

Литература

1. Алиева Т.Т. Мониторинг состояния больного сахарным диабетом 2-го типа с помощью индекса клинико-метаболического статуса // СВОП. - 2010. №6. –С. 23-26.
2. Джанашия П.Х. Основные принципы лечения сахарного диабета // РМЖ. – 2006. – Т. 14. №2. – С. 112-117.
3. Маршалкин Г.А. Технология кондитерских изделий. – М.: Пищевая промышленность, 1978. – 298 с.
4. S.N. Guerro, S.M. Alzamova. Effect of pH, temperature and glucose addition on flow behavior of fruit purees: Peach, Papaya and Mango Puree// Journal of Food Engineering. –1998.-V. 33.- P. 239-256
5. K. Holm, K. Wendin. Sweetness and texture perceptions in structured gelatin gels with emedded sugar rich domains // Food Hydrocolloids.- 2009.-V. 23. – P. 2388-2393.
6. M. Javanmard, J. Endan. A survey on rheological properties of fruit jams // Int. Journal of Chemical Engineering and application.- 2010.- V.1, №1.- P. 1
7. Иванова Е.А. Биотехнология в производстве пищевых ароматов // Пищевая промышленность. - 1998. - № 8. – С. 18-19.
8. Крац Р., Колеснов А.Ю. Использование пектина в производстве конфитюра, желе и мармелада // Пищевая промышленность. - 2002. - № 4. – С. 20-23.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{Yb}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Yb}_2\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Yb}_2\text{K}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

*Мустафин Е.С., д.х.н., профессор, руководитель ЛИП «ФХМИ»; *Омаров Х.Б., д.т.н., профессор, проректор по научной работе; **Матаев М.М., д.х.н., заведующий отделом; *Касенов Р.З., внс, к.х.н.; *Кайкенов Д.А., докторант; *Тулетаев Д.К., магистрант;
*Сатымбаева А.С., к.х.н., специалист; *Регер А.А., инженер; * Канчер И.А., магистрант
*Карагандинский государственный университет им. академика Е.А.Букетова
г. Караганда, Республика Казахстан;
**ТОО «Институт высоких технологий» НАК «КАЗАТОМПРОМ»
г. Алматы, Республика Казахстан

В статье рассматриваются результаты исследований состояния кислородно-водородных групп в гидратированных фазах перовскитоподобных сложных оксидов

Ключевые слова: фаза, феррит, оксиды, щелочные, редкоземельный, электропроводность, температурная зависимость электропроводности.

В последние годы все более возрастает интерес к проблеме высокоэффективных способов преобразования энергии. Сущность этой проблемы заключается в непосредственном, т.е. без промежуточных стадий, преобразовании одного вида энергии в другой при полном исключении из процесса такого вида энергии, как механическая.

Твердые протонные электролиты все активнее используются в качестве основных компонентов современных электрохимических устройств. Общим требованием является высокая протонная проводимость. Последние десятилетия характеризуются нахождением новых высокотемпературных твердых оксидных протонных электролитов (ВТПЭ) и расширением исследований их свойств, преимущественно механизма образования, транспорта протонных носителей заряда и возможностей их применения [1].

Класс высокотемпературных протонных проводников (ВТПП) представлен сложнооксидными соединениями со структурой перовскита ABO_3 . В ВТПП водород не является составной частью химической формулы, его появление в структуре сложного оксида обеспечивается равновесием с $\text{H}_2\text{O}/\text{H}$ –содержащей атмосферой за счет процесса диссоциативного растворения паров воды/водорода. Поскольку наличие вакансий кислорода является основным фактором, ответственным за появление протонных дефектов, то величина протонной проводимости напрямую связана с дефектностью сложного оксида.

Оксиды при высоких температурах в газовых средах, содержащих кислород, поглощают его или отдают в зависимости от его парциального давления (P_{O_2}) в окружающей атмосфере. При этом они приобретают электронную проводимость р- или n- типа. В атмосферах содержащих водород или пары воды, последние в зависимости от природы оксида, в той или иной степени растворяются в

кристалле. Образующиеся водородные дефекты определяют возникновение протонной (H⁺ или гидридной проводимости) [2].

