

## Химические науки

**Применение ионного обмена для синтеза сложного оксида**

Пимнева Л.А.

*Тюменский государственный архитектурно-строительный университет*

Развитие атомной энергетики, космической техники, самолето- и ракетостроения, радиоэлектроники, химической промышленности, черной и цветной металлургии, производство керамических и композиционных материалов требуют производства в больших количествах редких, рассеянных металлов высокой степени чистоты. Решение этих задач возможно при использовании замкнутых технологических схем, комплексного использования сырья и безотходных технологий с применением комплексобразующих ионитов.

Кроме того, ионообменные процессы широко используются при умягчении и обессоливании воды, для очистки промышленных сточных вод от токсичных элементов, сорбции ценных микроэлементов из природных вод, в гидрометаллургии, аналитической и препаративной химии, медицине, технологии редких металлов, прикладной химии и других областях. Для этих целей используют как традиционные высокоосновные и сильнокислотные иониты, так и комплексообразующие.

Применение ионообменных процессов позволяет с успехом решать важные народно-хозяйственные и экологические задачи по комплексной переработке природных ресурсов и охране окружающей среды.

Возможности ионного обмена широки. Получение методом ионного обмена с последующим пиролизом новых неорганических материалов – это новое направление в получении сложных оксидов, в том числе и высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) материалов. В основе неорганического синтеза лежат процессы сорбции ионов металлов или смеси ионов металлов из растворов ионитом с получением композиции "ионит-сорбированные ионы" и пиролиза насыщенного ионита на воздухе и далее в атмосфере газа восстановителя. На стадии сорбции достигается равномерное распределение ионов индивидуальных металлов или их смесей. В условиях пиролиза синтез необходимого соединения осуществляется не по реакциям химического взаимодействия между веществами (оксидами, солями и т.д.), а между ионами, расположенными друг от

друга на атомных расстояниях. Кроме этого композиция "ионит-сорбированный ион" характеризуется очень высокой концентрацией последних, достигающей до 5 моль/дм<sup>3</sup>. Отмеченное облегчает и ускоряет процесс образования синтезируемого соединения. На последних стадиях сушки и пиролиза происходит выгорание органической части ионита и взаимодействие ионов с образованием сложного оксида в виде микросфер. Метод легко управляем, подвергается автоматизации и обеспечивает получение активных к спеканию порошков. Конечным продуктом в этом случае является повторяющий форму зерна ионита гранулят, представляющий по своей микроструктуре плотную упаковку из очень мелких кристаллитов. При формировании из таких гранулятов объемного изделия последние сохраняют первичную структуру, что обеспечивает высокие механические, физико-химические и технологические свойства готового продукта.

В настоящем сообщении рассматривается способ получения сложного оксида куприта иттрия и бария в виде порошков с использованием метода ионного обмена на катионитах. В данном случае порошки получались без включения в схему синтеза операции брикетирования. Это достигалось получением на начальных стадиях композиций «ионит-сорбированные ионы». Использование данного метода позволяет добиться весьма существенного перехода в сверхпроводящее состояние путем частичного замещения кислорода на фтор, хлор, фосфор и серу. Это достигается предварительной обработкой ионита соответствующими солями аммония и на последующей после сорбции стадии пиролиза ионита.

Была изучена совместная сорбция ионов иттрия, бария и меди. Влияние концентрации металлов на совместную сорбцию целесообразно представить в виде математической модели. Для получения модели использован метод математического планирования и метод крутого восхождения по поверхности отклика. В конечном итоге определены условия синтеза композиции «ионит-сорбированные ионы» для пиролиза с определенным соотношением между сорбированными ионами металлов иттрия, бария и меди – 1:2:3.

Процесс сорбции ионов исследованных элементов фосфорнокислым катионитом КФП-12 описывается уравнением полинома первой степени:

$$G_Y = 0,39 + 7,576C_Y - 0,356C_{Ba} - 0,319C_{Cu} + 11,87C_Y C_{Ba} + 10,625C_Y C_{Cu};$$

$$G_{Ba} = 0,755 + 0,4C_Y + 6,25C_{Ba} - 0,7875C_{Cu} - 5,0C_Y C_{Cu};$$

$$G_{Cu} = 0,433 + 0,055C_Y - 0,129C_{Ba} + 1,434C_{Cu} - 0,7C_Y C_{Ba} - 0,7C_Y C_{Cu} + 1,613C_{Ba} C_{Cu} + 8,75C_Y C_{Ba} C_{Cu}$$

Процесс совместной сорбции ионов иттрия, бария и меди на сульфокатионите КУ-2х8 описывается

