

7universum.com

UNIVERSUM:

ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

8(146)

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Аарон Круг (Арон Лазаревич Круг; 11 августа 1926, Желвас — 20 ноября 2018, Кембридж, Великобритания) — литовско-южноафриканский учёный, биохимик. Лауреат Нобелевской премии по химии (1982) за разработку метода кристаллографической электронной микроскопии и разъяснение структуры биологически важного комплекса нуклеиновая кислота — белок.

Член Лондонского королевского общества (1969)[2], иностранный член Национальной академии наук США (1984)[3]. Родился в литовском местечке Жялва в еврейской семье. Родителей его звали Лейзер Круг и Бейля Круг (в девичестве Силин). Когда Аарону было три года, Круги переехали в Дурбан (Южная Африка), куда семья Бейли эмигрировала в начале XX века. Аарон посещал местную начальную школу. Языком общения в семье был идиш, но переехав в Южную Африку, семья перешла на английский.

С 1937 по 1941 год Круг учился в школе г. Дурбан. После того, как мальчик прочитал книгу Поля де Крайфа «Охотники за микробами», у него родился интерес к науке.

Поступив в 1942 году в Университет Витватерсранда в Йоханнесбурге, Круг стал посещать подготовительный курс по медицине, однако лекции по физике его заинтересовали больше, поэтому он разработал собственные курсы по химии, физике и математике. К тому времени, когда в 1945 году он окончил университет, получив степень бакалавра естественных наук, его выбором стала физика.

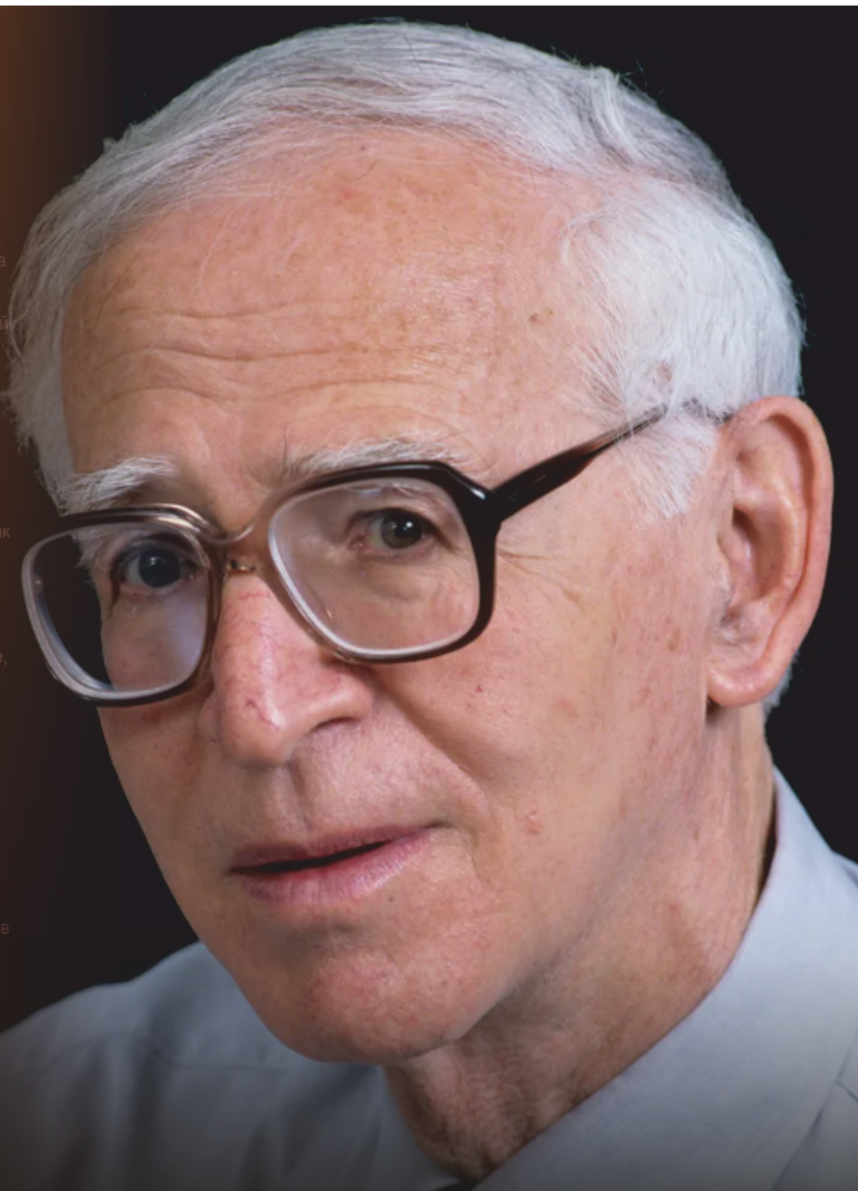
В январе 1946 году Аарон переехал в Университет Кейптауна, чтобы пройти магистратуру. Там, помимо физики, Круг изучал математику, философию и поэзию. Также занимаясь в Кейптаунском университете на выделенную ему стипендию, он изучил у одного из своих учителей, Реджинальда Уильяма Джеймса, метод рентгеновской кристаллографии и использовал его для исследования п-бромхлорбензола. По результатам исследований, Круг опубликовал свою первую статью[4]. Получив в 1946 году степень магистра естественных наук, Круг остался в Кейптаунском университете, чтобы продолжить свою работу с Джеймсом над изучением органических соединений с помощью дифракции рентгеновских лучей. Там, Аарон изобрёл метод[5], основанный на молекулярных преобразованиях, и использовал его для определения структуры трифенилена. Несмотря на то, что структура, созданная по его расчётам, оказалась неверной, Круг был удостоен стипендии Британской империи (1951) и стипендии Роуз Болл в Тринити-колледже Кембриджа.

Карьера и научные исследования

Круг был принят сэром Лоуренсом Брэггом, директором Кавендишской лаборатории. Аарон хотел работать в области медицинских исследований у нобелевского лауреата Роберта М. Перуца и работать над изучением структуры белка, но там не было свободных мест. Тогда Брэгг предложил ему заняться беспорядок в силикатах, однако Аарон не был заинтересован в этом проекте, поэтому он, под руководством Брэгга, начал изучать структуру стали. В ходе проекта он разработал метод определения модели перехода от неупорядоченного состояния к упорядоченному и росте кристаллов. В 1953 году он опубликовал статью о дифференциации между кристаллами и аморфными телами, которая хорошо была принята научным сообществом. В 1955 году он переехал в Кембридж.

100 ЛЕТ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ
11 августа 2026 г.

ААРОН
КЛУГ
1926-2018 гг.





UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

Научный журнал

Издается ежемесячно с ноября 2013 года

Выпуск: 8(146)

Август 2026 г.

Часть 1

Новосибирск
2026

ББК 24+28

U55

Главный редактор журнала:

Ларионов Максим Викторович – д-р биол. наук.

Редакционная коллегия:

Арестова Инесса Юрьевна – канд. биол. наук;

Аронбаев Сергей Дмитриевич – д-р хим. наук, проф.;

Даминова Шахло Шариповна – д-р хим. наук, проф.;

Кадырова Гульчехра Хакимовна – д-р биол. наук;

Кван Ольга Вилориевна – д-р биол. наук;

Кунавина Елена Александровна – канд. хим. наук, доц.;

Жуманиязов Максуд Жаббиевич – д-р техн. наук, проф.;

Пилигримова Эмма Глебовна – канд. биол. наук;

Радкевич Мария Викторовна – д-р техн. наук, проф.;

Севостьянова Ольга Игоревна – канд. биол. наук, доц.;

Ткачева Татьяна Александровна – канд. хим. наук;

Шахова Валерия Николаевна – д-р биол. наук, проф.;

Шейда Елена Владимировна – д-р биол. наук, проф.;

Яковлев Иван Геннадиевич – канд. хим. наук;

Скоркина Марина Юрьевна – д-р биол. наук, доц.;

Баженова Ольга Прокопьевна – д-р биол. наук, проф.;

Рудаков Олег Борисович – д-р хим. наук, проф.;

Комарова Людмила Николаевна – д-р биол. наук, проф.

