

Для материала не содержащего оксидов железа применяли шихту следующего состава: зола - 80 г, сода - 125 г, Fe_2O_3 - 100 г, CaO - 8 г, PbO - 20 г, уголь - 5 г.

Для промывки этой шихты после ее расплавления применяли смесь: сода - 5 г, PbO - 30 г, уголь - 2 г.

Опыт проводили следующим образом. Шихту вышеуказанного состава тщательно перетирали в фарфоровой ступке и помещали в шамотный тигель на 2/3 его объема. Сверху шихту засыпали защитным слоем 3 - 5 мм, состоящим из смеси буры и соды (1:2). Смесь нагревали до плавления и затем расплав промывали вышеуказанной смесью восстанавливая свинец до металла, капли которого промывали расплав, собирая соединения, содержащие серебро.

После охлаждения королек свинца отделяли от шлака и после растворения выделяли серебро. Степень извлечения серебра по данному методу составила в среднем из 4 опытов 95,7%. Хотя указанный метод позволяет резко повысить степень извлечения серебра из золы фотобумаги, он имеет ряд недостатков (значительный расход реагентов, использование высоких температур).

С целью удешевления процесса в качестве коллектора использовали оксид меди (CuO). Учитывая, что в золе содержится достаточное количество углерода, восстановители в шихту не добавляли. В состав шихты включали: золу - 100 г, соду - 100 г, буру - 15 г, CuO - 10 г.

Шихту тщательно перемешивали, помещали в шамотный тигель и нагревали до 1200°C в восстановительной среде.

В процессе термообработки в расплаве образовывались микрочастицы меди, которые опускались на дно тигля, растворяли по пути все серебросодержащие соединения.

После окончания процесса расплав вымывали из тигля и отделяли королек меди от шлака. Полученный королек растворяли в азотной кислоте (1:1) и осаждали серебро.

При тигельной плавке с использованием в качестве коллектора CuO медь плавится при температуре 1083°C и действует, как коллектор после расплавления шихты, в которой она находится во взвешенном состоянии. Таким образом, медь собирает (растворяет) благородные металлы в отличие от PbO не до, а после плавления шихты. Степень извлечения серебра при использовании тигельной плавки с CuO составила в среднем из 4 опытов - 97,7%.

Другое преимущество меди, как коллектора, заключается в ее меньшей по сравнению со свинцом летучести. Третье преимущество меди заключается в возможности использования больших, чем со свинцом навесок золы.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОКСИДНОЙ СИСТЕМЫ Ce-Zr-Al-O

Косарева Ю.А.

Научные руководители – к.х.н., доцент *Горошко Н.Н., Фролова Е.В.*
Белорусский государственный университет

В связи с постоянно ухудшающимся экологическим состоянием окружающей среды в последние годы все большее внимание привлекает проблема очистки отработанных газов автомобилей. Система $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ представляет интерес в качестве одного из компонентов трехцелевого катализатора (three-way catalyst, TWS) дожигания автомобильных выхлопов [1]. Активным компонентом в этой системе является диоксид церия (CeO_2) за счет высокой кислородной емкости, которая зависит от структуры материала, и подвижности равновесия в паре $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$. Легирование диоксидом циркония позволяет увеличить подвижность кислорода, что облегчает переход $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$, и предотвратить спекание, сопровождающееся уменьшением удельной поверхности материала. Более того, введение циркония расширяет интервал рабочих парциальных давлений кислорода [2]. Комбинирование твердых растворов $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ с оксидом алюминия повышает термическую стабильность материала.

