

Рис. 1. Кристаллическая и молекулярная структура $(C_5H_3N_2O_2)_2Ni \cdot 2H_2O$

Как видно из рис. 1. центральный атом Ni координируется одним атомом кислорода карбоксильной группы ($Ni-O=2,087 \text{ \AA}$) и атомом азота пиразиновой кольце ($Ni-N=2,0864 \text{ \AA}$). Второй атом карбоксильной группы не координируется центральным атомом. Это связано тем, что образованный пятичленный кольцо более структурно выгодно чем шестичленные кольцо в хелатном цикле. Две молекулы воды координируется атомом Ni в транс положении ($Ni-OH_2=2,1092 \text{ \AA}$).

Список литературы

1. D. Hunq, X. Zhung, H. Qhen at all Catena (Pyrazine -2 carbocysylato) Sm (III) tetrahydrate (2007) DaltonTrans., 960
2. D. Hunq, X. Zhung, H. Qhen Catena (pyrazine-2 carbocysylato) Mn(II) dihydrate (2013) Inorg. Chem. Acta, 393, 208.
УДК 661. 635. 213:622. 364.1

3. Xin Hu, Vin Pinq Li, Yongq vena, W. Iun Du, Diaqua – bis (pyrazine-2 carbocysylato) Zn(II) (2010) J. Chem. Cryst, 40, 840.

4. I. Arizaqa, R. Gonzales, O. Ameritano, M. A. Norak, (pyrazine-2 carbocysylato)- pentachloro-bis (2,9-dimethyl 1-10-phenanthroline) – Nickel (II)-Rhenum (II) acetonitrile solvate (2016) Eur. J.Inorg. Chem, 1835/

5. X. M. Zhanq, R. Q. Fanq. Catena (bromo)-(bis pyrazine-2 carbocysylato)-aqua di-copper (II). Inorg. Chem. (2015) (p. 3995 – 3999.

6. I. M. Elsworth, Z. M. Khaliq, K. L. Saward, V. D. Smith. tris (pyrazine-2 carbocysylato) Cobalt (III). J. Chem. Cryst. (2017), 37, p.749-753.

7. Sheldrick G. M. (2015). Acta Cryst. A 71, 3-8.

8. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea r. I., Howard I. K. (2009).

9. Bourhis L. I., Dolomanov O. V., Howard J. K., Puchmann H. (2015). Acta Cryst. A 71, 59-75.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВНО - СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ НИЗКОСОРТНЫХ ФОСФОРИТОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В ПОЛУЧЕНИИ МАТЕРИАЛОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Турсунова Ирода Нематовна

PhD по техническим наукам,

доц.кафедры безопасности жизнедеятельности,

Навоийский государственный горный институт,

Республика Узбекистан, г. Навои

Муратова Манзура Немаджановна

Старший преподаватель кафедры химической технологии,

Навоийский государственный горный институт,

Республика Узбекистан, г. Навои

STUDY OF THE COMPOSITIONAL - STRUCTURAL FEATURES OF LOW-GRADE PHOSPHORITES BY THE METHOD OF ELECTRONIC MICROSCOPY AND THEIR APPLICATION IN OBTAINING MATERIALS OF SPECIAL PURPOSE

Tursunova Iroda Nematovna

*PhD in Technical Sciences, Assoc. Department of Life Safety,
Navoi State Mining Institute,
Republic of Uzbekistan, Navoi*

Muratova Manzura Nemadjanovna

*Senior Lecturer, Department of Chemical Technology,
Navoi State Mining Institute,
Republic of Uzbekistan, Navoi*

АННОТАЦИЯ

В работе приводятся результаты изучения состава и структуры отдельных компонентов низкосортных фосфоритов Центрального Кызылкума методом растровой электронной микроскопии, а также их применения в качестве специального назначения.

