002	0,013 ±0,002	1,18±0,07	0,9±0,1
П-40-16	р. Каракиндык, устье до слияния с р. Кызылсу	0,039 ±0,002	0,076 ±0,002	1,96±0,05	3,1±0,1
П-41-16	р. Кызылсу до слияния с р. Каракиндык	0,028 ±0,001	0,068 ±0,001	2,47±0,05	2,23±0,08
П-42-16	р. Кызылсу после слияния с р. Каракиндык	0,014 ±0,001	0,035 ±0,001	2,58±0,06	1,11±0,05
П-52-16	р. Муксу перед р.Фортамбек	0,028 ±0,002	0,027 ±0,002	0,98±0,04	2,23±0,14
П-53-16	подрусловый сток в верховьях р. Муксу	0,011 ±0,001	0,012 ±0,001	1,11±0,07	0,90±0,09
П-54-16	родник из коренных пород на правом борту долины р. Муксу у перевала Терс-Агар	0,003 ±0,001	0,004 ±0,001	1,06±0,11	0,28±0,05

Содержание изотопов урана во всех проанализированных водных объектах не превышает уровней вмешательства по содержанию радионуклидов в питьевой воде, составляющих 2,8 и 3,0 Бк/кг для ^{234}U и ^{238}U , соответственно [5]. Лишь в водах истока р. Кызылсу и в нескольких малых ее притоках (р. Кашкасу – проба 16, р. Кок-Киик – проба 28, р. Кызыларт – проба 2) обнаружены завышенные концентрации урана, причем в р. Кашкасу – превышение общего содержания урана над ПДК. Не исключено, что в районах протекания этих рек имеются породы с повышенным содержанием урана. Для подтверждения этого требуется постановка дополнительных исследований. В остальных опробованных источниках содержание урана значительно ниже ПДК и данные водные источники могут использоваться местным населением для питьевых целей.

В целом, по уран-изотопным показателям из всех исследованных водоисточников можно выделить 3 генетических типа вод (рисунок 2) с экстремальными значениями $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ и C :

– с минимальным общим содержанием урана ($C_1=0,12\pm 0,02$ мкг/л) и равновесным соотношением его изотопов ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_1=1,02\pm 0,09$), что характерно для атмосферных осадков и молодых льдов [6-9]. В исследуемом регионе к этому типу относятся льды с ледника Ленина (проба 18) и воды родника у перевала Терс-Агар (проба 54).

– с максимальным содержанием урана ($C_2=42,3\pm 0,8$ мкг/л) и равновесным соотношением его изотопов ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_2=0,98\pm 0,01$) за счет растворения урана из разрушенных водовмещающих пород верхнего четвертичного горизонта. Это может быть свидетельством того, что здесь имеет место локальная урановая аномалия, т.е. воды имеют контакт с породами, обогащенными ураном (проба 16).

– с максимальным соотношением его изотопов ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_3=1,96\pm 0,05$) и промежуточными значениями содержания урана ($C_3=22\pm 1$ мкг/л), что характерно для вод глубокой циркуляции при активном водообмене в горных

массивах с повышенным содержанием урана (проба 36) [6-10].

Остальные опробованные водоисточники являются смесью в разных пропорциях этих трех типов вод. Доля каждого из них V_1 , V_2 , V_3 в опробованных источниках рассчитывалась по формулам изотопного смешения, которые приведены нами ранее [7]:

$$V_1 + V_2 + V_3 = 1 \quad (1)$$

$$C_1 + C_2 + C_3 = C \quad (2)$$

$$\gamma_1 C_1 + \gamma_2 C_2 + \gamma_3 C_3 = \gamma C \quad (3)$$

$$V_1 = \frac{\gamma C(C_3 - C_2) + \gamma_2 C_2(C - C_3) + \gamma_3 C_3(C_2 - C)}{\gamma_1 C_1(C_3 - C_2) + \gamma_2 C_2(C_1 - C_3) + \gamma_3 C_3(C_2 - C_1)} \quad (4)$$

$$V_2 = \frac{\gamma C(C_1 - C_3) + \gamma_3 C_3(C - C_1) + \gamma_1 C_1(C_3 - C)}{\gamma_1 C_1(C_3 - C_2) + \gamma_2 C_2(C_1 - C_3) + \gamma_3 C_3(C_2 - C_1)} \quad (5)$$

$$V_3 = \frac{\gamma C(C_2 - C_1) + \gamma_1 C_1(C - C_2) + \gamma_2 C_2(C_1 - C)}{\gamma_1 C_1(C_3 - C_2) + \gamma_2 C_2(C_1 - C_3) + \gamma_3 C_3(C_2 - C_1)} \quad (6)$$

где: C_1 , C_2 , C_3 , C – концентрации урана в водах трех типов и в потоке смешения, соответственно, $\gamma^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, а $\gamma_1 C_1$, $\gamma_2 C_2$, $\gamma_3 C_3$, γC – величины избытка дочернего изотопа в тех же источниках.

Поскольку в опробованных источниках значение $C_1=0,12\pm 0,02$ пренебрежимо мало по сравнению с $C_2=42,3\pm 0,8$ мкг/л и $C_3=22,0\pm 1,0$ мкг/л, а γ_1 в пределах погрешностей измерений, приведённые выше формулы для данного региона упрощаются:

По упрощённым формулам (7-9) были рассчитаны доли этих трех генетических типов вод в питании каждого опробованного источника и представлены в виде диаграммы на рисунке 3. С учётом ошибок измерений изотопного состава урана погрешность этих оценок составляет 5-10%.

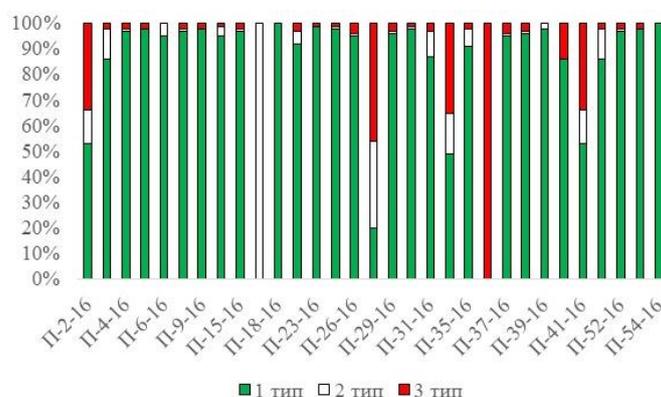


Рисунок 3 – Доля стока вод разных типов

Полученные результаты свидетельствуют о том, что основным источником питания большинства опробованных источников являются атмосферные осадки, не обогащенные ураном при контакте с водовмещающими породами. Следовательно, для рек этого региона доля подземного стока, как глубинного, так и приповерхностного, невелика. Таким образом, при планировании регулирования стока надо опираться на прогноз атмосферных осадков в вегетативный период.

4. Заключение

Результаты расчетов показали, что питание большинства проанализированных водоисточников не менее чем на 90% происходит за счет атмосферных осадков. При контакте последних с водовмещающими породами воды обогащаются дочерним изотопом ^{234}U за счет его преимущественного выщелачивания без заметного растворения урана. Лишь для 5 водоисточников из 31

обнаружено заметное обогащение ураном, что требует постановки дополнительных исследований причин высоких концентраций урана в поверхностных водах. Данное явление особенно важно для устья р. Кашкасу (проба 16П), где зафиксированы концентрации урана выше ПДК для питьевых вод.

Полученные в рамках настоящей работы результаты могут послужить основой в вопросах межгосударственного урегулирования распределения трансграничных водных ресурсов стран Центральной Азии, а методика может быть применена и для других аналогичных водных объектов.

Благодарности

Авторы выражают искреннюю благодарность USAID за спонсорскую помощь в постановке исследований в рамках проекта PEER454, а также к.г.-м.н. Шатравину В.И. за отбор проб воды и льда и привязку их местам опробования.