U55 Universum: химия и биология : электронный научный журнал. — № 8(146). — Часть 1. — Новосибирск : Изд-во «Юниверсум», 2026. — 56 с. — Текст : электронный. — URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/category/8146> (дата публикации: 07.08.2026).

ISSN 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2026.146.8

Учредитель и издатель: ООО «Юниверсум»

© ООО «Юниверсум», 2026 г.

Содержание

Статьи на русском языке

Химия

Неорганическая и аналитическая химия

- Синтез и применение органических аналитических реагентов в сорбционно-фотометрическом определении ионов мышьяка и ртути** 4

Инатова Махсуда Сагдуллаевна

Убайдуллаева Зилола Зафар кизи

- SEM-EDS исследование микроструктурных изменений фосфатного промышленного отхода после обработки NH_4OH** 11

Набиева Мухтасар Шамшидин кизи

Долиев Голибжон Алишерович²

- Физико-химические основы очистки сульфата меди от никеля методом его перекристаллизации** 19

Фузайлова Феруза Нормуродовна

Расулова Ситорабону Нормуродовна

Гуро Виталий Павлович

Дадаходжаев Абдулла Турсунович

- Влияние технологических параметров на формирование прочности образцов демеркуризированного ртутьсодержащего угольного отхода катализатора** 30

Хакимов Саид Сувонович

Вафоев Мухаммадали Мирзоевич

Бобокулов Акбар Носирович

Туракулов Бехзод Бегматович

Эркаев Актам Улашевич

Каршибоев Музаффар

- Комплексы Cu(II) и Ni(II) с пиррольным гидразоном: синтез и спектроскопическое исследование N,N,O-координации** 39

Юлдошева Раъно Кулдош кизи

Назаров Сайфулла Ибодуллоевич

Раззақов Ҳасан Қаландарович

Физическая химия

- Синтез нанокатализаторов на основе оксидов хрома (III) и никеля (II)** 51

Мурадова Дилафруз Кадировна

Бабабекова Нафиса Озодовна

СТАТЬИ НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

ХИМИЯ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Статья поступила в редакцию: 10.07.2026

Статья принята к публикации: 15.07.2026

Статья опубликована: 07.08.2026

УДК 543.422.3:543.544.6:546.19:546.49

DOI: 10.32743/UniChem.2026.146.8.23179

Синтез и применение органических аналитических реагентов в сорбционно-фотометрическом определении ионов мышьяка и ртути

Инатова Махсуда Сагдуллаевна

PhD

доц. кафедры химии Джизакский государственный педагогический университет

Узбекистан, г. Джизак

E-mail: tunikom57@mail.ru

Убайдуллаева Зилола Зафар кизи

докторант

Джизакский государственный педагогический университет

Узбекистан, г. Джизак

Synthesis and application of organic analytical reagents in sorption-photometric determination of arsenic and mercury ions

Inatova Maxsuda Sagdullayevna

PhD, Associate Professor

Department of Chemistry, Jizzakh State Pedagogical University

Uzbekistan, Jizzakh

Ubaydullayeva Zilola Zafar kizi

Doctoral student

Jizzakh State Pedagogical University

Uzbekistan, Jizzakh

Библиографическое описание: Инатова М.С., Убайдуллаева З.З. кизи Синтез и применение органических аналитических реагентов в сорбционно-фотометрическом определении ионов мышьяка и ртути // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 8(146). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23179>

Аннотация

В статье проанализированы научные подходы к синтезу и применению органических аналитических реагентов в сорбционно-фотометрическом определении ионов мышьяка и ртути в составах водных и других экологических объектов. Было установлено, что использование органических реагентов, содержащих хромофорные и комплексообразующие группы, позволяет формировать устойчивые, окрашенные, аналитические формы, пригодные для фотометрической регистрации токсичных элементов в микроконцентрациях. Выявлено, что для определения Hg(II) наиболее эффективны реагенты, содержащие донорные атомы серы, азота и кислорода, в частности дитизон, арсеназо III и азопроизводные соединения. Обосновано, что при определении As(III) и As(V) важную роль играют реакции предварительного превращения мышьяка в фотометрически активные формы, включая системы на основе арсеномолибденовых комплексов. Показано, что иммобилизация реагентов на полимерных, кремнеземных и углеродных носителях способствует повышению чувствительности, селективности и экспрессности анализа за счёт твердофазного концентрирования. Проанализированы условия выбора функциональных групп реагента, способы его закрепления на сорбенте и факторы, влияющие на устойчивость аналитического сигнала. Полученные обобщения подтверждают перспективность сорбционно-фотометрических систем для контроля ионов мышьяка и ртути в природных и сточных водах.

Abstract

The article analyzes scientific approaches to the synthesis and application of organic analytical reagents in the sorption-photometric determination of arsenic and mercury ions in aquatic and environmental samples. It was established that the use of organic reagents containing chromophoric and complex-forming groups makes it possible to form stable colored analytical species suitable for the photometric detection of toxic elements at microconcentration levels. It was revealed that reagents containing sulfur, nitrogen, and oxygen donor atoms, in particular dithizone, Arsenazo III, and azo derivatives, are the most effective for the determination of Hg(II). It was substantiated that, in the determination of As(III) and As(V), an important role is played by preliminary conversion reactions of arsenic into photometrically active forms, including systems based on arsenomolybdate complexes. It was shown that the immobilization of reagents on polymeric, silica, and carbon supports contributes to increased sensitivity, selectivity, and rapidity of analysis due to solid-phase preconcentration. The principles of selecting reagent functional groups, methods of their fixation on sorbents, and factors affecting the stability of the analytical signal were analyzed. The obtained generalizations confirm the prospects of sorption-photometric systems for monitoring arsenic and mercury ions in natural and wastewater samples.

Ключевые слова: органические аналитические реагенты, сорбционно-фотометрический анализ, мышьяк, ртуть, иммобилизация, комплексообразование, твердофазное концентрирование, спектрофотометрия.

Keywords: organic analytical reagents, sorption-photometric analysis, arsenic, mercury, immobilization, complex formation, solid-phase preconcentration, spectrophotometry.

Введение

Ионы мышьяка и ртути относятся к наиболее опасным загрязнителям водных и пищевых объектов, поскольку проявляют токсичность даже при низких концентрациях. Для мышьяка важны не только общее содержание, но и его формы As(III) и As(V), отличающиеся токсичностью, подвижностью и комплексообразующей способностью. Неорганические формы мышьяка представляют наибольший риск для питьевой воды, а предельно допустимый ориентир, принятый ВОЗ, ЕРА и ЕС, составляет 10 мкг/л [3]. Для неорганической ртути в документах ВОЗ указано значение 0,006 мг/л, или 6 мкг/л, что требует применения чувствительных методов контроля [2].

Для определения наличия мышьяка и ртути применяют атомно-спектрометрические, масс-спектрометрические, электрохимические и хроматографические методы, однако в силу сложности их выявления, а также высокой стоимости самого процесса актуальными остаются фотометрические и сорбционно-фотометрические подходы, основанные на образовании окрашенных комплексов с органическими реагентами [1].

Целью статьи является обобщение подходов к синтезу и применению органических аналитических реагентов в сорбционно-фотометрическом определении ионов мышьяка и ртути, а также описание принципов создания иммобилизованных аналитических систем для контроля токсичных элементов в водных объектах.

Материалы и методы

Методологической основой работы послужил анализ публикаций, посвящённых синтезу и иммобилизации органических аналитических реагентов для сорбционно-фотометрического определения As(III), As(V) и Hg(II). При выборе реагентов учитывались наличие хромофорных и комплексообразующих групп, растворимость, устойчивость окрашенных форм и возможность фиксации на твердых носителях.