А также в работе приведены результаты многолетних целенаправленных исследований и разработанные на их основе способы получения состава для огнезащитной обработки древесных целлюлозно - бумажных материалов традиционными и нетрадиционными методами переработки низкосортных фосфоритов Центрального Кызылкума с выбросными окислительными газами производства азотной кислоты. Разработан способ по использованию низкосортных фосфоритов в получении нетрадиционных продуктов как антипиреновые вещества и твердые огнетушащие порошки для таких полезных ископаемых т.е. неорганические материалы специального назначения.

Ключевые слова: микроскопических и спектральных исследований целлюлозно - бумажные материалы, силикатно-алюминатное огнезащитные обработки, традиционные и нетрадиционные методы, выбросные окислительные газы, антипиреновые составляющие, пожароопасность.

ABSTRACT

The paper presents the results of studying the composition and structure of individual components of low-grade phosphorites of Central Kyzyl Kum by scanning electron microscopy, as well as their use as a special purpose.

The paper also presents the results of many years of focused research and methods developed on their basis for producing a composition for the fire retardant treatment of wood pulp and paper materials using traditional and non-traditional methods of processing low-grade phosphorites of the Central Kyzyl Kum with nitrous emissions of nitric acid. A method has been developed for the use of low-grade phosphorites in the production of unconventional products such as flame retardants and solid extinguishing powders for such minerals i.e. inorganic materials for special purposes.

Key words: microscopic and spectral studies of pulp and paper materials, silicate aluminate flame retardant treatments, traditional and unconventional methods, nitrous exhaust gases, flame retardant components, fire hazard.

Накопленный за последние несколько десятилетий теоретический материал, обширные прикладные исследования относительно отличительных особенностей фосфоритов Кызылкумского бассейна от фосфоритов других месторождений, способов добычи, обогащения и поиск неординарных, наиболее рациональных методов их переработки в комплексные фосфорсодержащие минеральные удобрения постепенно находят свое практическое воплощение [3,4]. Кызылкумские фосфориты относятся к широко распространенному зернистому карбонатному типу и по рациональному составу являются аналогами крупнейших месторождений фосфоритов Африкано-Аравийской фосфоритовой провинции, но отличаются от них относительно низким содержанием полезного компонента. Поэтому для более детального изучения и получения подробной геотехнологической информации о составе и структуре отдельных

компонентов низкосортных фосфоритов в твердой фазе проведены исследования методом растровой (сканирующей) электронной микроскопией РЭМ (SEM) и в данной работе приводятся обсуждения полученных результатов.

Исследования проведены в лаборатории твердого материаловедения университета Лидс Великобритании. С этой целью были подобраны 2 образца минерализованного Кызылкумского фосфорита разных (1 и 2) пластов. Из каждого образца были приготовлены таблетки с размерами: диаметром 10 мм и толщиной 4мм. Для проведения исследований на поверхности каждой таблетки подбирали по пять точек, отличающиеся по внешнему виду – от желто-белого до черно-коричневого цвета и механической прочности расположенных на различных местах. Фотографии электронномикроскопических съёмок и их спектры приведены на рис. 1.