Литература

- 1 Uralbekov B., Burkitbayev M., Satybaldiyev B., Matveyeva I., Tuzova T., Snow D. Spatial and temporal variability of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratio in the Shu River, Central Asia // *Environmental Earth Sciences*. – 2014. – Vol.72, Is.9. – P.3635-3642.
- 2 Уралбеков Б.М., Буркитбаев М.М., Маматканов Д.Д., Матвеева И.В., Сатыбалдиев Б.С. Изотопы урана в водах бассейна р. Чу // *Материалы 4-й Международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека»*. – Томск, 2013. – С.535-537.
- 3 Матвеева И.В., Назаркулова Ш.Н., Тузова Т.В., Уралбеков Б.М., Аманова Г.Т., Мамбеталиев Э.Д. Изотопы урана в водах хвостохранилищ рудника Каджи-Сай // *Вестник КазНУ. Серия Химическая*. – 2005. – №4(80). – С.61-67.
- 4 Инструкция НСАМ № 381-ЯФ Методика выполнения измерений объемной активности изотопов урана (^{234}U , ^{238}U) в природных водах с минерализацией до 5 г/дм³ альфа-спектрометрическим методом с радиохимической подготовкой. – М.: АСИЦ ФГУП ВИМС, 2003.
- 5 Санитарно – эпидемиологические требования к обеспечению радиационной безопасности. Республиканский центр правовой информации Министерства юстиции РК, 2015.
- 6 Тузова Т.В. Оценка распределения стока трансграничных горных рек уран-изотопным методом // *Труды III Всероссийской научной конференции с международным участием «Водные и экологические проблемы Сибири и Центральной Азии»*. – Барнаул, 2017. – Т.4. – С.126-134.
- 7 Буркитбаев М.М., Уралбеков Б.М., Тузова Т.В. Неравновесный уран как естественный индикатор процессов в водно-экологических системах Центральной Азии. – Алматы: КазНУ, 2017. – 160 с.
- 8 Матвеева И.В., Тузова Т.В. Методические особенности подготовки водных проб горных рек с ультранизкими концентрациями урана к альфа-спектрометрическим измерениям // *Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук*. – 2017. – №1/2. – P.151-158.
- 9 Tuzova T., Matveyeva I., Uralbekov B. Uranium isotopes in waters as radio ecological indicator of genesis of waters and relative distribution of water resources of mountain rivers in Central Asia // *Materials of the 4th International Conference on Radioecology and Environmental Radioactivity*. – Berlin, 2017. – P.237-238.
- 10 Matveyeva I., Tuzova T., Nursapina N., Meirman F., Uralbekov B. In-situ pre-concentrating of uranium isotopes on coal for alpha-spectrometric measurements (with approbation on water samples of mountain rivers) // *Proceedings of the 4th International Conference on Radioecology and Environmental Radioactivity*. – Berlin, 2017. – P.276-277.

References

- 1 Uralbekov B, Burkitbayev M, Satybaldiyev B, Matveyeva I, Tuzova T, Snow D (2014) *Environ Earth Sci* 9:3635-3642. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3274-x>
- 2 Uralbekov BM, Burkitbayev MM, Mamatkanov DD, Matveyeva IV, Satybaldiyev BS, Tuzova TV (2013) Uranium isotopes in the

water of Chu river basin [Izotopy urana v vodah bassejna reki Chu]. Materials of the 4th International Conference “Radioactivity and Radioactive Elements in Human Environment [Radioaktivnost’ i radioaktivnyye elementy v srede obitaniya cheloveka]”, Tomsk, Russia. P.535-537. (In Russian)

3 Matveyeva IV, Nazarkulova ShN, Tuzova TM, Uralbekov BM, Amanova GT, Mambetaliyev ED (2015) Chem Bull Kazakh Univ 4:61-67. (In Russian). <http://doi.org/10.15328/cb600>

4 (2003) Instruction of the Scientific Council on analytical methods 381–YaF «Method of performing measurements of the volumetric activity of uranium isotopes (234, 238) in natural waters with mineralization up to 5 g/dm³ by alpha-spectrometric method with radiochemical preparation [Metodika vypolneniya izmereniy ob`emnoi aktivnosti izotopov urana (234, 238) v prirodnyh vodah s mineralizatsiey do 5 g/dm³ alpha- spektrometricheskim metodom s radiohimicheskoi podgotovkoi]. ASITs FGUP VIMS, Moscow, Russia. (In Russian)

5 (2015) Sanitary and epidemiological requirements of ensuring radiation safety [Sanitarno – ehpidemiologicheskie trebovaniya k obespecheniyu radiacionnoj bezopasnosti]. Republican Center for Legal Information of the Ministry of Justice of the Republic of Kazakhstan, Astana, Kazakhstan. (In Russian)

6 Tuzova TV (2017) Estimation of distribution of the flow of transboundary mountain rivers by uranium-isotopic method [Otsenka raspredeleniya stoka transgranichnykh gornyykh rek uran-izotopnym metodom]. Proceedings of the 3rd All-Russian scientific conference with international participation “Water and Environmental Issues of Siberia and Central Asia [Vodnyye i ekologicheskiye problemy Sibiri i Tsentral’noy Azii]”, Vol.4, Barnaul, Russia. P.126-134.

7 Burkitbayev MM, Uralbekov BM, Tuzova TV (2017) Non-equilibrium uranium as a the natural indicator of processes in the water-ecological systems of Central Asia [Neravnovesnyi uran kak estestvennyi indikator processov v vodno-ecologicheskikh sistemah Central’noy Azii]. KazNU, Almaty, Kazakhstan. (In Russian). ISBN 978-601-04-2923-9

8 Matveyeva IV, Tuzova TV (2017) Bulletin of the Tajik National University. Natural Science Series [Vestnik Tadzhijskogo natsional’nogo universiteta. Seriya yestestvennykh nauk] 1/2:151-158.

9 Tuzova T, Matveyeva I, Uralbekov B (2017) Uranium isotopes in waters as radio ecological indicator of genesis of waters and relative distribution of water resources of mountain rivers in Central Asian. Proceedings of the 4th International Conference on Radioecology and Environmental Radioactivity, Berlin, Germany. P.237-238.

10 Matveyeva I, Tuzova T, Nursapina N, Meirman F, Uralbekov B (2017) In-situ pre-concentrating of uranium isotopes on coal for alpha-spectrometric measurements (with approbation on water samples of mountain rivers). Proceedings of the 4th International Conference on Radioecology and Environmental Radioactivity, Berlin, Germany. P.276-277.

Получение синтез-газа сухим реформингом метана над стеклоткаными катализаторами

¹Кудьярова Ж.Б.*, ²Мироненко А.В.,
²Казиева А.Б., ²Антонюк В.И.,
²Мансуров З.А.

¹Казахский национальный университет
им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
²Институт проблем горения,
Алматы, Казахстан
*E-mail: zhanar_kudyarova@mail.ru

В углекислотной конверсии метана (УКМ) изучена каталитическая активность наноструктурированных, низкопроцентных Mg-Ni-Co-катализаторов на основе высокотемпературной стеклоткани марки КТ-11-ТО, полученных методом "solution combustion" (SC). Проведено исследование физико-химических характеристик полученных образцов методами рентгенофазового анализа (РФА), термопрограммированного восстановления (ТПВ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Методом РФА выявлено, что в процессе синтеза «solution combustion» происходит образование нескольких фаз: NiCo₂O₄, 3CoO·5NiO, MgO, а также Co₃O₄. Методом ПЭМ установлено, что активные частицы катализатора имеют размер порядка 5-10 нм, что доказывает образование наноразмерных частиц активного компонента. Исследования ТПВ для изученных систем показали смещение максимума поглощения водорода в сторону более высоких температур, что, по-видимому, связано с взаимодействием активных компонентов с носителем вплоть до образования новых фаз. На основе газохроматографического метода анализа выявлена высокая активность стеклотканых катализаторов в процессе углекислотной конверсии метана в синтез-газ с конверсией исходных компонентов, близкое к ~ 100%. Установлено, что оптимальными технологическими условиями проведения процесса УКМ является температура в интервале 850-900°C, объемная скорость исходных реагентов 4000-10000 ч⁻¹ с соотношением метана к диоксиду углерода, равным 1.

Ключевые слова: метан; синтез-газ; конверсия; катализатор; стеклоткань.