Органические реагенты для определения мышьяка и ртути содержат хромофорный фрагмент, обеспечивающий аналитический сигнал, и комплексообразующий центр, отвечающий за селективное связывание ионов. В азореагентах важную роль играют группы –N=N–, –OH, –SO₃H, –NH₂ и гетероатомы азота. В дитизоне комплексообразование с Hg(II) связано с тиокарбазонным фрагментом и атомом серы [8], а в арсеназо III — с азогруппами, фенольными гидроксилами и сульфокислотными группами, повышающими растворимость и способность к иммобилизации [4].

Синтез азореагента проводили по реакции диазотирования N-амино-α-метиланабазина с последующим азосочетанием с натриевой солью 1,8-аминонафтол-4,6-дисульфокислоты. Для этого навеску N-амино-α-метиланабазина массой 0,5000 г растворяли в 10,0 мл 1 М HCl, охлаждали до 0–5 °С и при перемешивании добавляли 5,0 мл 0,5 М раствора NaNO₂. Полученный диазораствор вводили в 25,0 мл раствора натриевой соли 1,8-аминонафтол-4,6-дисульфокислоты, содержащего 0,8200 г вещества. Реакционную смесь выдерживали при pH 8–9 в течение 60 минут, после чего продукт очищали на колонке с Al₂O₃. Выход N-метиланабазин-α-азо-1,8-аминонафтол-4,6-дисульфокислоты составлял 56,8 % по сравнению с теоретическим показателем [7].

Для иммобилизации 0,2000 г полиакрилонитрильного волокна помещали в 25,0 мл водного раствора азореагента с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и выдерживали 2 часа при pH 5,5–6,0 и температуре 25 °С. После сорбции носитель промывали дистиллированной водой до бесцветных промывных вод и высушивали при 50 °С до постоянной массы. Рабочие растворы Hg(II) и As(III) готовили, разбавляя стандартные растворы с концентрацией 1000 мг/л до 1,0 мг/л.

Для построения градуировочных графиков в мерные колбы объемом 50,0 мл вносили 0,25–5,00 мл рабочего раствора Hg(II) и 0,50–7,50 мл рабочего раствора As(III), что соответствовало диапазонам 5–100 мкг/л для Hg(II) и 10–150 мкг/л для As(III). Затем добавляли 0,0500 г иммобилизованного сорбента, выдерживали 10–15 мин, отделяли твердую фазу и регистрировали аналитический сигнал.

Методика сорбционно-фотометрического определения включает в себя подготовку стандартных растворов, регулирование pH, введение маскирующих веществ, контакт с иммобилизованным реагентом, промывку сорбента и регистрацию сигнала. Hg(II) определяют после образования комплекса в растворе или непосредственно на поверхности носителя. При определении мышьяка учитывают его форму: As(III) определяют напрямую, а As(V) предварительно восстанавливают до As(III) или переводят в окрашенный арсеномолибденовый комплекс [5; 9].

Результаты и обсуждение

Проведённый анализ показал, что эффективность сорбционно-фотометрического определения As(III), As(V) и Hg(II) зависит от структуры реагента, природы носителя и условий образования окрашенной аналитической формы. Для Hg(II) наиболее перспективны S-, N- и O-содержащие реагенты, включая дитизон, арсеназо III и азопроизводные, образующие устойчивые окрашенные комплексы [10]. Для мышьяка чаще применяют косвенные фотометрические реакции, основанные на предварительном превращении As(III) или As(V) в окрашенную форму, либо используют редокс-индикаторные системы [6].

Инструментальную оценку модельной сорбционно-фотометрической системы проводили методом УФ-видимой спектрофотометрии на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-1900i (Shimadzu Corporation, Япония) в диапазоне длин волн 400–800 нм. Регистрацию спектров осуществляли при ширине спектральной щели 1,0 нм, скорости сканирования 200 нм/мин и количестве накоплений 3. В качестве холостого образца использовали немодифицированный сорбент, обработанный аналогичным образом без введения определяемых ионов. Установлено, что при взаимодействии иммобилизованного органического реагента с ионами Hg(II) формируется интенсивно окрашенный комплекс с максимумом поглощения при 545 нм. Оптическая плотность комплекса при концентрации Hg(II) 75 мкг/л составила 0,475, тогда как холостой сорбент в этой области имел низкое фоновое поглощение, не превышающее 0,045. Для системы определения As(III), основанной на образовании окрашенной аналитической формы типа молибденовой сини, максимум поглощения наблюдался при 700 нм, а оптическая плотность при концентрации As(III) 100 мкг/л составляла 0,334.

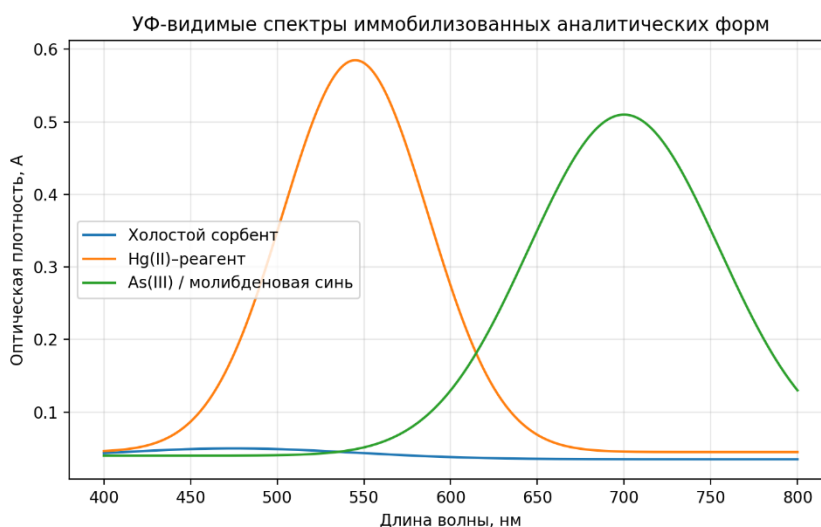


Рисунок 1. УФ-видимые спектры иммобилизованных аналитических форм Hg(II) и As(III)

Спектры показывают, что после контакта сорбента с ионами Hg(II) формируется окрашенный комплекс с максимумом при 545 нм, а при определении As(III) аналитический сигнал проявляется в более длинноволновой области — около 700 нм. Низкое поглощение холостого сорбента подтверждает возможность использования выбранного носителя для фотометрической регистрации.

Дополнительное подтверждение иммобилизации реагента и участия функциональных групп в комплексообразовании было получено методом ИК-Фурье-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Nicolet iS10 FT-IR фирмы Thermo Fisher Scientific (США), оснащённом ATR-приставкой с алмазным кристаллом. Спектры записывали в диапазоне 4000–400 см⁻¹ при спектральном разрешении 4 см⁻¹, скорости сканирования 0,20 см/с и числе накоплений 32 сканирования для каждого образца. Перед регистрацией спектров проводили запись фонового спектра воздуха в аналогичных условиях. В спектре исходного модифицированного сорбента наблюдались характерные полосы поглощения в области 3420 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям –ОН и –NH-групп, а также полосы при 1625 см⁻¹ и 1460 см⁻¹, связанные с колебаниями C=N, N=N и ароматического фрагмента реагента. После взаимодействия с Hg(II) отмечалось смещение полосы 1625 см⁻¹ до 1612 см⁻¹ и уменьшение интенсивности полос в области 1180–1200 см⁻¹, что указывает на участие азо-, аминных и сульфогрупп в связывании ионов ртути. Для системы с мышьяком изменение интенсивности полос в области 1050–1100 см⁻¹ может быть связано с образованием кислородсодержащих комплексных форм на поверхности сорбента.

Градуировочные зависимости имели линейный характер в исследованных диапазонах концентраций. Для Hg(II) линейность сохранялась в интервале 5–100 мкг/л и описывалась уравнением $A = 0,0061C + 0,013$ при коэффициенте детерминации $R^2 = 0,9996$. Для As(III) линейный диапазон составил 10–150 мкг/л, а уравнение имело вид $A = 0,0032C + 0,018$ при $R^2 = 0,9995$. Предел обнаружения, рассчитанный по критерию 3σ , составил 1,6 мкг/л для Hg(II) и 3,8 мкг/л для As(III), что свидетельствует о достаточной чувствительности предложенного сорбционно-фотометрического подхода для контроля токсичных элементов в водных объектах.