уравнением полинома второй степени и имеет следующий вид:

$$G_Y = -0,179 + 32,1C_Y + 2,45C_{Ba} + 4,1C_{Cu} - 172,5C_Y C_{Ba} + 130C_Y C_{Cu} - 340C_Y^2 - 44,38C_{Cu}^2;$$

$$G_{Ba} = -4,139 + 198,4C_Y + 54,8C_{Ba} + 17,98C_{Cu} - 22,5C_Y C_{Ba} - 195,0C_Y C_{Cu} - 125,63C_{Ba} C_{Cu} - 3090,0C_Y^2 - 186,88C_{Ba}^2 - 68,75C_{Cu}^2;$$

$$G_{Cu} = -2,005 + 128,59C_Y + 6,705C_{Ba} + 8,888C_{Cu} - 92,5C_Y C_{Ba} - 90,25C_Y C_{Cu} + 4,625C_{Ba} C_{Cu} - 1940C_Y^2 - 43,75C_{Cu}^2.$$

Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы: увеличение концентраций иттрия, бария и меди в растворе приводит к увеличению сорбции каждого из них. Причем наибольший вклад в сорбцию оказывает иттрий.

Из анализа эффектов двух факторов видно, что совместное присутствие иттрия и бария на катионите КФП-12 увеличивает сорбцию иттрия, сорбция меди подавляется, а совместное присутствие иттрия и бария не оказывает никакого влияния на сорбцию бария; на катионите КУ-2х8 сильнее всего подавляется сорбция иттрия, а менее бария. При совместном присутствии иттрия и меди на катионитах КФП-12 и КУ-2х8 сорбция иттрия увеличивается, а сорбция бария подавляется сильнее сорбции меди. Совместное присутствие бария и меди на катионите КФП-12 не оказывает влияния на сорбцию иттрия и бария, а увеличивает сорбцию меди; на катионите КУ-2х8 не оказывает никакого влияния на сорбцию иттрия, подавляет сорбцию бария и увеличивает сорбцию меди. Со-

вместное присутствие иттрия, бария и меди повышает сорбцию меди на катионите КФП-12 и не оказывает никакого влияния на сорбцию иттрия и бария, а также не оказывает влияние на сорбцию иттрия, бария и меди на катионите КУ-2х8.

Для получения гранулята на основе *Y-Ba-Cu-O* необходимо, чтобы в результате сорбции ионов иттрия, бария и меди на катионите выполнялось мольное соотношение  $Y:Ba:Cu = 1:2:3$ . В результате исследований были определены оптимальные условия процесса сорбции. Установлено, что наилучшее соотношение  $Y:Ba:Cu$  при сорбции на катионите КФП-12 - 1:1,96:3,01 и на катионите КУ-2х8 - 1:2,00:2,99.

Работа представлена на VII научную конференцию с международным участием «Успехи современного естествознания», Дагомыс (Сочи), 4-7 сентября 2006. Поступила в редакцию 13.09.2006г.

## Технические науки

### Модифицированные катализаторы для процесса углекислотного риформинга метана

Аркатова Л.А., Курина Л.Н., Галактионова Л.В.  
Томский Государственный Университет

Переработка природного газа в моторные топлива в XXI веке становится одной из важнейших проблем нефте- и газохимии. Кроме того, неблагоприятная экологическая обстановка привела к необходимости перехода на альтернативные виды моторных топлив. Одним из перспективных процессов в этом направлении является получение диметилового эфира (ДМЭ). Главное его преимущество как дизельного топлива – экологически чистый выхлоп, цетановое число ДМЭ составляет 55-60 против 40-45, а температура воспламенения 235 °С против 250 °С в сравнении с обычным дизельным топливом. Для производства ДМЭ необходима эквимолярная смесь CO + H<sub>2</sub>, которую можно получить методом углекислотной конверсии метана (УКМ). Активными катализаторами данного процесса являются металлы подгруппы железа. В данной работе изучены нестандартные каталитические системы - никелевые катализаторы на основе интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al, модифицированного Mo и Co, полученные методом

самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Метод получения катализаторов прост, экспрессивен, имеет малые энергозатраты. Установлено, что система Ni<sub>3</sub>Al, модифицированная Co, имеет низкие каталитические показатели, в частности, конверсия метана не превышает 70%. Более того, данные образцы катализаторов претерпевают частичное зауглероживание, что является причиной их дезактивации.

Введение молибдена в систему Ni<sub>3</sub>Al резко увеличивает ее каталитическую активность, (конверсии углекислого газа достигают 97 %, метана – 91 %) в процессе окисления метана до синтез-газа (смесь CO + H<sub>2</sub>). Данный факт может быть обусловлен образованием карбидов молибдена, являющихся катализаторами процесса УКМ.

Таким образом, в работе предложен новый подход к получению активных катализаторов процесса углекислотной конверсии метана, а также синтезированы высокоактивные каталитические системы для данного процесса.

Работа представлена на VII научную конференцию с международным участием «Успехи современного естествознания», Дагомыс (Сочи), 4-7 сентября 2006г. Поступила в редакцию 06.09.2006г.