Шыны маталы катализаторларда метанның құрғақ реформингі арқылы синтез газ алу

¹Кудьярова Ж.Б.*, ²Мироненко А.В.,
²Казиева А.Б., ²Антонюк В.И.,
²Мансуров З.А.

¹Эл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Алматы, Қазақстан
²Жану проблемалары институты,
Алматы, Қазақстан
*E-mail: zhanar_kudyarova@mail.ru

"Solution combustion" (SC) әдісімен алынған, КТ-11-ТО маркалы жоғары температуралық шыны мата негізіндегі наноқұрылымды, төмен пайызды Mg-Ni-Co-катализаторларының каталитикалық белсенділігі метанның көмірқышқылды конверсиясы үдерісінде зерттелді. Алынған үлгілердің физика-химиялық қасиеттері рентгенфазалық талдау (РФТ), термобағдарламалық тотықсыздандыру (ТБТ) және трансмиссиялық электронды микроскопия (ТЭМ) әдістерімен зерттелді. РФТ әдісімен «solution combustion» синтезі үдерісінде бірнеше фазалардың түзілетіндігі анықталды. Олар: NiCo₂O₄, 3CoO·5NiO, MgO, сондай-ақ Co₃O₄. ЖЭМ әдісімен катализатордың белсенді бөлшектерінің өлшемдері 5-10 нм болатындығы анықталды, бұл белсенді компоненттің наноөлшемді бөлшектері түзілетіндігін дәлелдейді. Зерттелген жүйелердің ТБТ нәтижелері сутегінің жұтылу максимумының анағұрлым жоғары температураға қарай ығысуын көрсетті, бұл белсенді компоненттердің тасымалдағышпен жаңа фазалар түзіп әрекеттесуімен байланысты болуы мүмкін. Газды хроматографиялық талдау әдісі негізінде шыны маталы катализаторлардың метанның синтез газға көмірқышқылды конверсиясы үдерісінде жоғары белсенділік көрсететіндігі анықталды, бастапқы компоненттердің конверсиясы шамамен ~ 100%-ға жуық. Метанның көмірқышқылды конверсиясы (МКК) үдерісін жүргізудің анағұрлым оңтайлы технологиялық шарттары тағайындалды, яғни үдеріс температурасы Т=850-900°C аралығы, бастапқы реагенттердің көлемдік жылдамдығы Q=4000-10000 ч⁻¹, метанның көміртегі диоксидіне қатынасы CH₄/CO₂=1.

Түйін сөздер: метан; синтез газ; конверсия; катализатор; шыны мата.

Preparation of synthesis gas by methane dry reforming on fiberglass catalysts

¹Kudyarova Zh.B.*, ²Mironenko A.V.,
²Kazieva A.B., ²Antonuk V.I.,
²Mansurov Z.A.

¹Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
²Institute of Combustion Problems,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: zhanar_kudyarova@mail.ru

The catalytic activity of nanostructured low-percentage Mg-Ni-Co-catalysts based on high-temperature КТ-11-ТО grade fiberglass obtained by "solution combustion" (SC) method was studied at carbon dioxide conversion of methane (CDCM). The physico-chemical characteristics of samples were studied using X-ray diffraction phase analysis, temperature-programmed reduction (TPR) and transmission electron microscopy (TEM). The X-ray phase method showed the formation of several phases during the synthesis: NiCo₂O₄, 3CoO·5NiO, MgO, and Co₃O₄. According to TEM, active catalyst particles have a size of 5-10 nm proving the nanoscale size of the active component. TPR method showed the shift of maximum hydrogen absorption to higher temperatures. Apparently, it occurs due to the interaction of the active components with the carrier till the new phase formation. On the basis of the gas chromatographic analysis the high activity of fiberglass catalysts at the carbon dioxide conversion of methane into synthesis gas with a conversion of the initial components close to ~ 100% was disclosed. The optimal technological conditions for the CDCM process were established – a temperature in the range of 850-900°C, the volumetric rate of initial reactants 4000-10000 h⁻¹ with a ratio of methane to carbon dioxide equal to 1.

Keywords: methane; synthesis gas; conversion; catalyst; fiberglass.



Получение синтез-газа сухим реформингом метана над стеклоткаными катализаторами

¹Кудьярова Ж.Б.*, ²Мироненко А.В., ²Казиева А.Б.,
²Антонюк В.И., ²Мансуров З.А.

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

*E-mail: zhanar_kudyarova@mail.ru

1. Введение

Одной из актуальных задач современной каталитической химии является разработка катализаторов, обладающих такими свойствами, как простота и дешевизна (данный пункт включает в себя как материал – основу, активный компонент, так и метод синтеза). Кроме этого, в промышленных условиях катализатор должен работать длительное время без снижения активности, и легко регенерироваться после отравления, выдерживать высокие температуры и окислительную среду.

В процессе сжигания топлива в топках электростанций и двигателях внутреннего сгорания в атмосферу выбрасывается огромное количество углекислого газа, что приводит к негативным экологическим последствиям. С экологической точки зрения, проведение процесса углекислотной конверсии метана является перспективным, так как в нем участвуют такие парниковые газы, как метан и диоксид углерода. Углекислотная конверсия метана (УКМ) протекает при более высоких температурах, чем паровая конверсия метана (ПКМ) и парциальное окисление метана (ПОМ), однако в результате УКМ образуется синтез-газ состава $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$. Данный состав необходим для синтеза диметилового эфира, который, в свою очередь, обладает рядом преимуществ по сравнению с дизельным топливом [1,2] и может быть использован в качестве автомобильного топлива. В УКМ чаще всего используют нанесенные никелевые катализаторы, но они неустойчивы к основным каталитическим ядам и быстро закоксовываются [3-8].

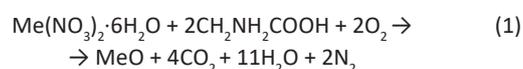
Формование катализаторов является одной из последних стадий их приготовления. Наиболее часто применяют катализаторы в виде гранул, таблеток или

блоков, однако на сегодняшний день среди исследований в области катализа находят место катализаторы из пористых материалов. В последнее время в химической технологии в качестве носителей гетерогенных катализаторов, фильтров и сорбентов стали применяться материалы на основе стеклотканей. Стеклотканые катализаторы имеют ряд преимуществ по сравнению с гранулированными или блочными катализаторами, которые связаны как с физико-химическими свойствами самого стекла, так и особенностями их геометрии. Катализаторы на основе стеклотканей обладают гибкостью, способностью принимать различные формы и хорошими гидравлическими показателями [9-12].

Данная работа посвящена разработке каталитических систем на основе стеклоткани, модифицированных оксидами магния, кобальта и никеля и исследованию каталитической активности полученных катализаторов в реакции углекислотной конверсии метана.

2. Экспериментальная часть

Синтез катализаторов проводился с применением метода «solution combustion» [13-17]. Образцы готовились на основе высокотемпературной стеклоткани марки КТ-11-ТО, которая может длительно использоваться при температуре 1200°C. Бралась образцы ткани размером 6x6 см. После этого образец погружался в водный раствор нитратов активных металлов. Концентрации нитратов и восстановителя (глицина) рассчитывали по уравнению (1):



Готовый водный раствор исходных солей заливали в ванночку ультразвукового диспергатора (30 кГц) марки DA-3A (ГРАНАТ, Россия), после чего в раствор помещали образец и обрабатывали ультразвуком в течение 4 мин. Использование ультразвука позволяет провести равномерную и более полную пропитку стеклоткани рабочим раствором. Пропитанные образцы высушивались в термостате при 110°C на воздухе в течение 30-50 мин. После этого их прокаливали в муфельной печи при 500°C (30 мин), при этом происходила реакция синтеза «solution combustion» (1).

Исследование каталитической активности образцов проводили в проточной, изготовленной из кварцевого стекла каталитической установке, обогреваемой трубчатой печью [18]. Смешанный газ ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 1:1$) подавался со скоростью 60 см³/мин в каталитический реактор сверху, и после прохождения реактора – на хроматограф. Температура реактора устанавливалась терморегулятором марки ТП-720 (ВАРТА, Россия) и контролировалась с помощью ХА-термопары, зачехленной в кварц и расположенной внутри слоя катализатора.