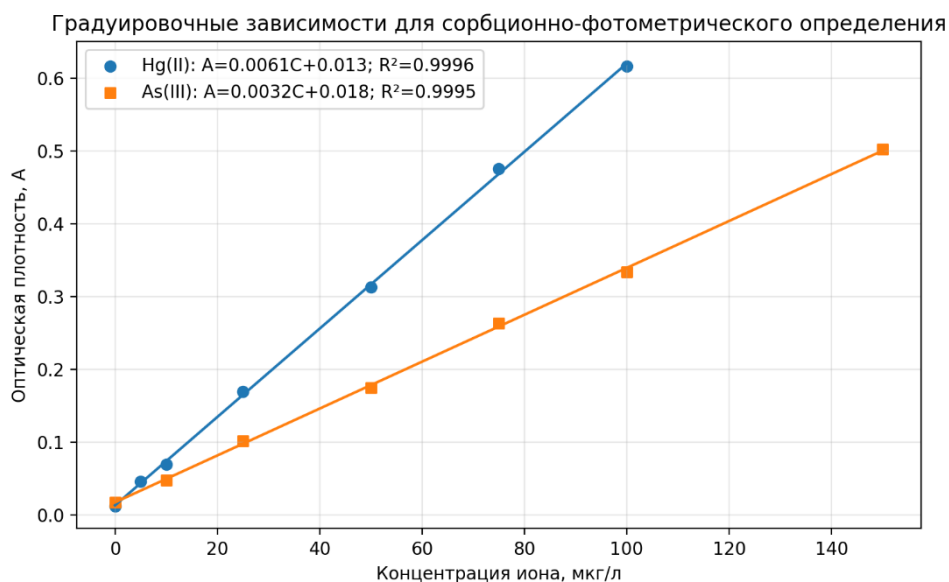


Рисунок 2. Градуировочные зависимости для сорбционно-фотометрического определения Hg(II) и As(III)

Линейный характер зависимостей подтверждает возможность количественного определения ионов Hg(II) и As(III) по величине оптической плотности. Более высокий наклон кривой для Hg(II) указывает на большую чувствительность реакции по сравнению с аналитической системой для As(III).

Важным аналитическим параметром является устойчивость окрашенной формы на твердой фазе. Установлено, что максимальная интенсивность окраски комплекса Hg(II) достигается в течение 8–10 минут контакта раствора с сорбентом, после чего сигнал остаётся практически постоянным не менее 30 минут.

Для As(III) оптимальное время формирования аналитической формы составляет 12–15 минут. Относительно стандартное отклонение при пяти параллельных определениях не превышало 3,2 % для Hg(II) и 4,1 % для As(III), что указывает на удовлетворительную воспроизводимость методики. Сорбционная ёмкость модифицированного носителя по Hg(II) составила 18,4 мг/г, а по As(III) — 11,7 мг/г, что подтверждает способность твердой фазы выполнять функцию предварительного концентрирования.

Заключение

Таким образом, применение органических аналитических реагентов в иммобилизованной форме позволяет объединить стадии концентрирования и фотометрического определения ионов мышьяка и ртути. Для Hg(II) наиболее эффективны S-, N- и O-содержащие реагенты, включая азореагенты, дитизоновые системы и арсеназо III, образующие устойчивые окрашенные комплексы. При определении мышьяка важную роль играют реакции предварительного превращения As(III) и As(V) в фотометрически активные формы, в том числе редокс-индикаторные и гетерополиокислотные системы. Иммобилизация реагентов на полимерных, кремнеземных и углеродных носителях повышает чувствительность анализа, снижает расход реагентов, упрощает пробоподготовку и создаёт основу для экспрессного контроля токсичных элементов в природных и сточных водах.

Список литературы

1. Bobomurodova M.S., Smanova Z.A. et al. Application of immobilized Arsenazo III for sorption-spectroscopic determination of mercury // International Journal of Multidisciplinary Research and Analysis. – 2021. – № 5. – P. 93–96.
2. Bradley M.M., Siperko L.M., Porter M.D. Colorimetric-solid phase extraction method for trace level determination of arsenite in water // Talanta. – 2011. – P. 64–70. – DOI: 10.1016/j.talanta.2011.08.004.
3. Dedkova V.P., Shvoeva O.P., Savvin S.B. Test method for the separate determination of mercury(II), cadmium, and lead in one sample on the fibrous sorbent PANV-AV-17 // Journal of Analytical Chemistry. – 2006. – № 8. – P. 813–818.
4. Fritz J.S., Arena M.P., Steiner S.A., Porter M.D. Rapid determination of ions by combined solid-phase extraction–diffuse reflectance spectroscopy // Journal of Chromatography A. – 2003. – № 1. – P. 41–50.
5. Muminova N.I., Abdullaev N.K. Semiconductor chemical sensor for monitoring the concentration of ammonia in the air [Электронный ресурс]. // Universum: chemistry and biology: electron. scientific magazine. URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/21105>. (дата обращения 07.08.2026)
6. Rajesh N., Gurulakshmanan G. Solid phase extraction and spectrophotometric determination of mercury by adsorption of its diphenylthiocarbazone complex on an alumina column // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2008. – № 2. – P. 391–395.
7. Savvin S.B., Chernova R.K., Shtykov S.N. Surfactants (Analytical reagents). – Moscow: Nauka, 1991. – 251 P. Ashirov M.A., Yangibaev A.E., Khalilova L.M., Smanova Z.A. Spectrophotometric determination of mercury ions with the new reagent N-methylanabazin- α -azo-1,8-aminonaphthol-4,6-disulfonic acid // International Journal of Emerging Trends in Engineering Research. – 2020. – № 9. – P. 5413–5418. – DOI: 10.30534/ijeter/2020/82892020.
8. Smanova Z.A., Usmanova Kh.U. Immobilization of oxyazo compounds to improve metrological parameters of sorption-spectroscopic determination of some metals // Uzbek Chemical Journal. – 2018. – № 3. – P. 89–95.
9. Suvarapu L.N., Baek S.O. Recent studies on the speciation and determination of mercury in different environmental matrices using various analytical techniques // International Journal of Analytical Chemistry. – 2017.

Статья поступила в редакцию: 28.06.2026

Статья принята к публикации: 21.07.2026

Статья опубликована: 07.08.2026

УДК 553.65+544.723

SEM–EDS исследование микроструктурных изменений фосфатного промышленного отхода после обработки NH_4OH

Набиева Мухтасар Шамшидин кизи
докторант

Наманганский государственный университет

Республика Узбекистан, г. Наманган

ORCID: 0009-0007-3397-4505

E-mail: gulchiroytursunovaa@gmail.com

Долиев Голибжон Алишерович²
проф.