В настоящей работе синтезированы соединения $\text{Yb}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Yb}_2\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Yb}_2\text{K}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ со структурой перовскита и исследуются состояния кислородно-водородных групп в гидратированных фазах перовскитоподобных сложных оксидов и их термические свойства с целью дальнейшего поиска среди данного класса сложных оксидов протонных проводников. Также изучена температурная зависимость электропроводности в температурном интервале от 30 до 600°C, и выполнены расчеты энергии активации ионной высокотемпературной электропроводности.

Синтез исследуемых соединений проводили твердофазным отжигом при высоких температурах. Для этого использовали стехиометрические количества соответствующих оксидов лантана, эрбия, гадолиния и тербия иттербия квалификации «ос.ч.», оксида железа (III) марки «х.ч.» и карбонатов щелочных металлов квалификации «х.ч.». Предварительно исходные вещества подвергались отжигу при 400° С в течение 8 часов с целью удаления имеющейся влаги.

Навески исходных веществ взвешивались с точностью до четвертого знака после запятой. Их расчет проведен в пересчете на конкретные конечные составы сложных ферритов. Смеси реагентов тщательно перетирались в агатовой ступке, затем пересыпались количественно в алундовые тигли для отжига на воздухе в селитровой печи. Термообработку проводили следующим образом: отжиг в течение 10 часов при температуре 600 – 1300° С при периодическом перетирании в ступке; далее при 600° С в течение 20 часов проводили отжиг с целью получения стабильных при обычных условиях соединений.

Для гидратации, исследуемые порошки в открытых ампулах помещались в автоклав в которые частично заполнены были водой. Автоклав в течении 2 часов находился в муфельной печи при температуре 400°С. До и после гидратации измерялась его масса.

ИК спектры гидратированных фаз записывали на ИК-фурье спектрометре. Полученные спектры гидратированных фаз новых синтезированных ферритов подтверждают присутствие кислородно-водородных групп в структуре сложных оксидов (рисунок 1) в диапазоне частот 400-4000 см⁻¹.

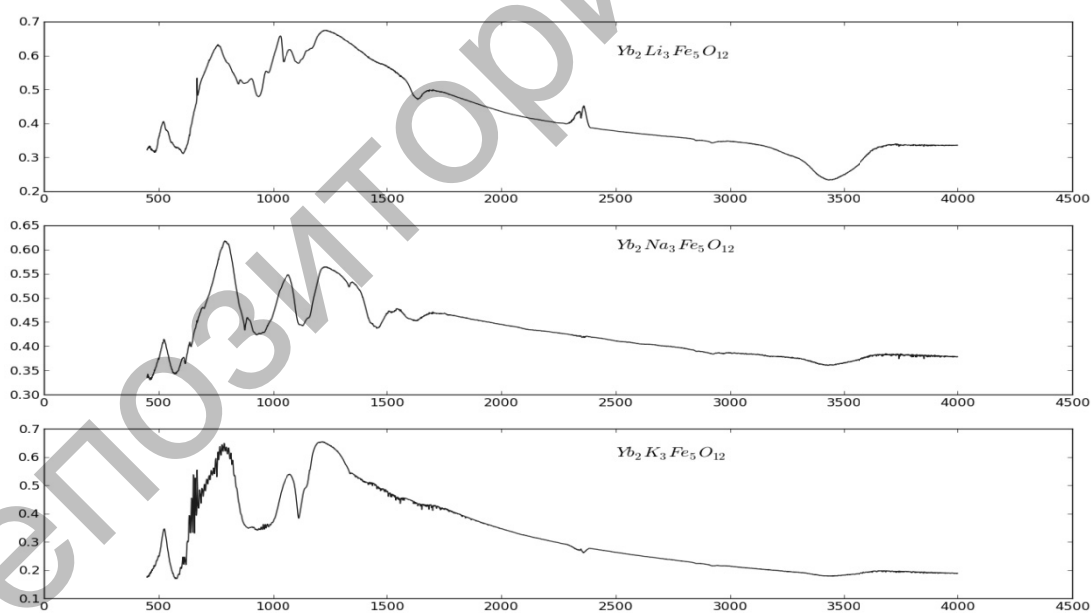


Рисунок 1 - ИК спектры пропускания гидратированных соединений $\text{Yb}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Yb}_2\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Yb}_2\text{K}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Для всех изученных составов в спектрах регистрировалась сильная широкая полоса в области 2800-3500 см⁻¹. Поглощение в этой области характеризует валентные колебания различных типов гидроокисильных групп (ОН).