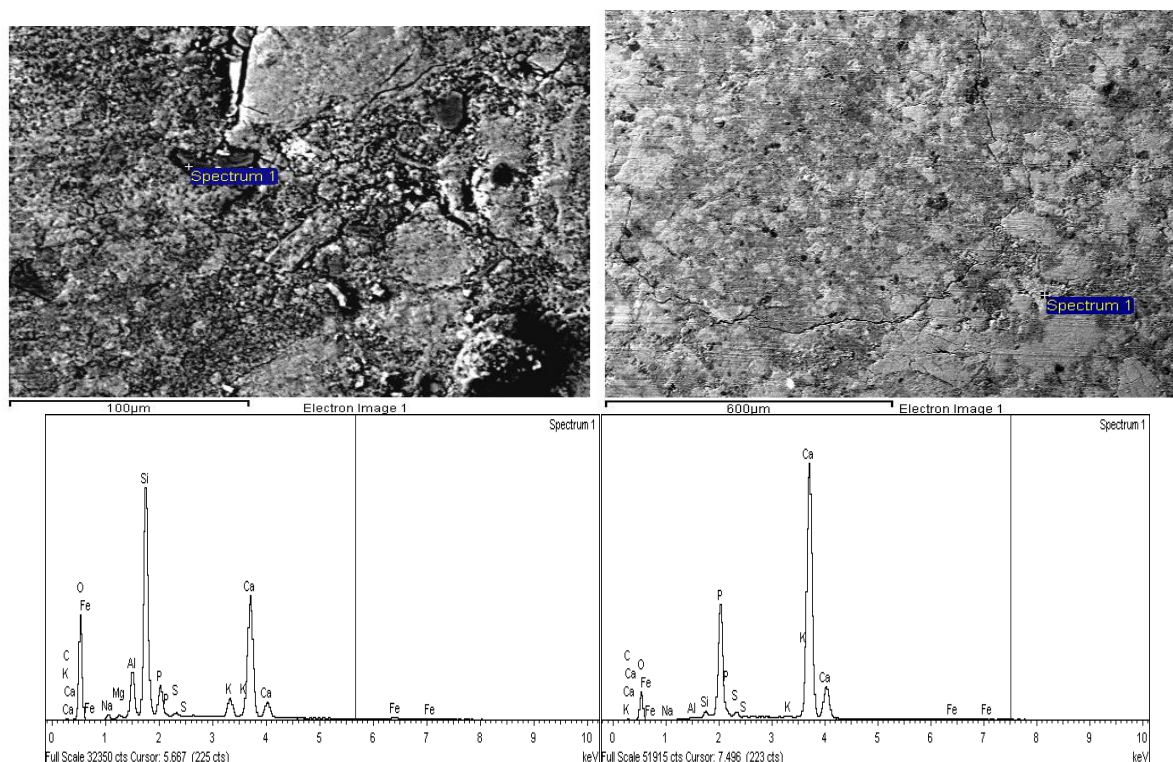


Рис. 1. Фотографии электронной микроскопии и их спектры.

По результатам проведенных микроскопических и спектральных исследований установлено, что в двух образцах всего обнаружено присутствие в различных количественных соотношениях 15 химических (C, O, Na, K, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Ti, Fe, Yb, W) элементов в первом и 13 – во втором (отсутствуют Ti и Yb).

После проведенного составно-структурного анализа спектральных результатов РЭМ исследования двух образцов минерализованных фосфоритов (12-14% P_2O_5) в целом заключено, что в низкосортных фосфоритах ЦК содержатся две отличающиеся по химической природе составные части.

Первое – фосфатно-карбонатные составляющие, которые чувствительны к действию водородных H^+ -ионов, на что основано традиционные способы промышленной кислотной переработки фосфоритов в действующих химических заводах по производству фосфорных удобрений.

Второе – силикатно-алюминатное и фосфатно – вольфраматное составляющие, отличающиеся сложностью структуры и с высокой твердостью. Обращая внимание на последнего можно отметить, что обычно эти соединения, имеющий общий состав $Me_3[PW_{12}O_{40}]_2 \cdot xH_2O$ ($Me=Ca^{+2}, Mg^{+2}; x=5 \div 10$) образуют очень прочные полиэдрические кристаллические многогранники, в котором 12 октаэдров WO_6 структурированы вокруг одного тетраэдра иона PO_4^{-3} . Каждый атом кислорода PO_4 –структурной группы является общим для групп из трех октаэдров WO_6 . По этому эти составные части достаточно устойчивы к действиям H^+ -ионов даже при многократном избыточном расходе (120 – 150% от нормы) кислотного реагента, а также при

высоких температурах не поддаются к химическим изменениям. Видимо, из-за этого при кислотной переработке не всегда удаётся полное вскрытие основного компонента – P_2O_5 .