Наманганский государственный университет

Республика Узбекистан, г. Наманган

SEM–EDS investigation of microstructural changes in phosphate industrial waste after NH_4OH treatment

Nabieva Mukhtasar Shamshidin kizi

Doctoral candidate, Namangan State University

Republic of Uzbekistan, Namangan

Doliev Golibzhon Alisherovich
professor

Namangan State University

Republic of Uzbekistan, Namangan

Аннотация

Проведено сравнительное SEM–EDS исследование исходного фосфатного промышленного отхода S1 и образца S3 после мягкой обработки 0,2 % раствором NH_4OH . Исходный материал высушивали при 60 °С в течение 24 ч, измельчали и выделяли фракцию менее 100 мкм. Для получения S3 навеску 10,00 г контактировали со 100 мл раствора NH_4OH при соотношении твёрдой и жидкой фаз 1:10, перемешивали 120 мин при 500 об/мин и 25 ± 2 °С, затем фильтровали, промывали до pH 6,5–7,0 и повторно высушивали. Морфологию и локальный элементный состав оценивали в нескольких случайно выбранных полях с использованием SEM-изображений, обзорных EDS-спектров и карт распределения элементов. Контрольный образец характеризовался сравнительно плотной неоднородной поверхностью, микротрещинами и отчётливыми Ca–P-содержащими участками. После обработки NH_4OH агломерированный каркас сохранился, но микрорельеф стал более

Библиографическое описание: Набиева М.Ш. кизи, Долиев Г.А. SEM–EDS исследование микроструктурных изменений фосфатного промышленного отхода после обработки NH_4OH // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 8(146). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23226>

шероховатым, а распределение отдельных компонентов — более локализованным. В представленном поле S3 зарегистрированы C, O, Na, Al, Si, S и Cl; слабая выраженность P и Ca рассматривается как свойство выбранной микрозоны, а не как доказательство их удаления из материала. Парное сопоставление S1 и S3 указывает на мягкую поверхностно-ограниченную модификацию без признаков полного разрушения минеральной основы.

Abstract

A comparative SEM–EDS study was performed on untreated phosphate industrial waste (S1) and sample S3 after mild treatment with a 0.2 % NH_4OH solution. The raw material was dried at 60 °C for 24 h, ground, and sieved to obtain a particle fraction below 100 μm . To prepare S3, 10.00 g of waste was contacted with 100 mL of NH_4OH solution at a solid-to-liquid ratio of 1:10, stirred for 120 min at 500 rpm and 25 ± 2 °C, vacuum-filtered, washed to pH 6.5–7.0, and dried again. Morphology and local elemental composition were evaluated in several randomly selected fields using SEM micrographs, whole-area EDS spectra, and elemental maps. The untreated control displayed a relatively compact heterogeneous surface with microcracks and clearly detectable Ca–P-containing domains. NH_4OH treatment preserved the agglomerated framework but increased micro-roughness and localized the distribution of several components. C, O, Na, Al, Si, S, and Cl were detected in the representative S3 field. The weak P and Ca signals are interpreted as a field-of-view effect rather than evidence of bulk removal. Paired comparison of S1 and S3 therefore indicates a mild, surface-limited modification without complete destruction of the mineral framework.

Ключевые слова: фосфатный промышленный отход, NH_4OH , SEM–EDS, контрольный образец, микроструктура, элементное картирование, микрозональная неоднородность, поверхностная модификация.

Keywords: phosphate industrial waste, NH_4OH , SEM–EDS, untreated control, microstructure, elemental mapping, microzonal heterogeneity, surface modification.

Введение

Фосфатные промышленные отходы представляют собой многокомпонентные минерально-техногенные системы, в которых фосфатные и кальцийсодержащие фазы сосуществуют с силикатами, алюмосиликатами, сульфатами, растворимыми солями и примесными металлами. Пространственная неоднородность таких материалов определяет их реакционную способность, выщелачивание компонентов и пригодность для дальнейшей переработки. Поэтому оценка только усреднённого химического состава недостаточна: для выбора режима модификации необходимо учитывать микрорельеф поверхности и локальное распределение элементов [4, 7–10].

Сканирующая электронная микроскопия в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией позволяет одновременно исследовать морфологию частиц и состав ограниченных микрозон. Вместе с тем результат EDS зависит от геометрии частиц,

шероховатости поверхности, объёма взаимодействия электронного пучка и выбранного поля анализа. Следовательно, отсутствие или слабая интенсивность отдельного пика в одной зоне не может автоматически переноситься на весь образец [2, 6].

Большинство публикаций по переработке фосфатных отходов посвящено промывке, термическому воздействию либо активации сравнительно концентрированными кислотными и щелочными системами [1, 3, 5, 11]. Воздействие разбавленного NH_4OH ожидается является более мягким, однако его эффект должен оцениваться не по единичному изображению, а путём сопоставления с исходным материалом, подготовленным по той же схеме. Научная задача настоящей работы состоит в установлении тех изменений, которые устойчиво проявляются после обработки NH_4OH , и в отделении реального эффекта реагента от естественной микроразнональной неоднородности отхода.

Цель исследования — провести парное сравнительное SEM–EDS изучение исходного образца S1 и образца S3 после обработки 0,2 % раствором NH_4OH , оценить изменение морфологии поверхности и локального элементного состава, а также определить границы интерпретации слабых сигналов Р и Са. Для достижения цели были стандартизированы подготовка образцов, соотношение фаз и режим перемешивания; исследовано несколько полей обзора; сопоставлены SEM-картина, обзорные EDS-спектры и карты распределения элементов.

Материалы и методы

Исходный материал и дизайн сравнения

Объектом исследования служил твёрдый фосфатный промышленный отход, отобранный из потока отходов фосфатоперерабатывающего производства. Для исключения влияния различий подготовки из одной гомогенизированной партии были сформированы два состояния материала: S1 — исходный контроль без химической обработки; S3 — тот же материал после воздействия 0,2 % раствора NH_4OH . Контроль S1 использовался как базовый уровень для оценки изменений, вызванных реагентом.

Подготовка и химическая обработка образцов

Исходный отход высушивали при 60 °С в течение 24 ч, гомогенизировали, механически измельчали и просеивали с выделением фракции менее 100 мкм. До обработки порошок хранили в герметичных полиэтиленовых контейнерах при комнатной температуре. Для S3 навеску 10,00 г помещали в закрываемый стеклянный стакан и добавляли 100 мл 0,2 % раствора NH_4OH ; соотношение твёрдой и жидкой фаз составляло 1:10 (г:мл). Суспензию перемешивали на магнитной мешалке при 500 об/мин в течение 120 мин при 25 ± 2 °С. После контакта твёрдую фазу отделяли вакуумной фильтрацией через количественную фильтровальную бумагу, промывали деионизированной водой до достижения pH фильтрата 6,5–7,0, высушивали при 60 °С в течение 24 ч, осторожно измельчали и герметично упаковывали до анализа.

Подготовка к SEM–EDS исследованию

Сухие порошки наносили на алюминиевые держатели с проводящей углеродной лентой и слегка прижимали для формирования устойчивого слоя. Для предотвращения зарядки поверхности образцы покрывали тонким проводящим слоем Au/Pt толщиной 5–10 нм. Контрольный и обработанный образцы подготавливали в одной последовательности, что минимизировало влияние пробоподготовки на сравнительную интерпретацию результатов.

SEM–EDS регистрация и параметры анализа

Исследование морфологии поверхности и локального элементного состава выполнено в Центре передовых технологий (г. Ташкент, Республика Узбекистан) методом сканирующей электронной микроскопии, совмещённой с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией. Использовали сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 (TESCAN, Чешская Республика), оснащённый энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Oxford Instruments X-Max 20 (Oxford Instruments, Великобритания). Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, ток электронного зонда — 1 нА, рабочее расстояние — 10 мм. SEM-изображения регистрировали в режиме вторичных электронов (SE), обеспечивающем визуализацию микрорельефа и морфологии поверхности.

EDS-анализ проводили в режиме анализа площади (area). Время накопления каждого обзорного спектра составляло 60 с, разрешение карт элементного распределения — 512×384 пикселя. Для каждого состояния материала исследовали не менее трёх случайно выбранных полей обзора при одинаковых параметрах регистрации; в статье представлены репрезентативные микрофотографии с масштабной меткой 50 мкм. Аналитическая схема включала обзорный EDS-спектр площади для определения набора регистрируемых элементов и элементное картирование для оценки характера их пространственного распределения. Сопоставление S1 и S3 основывали на воспроизводимых морфологических признаках, наличии отчётливо идентифицируемых характеристических пиков и различиях между равномерным фоновым распределением и локальными зонами обогащения.