Исходные газы и продукты реакции анализировались on-line на хроматографе ГХ-1000 (ХРОМОС, Россия) с детектором по теплопроводности. Для анализа продуктов реакции использовались три хроматографические колонки: две заполненные молекулярным ситом NaX и третья – сорбентом Порапак-Т. Длина колонок составляла 3 м, внутренний диаметр – 3 мм. В качестве газа-носителя использовался аргон и гелий. Качественный и количественный анализ проведен с использованием метода абсолютной калибровки.

Рентгенограммы образцов получены на дифрактометре ДРОН-3М (Буревестник, Россия), излучение Co-K α с использованием графитового монохроматора на дифрагированном пучке. При фазовом анализе была использована международная картотека рентгеновских данных ICSD.

Морфологические особенности, строение и размер активного компонента на поверхности стеклоткани, исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM 2010 (JEOL, Япония) с разрешением по решетке 0,14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для проведения локального анализа химического состава образца микроскоп оборудован энергодисперсионным рентгеновским спектрометром EDAX (EDAX Co), оснащенный Si (Li) детектором с энергетическим разрешением 130 эВ. Образцы для исследований наносили ультразвуковым диспергатором на стандартные медные сетки с углеродным покрытием, которые помещали в держатель, который вводился в камеру электронного микроскопа для анализа.

Метод термoprogramмированного восстановления водородом (ТПВ H₂) является частным случаем метода термoprogramмированной реакции. Он позволяет решать следующие задачи: определять оптимальные условия

восстановления образцов; устанавливать наличие различных фаз; оценивать взаимодействие нанесенных частиц с носителем и др. В качестве восстановителя катализатора используется (3-10%)-смесь водорода с азотом или аргонном.

Проведение экспериментов по термoprogramмированному восстановлению водородом включало в себя следующие этапы:

— предобработка-окисление образца в потоке воздуха при температуре 500°C, затем продувку аргонном и охлаждение до температуры 60°C;

— анализ-восстановление образца в потоке смеси водород/аргон при скорости нагрева 10°C/мин до температуры 900°C; обязательное включение охлаждающей ловушки для вымораживания воды, образующейся в ходе процесса восстановления;

— охлаждение реактора до температуры 100°C.

3. Результаты и обсуждения

Проведен синтез катализаторов методом «solution combustion» с нанесением на основу стеклоткани марки КТ-11-ТО оксидов Mg, Ni, Co. Работа проводилась с использованием вероятностно-детерминированного планирования эксперимента [19], с варьированием 5 факторов на пяти уровнях. В качестве факторов выбраны: содержание MgO – 0,5-4%; NiO и CoO – от 0-1,6%, время контакта – 0,3-0,9 с, температура – от 600-850°C (таблица 1).

На рисунке 1 представлена дифрактограмма образца №7 (таблица 1), в состав которого входили оксиды никеля, кобальта и магния. В результате прохождения синтеза катализаторов методом «solution combustion», как видно из рисунка 1, наблюдается образование нескольких фаз: NiCo₂O₄, 3CoO·5NiO, MgO, а также Co₃O₄.

Основной фазой образца является MgO. В небольшом количестве, порядка 15,0 %, присутствует Co₃O₄. Возможно присутствие фазы NiCo₂O₄, также шпинельного типа, как и Co₃O₄. Параметры кристаллической решетки обеих фаз очень близки, поэтому линии дифракции практически накладываются друг на друга.

На рисунках 2 и 3 представлены дифрактограммы образцов, в состав которых не входил один из активных компонентов катализатора. Так, образец №22 не содержит в своем исходном составе оксида никеля, из рисунка 2 видно, что в образце присутствуют фазы MgO и Co₃O₄.

На рисунке 3 показана дифрактограмма образца №2, в котором отсутствует оксид кобальта. Из приведенного рисунка видно, что образец является практически монофазой шпинельного типа MgNiO₂.

Сравнение данных по образованию фаз на рисунках 1-3 показывает, что наличие или отсутствие в исходной смеси таких компонентов как NiO или CoO ведет к образованию различных фаз. Так, вследствие своей большей реакционной способности совместное присутствие оксида никеля и оксида магния в результате

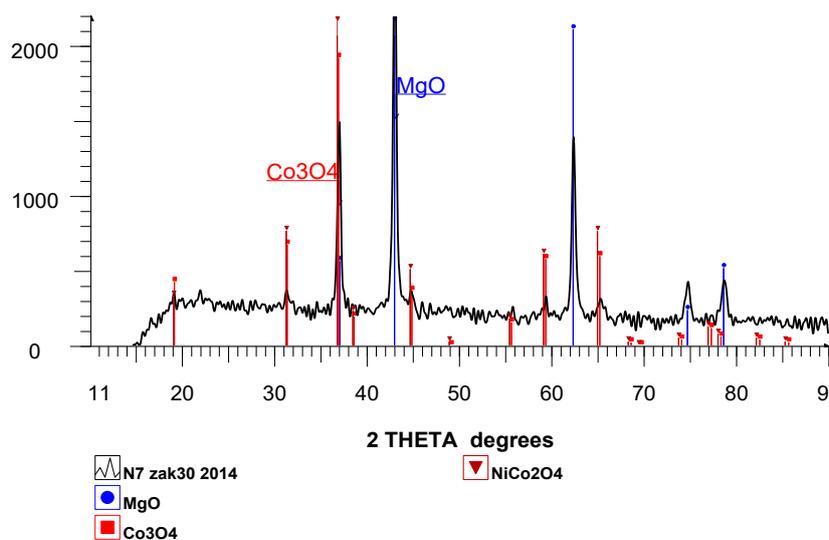


Рисунок 1 – Дифрактограмма образца №7

Таблица 1 – Состав синтезированных полиоксидных катализаторов УКМ и полученные экспериментальные данные по каталитической активности контактов

№ образца	MgO, %	NiO, %	CoO, %	$\tau(k)$, с	T, °C	K(CH ₄), %	K(CO ₂), %	Выход CO, об.%	Выход H ₂ , об.%
1	2	0	0,8	0,9	750	1,98	3,62	0,5	0,08
2	0,5	0,4	0,0	0,6	800	99,54	88,57	36,92	33,88
3	1	0,8	1,2	0,75	700	95,53	83,81	33,42	29,72
4	4	1,2	0,4	0,3	600	9,94	36,55	15,96	5,92
5	3	1,6	1,6	0,45	850	99,51	100	55,39	52,43
6	2	0,4	1,2	0,3	850	97,3	97,93	46,5	48,00
7	0,5	0,8	0,4	0,45	750	77,46	80,7	28,77	25,45
8	1	1,2	1,6	0,9	800	91,43	92,98	39,58	35,74
9	4	1,6	0,8	0,6	700	77,35	81,35	31,04	28,82
10	3	0,0	0,0	0,75	600	1,37	1,99	0	0
11	2	0,8	1,6	0,6	600	1,15	1,59	0	следы
12	0,5	1,2	0,8	0,75	850	98,14	97,67	50,54	50,97
13	1	1,6	0,0	0,3	750	64,06	69,11	31,87	20,2
14	4	0,0	1,2	0,45	800	45,65	48,01	0,08	0,04
15	3	0,4	0,4	0,9	700	1,62	1,53	0,04	0,01
16	2	1,2	0,0	0,45	700	49,46	55,52	16,65	8,23
17	0,5	1,6	1,2	0,9	600	63,39	58,76	18,06	23,21
18	1	0,0	0,4	0,6	850	2,14	1,63	0,18	0,08
19	4	0,4	1,6	0,75	750	1,01	2,63	0,16	0,02
20	3	0,8	0,8	0,3	800	87,25	94	43,86	43,23
21	2	1,6	0,4	0,75	800	94,15	96,14	37,93	38,13
22	0,5	0,0	1,6	0,3	700	1,7	0	0,14	0,02
23	1	0,4	0,8	0,45	600	2,5	0,76	0,004	0,01
24	4	0,8	0,0	0,9	850	97,94	95,85	50,24	49,45
25	3	1,2	1,2	0,6	750	94,61	95,52	40,31	40,02