В работе изучено влияние способа синтеза на свойства, определяющие каталитическую активность системы $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (фазовая однородность, площадь удельной поверхности, термическая устойчивость по отношению к процессам рекристаллизации и фазовым переходам, микрогетерогенность, дефектность). Образцы с молярным соотношением компонентов $\text{Ce:Zr:Al} = 7.5:7.5:85$ синтезировали совместным осаждением гидроксидов раствором аммиака из водных растворов нитратов Ce^{+3} , ZrO^{+2} , Al^{+3} , с последующей отмывкой и переводом части осадка в золь (образец ЗГ). Пептизатором служила HNO_3 . Затем воздушно-сухой золь (ксерогель) и осадок (образец СО) подвергали ступенчатой термической обработке на воздухе. Образцы исследовали методами РФА, ДТА, ЭПР, РФЭС, БЭТ, ИК и Оптической спектроскопии.

По данным ДТА и РФА процесс кристаллизации в образце СО начинается при 500°C , а в образце ЗГ – при 900°C . Рентгенофазовый анализ образцов, прокаленных при 900°C на воздухе, показал формирование высокодисперсного кубического твердого раствора $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ (~ 10 нм). По результатам измерения удельной поверхности образцов методом БЭТ образец ЗГ (600°C) обладает большей удельной поверхностью ($163 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$) по сравнению с образцом СО ($73 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$). Анализ спектров ЭПР свидетельствует о значительно большем (в ~ 10 раз) количестве парамагнитных центров (ПЦ) ($g_{\perp} = 1,962$ и $g_{\parallel} = 1,940$, приписываемый к Ce^{3+} -центру в $4f^1$ состоянии) в образце ЗГ, чем в образце СО. Причем повышение температуры прокаливания (от 300°C до 600°C , на воздухе) приводит к повышению концентрации ПЦ в 2.5 раза. Эти результаты могут быть объяснены большей дефектностью образца ЗГ. Данные РФЭС указывают на возможность образования комплекса с переносом заряда $[\text{Zr}^{n-\delta} - \text{O} - \text{Al}^{m-\delta}]$.

С учетом требований, предъявляемых к материалам, используемым в катализе, золь-гель метод синтеза системы Ce-Zr-Al-O представляется более перспективным, т.к. позволяет затормозить процесс кристаллизации и получить более дефектные образцы с высокой удельной поверхностью.

Литература

1. R.DiMonte, J.Kaspar, D.Fornasiero, *Inorganica Chimica Acta*, 334,318,2002.
2. A.Trovarelli, M.Boaro, E.Rocchini, *Journal of Physics and Chemistry of Solid*, 63,441,2002.

СИНТЕЗ ЗОЛЕЙ СЕРЕБРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫХ ОДНО- И ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ

Т.В. Ковальчук, А.А. Чернявская

Научный руководитель – к.х.н., доцент *Н.В. Логинова*

Белорусский государственный университет

Актуальность разработки методов синтеза нанодисперсных металлов определяется особенностями их физико-химических свойств, позволяющих создавать материалы с новыми свойствами, которые находят самое разнообразное применение [1].

В работе приводятся результаты проведенного поиска эффективных способов получения стабильных золей серебра. В качестве восстановителей ионов серебра нами были выбраны органические соединения, которые для этих целей ранее не использовались, – производные стерически затрудненных одно- и двухатомных фенолов: 8-гидрокси-5,7-ди-*трет*-бутил-2,3-ди-гидро-1,4-бензоксантин-2-он, 3-(4,6,-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфанил)-2-метил-карбоксамидопропионовая кислота, 2-(2,5-дигидрокси-3,4,6-триметилфенилсульфанил)уксусная кислота, 2-(2,5-дигидроксифенилсульфанил)уксусная кислота.

Золи получали восстановлением AgNO_3 производными стерически затрудненных одно- и двухатомных фенолов при pH 6 и 9 и соотношении $[\text{Ag}^+] : [\text{восстановитель}] = 1:1$. Поскольку эти восстановители плохо растворяются в воде, то для приготовления растворов реагентов использовали смеси воды и этанола в объемном отношении 1:1. Перед сливанием водно-спиртовые растворы реагентов термостатировали в течение 20 мин при 20°C . При постоянном и интенсивном перемешивании к раствору AgNO_3 по каплям добавляли раствор