Однако, эти формы по химическим свойствам достаточно чувствительны к действиям реагентов сильно основного (щелочного) характера, т.е. в щелочной среде при высокой температуре достаточно легко подвергаются химическому разложению.

Исходя из этих данных нами заключено, что в широком интервале $pH=1-12$ подвергая химическому воздействию низкосортных фосфоритов можно разложить с образованием фосфатных, силикатных, алюминатных форм и катионов металлов. Хотя содержания основного компонента P_2O_5 в растворе (пульпе) ниже технологического регламента для получения удобрений, но ими можно пользоваться для других целей.

Поэтому для дальнейшего углубления и разработки способов эффективного и нетрадиционного использования низкосортных фосфоритов нами проводятся исследования по получению вещества специального назначения.

Известно, что существуют большое количество исследований и способы получения антипиреновых составов – вещества, понижающие горючести материалов с использованием фосфорной кислоты и ее солей, фосфорных ангидридов и галогенопроизводных фосфора в комбинации с другими неорганическими веществами. Как многоосновная кислота, фосфорная кислота способна образовать сложные эфиры со спиртами или органическими веществами природного происхождения, содержащими $OH-$

группы, в том числе с целлюлозой. Образующиеся эфиры органических веществ с одно-, двух-, особенно, с трех замещенными остатками фосфатной группой отличаются пониженной горючести. На это основывается получения огнезащитные материалы на основе целлюлозы и ее производных [8,5,2]. Механизм действия в этих процессах фосфорных фрагментов и молекул целлюлозы заключается в образовании сложноэфирных групп [-O-P(O)-O-CH₂-] с участием экзотермических спиртовых групп β-глюкозидного фрагмента полимерной цепи целлюлозы.

Однако в литературе и практических разработках отсутствуют сведения о применения в этих целях фосфоритов - природных минералов или их продуктов переработки. С другой стороны известно, что процессы модифицирования целлюлозы и образования фосфатных эфиров более благоприятно протекают в присутствии Cl⁻ -ионов и оксидов азота и нитрат-ионов [5]. Исходя из этого представляло интерес провести изучение и разработать способа получения на основе продуктов переработки низкосортных фосфоритов с кислотными реагентами жидких огнезащитных составов для понижения горючести целлюлозных материалов и твердых - огнетушащих порошков, используемых противопожарных средствах.

Получение фосфатных огнезащитных веществ осуществляли кислотной переработкой в водной суспензии низкосортных фосфоритов (15-17% P₂O₅) Центрального Кызылкума. При этом в качестве кислотных реагентов использовали водного раствора, полученного поглощением выбросных нитрозных газов, выходящих из абсорбционной колонны производственного цеха азотной кислоты (АО "Навоиазот") состава 0,60,9% N_xO_y при T:Ж=1:2, t = 25-30°C, при скорости 0,53 л/мин и 32, 20, 10%-ные растворы соляной кислоты, до достижения pH = 1,5 ÷ 2. Образовавшуюся пульпу отстаивали, фильтрацией разделяли на твердую и жидкую фазы. Жидкую фазу, содержащую H₃PO₄ и ионов HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, Cl⁻ использовали для пропитки целлюлозосодержащих материалов (древесины, бумаги, хлопчатобумажной ткани), провели испытания для оценки повышения их огнестойкости. Твердую фазу высушивали и измельчили до тонкого порошкообразного состояния для испытания в качестве комбинированного огнетушащего порошка. Исходные и полученные после обработки образцы испытаны на сгораемость в зависимости от состава пропиточного раствора и вида материалов. На основе полученных данных выяснено, что в составе обработанных материалов от 0,5 до 2,2% P₂O₅ содержится фосфатные соединения, благодаря этому конечные продукты характеризуются 20-40% пониженной горючести по сравнению с исходными. При обработке целлюлозных материалов между антипиреновыми веществами и обрабатываемыми материалами происходят поверхностные межмолекулярные взаимодействия нежеле химические изменения. Видимо, в процессе

пропитки антипиреновые составляющие диффундируются в глубь набухшего целлюлозного материала и при высушивании удаляются молекулы воды, а фосфатные составляющие остаются в межмолекулярных пространствах макромолекул целлюлозы. При этом, предполагаем, что происходит процесс инклюдации частиц антипиренового вещества в целлюлозную основу [7,9], которое требует дальнейшего изучения.