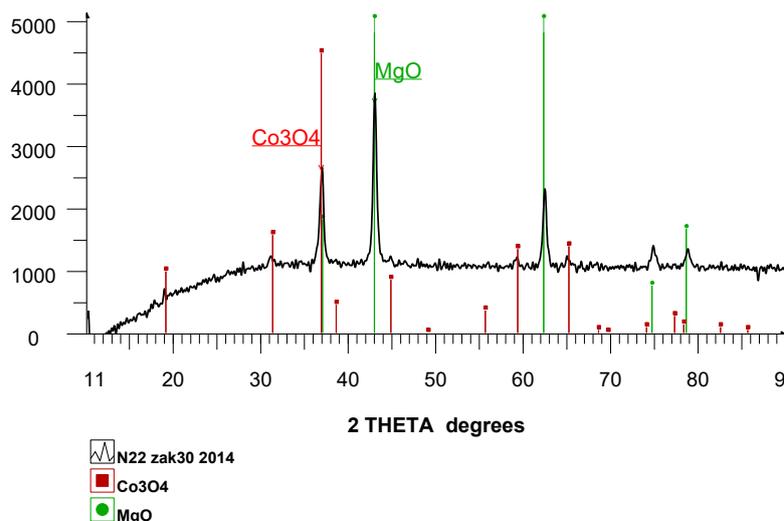


Рисунок 2 – Дифрактограмма образца №22

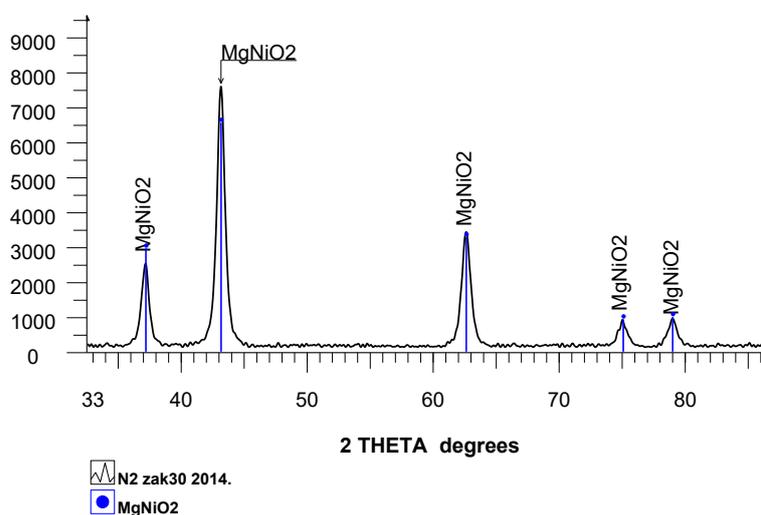


Рисунок 3 – Дифрактограмма образца №2

проведения синтеза методом «solution combustion», ведет к образованию фазы MgNiO_2 , тогда как оксид кобальта не дает подобной шпинельной фазы оксидом магния.

На снимках, сделанных с помощью ПЭМ (образец №5 и №9, таблица 1) можно видеть, что активный компонент диспергирован на поверхности нитей в основном в виде отдельных частиц размером около 5-10 нм (рисунок 4).

На рисунке 5 приведены типичные кривые термопрограммированного восстановления (ТПВ) водородом оксидного кобальтового, никелевого и бикомпонентного оксидного Co-Ni катализаторов и чистой стеклоткани. Из рисунка следует, что:

— Сама стеклоткань в своем составе практически не имеет компонентов, способных к восстановлению, лишь в области выше 750°C есть небольшое поглощение водорода. Вероятно, это малые примеси каких-то плохо

восстанавливаемых оксидов металлов.

— Пики в области $200-300^\circ\text{C}$ относятся к восстановлению оксида кобальта, так как они присутствуют только на кривых для образцов, содержащих кобальт.

— Пики в области $400-500^\circ\text{C}$, вероятнее всего, соответствуют восстановлению оксидов кобальта и никеля. Их максимумы смещены относительно максимумов для восстановления объемных оксидов. Это может быть связано с образованием каких-то смешанных структур, в том числе и с участием магния.

— Поглощение водорода выше 500°C не характерно для индивидуальных оксидов кобальта и никеля. Оксид магния, возможно, вообще не восстанавливается в этих условиях, поэтому все, что восстанавливается при более высоких температурах – это могут быть либо смешанные оксиды, либо наноструктурированные оксидные частицы,

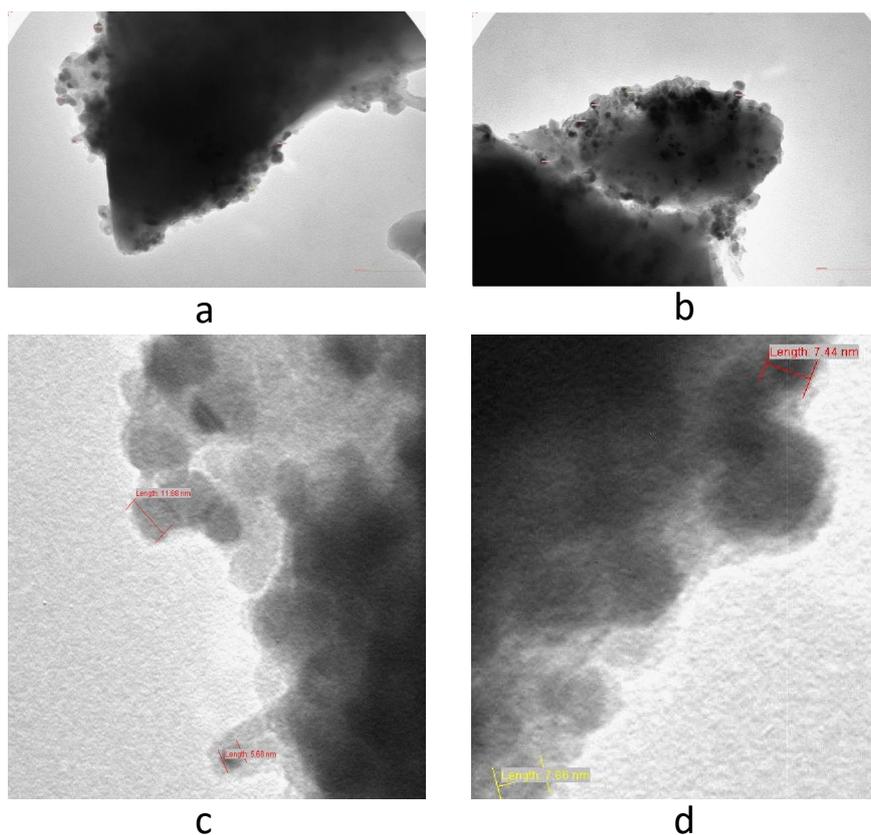
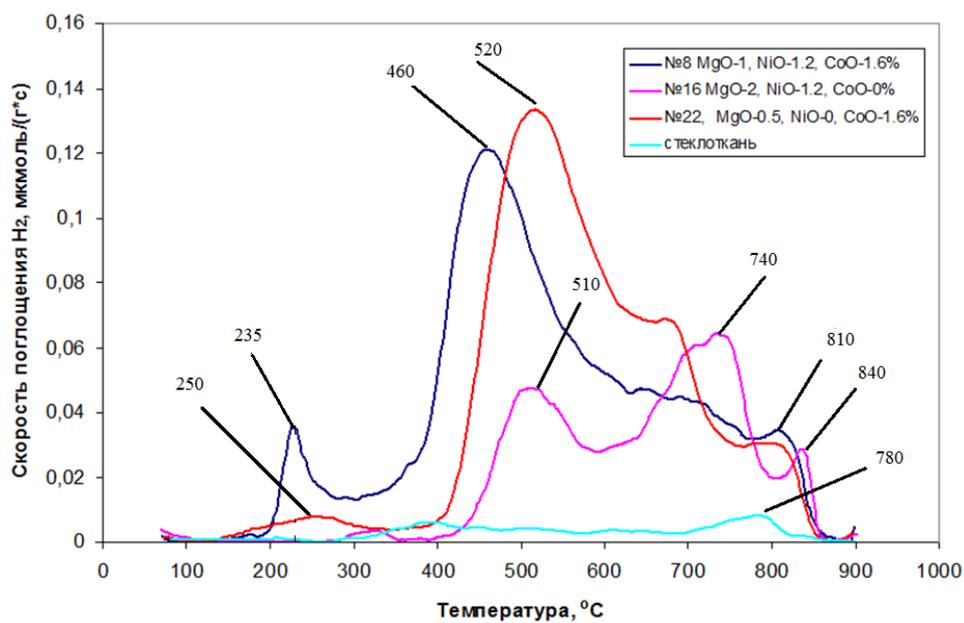


Рисунок 4 – ПЭМ снимки катализаторов №5 (a) и №9 (b); снимки ПЭМ с различных местоположений образца №5 (c, d)



1 – образец №8, Co/Ni=1,6/1,2 %; 2 – образец №16, Co/Ni=0/1,2 %;
3 – образец №22, Co/Ni=1,6/0 %. Образцы тренировали в аргоне 500°C/30 мин.