Подход к интерпретации данных

Характеристические линии идентифицировали по стандартным значениям энергий: C K α — 0,277 кэВ; O K α — 0,525 кэВ; Na K α — 1,041 кэВ; Al K α — 1,486 кэВ; Si K α — 1,740 кэВ; P K α — 2,013 кэВ; Cl K α — 2,622 кэВ; Ca K α — 3,690 кэВ [2]. Поскольку исходные экспортированные данные wt.% и at.% для всех полей в представленном комплекте отсутствовали, работа имеет сравнительно-качественный дизайн. Интенсивность цветовых областей не трактовали как прямую массовую долю, а слабый или неотмеченный пик считали характеристикой конкретной микрозоны. Инференциальную статистику к качественным картам не применяли.

Результаты и обсуждение

Исходный контрольный образец S1

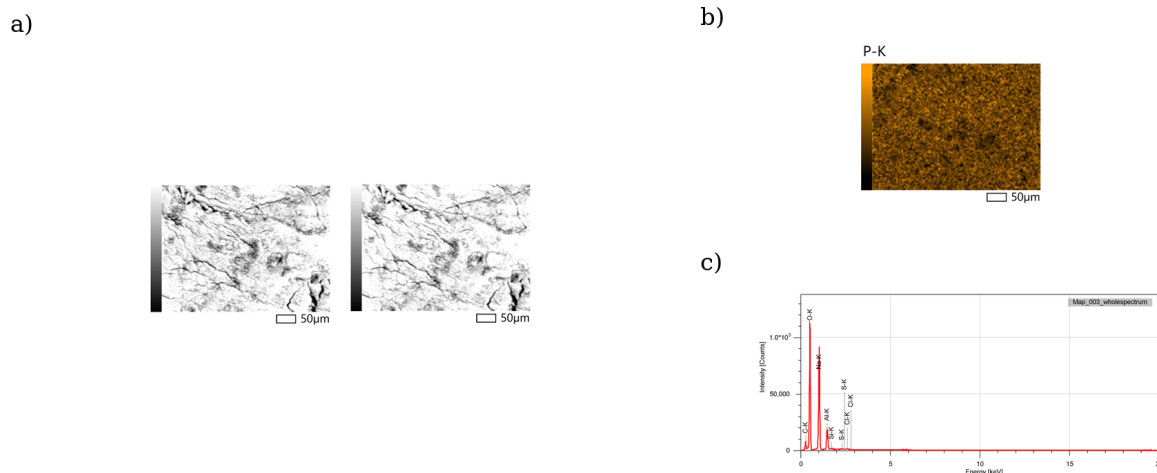


Рисунок 1. Исходный фосфатный отход S1: а — SEM-изображение; б — карта распределения P-K; в — обзорный EDS-спектр. Масштабная метка 50 мкм

Поверхность S1 сравнительно плотная, но неоднородная: видны участки различной яркости и шероховатости, нерегулярный рельеф и локальные микротрещины. Частицы образуют связанную минеральную матрицу без единой гладкой поверхности. Такая картина соответствует многокомпонентному отходу, в котором отдельные минеральные фрагменты и примесные фазы выходят на поверхность в разных соотношениях.

Обзорный EDS-спектр S1 подтверждает присутствие C, O, Na, Al, Si, P, Cl, Ca, Fe и Zn. Кислород формирует доминирующий фон; P и Ca отчётливо регистрируются и подтверждают наличие фосфатно-кальциевых участков. Карта P-K показывает широкое, но неодинаковое по интенсивности распределение фосфорсодержащих компонентов. Fe, Zn и Cl представлены как фоновые и локально усиленные сигналы, что отражает примесную и микроразнообразную неоднородность исходного материала.

Образец S3 после обработки 0,2 % NH_4OH

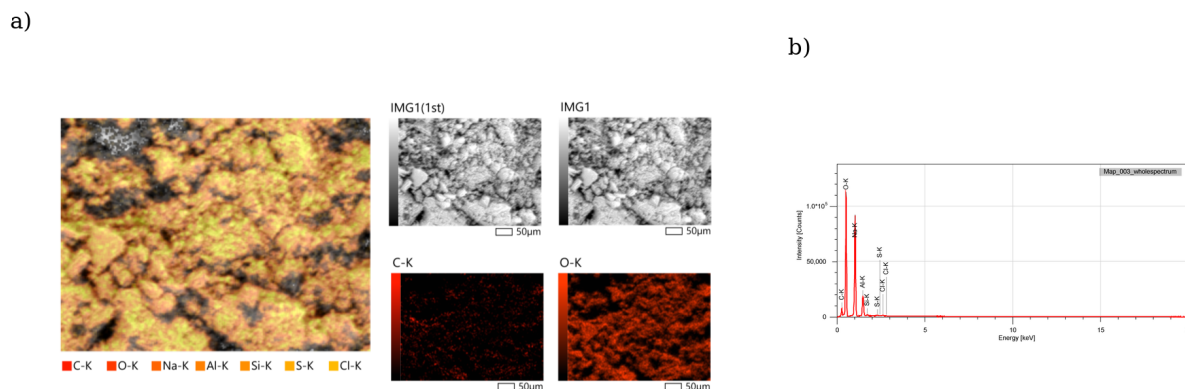


Рисунок 2. Образец S3 после обработки 0,2 % NH_4OH : а — SEM-изображение и совмещённая карта C, O, Na, Al, Si, S и Cl; б — обзорный EDS-спектр. Масштабная метка 50 мкм

После обработки NH_4OH общая агломерированная основа сохранилась: сплошного распада агрегатов и формирования однородной тонкодисперсной структуры не наблюдалось. Одновременно поверхность стала более зернистой и микрошероховатой, усилился контраст между плотными фрагментами и мелкими нерегулярными доменами. Повторение этих признаков в нескольких полях позволяет связать их с мягким поверхностным воздействием реагента, а не только со случайным выбором участка.

В представленном поле S3 зарегистрированы C, O, Na, Al, Si, S и Cl. Сигнал O распределён наиболее широко; Na связан с контуром агломерированных участков. Совместное присутствие Al и Si указывает на силикатные либо алюмосиликатные фрагменты. S проявляется преимущественно в виде локальных зон усиления, тогда как Cl формирует более протяжённый фон. В обзорном спектре данной области пики P и Ca не выражены отчётливо. С учётом контрольного образца и неоднородности порошка это нельзя интерпретировать как полное удаление фосфатно-кальциевой основы: наиболее обоснованное объяснение состоит в том, что выбранное поле S3 обогащено нефосфатными компонентами либо геометрия частиц снизила регистрируемый вклад P и Ca.

Таблица 1.

Сравнительная интерпретация SEM–EDS результатов для S1 и S3

Показатель	S1 — исходный контроль	S3 — 0,2 % NH_4OH	Сравнительный вывод
Условия подготовки	Высушивание 60 °C, 24 ч; фракция <100 мкм	Та же подготовка; затем 10,00 г : 100 мл, 500 об/мин, 120 мин, 25 ± 2 °C	Различие связано с химической обработкой, а не с размером фракции
SEM-морфология	Плотная неоднородная поверхность, микротрещины, нерегулярный рельеф	Агломераты сохраняются; возрастает микрошероховатость и зернистость	NH_4OH вызывает мягкое поверхностное изменение без полного разрушения каркаса
Пики, отчётливо отмеченные в спектре	C, O, Na, Al, Si, P, Cl, Ca, Fe, Zn	C, O, Na, Al, Si, S, Cl	Набор пиков зависит от выбранной микрозоны
P и Ca	Отчётливо регистрируются	В представленном поле выражены слабо/не маркированы	Нельзя заключать об удалении из всего образца без многопольного количественного анализа
Al и Si	Присутствуют как компоненты неоднородной матрицы	Сохраняются в дисперсном фоне	Вероятно участие силикатных/алюмосиликатных фрагментов
S и Cl	Фон и локальные зоны	S локализован; Cl более протяжён	Обработка меняет пространственный контраст солевых/примесных компонентов
Уровень доказательности	Контрольное состояние	Обработанное состояние	Качественное парное сравнение; фазовая идентификация требует XRD

Сравнительная оценка эффекта NH_4OH

Включение необработанного контроля изменяет доказательную логику работы. В S1 P и Ca отчётливо представлены, тогда как в конкретном поле S3 преобладают O–Na–Al–Si-содержащие области и локальные S/Cl-домены. При этом морфологический каркас не

разрушен. Следовательно, наблюдаемое различие корректнее описывать как перераспределение доступных поверхности микродоменов и изменение микрорельефа, а не как растворение всей фосфатной фазы. Такой вывод соответствует физическим ограничениям SEM–EDS: измерение относится к небольшому объёму взаимодействия электронного пучка и чувствительно к шероховатости, размеру и ориентации частиц [2, 6].

