

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{HCl}$	0
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{HNO}_3$	0,3
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaOH}$	0,1
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$	0,05
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,1
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$	2,4
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	1,4

Наиболее эффективно при получении сорбентов проявила себя мочеви́на ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), которая, как нами установлено, а также известно из литературных данных [2], с минеральными кислотами дает соли различного состава и оказывает наибольшее нейтрализующее действие при фосфорилировании древесины и целлюлозы.

Окисление древесины пероксидом водорода приводит к формированию на ее поверхности карбоксильных функциональных групп, однако сорбционная емкость у полученных материалов небольшая. При использовании для модификации различных кислот, кроме фосфорной, также получают сорбенты с невысокой емкостью. Это можно объяснить особенностями фосфорной кислоты, заключающимися главным образом в ее многоосновности и сильной водоотнимающей способности, а также отсутствию у нее окислительных свойств. Перечисленные свойства приводят к формированию в структуре древесины достаточно устойчивых фосфорсодержащих сложных эфиров. Причем, по нашим данным, в структуре такого сорбента в основном присутствуют двухосновные фосфатно-эфирные группы $\text{PO}(\text{OH})_2$. При обработке только фосфорной кислотой без мочевины древесина и целлюлоза окрашиваются в черный цвет и становятся очень хрупкими, что свидетельствует об их деструкции, обусловленной дегидратацией и разрушением пиранового кольца. Дополнительное окисление сорбента пероксидом водорода, вероятно, приводит к разрушению части фосфатных групп на поверхности, и сорбционная емкость по ионам магния снижается. Проведенные исследования позволили выбрать оптимальный состав модифицирующего раствора – массовое соотношение «мочевина: фосфорная кислота» = 1 : 1. Установлено, что фосфорилирование древесины, лигнина, целлюлозы и льнотресты фосфорной кислотой в присутствии мочевины приводит к прививке 3 – 9 масс.% фосфора. Таким образом полученные результаты показывают перспективность использования сорбентов на основе фосфорилированной целлюлозы и древесины для очистки промышленных сточных вод от катионов металлов.

Литература

- 1 Бытенский В.Я., Кузнецова Е.П. Производство эфиров целлюлозы / под ред. Н.И. Кленковой. Л., 1994. 208 с.
- 2 Байклз Н. Целлюлоза и ее производные / Н. Байклз, Л. Сегал; под ред. З.А. Роговина. М., 1974. Т. 1. 504 с.

УДК 666.11.01, 620.193.4

Разработка составов кислотостойких стекол для активной части стеклянного электрода

Студентка 5 курса 8 группы Чолик Е.С.
 Научный руководитель – Трусова Е.Е.
 Белорусский государственный технологический университет
 г. Минск

В последнее десятилетие бурно развивается физико-химическая область исследований – ионометрия, основная задача которой – разработка и изучение различного рода ионоселективных электродов, обратимых по отношению к большому числу катионов и анионов. Кроме того, ионометрия – это также и практика использования электродов в химии, биологии, почвоведении, медицине, геологии, геохимии и технологии, в частности для автоматического контроля производственных процессов. Электроды с твердой мембраной подразделяются на стеклянные электроды, электроды с кристаллической мембраной и гомогенные или гетерогенные осадочные мембранные электроды. Стеклянные электроды служат для контроля pH растворов электролитов, применяемых в различных областях науки, промышленности, сельского хозяйства и здравоохранения [1]. Технологические процессы в химической, пищевой, гидрометаллургических, нефтеперерабатывающих и других производствах контролируются и регулируются по величине pH растворов. В сельском хозяйстве плодородность почв и ее пригодность для тех или иных культур определяется значением pH. В медицине pH крови и спинного или головного мозга служит важным фактором при диагностировании и лечении различных заболеваний.

Создание кислотостойких стекол для изготовления рабочей части стеклянного электрода pH-метрических приборов на основе силикатных систем является весьма проблематичной задачей. Используемые в настоящее время такие стекла быстро теряют свои электродные свойства в период эксплуатации, не обеспечивая необходимый срок службы электрода. Подобное явление обусловлено тем, что силикатные стекла характеризуются низкой устойчивостью к кислотам, особенно к растворам HF.

По характеру воздействия на них растворов HF и фторидов силикатные стекла относятся к реагентам второй группы, устойчивость которых в 100 раз ниже, чем для реагентов первой группы (воде и кислотам). Растворы ряда кислот, а в частности HF и фториды разрушают непосредственно кремнекислородный каркас стекла, в результате чего полностью удаляются поверхностные слои. При этом скорость стравливания остается постоянной во времени. На таком механизме основан принцип травления стекол. Растворы HF активно взаимодействуют не только с кремнекислородной основой, но и со щелочными и другими модификаторами. В результате чего наступает быстрое разрушение стекла. Среди соединений, которые могут повысить устойчивость силикатных стекол к фторсодержащим средам, особое место занимает ZrO_2 , повышающий химическую устойчивость практически ко всем реагентам. Однако, введение ZrO_2 более 2 мол. % в электродные стекла приводит к ухудшению их электродных характеристик. Устойчивость к фторсодержащим средам повышает и оксид олова [2]. Кроме того электродные стекла должны хорошо спаиваться с корпусным стеклом ($TKLP\ 97 \cdot 10^{-7}\ K^{-1}$), иметь электрическое сопротивление при 25 °C и толщине мембраны 0,3 мм менее 1000 Мом и не допускать кристаллизации при обработке на газовой горелке.