Рисунок 5 – Скорость поглощения в ТПВ экспериментах

проваимодействовавшие с носителем (стеклоткань). На рисунках (1, 2) представлены результаты рентгенофазового анализа образцов. Из этих данных следует, что при процессе синтеза «solution combustion» происходит образование нескольких фаз: $MgNiO_2$, $NiCo_2O_4$, $3CoO \cdot 5NiO$, которые восстанавливаются водородом труднее, чем Co_3O_4 .

— Количество поглощенного водорода для образцов №8, 16 и 22 (таблица 1) составляет около 200, 115 и 190 мкмоль/г. Если пересчитать это на количество MeO (NiO либо CoO), то мольное отношение H_2/MeO для образца №22 близко к 1 (~0.9), а для двух других наблюдается недостаток по кислороду: для №8 это отношение около 0,55; для №16 – около 0,7. Возможные причины – присутствующие соединения не соответствуют стехиометрии MeO либо часть кислорода достаточно подвижна и теряется при предобработке образца, когда он прогревается в аргоне при 500°C перед анализом.

Влияние температуры каталитического реактора на образование монооксида углерода, водорода и зависимость образования углерода представлено на рисунке 6. Так как спай зачехленной в кварцевый карман хромель-алюмелевой термопары в каталитическом реакторе находился непосредственно в зоне катализатора, следовательно, регистрируемая температура соответствует температуре самого каталитического процесса.

Из рисунка 6 видно, что каталитическая активность образца катализатора начинает проявляться с температур выше 650°C и достигает максимальных значений при 800-850°C. Зависимость образования углеродных отложений на поверхности катализатора проходит через слабо выраженный минимум, приходящийся на температуру равную 750°C. Низкая температура коксообразования может свидетельствовать о том, что оно проходит по реакции Будуара.

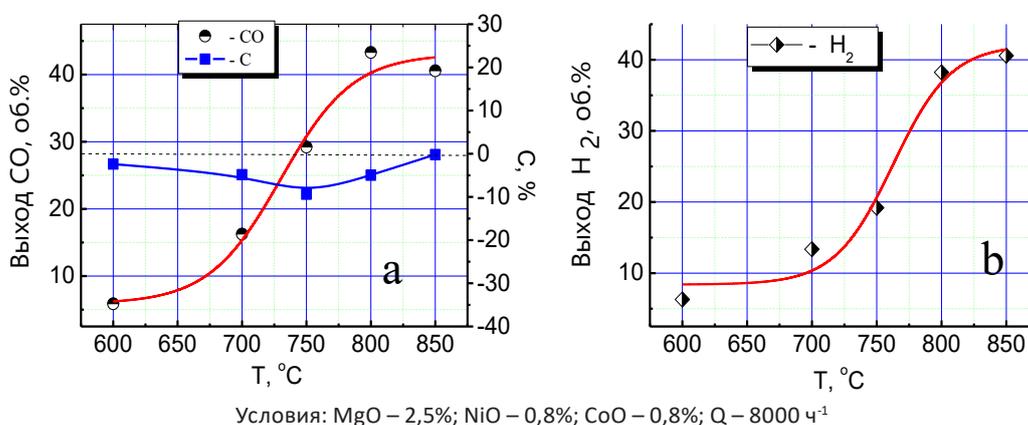


Рисунок 6 – Зависимость образования монооксида углерода, водорода и углерода от температуры процесса

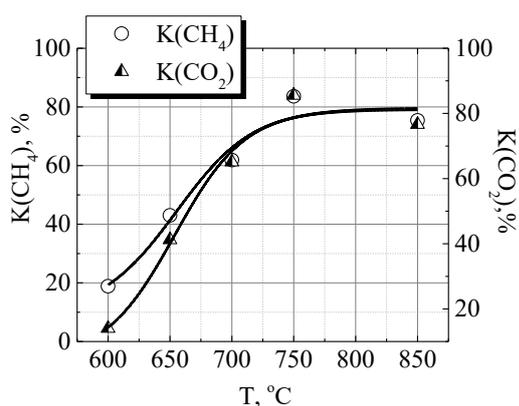
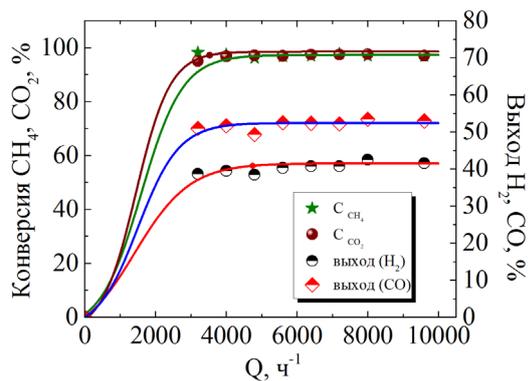


Рисунок 7 – Зависимость конверсии исходных соединений от температуры процесса

В процессе отработки оптимальных режимов эксплуатации лабораторной пилотной установки была проверена каталитическая активность образцов с варьированием содержания оксидов никеля и кобальта при содержании оксида магния равном 2%. Подача исходных реагентов (метан и диоксид углерода) осуществлялась в соотношении 1:1 с расходами 100 см³/мин каждого, что в три раза превышает расходы, подаваемые на лабораторную каталитическую установку. При этом загрузка катализатора подбиралась такой, чтобы объемная скорость составляла 8000 ч⁻¹.

Зависимости конверсии исходных компонентов (CH_4 и CO_2) от температуры каталитического процесса приведены на рисунке 7. Из рисунка видно, что с увеличением температуры конверсия метана и углекислого газа растет и выходит на плато при температуре выше 750°C.

Исследование каталитической активности образцов в зависимости от объемной скорости процесса представлено на рисунке 8.



Условия: MgO – 4,0 %; NiO – 0,4 %; CoO – 1,6 %; T – 850°C

Рисунок 8 – Зависимость конверсии исходных компонентов, выходов водорода и монооксида углерода от объемной скорости подачи реагентов

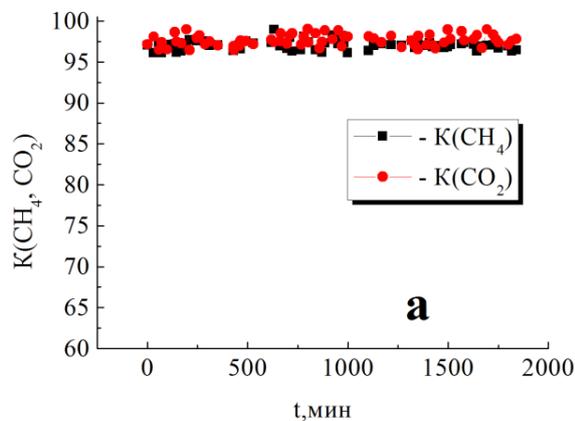
Из рисунка 8 видно, что начиная с объемной скорости выше 4000 ч⁻¹ все зависимости выходят на плато. Следует отметить, что для всех изученных составов ход кривых, описывающих конверсию исходных соединений и выходов продуктов реакции одинаков.

Проведены дополнительные исследования по изучению влияния состава катализаторов на его каталитическую активность (таблица 2).

На основе проведения исследований было установлено, что наилучшими каталитическими системами в изучаемом процессе УКМ являются стеклотканые образцы, имеющие следующий состав: MgO-2%; CoO-1,6%; NiO-1,6%.