По результатам исследований антипиреновых свойств продуктов переработки низкосортных фосфоритов Центрального Кызылкума разработан способ получения огнезащитных материалов, содержащие фосфатные, силикатные и алюминатные составные части для повышения пожаробезопасности целлюлозосодержащих материалов (древесина, бумага, хлопчатобумажные ткани).

В целом нами разрабатываемым способом многотоннажные низкосортные (9-15%P₂O₅) фосфориты (забалансовые руды) могут быть вовлечены в получении нетрадиционных продуктов как антипиреновые вещества и твердые огнетушащие порошки для таких полезных ископаемых т.е. неорганические материалы специального назначения. Тем самым расширится круг использования этого минерального сырья в нетрадиционной технологии и импортозамещающие товары, а с другой стороны можно добываться производства бумажной, текстильной или древесной продукции с пониженной пожароопасностью, т.е. товары улучшенного качества.

Литература

- 1.Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Изд. Химия, М. 1981г
- 2.Жбанков Р.Г."ИК-спектры целлюлозы и ее производных", Изд."Наука и техника", Минск, 1964
- 3.Иоффе А.М. Панышин И.П. Опыт использования и возможности направления утилизации бедных фосфоритовых руд месторождения Ташкура.// Горный вестник Узбекистана. №1, 2001г. С. 100-102.
- 4.Кучерский Н.И., Толстов Е.А., Михин О.А., Мазуркевич А.П., Иноземцев С.Б. Кызылкумский фосфоритный комплекс поэтапное освоение месторождения фосфоритов// Горный вестник Узбекистана. №1. 2001. с. 4-9.
- 5.Под.ред.Н.Байклиза, Л.Сегала "Целлюлоза и ее производные", Изд."Мир", Москва, 1974, том1, 499 с.
- 6.Патент РУз №IAP 05945. Способ для огнезащитной обработки целлюлозных материалов / Турсунова И.Н., Мардонов У.М., Эркаев А.У, Муратова М.Н., Умиров Ф.Э. // заявл.04.03.2014.. Бюллетень. №9 (173). - Ташкент, 2015, опубли. 28.08.2019
- 7.Роговин З.А. "Химия целлюлозы", Изд."Химия", Москва, 1972, 520 с.

8. Хьюз Дж. Неорганическая химия (строение вещества и реакционная способность), Москва, «Химия», 1987, 696с.

9. Юлчибаева С.Г. "Физико-химическое исследование процесса инклюдация целлюлозы".

УДК.546.19'23'+657'23

Автореф.дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук / Таш.Гос.ун-т (Нац. Унив. РУз. Имени М. Улугбека) 1966, 16 с.

ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ As_2Se_3-NdSe

DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2020.3.81.1154

Худиева Айнур Габил

*Аспирантка кафедры «Общей и неорганической химии»
Бакинский государственный университет*

АННОТАЦИЯ

Методами физико-химического (ДТА, РФА, МСА, а также путем измерения микротвердости и определения плотности) анализа исследован характер взаимодействия в системе As_2Se_3-NdSe и построена Т-х фазовая диаграмма. В системе As_2Se_3-NdSe образуется одно новое тройное соединение состава $NdAs_2Se_4$. Установлено, что это соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки: $a = 12,62$; $c = 7,42 \text{ \AA}$, $Z = 7$, $\rho_{\text{пик.}} = 5,75 \cdot 10^3 \text{ кг/см}^3$; $\rho_{\text{рент.}} = 5,99 \cdot 10^3 \text{ кг/см}^3$. В системе As_2Se_3-NdSe твердые растворы на основе As_2Se_3 доходят до 1,5 мол. % $NdSe$, а на основе $NdSe$ - 2 мол. % As_2Se_3 . В системе As_2Se_3-NdSe на основе As_2Se_3 обнаружены области стеклообразования.