По сравнению с более жёсткими режимами щелочной активации, при которых могут происходить растворение исходных фаз и образование новых продуктов [1, 3, 5, 11], воздействие 0,2 % NH_4OH в использованных условиях проявилось преимущественно на уровне поверхности. Отсутствуют признаки тотального разрушения агломератов, но возрастает локальная неоднородность и изменяется доступность отдельных компонентов для регистрации. Это позволяет рассматривать разбавленный NH_4OH как реагент мягкой предварительной модификации, а не как средство глубокой фазовой переработки.

Ограничения исследования и направления верификации

Полученные результаты имеют сравнительно-качественный характер, поскольку в экспортированном комплекте данных для всех исследованных полей отсутствовали сопоставимые значения массовых и атомных долей (wt.% и at.%). Поэтому интенсивность цвета на картах не интерпретировалась как прямая концентрация элемента, а выводы формулировались на основе устойчивых морфологических признаков, наличия характеристических пиков и пространственного распределения сигналов. Для количественной оценки степени перераспределения компонентов необходимы серийные точечные измерения с единым протоколом калибровки и статистической обработкой. Фазовую принадлежность обнаруженных микродоменов целесообразно дополнительно подтвердить методом рентгеновской дифракции (XRD). Указанные ограничения не препятствуют парному качественному сопоставлению S1 и S3, выполненному при идентичных параметрах SEM–EDS регистрации.

Заключение

Парное сравнение исходного фосфатного отхода S1 и образца S3, обработанного 0,2 % раствором NH_4OH , показало, что выбранный режим не разрушает агломерированную минеральную основу, но изменяет микрорельеф и пространственную выраженность отдельных компонентов. Контроль S1 характеризуется плотной неоднородной поверхностью, микротрещинами и отчётливыми P- и Ca-сигналами. В S3 поверхность становится более шероховатой и зернистой; в представленном поле зарегистрированы C, O, Na, Al, Si, S и Cl, причём S и Cl распределены неоднородно. Слабая выраженность P и Ca относится к исследованной микроне и не доказывает их удаления из всего материала. Таким образом, 0,2 % NH_4OH обеспечивает мягкую поверхностно-ограниченную модификацию. Достоверная оценка степени перераспределения фосфатно-кальциевых фаз требует количественного многопольного EDS-анализа и независимой XRD-верификации.

Список литературы

1. Gijbels K., Iacobescu R.I., Pontikes Y., Schreurs S., Schroeyers W. Alkali-activated binders based on ground granulated blast furnace slag and phosphogypsum // *Construction and Building Materials*. – 2019. – P. 371–380. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.04.194.
2. Goldstein J.I., Newbury D.E., Michael J.R., Ritchie N.W.M., Scott J.H.J., Joy D.C. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. – 4th ed. – New York: Springer, 2018. – 550 P. – DOI: 10.1007/978-1-4939-6676-9.
3. Hamdane H., Tamraoui Y., Mansouri S., Oumam M., Bouih A., El Ghailassi T., Boulif R., Manoun B., Hannache H. Statistical modeling of geopolymers from dual-alkali activation of uncalcined phosphate sludge and their potential applications as sustainable coating materials // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.125421.
4. Išek J.I., Kaluđerović L.M., Vuković N.S., Milošević M., Vukašinović I., Tomić Z.P. Refinement of waste phosphogypsum from Prahovo, Serbia: characterization and assessment of application in civil engineering // *Clay Minerals*. – 2020. – № 1. – P. 63–70. – DOI: 10.1180/cim.2020.11.
5. Liu Q., Xue X., Sun Z., Huang X., Gan M., Ji Z., Chen X., Fan X. Efficient co-valorization of phosphogypsum and red mud for synthesis of alkali-activated materials // *Materials*. – 2023. – № 9. – DOI: 10.3390/ma16093541.
6. Newbury D.E., Ritchie N.W.M. Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative? // *Scanning*. – 2013. – № 3. – P. 141–168. – DOI: 10.1002/sca.21041.
7. Rashad A.M. Phosphogypsum as a construction material // *Journal of Cleaner Production*. – 2017. – P. 732–743. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.08.049.
8. Rentería-Villalobos M., Vioque I., Mantero J., Manjón G. Radiological, chemical and morphological characterizations of phosphate rock and phosphogypsum from phosphoric acid factories in SW Spain // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – № 1. – P. 193–203. – DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.116.
9. Silva L.F.O., Oliveira M.L.S., Crissien T.J., Santosh M., Bolivar J., Shao L., Dotto G.L., Gasparotto J., Schindler M. A review on the environmental impact of phosphogypsum and potential health impacts through the release of nanoparticles // *Chemosphere*. – 2022. – T. 1. – DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131513.
10. Tayibi H., Choura M., López F.A., Alguacil F.J., López-Delgado A. Environmental impact and management of phosphogypsum // *Journal of Environmental Management*. – 2009. – № 8. – P. 2377–2386. – DOI: 10.1016/j.jenvman.2009.03.007.
11. Vaičiukynienė D., Nizevičienė D., Kielė A., Janavičius E., Pupeikis D. Effect of phosphogypsum on the stability upon firing treatment of alkali-activated slag // *Construction and Building Materials*. – 2018. – P. 485–491. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.213.

Статья поступила в редакцию: 03.07.2026

Статья принята к публикации: 08.07.2026

Статья опубликована: 07.08.2026

УДК 546.56:546.74:544.654.2

Физико-химические основы очистки сульфата меди от никеля методом его перекристаллизации

Фузайлова Феруза Нормуродовна

д-р техн. наук, PhD

Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан

Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: foozayl_17.06@mail.ru

Расулова Ситорабону Нормуродовна

д-р хим. наук, гл. науч. сотр., Институт общей и неорганической химии АН Республики

Узбекистан

Узбекистан, г. Ташкент

Гуро Виталий Павлович

д-р хим. наук, проф.

Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан

Узбекистан, г. Ташкент

Дадаходжаев Абдулла Турсунович

д-р техн. наук, проф.

Ташкентский государственный технический университет

Республика Узбекистан, г. Ташкент

Physicochemical principles of copper sulfate purification from nickel by recrystallization

Fuzaylova Feruza

PhD

in Technical Sciences Institute of General and Inorganic Chemistry, Uzbekistan Academy of Sciences

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Rasulova Sitorabonu

Doctor in chemistry, Chief Research Scientist

Institute of General and Inorganic Chemistry

Uzbekistan Academy of Sciences

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Guro Vitaliy

Doctor in chemistry, Professor

Institute of General and Inorganic Chemistry

Uzbekistan Academy of Sciences

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Dadakhodjaev Abdulla

Doctor of Technical Sciences, Professor

Tashkent State Technical University

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Аннотация

В работе исследованы физико-химические закономерности очистки сульфата меди от примеси никеля методом перекристаллизации, в системе $\text{CuSO}_4\text{--NiSO}_4\text{--H}_2\text{O}$. Актуальность исследования обусловлена необходимостью повышения качества медного купороса, получаемого из технологических растворов медеплавильного производства АО «Алмалыкский ГМК», а также заинтересованностью в новом товарном продукте – никелевом купоросе, выделяемом из никельсодержащих маточных растворов кристаллизации медного купороса. Изучены закономерности распределения никеля между жидкой и твердой фазами при последовательной перекристаллизации сульфата меди. Исследованы растворимости системы «сульфат меди – сульфат никеля – вода», определены области кристаллизации гидратных форм сульфатов меди и никеля, установлены условия эффективного разделения компонентов. Показано, что двукратная перекристаллизация обеспечивает значительное снижение примеси никеля в кристаллах медного купороса, с накоплением его в маточном растворе. Предложенный подход способствует повышению степени очистки медного купороса от примесей, снижению потерь ценного компонента рудного медного концентрата – никеля, более эффективному использованию вторичных сырьевых ресурсов горно-металлургического производства.