В качестве основы для получения электродных стекол выбрана система $SiO_2 - SnO_2 - ZrO_2 - K_2O - La_2O_3 - Li_2O$, ZrO_2 и SnO_2 . Синтез стекол осуществлялся в корундизовых тиглях при 1300 °C в газопламенной печи с выдержкой при максимальной температуре 1 час. Все стекла хорошо проварились и осветлились. Исследование кристаллизационной способности стекол позволило установить, что ряд составов стекол склонны к кристаллизации. Объемная кристаллизация наблюдается у данных стекол в интервале температур 690 – 955 °C. В интервале температур 980 – 1000 °C практически у всех стекол наблюдается поверхностная пленка.

Для стекол содержащих 2 мас. % SnO_2 и 2 – 4 мас. % ZrO_2 наблюдается устойчивость стеклообразного состояния в интервале 940 – 1000 °C, что позволяет их использовать при производстве стеклянных электродов. Повышение содержания оксида олова и ZrO_2 до 8 % приводит к появлению поверхностной корки и пленки, что согласуется с известными данными: оксиды SnO_2 и ZrO_2 широко используются в качестве глушителя при производстве глазурей и эмалей.

Температура начала размягчения ($t_{н.р.}$) определяется структурой стекла, количеством мостиковых и немостиковых связей в кремнекислородной сетке, силой связи анион–катион и является одной из важнейших характеристик стекла, позволяющая установить степень их плавкости и определяющая во многих случаях их области практического применения. Знание температуры начала размягчения для электродных стекол позволяет судить о том, как будет вести себя данное стекло при термообработке. Для исследуемых стекол она изменяется в пределах 530 – 635 °С.

Для электродных стекол значение ТКЛР играет важную роль при спаивании электродного стекла с корпусным стеклом (в данном случае стекло марки С 360), имеющим ТКЛР (97 – 98) · 10⁻⁷ К⁻¹. Протекание таких процессов возможно лишь при использовании материалов, хорошо соответствующих друг другу по значениям ТКЛР, разница которого для спаиваемых материалов не должна превышать 10 – 15 %. Значение ТКЛР в значительной мере зависит от прочности связей между ионами и элементами структуры, силы их взаимодействия, плотности упаковки. Исследуемые стекла имеют значения коэффициента термического расширения в пределах (94,18 – 104,87) · 10⁻⁷ К⁻¹.

Плотность определили по методу гидростатического взвешивания. Этот метод основан на нахождении объема воды, вытесненной образцами стекол при погружении их в воду. Для расчета плотности определили массы образцов на воздухе и погруженных в воду. Как показали экспериментальные данные, исследуемые стекла имеют значения плотности в пределах 2594 – 2810,39 кг/м³.

Химическую устойчивость проверяли на цилиндрических образцах по потерям массы путем выдержки их в растворе фтористоводородной кислоты с концентрацией 1000 мг/л. Массу измеряли при выдержке в растворе в течение 1, 3, 5, 10, 15, 21, 28 сут. После каждого измерения измеряли рН раствора и готовили новый раствор, т.к. HF со временем улетучивается или расходуется при взаимодействии стекла с раствором. Потери массы при выдержке 28 сут. 11,64 – 17,37 %.

По совокупности исследования физико-химических свойств выбран оптимальный состав, наиболее соответствующий требованиям, предъявляемым к разрабатываемым составам кислотостойких стекол для изготовления активной части стеклянного электрода.

Литература

- 1 Шульц, М.М. Стеклянный электрод. Теория и применение. / М.М. Шульц. – Соровский образовательный журнал. – 1998. – Т.8 №1. – С. 33 – 39
- 2 Парфенов, А.И. Электродные свойства стекол систем Na₂O–Al₂O₃–ZrO₂–SiO₂, Na₂O–Al₂O₃–SnO₂–SiO₂, Na₂O–ZrO₂–SnO₂–SiO₂ / А.И. Парфенов, Л.П. Филина. – Физика и химия стекла. – 1977. – Т.3 №2. – С. 161–167.
- 3 Бекешев, К. Электродные свойства стекол системы Na₂O–SnO₂–SiO₂ / К. Бекешев. // Физика и химия стекла. – 1976. – Т.2, №6. – С. 536 – 542.

УДК 546.824-31

Изучение процесса образования и старения гидрозоля диоксида титана

Студент гр. 104211 Шкульков М.С.

Научный руководитель – Слепнева Л.М.

Белорусский национальный технический университет
г. Минск

При получении нанопорошков по золь-гель технологии необходимо контролировать основные параметры образующего промежуточного гидрозоля, поскольку от них зависит