Для проверки времени жизни были проведены испытания с образцом, имеющим оптимальный состав: MgO-2%; CoO-1,6%; NiO-1,6% (рисунок 9).

Из рисунка 9 видно, что конверсия метана и диоксида углерода несколько повысилась и составляет для метана



порядка 98%, а для диоксида углерода – 99%. Выход водорода также возрос и составил порядка 45,6%, вследствие чего соотношение H₂/CO возросло с 0,77 до 0,85.

Расчет материального баланса по углероду показал, что небаланс по углероду в среднем составил 0,45% (рисунок 10) и за время проведения испытаний находился практически на одном уровне с отклонениями ± 1%.

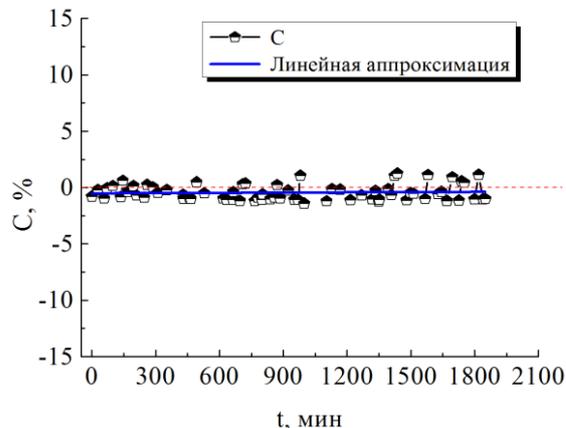


Рисунок 10 – Данные материального баланса по углеродным отложениям

В результате проведения исследований установлено, что оптимальным составом для получения высокоактивных наноструктурированных каталитических систем на основе стеклоткани является – MgO-2%; CoO-1,6%; NiO-1,6%, получаемый методом «solution combustion». Наиболее оптимальными технологическими условиями проведения процесса УКМ является температура в интервале 850-900°C, объемная скорость исходных реагентов 4000-10000 ч⁻¹ с соотношением метана к диоксиду углерода, равным 1.

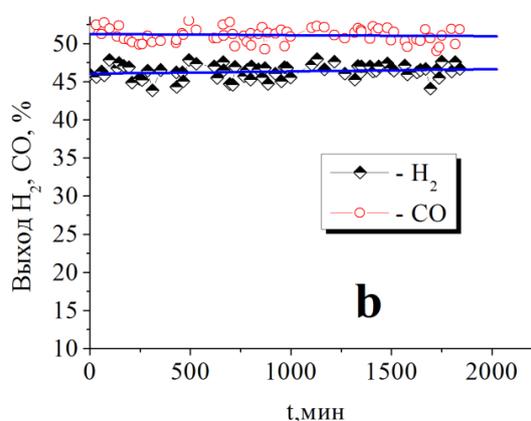


Рисунок 9 – Влияние продолжительности работы катализатора на конверсию исходных компонентов (CH₄ и CO₂) (а) и выход целевых продуктов (H₂ и CO) (б)

Таблица 2 – Влияние состава 2%MgO, NiO-X%; CoO-Y% катализатора на конверсию, выход продуктов реакции и соотношение компонентов

№1 MgO-2%; NiO-0,8%; CoO-1,2%, Q – 8600 ч ⁻¹					
T, °C	K(CH ₄), %	K(CO ₂), %	Вых. (H ₂), об.%	Вых. (CO), об.%	H ₂ /CO
600	6,74	16,06	1,16	4,45	0,26
650	12,62	24,73	3,17	8,85	0,36
700	23,91	39,46	7,42	15,62	0,48
750	38,02	55,41	14,33	24,52	0,58
800	55,51	73,00	23,50	34,59	0,68
850	77,68	89,36	35,18	45,70	0,77
900	85,25	94,50	38,81	48,85	0,80
№2 MgO-2%; NiO-1,2%; CoO-0,4%, Q – 8600 ч ⁻¹					
600	3,52	8,70	0,76	2,87	0,26
650	9,27	18,19	2,34	6,66	0,35
700	17,97	31,35	5,63	12,61	0,45
750	24,55	41,07	8,44	16,70	0,51
800	44,08	61,55	17,43	27,80	0,63
850	75,33	87,93	33,61	44,53	0,75
900	80,95	90,11	36,43	46,88	0,78
№3 MgO-2%; NiO-1,6%; CoO-1,6%, Q – 8600 ч ⁻¹					
600	10,55	23,53	3,26	8,77	0,37
650	19,34	36,72	6,90	14,35	0,48
700	33,98	52,22	12,46	22,45	0,56
750	52,12	68,33	22,04	32,95	0,67
800	73,65	85,84	32,83	43,81	0,75
850	88,81	95,06	40,69	50,68	0,80
900	92,14	97,03	41,93	51,74	0,81

Как было экспериментально установлено, проведение реакции УКМ в этих режимах с вышеуказанным составом позволяет конвертировать углекислотно-метановую смесь на 98-99% с выходом синтез-газа по водороду – 44-45% и CO – 52-53%. В этих условиях соотношение H₂/CO приближается к 0,8-0,85, что близко к единице, в связи с этим газ такого состава может быть использован для получения целевых продуктов по реакции Фишера-Тропша.

4. Заключение

Синтезированы полиоксидные (MgO, NiO, CoO) каталитические системы на основе высокотемпературной стеклоткани методом «solution combustion». Методом рентгенофазового анализа определено, что в процессе синтеза «solution combustion» происходит образование нескольких фаз: NiCo₂O₄, 3CoO·5NiO, MgO, а также Co₃O₄.

С помощью температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ-H₂) изучены окисли-

тельно-восстановительные свойства полиоксидных катализаторов и установлено, что в области температур 400-500°C восстанавливаются оксиды кобальта и никеля, а высокотемпературные пики соответствуют восстановлению либо смешанных оксидов, либо наноструктурированных оксидных частиц, провзаимодействовавших с носителем (стеклоткань).

Результаты исследования катализаторов методом ПЭМ показали, что в синтезированных каталитических системах, активный компонент диспергирован на поверхности нитей в виде отдельных частиц размером около 5-0 нм.

Синтезированный ряд катализаторов позволил получить синтез газ с соотношением H₂/CO ~ 1:1, что предпочтительно для производства углеводородов по методу Фишера-Тропша, для реакций гидроформилирования и многих других органических соединений.

Установлено, что оптимальным составом для получения высокоактивных наноструктурированных каталитических систем на основе стеклоткани является

состав: MgO-2%; CoO-1,6%; NiO-1,6%, получаемый методом «solution combustion». Наиболее оптимальными технологическими условиями проведения процесса УКМ является температура в интервале 850-900°C, объемная скорость исходных реагентов в интервале 4000-10000 ч⁻¹ с соотношением метана к диоксиду углерода, равным 1.

Благодарности

Работа выполнена по гранту 1077/ГФ-14 финансируемого МОН РК по теме: «Разработка высокоэффективных наноструктурированных катализаторов на основе стеклоткани для утилизации диоксида углерода».