Область частот, соответствующая деформационным колебаниям групп М-ОН δ(М-ОН-М) представлена полосами 900-1500 см⁻¹.

Отсутствие в области деформационных колебаний полос 1600 см⁻¹ и 1700 см⁻¹ служит доказательством отсутствия в структуре сложных оксидов молекул воды и ионов

гидрооксония H_3O^+ , соответственно. Таким образом, можно заключить, что единственной формой нахождения кислородных групп являются гидрооксогруппы. Также можно констатировать широкая полоса которая соответствует валентным колебаниям в области $2800\text{-}3700\text{ см}^{-1}$ имеет сложную несимметричную структуру. Это свидетельствует о наложении нескольких полос и соответственно о неравноценности OH^- - групп. Для гидратированных образцов ферритов в области валентных колебаний можно выделить три компонента, как результат присутствия OH^- - групп с различным набором силовых постоянных. Основной максимум широкой полосы проявляется около 3500 см^{-1} . Нечетко выраженный максимум 2800 см^{-1} проявляющий как низкочастотное плечо основной полосы, указывает на то, что некоторое количество OH^- - групп характеризуется наибольшей длиной связи и участвует в сильных водородных связях. Высокочастотная полоса 3500 см^{-1} , хорошо проявляющаяся указывает на присутствие гидроксильных групп, участвующих в слабой водородной связи (относительно свободных).

При дегидратации происходило перераспределение интенсивности полос (т.е. концентрации OH^- групп), Низкочастотная полоса становится слабее как результат уменьшения гидроксильных групп, вовлеченные в сильные водородные связи, при этом высокочастотная полоса (3500 см^{-1}) наоборот усиливается, что свидетельствует о росте концентрации свободных OH^- - групп.

Термогравиметрические исследования проводились на сканирующем калориметре SysLab evo 1600 в температурном интервале от $30\text{ -}800^\circ\text{C}$ в режиме ТГА.

Методами термогравиметрии было установлено, что при нагревании изменение массы происходит в широком температурном диапазоне $100\text{-}700^\circ\text{C}$. Так как при дегидратации и гидратации образцы претерпевают обратимые изменение массы, степень гидратации определены путем взвешивания до и после нагревания. На кривой ТГ (рисунок 2) изменения массы происходит в интервале температур $100\text{-}150^\circ\text{C}$, вторая ступень $300\text{-}400^\circ\text{C}$ и третья ступень $600\text{-}700^\circ\text{C}$. Все эти эффекты сопровождаются эндо-эффектами ДСК. Из кривой ТГ можно сделать вывод что группы OH^- занимают разные кристаллографические неэквивалентные положения.

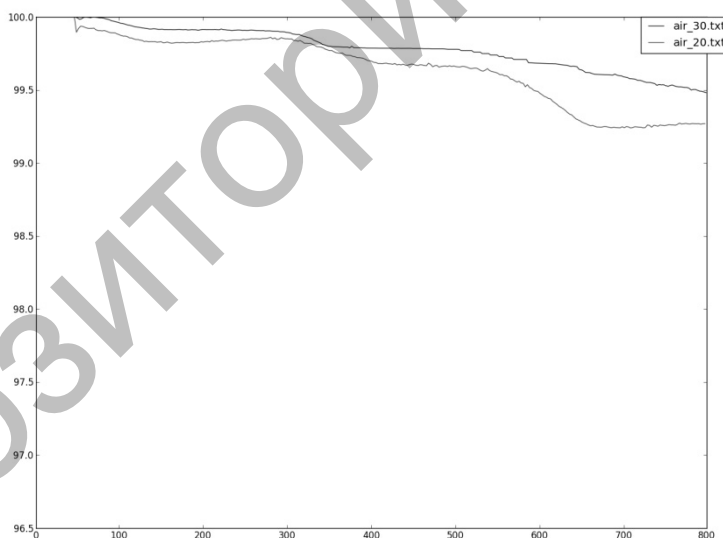


Рисунок 2 – Кривые ТГА гидратированных соединений $\text{Yb}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Yb}_2\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Наличие ступени при температуре $100\text{-}150^\circ\text{C}$ обусловлено удалением ионов OH^- , которые по данным ИК соответствуют низкочастотной части полосы поглощения и являются наименее термически устойчивыми.