ABSTRACT

The nature of the interaction in the As_2Se_3-NdSe system was investigated by the methods of physicochemical (DTA, XRD, MSA, as well as by measuring the microhardness and determining the density), and the T-x phase diagram was constructed. In the As_2Se_3-NdSe system, one new ternary compound of the composition $NdAs_2Se_4$ is formed. It was found that this compound crystallizes in the tetragonal system with lattice parameters: $a = 12.62$; $c = 7.42 \text{ \AA}$, $Z = 7$, $\rho_{\text{pic.}} = 5.75 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^3$; $\rho_{\text{rent.}} = 5.99 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^3$. In the As_2Se_3-NdSe system based on the basis of As_2Se_3 , solid solutions reach 1.5 mol % $NdSe$, and on the basis of $NdSe$ - 2 mol % As_2Se_3 . In the As_2Se_3-NdSe system based on As_2Se_3 , glass-forming regions are found.

Ключевые слова: систем, квазибинарный, эвтектика, сингония, микротвердость

Key words: systems, quasi-binary, eutectic, syngony, microhardness

ВВЕДЕНИЕ

Халькогениды мышьяка и сплавы на их основе обладают фотоэлектрическими и оптическими свойствами и широко используются в системах оптической обработки информации, в частности, акустооптических звукопроводах [1-4], в фотомишениях телевизионных передающих трубок типа видикон [5,6]. Целый ряд систем изучен с участием халькогенидов мышьяка [7]. Халькогениды неодима относятся к перспективным веществам для разработки магнитных и термоэлектрических материалов [8]. Поэтому исследование взаимодействия между халькогенидами As_2Se_3 и $NdSe$ имеет научное и практическое значение.

Т-х фазовая диаграмма системы As_2Se_3-NdSe построена в работе [9]. Авторы работы указывают, что система является квазибинарной эвтектического типа и образуется обширные области расслаивания. В других подобных системах As_2Se_3-LnX образуются соединения типа $LnAs_2X_4$ и не обнаружено расслаивание. Для уточнения Т-х фазовой диаграммы системы As_2Se_3-NdSe был проведен детальный физико-химический анализ.

Целью данной работы является изучение фазового равновесия в системе As_2Se_3-NdSe , построение ее фазовой диаграммы, а также поиск новых тройных фаз и областей стеклообразования и твердого раствора.

As_2Se_3 является стеклообразным полупроводником, плавится конгруэнтно при 380°C и кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 12,053$; $b = 9,890$, $c = 4,277 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ 28'$ (пр. гр. $P2_1/n$) [10].

Соединение $NdSe$ плавится конгруэнтно при 2150°C [8] и имеет структуру типа $NaCl$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 5,909 \text{ \AA}$, пр.гр. $Fm3m$ [11].

Экспериментальная часть

Синтез сплавов исследуемых системы As_2Se_3-NdSe проводили сплавлением компонентов As_2Se_3 и $NdSe$ в вакуированных до $0,133 \text{ Па}$ кварцевых ампулах при температуре $800-1200^\circ\text{C}$. Для гомогенизации сплавов проводили отжиг при 250°C в течение 700 ч. Исследование взаимодействия по системе As_2Se_3-NdSe проводили в интервале концентраций $0-100 \text{ мол. \% NdSe}$.

Исследование системы As_2Se_3-NdSe проводили методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и плотности.

Термический анализ сплавов системы проводили на приборе «ТЕРМОСКАН-2» со скоростью нагревания 10 град/мин . Использовали калиброванные хромель-алюмелевые термодпары, эталоном служил Al_2O_3 . Выше 1200°C -на установке ВДТА-8М в инертной атмосфере с использованием W-W/Re.