Список литературы

- 1 Розовский А.Я. Диметилвый эфир и бензин из природного газа // Российский химический журнал. – 2003. – Т.XLVII, №6. – С.53-61.
- 2 Розовский А.Я. Экологически чистые моторные топлива на базе природного газа // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – №13. – С.701-712.
- 3 Zhang L., Wang X., Shang X., Tan M., Ding W., Lu X. Carbon dioxide reforming of methane over mesoporous nickel aluminate/ γ -alumina composites // Journal of Energy Chemistry. – 2017. – Vol.26. – P.93-100.
- 4 Wolfbeisser A., Sophiphun O., Bernardi J., Wittayakun J., Föttinger K., Rupprechter G. Methane dry reforming over ceria-zirconia supported Ni catalysts // Catalysis Today. – 2016. – Vol.277. – P.234-245.
- 5 Nandini A., Pant. K.K., Dhingra S.C. Kinetic study of the catalytic carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-K/CeO₂-Al₂O₃ catalyst // Applied Catalysis A-General. – 2006. – Vol.308. – P.119-127.
- 6 Галактионова Л.В., Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Курина Л.Н., Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Голобоков Н.Н. Образование продуктов уплотнения в процессе углекислотной конверсии метана на Ni-содержащем катализаторе // Журнал физической химии. – 2007. – Т.81, №10. – С.1917-1920.
- 7 Коо К.У., Рох Н.С., Юнг У.Н., Юон В.Л. CeO₂ Promoted Ni/Al₂O₃ catalyst in combined steam and carbon dioxide reforming of methane for gas to liquid (GTL) process // Catalysis Letters. – 2009. – Vol.130. – P.217-221.
- 8 Liu D., Lau R., Borgna A., Yang Y. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-MCM-41 catalysts // Applied Catalysis A-General. – 2009. – Vol.358, Is.2. – P.110-118.
- 9 Галанов С.И., Сидорова О.И., Максимов Ю.М., Кирдяшкин А.И., Гущин А.Н. Катализаторы перовскитной структуры на металлокерамическом носителе // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т.309, №5. – С.77-81.
- 10 Барелко В.В., Хрущ А.П., Черашев А.Ф. и др. Каталитические системы на основе стекловолоконистых тканых матриц, легированных металлами, в реакциях окисления углеводородов и восстановления оксидов азота // Кинетика и катализ. – 2000. – Т.41, №5. – С.719-727.
- 11 Shamsutdinova A.N., Brichkov A.S., Paukshtis E.A., Larina T.V., Cherepanova S.V., Glazneva T.S., Kozik V.V. Composite TiO₂/fiberglass catalyst: Synthesis and characterization // Catalysis Communications. – 2017. – Vol.89. – P.64-68.
- 12 Xin A., Yizan Z., Qiang Z., Jinfu W. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation with a Cu/Zn/Al/Zr fibrous catalyst // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2009. – Vol.17, Is.1. – P.88-94.
- 13 Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T. Combustion synthesis: an update // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2002. – Vol.6. – P.507-512.
- 14 Mukasyan A.S. and Dinka P. Novel Approaches to Solution – Combustion Synthesis of Nanomaterials // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2007. – Vol.16, Is.1. – P.23-35.
- 15 Manukyan K.V. Solution combustion synthesis of catalysts in Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis: History, Theory, Technology, and Products. – Elsevier Science, 2017. – P.347-348.
- 16 Мансуров З.А. Получение наноматериалов в процессах горения // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т.48, №5. – С.77-86.
- 17 Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Shishkina N.V., Yashnik S.A., Kuznetsov V.V., Ismagilov Z.R. Synthesis gas production on glass cloth catalysts modified by Ni and Co oxides // Journal of Energy Chemistry. – 2013. – Vol.22, Is.5. – P.811-818.
- 18 Кудьярова Ж.Б., Мироненко А.В., Казиева А.Б., Мансуров З.А. Полиоксидные катализаторы переработки метана в синтез газ // Химический журнал Казахстана. – 2016. – Т.55, №3. – С.70-75.
- 19 Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. – Алма-Ата, Наука КазССР, 1981. – 116 с.

References

- 1 Rozovsky AY (2003) Russ J Gen Chem+ XLVII:53-61. (In Russian)

- 2 Rozovsky AY (2005) Chemistry for Sustainable Development [Khimiya v interesah ustoichivogo razvitiya] 13:701-712. (In Russian)
- 3 Zhang L, Wang X, Shang X, Tan M, Ding W, Lu X (2017) J Energy Chem 26:93-100.
- 4 Wolfbeisser A, Sophiphun O, Bernardi J, Wittayakun J, Föttinger K, Rupprechter G (2016) Catal Today 277:234-245. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.04.025>
- 5 Nandini A, Pant KK, Dhingra SC (2006) Appl Catal A-Gen 308:119-127. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.04.014>
- 6 Galaktionova LV, Arcatova LA, Kharlamova TS, Kurina LN, Nyborodenko YS, Kasatsky NG, Golobokov NN (2007) Russ J Phys Chem A 81:1718-1721. <https://doi.org/10.1134/S0036024407100342>
- 7 Koo KY, Roh HS, Jung UH, Yoon WL (2009) Catal. Lett 130:217-221. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-9867-4>
- 8 Liu D, Lau R, Borgna A, Yang Y (2009) Appl Catal A-Gen 358:110-118. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.12.044>
- 9 Galanov SI, Sidorova OI, Maksimov Yu.M, Kiryashkin AI, Gushchin AN (2006) Bulletin of the Tomsk Polytechnic University [Izvestiya Tomskogo Polytechnicheskogo Universiteta] 5:77-81. (In Russian)
- 10 Barelko VV, Khrushch AP, Cherashev AF et al (2000) Kinet Catal+ 5:719-727. (In Russian)
- 11 Shamsutdinova AN, Brichkov AS, Paukshtis EA, Larina TV, Cherepanova SV, Glazneva TS, Kozik VV (2017) Catal Commun 89:64-68. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.10.018>
- 12 Xin A, Yizan Z, Qiang Z, Jinfu W (2009) Chinese J Chem Eng 17:88-94. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(09\)60038-0](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(09)60038-0)
- 13 Patil KC, Aruna ST, Mimani T (2002) Current Opinion in Solid State and Materials Science 6:507-512. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00123-7U](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00123-7U)
- 14 Mukasyan AS, Dinka P (2007) International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis 16:23-35. <https://doi.org/10.3103/S1061386207010049>
- 15 Manukyan KV (2017) Solution combustion synthesis of catalysts in Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis: History, Theory, Technology, and Products. Elsevier Science, Nederland. P.347-348. ISBN 9780128041888
- 16 Mansurov ZA (2012) Combustion, Explosion, and Shock Waves 5:561-569. <https://doi.org/10.1134/S0010508212050073>
- 17 Aldashukurova GB, Mironenko AV, Mansurov ZA, Shishkina NV, Yashnik SA, Kuznetsov VV, Ismagilov ZR (2013) J Energy Chem 5:811-818. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60108-4](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60108-4)
- 18 Kudyarova ZhB, Mironenko AV, Kazieva AB, Mansurov ZA (2016) Chemical Journal of Kazakhstan [Khimicheskiy zhurnal Kazakhstana] 3:70-75. (In Russian)
- 19 Malyshev VP (1981) Probabilistic-deterministic planning of the experiment [Veroyatnostno-determinirovannoye planirovaniye eksperimenta]. Alma-Ata, Nauka KazSSR, USSR. (In Russian)

МАЗМҰНЫ – СОДЕРЖАНИЕ

<i>Батқал А.Н., Темирланова Г.К., Сатыбалдиев Е.М., Сейдуалиева А.Ж., Абдулкаримова Р.Г.</i> Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких порошковых материалов на основе диборида циркония из борсодержащего минерального сырья Республики Казахстан.....	4-11
<i>Кенес К.М., Алдабергенов М.К., Проскурина О.В., Гусаров В.В.</i> Гидротермальный синтез монокристаллического LaPO_4 : морфология и структура.....	12-19
<i>Матвеева И.В., Нурсапина Н.А., Тузова Т.В., Шыныбек Б.А.</i> Изотопы урана в водах и льдах Памиро–Алая	20-27
<i>Кудьярова Ж.Б., Мироненко А.В., Казиева А.Б., Антонюк В.И., Мансуров З.А.</i> Получение синтез-газа сухим реформингом метана над стеклоткаными катализаторами.....	28-38

CONTENTS

<i>Batkal A.N., Temirlanova G.K., Satybaldiyev E.M., Seydualieva A.Zh., Abdulkarimova R.G.</i> Self-propagating high-temperature synthesis of refractory powder materials based on zirconium diboride obtained from boron-containing mineral raw materials of the Republic of Kazakhstan	4-11
<i>Kenges K.M., Aldabergenov M.K., Proskurina O.V., Gusarov V.V.</i> Hydrothermal synthesis of monostructured LaPO ₄ : morphology and structure	12-19
<i>Matveyeva I.V., Nursapina N.A., Tuzova T.V., Shynybek B.A.</i> Isotopes of uranium in waters and ice of Pamir–Alai	20-27
<i>Kudyarova Zh.B., Mironenko A.V., Kazieva A.B., Antonuk V.I., Mansurov Z.A.</i> Preparation of synthesis gas by methane dry reforming on fiberglass catalysts	28-38