Из полученных ранее твердофазным синтезом порошков прессованием под давлением 20 кг/см^2 были получены таблетки. Полученные диски отжигались в муфельной печи при 1000°C в течении 6 часов. С целью придания достаточной для проведения эксперимента образцы выдерживали в течении 8 часов при температуре 600°C . Далее проводилось тщательное их двухстороннее шлифование.

Одним из требований к методу измерения электропроводности, является обязательность соблюдения закона Ома. Нами установлено, что у новых образцов закон Ома выполняется в широком диапазоне изменений напряжения. Другим требованием является обязательность применения

электродов, имеющих омический характер. С течением времени образец поляризуется под действием электрического поля, поэтому целесообразно покрывать электродами всю рабочую поверхность. При несоблюдении этих условий из-за медленной поляризации части образца, которые не находятся непосредственно под электродами, возможно, существенное искажение результатов.

Для исследований электрических характеристик образцов использовали двухэлектродный метод [3]. В этом методе особое значение приобретает точный учет сопротивления гетерофазного контакта электрод/электролит. Эта величина обусловлена поляризационными эффектами на границе и зависит от типа и материала электродов, способов приготовления измерительной ячейки, температуры и других факторов.

Собрана установка для исследования температурной зависимости электрической комплексной проводимости двухэлектродным способом.

Печь состоит из рабочей камеры, образованной футеровкой из слоя огнеупорного кирпича, нагревателя и изолированного от металлического кожуха теплоизоляционным слоем. Работающие в камере печи детали выполнены из жаропрочных жароупорных материалов. Для измерения температуры использовалась хромель-алюмелевая термопара с измерителем-регулятором ТРМ202, которая через преобразователь интерфейсов (RS485->RS232) AC-3-M24 подключалась к компьютеру.

Для обмена данными и сигналами управления между регулятором и компьютером выполнялся по протоколу фирмы «Овен».

Погрешность измерения температуры хромель-алюмелевой термопарой составляет 0,5%.

Комплексное сопротивление измерялось при помощи RLC-измерителя E7-21 методом вольтметра – амперметра переменным током на частоте 1 КГц.

В котором напряжение рабочей частоты от генератора подается на измеряемый объект, подключаемый к преобразователю Y (проводимость) $\rightarrow U_T, U_H$. Преобразователь формирует два напряжения, одно из которых (U_T) пропорционально току, протекающему через измеряемый объект, другое (U_H) – напряжению на нем. Отношение этих напряжений равно комплексной проводимости (Y) или комплексному сопротивлению (Z) объекта.

На частоте 1 КГц согласно документации RLC-измерителя E7-21 погрешность измерения составляет в среднем 0,19%. Измерения проводились усреднения за 10 измерительных циклов. Скорость нагрева образца 5°/мин.

Измерения проводились в температурном интервале 20°C-600°C.

Графики зависимости $\log(1/R)$ от $1/T$ для приведены на рисунке 3. Определена энергия активации проводимости соединений при высоких температурах.

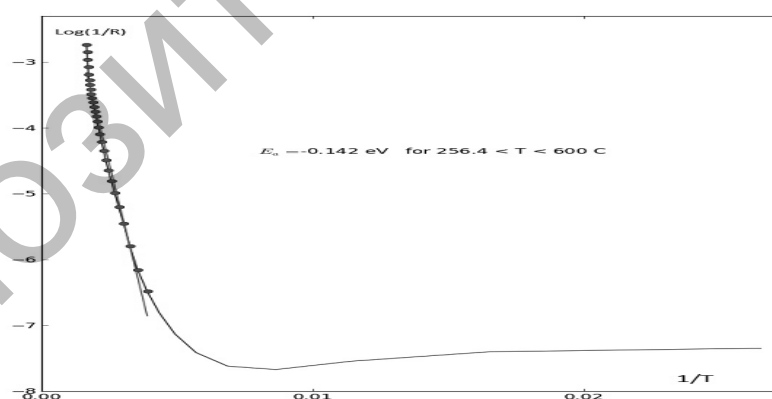


Рисунок 3 - Зависимость логарифма электропроводности $\lg(1/R)$ от обратной температуры ($1/T$) для $Yb_2Na_3Fe_5O_{12}$

Таким образом на основе предоставленных результатов можно заключить:

протоны в структуре гидратированных оксидов не располагаются статистически, а существуют места их предпочтительной дислокации. Присутствие ОН - групп с разной прочностью О-Н связи обусловлено их различным кристаллографическим положением. Количественные соотношения различных ОН - групп определяются координационными предпочтениями катионов, находящихся в В-подрешетке и местоположением вакансий кислорода в исходной структуре оксида.

Наличие различных видов ОН - групп обуславливает их различие в термическом поведении: наиболее термоустойчивыми являются изолированные гидрооксо-группы и менее – близкорасположенные, вовлеченные в сильную водородную связь.

Если рассмотреть процесс растворения воды в структуре сложного оксида в рамках квазихимического формализма, то можно предположить, что кислород от молекулы воды встраивается на место структурной вакансии, а протоны размещаются на регулярных узлах кислорода.

Литература:

1. В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев Электрохимия твердых электролитов М., «Химия», 1978, 312 с.
2. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Том _ СПб.: Изд-во СПб университета, 2000. - 616 с.
3. Руководство по эксплуатации (техническое описание) измерителя иммитанса E7-21, Республика Беларусь, ОАО «МНИПИ»

ВНЕДРЕНИЕ В ПРОИЗВОДСТВО ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ СМОЛ

Мустафин Е.С., д.х.н., профессор*; Омаров Х.Б., д.т.н., профессор, проректор по научной работе*; Касенов Р.З., к.х.н.*; Айнабаев А.А., к.х.н.*; Блялев С.А., к.м.н.*; Ташмагамбетов К.К., учредитель**; Биндюков В.И., директор**

*Карагандинский государственный университет им. академика Е.А.Букетова;

**АО «Дорстройматериалы»

г. Караганда, Республика Казахстан

В статье рассматриваются вопросы внедрения в производство технологии получения дорожных битумов из каменноугольных смол- отходов коксохимических производств предприятия Центрального Казахстана. Проведены работы по созданию модуля технологической линии получения дорожного битума из каменноугольных смол на территории Новотихоновского каменного карьера. Смонтированы и запущены 4 подготовительных реакторов и вакуум- реактор с системами обогрева, охлаждения, вакуума, маслообогрева. приточно - вытяжной вентиляцией. Проведены работы по оптимизации режима работы технологической линии получения дорожных битумов, по благоустройству цеха, по созданию лабораторного помещения для анализа сырья и готовой продукции. Проведены работы по сертификации, стандартизации полученных марок комплексных органических вяжущих.

Ключевые слова: каменноугольная смола, дорожные битумы, технологическая линия, модуль, вакуумный реактор, подготовительные реакторы, комплексные органические вяжущие, асфальто- бетонные смеси,

Республика Казахстан, имея значительные запасы углеводородного сырья, не имеет мощностей по их комплексной переработке, тем самым не в состоянии в достаточном объеме обеспечить себя собственными сырьевыми ресурсами для автодорожной отрасли промышленности. Не обеспечив глубокую переработку углеводородного сырья, мы теряем ценные компоненты, которые могли бы значительно снизить себестоимость нефтепродуктов. Битумы – твердые или смолopodobные водонерастворимые смеси углеводородов и их кислородных, сернистых и азотистых производных и применяют их в основном в дорожном строительстве, а также в производстве различных электро – и гидроизоляционных материалов В соответствии с большой потребностью выпуск битума в промышленно развитых странах достигает больших размеров.

Так в Российской Федерации ежегодное производство битумов составляет 10-13 млн. тонн, в западноевропейских странах 15-20 млн. тонн, а в США превышает общий выпуск битума в Европе в 2 раза. В Казахстане дорожные битумы марки БНД 60/90, 90/130 выпускают на Павлодарском нефтеперерабатывающем заводе. Сырьем для производства битумов на ПНПЗ являются остаточные продукты нефтепереработки: гудроны, асфальты деасфальтизации. Но производство битумов на ПНПЗ всего на 20% покрывает потребность дорожно – строительных организации Казахстана, а остальная часть потребности обеспечивается за счет импорта из РФ и стран СНГ. О необходимости скорейшего наложения производства битума в РК говорил также Президент страны на августовском 2014 года совещании с главами регионов.