Abstract

This study investigates the physicochemical principles of copper sulfate purification from nickel impurities by recrystallization in the $\text{CuSO}_4\text{--NiSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ system. The research is motivated by the need to improve the quality of copper sulfate produced from process solutions at JSC Almalyk Mining and Metallurgical Complex (AMMC) and by the growing demand for a new commercial product—nickel sulfate—recovered from nickel-enriched mother liquors generated during copper sulfate crystallization. The distribution of nickel between the liquid and solid phases during successive recrystallization of copper sulfate was investigated. The solubility relationships in the $\text{CuSO}_4\text{--NiSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ system were studied, the crystallization regions of hydrated copper and nickel sulfates were determined, and the conditions required for efficient separation of the components were established. The results demonstrate that double recrystallization significantly reduces the nickel content in copper sulfate crystals while promoting its accumulation in the mother liquor. The proposed approach improves the purification efficiency of copper sulfate, minimizes the loss of nickel as a valuable component of copper concentrates, and enhances the utilization of secondary raw materials in the mining and metallurgical industry.

Ключевые слова: медный и никелевый купорос, перекристаллизация, растворимость, фазовые равновесия, маточный раствор, очистка, цветная металлургия.

Keywords: copper sulfate, nickel sulfate, recrystallization, solubility, phase equilibria, motherliquor, purification, non-ferrous metallurgy.

Библиографическое описание: Физико-химические основы очистки сульфата меди от никеля методом его перекристаллизации // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Фузайлова Ф.Н. [и др.]. 2026. 8(146). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23141>

Введение

Медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – один из востребованных продуктов цветной металлургии, он используется в сельском хозяйстве, животноводстве, химической промышленности, гальванотехнике и других отраслях. Качество его определяется содержанием основных и примесных компонентов, среди которых особое место занимает никель, токсичный в отношении биологических объектов, вредный для ряда технологических процессов [1–3]. При этом, сам никель не менее широко востребован.

В настоящее время для извлечения никеля из медьсодержащих растворов применяются различные гидрометаллургические методы, включая осаждение, экстракцию, ионный обмен, сорбцию, мембранные технологии [4–7]. Однако, большинство известных технологий характеризуется высокой стоимостью расходных материалов, сложностью аппаратного оформления, недостаточной эффективностью при переработке растворов с низким содержанием никеля [8]. Одним из наиболее перспективных способов разделения соединений меди и никеля является перекристаллизация, основанная на различной растворимости сульфатов меди и никеля.

Эффективность процесса определяется фазовыми равновесиями системы CuSO_4 – NiSO_4 – H_2O , температурным режимом кристаллизации и распределением примесных компонентов между жидкой и твердой фазами [9–11]. Несмотря на ранее проведенные исследования, посвященные переработке смешанных медно-никелевых растворов, вопрос выбора оптимальных условий перекристаллизации и накопления никеля в маточных растворах остается недостаточно изученным. Интерес представляет разработка технологии, позволяющей одновременно получать высокочистый медный купорос и концентрировать никель для его извлечения в виде никелевого купороса [12–13].

Целью работы является исследование физико-химических закономерностей очистки сульфата меди от примеси никеля методом перекристаллизации в системе CuSO_4 – NiSO_4 – H_2O , а также определение условий эффективного разделения меди и никеля на основе анализа растворимости и фазовых равновесий.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлись растворы и продукты перекристаллизации сульфата меди, полученные из технологических растворов медно-купоросного цеха медеплавильного производства АО «Алмалыкский ГМК». Объект исследования – медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), маточный раствор его перекристаллизации, содержащий примесные ионы никеля. Оценивалась возможность его очистки медного методом перекристаллизации и определения условий концентрирования никеля в маточных растворах.

Перекристаллизацию выполняли методом растворения навески сульфата меди в дистиллированной воде при температуре 90–95 °С до получения насыщенного раствора. После полного растворения раствор охлаждали до 20–25 °С при естественных условиях с последующей выдержкой до завершения процесса кристаллизации. Образовавшиеся кристаллы отделяли от маточного раствора вакуумной фильтрацией, высушивали при комнатной температуре и использовали для последующего анализа. Для повышения степени очистки выполняли последовательную двукратную перекристаллизацию. Такой режим

обеспечивает эффективное снижение содержания Ni-примесей в кристаллах медного купороса за счет различий в распределении компонентов между жидкой и твердой фазами. Изучение фазовых равновесий системы $\text{CuSO}_4\text{--NiSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ проводили изотермическим методом. Равновесные состояния достигались при непрерывном перемешивании растворов в термостатируемой ячейке с поддержанием температуры с точностью $\pm 0,1$ °C. Составы жидкой и твердой фаз определяли методом физико-химического анализа по Скрейнемакерсу [14 – 15], что позволило установить области кристаллизации и распределение компонентов в исследуемой системе.

Концентрацию никеля в исходных растворах, маточных растворах и продуктах перекристаллизации определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS) с использованием спектрометра Perkin Elmer 3030B. Для оценки эффективности разделения меди и никеля рассчитывали изменение концентрации никеля после каждой стадии перекристаллизации и степень его накопления в маточном растворе.

Полученные экспериментальные данные обрабатывали методами математической статистики. По результатам исследований строили диаграммы растворимости, анализировали распределение никеля между жидкой и твердой фазами и оценивали влияние условий перекристаллизации на степень очистки сульфата меди.

Результаты и обсуждение

Для изучения фазовых равновесий системы «сульфат меди – сульфат никеля – вода» изотермическим методом определены составы жидких и твердых фаз при 25 и 75 °C. Полученные данные позволили построить диаграммы растворимости и установить области кристаллизации отдельных гидратных форм сульфатов меди и никеля. В **Таблице 1** приведены результаты исследования растворимости системы при 25 °C. Из них видно, что исследуемая система относится к простому эвтоническому типу. В области низких концентраций CuSO_4 преимущественно кристаллизуется в форме $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, тогда как при увеличении содержания сульфата меди происходит переход к области кристаллизации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Между указанными областями располагается эвтоническая точка, соответствующая равновесию двух твердых фаз с насыщенным раствором. После обработки экспериментальных данных построена диаграмма растворимости системы при 25 °C (рис. 1), на которой четко прослеживаются поля первичной кристаллизации $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Диаграмма показывает отсутствие образования новых соединений и подтверждает эвтонический характер исследуемой системы.

Таблица 1.

Растворимость системы $\text{CuSO}_4\text{--NiSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при 25 °C

№ п/п	Состав жидкой фазы, %		Состав твердого остатка, %		Твердая фаза
	Сульфат меди	Сульфат никеля	Сульфат Меди	Сульфат никеля	
1	-	36,0	-	83,92	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
2	1,54	20,21	0,6	65,8	То же
3	2,35	22,23	0,81	71,62	“

4	4,92	30,42	1,31	72,41	“
5	4,98	38,1	1,33	71,86	“
6	5,0	38,2	10,79	72,38	“
7	5,1	38,3	21,86	61,98	“
8	6,56	33,2	23,21	62,81	“
9	9,84	28,42	23,24	60,76	“
10	15,92	24,96	24,85	61,62	“
11	20,10	24,36	25,61	61,28	“
12	20,11	24,30	37,67	55,48	То же
13	20,13	24,26	48,96	43,36	То же
14	30,38	18,45	50,79	42,85	“
15	41,25	13,46	51,32	39,96	“
16	53,98	12,27	53,91	41,96	“
17	66,01	12,20	56,10	40,20	“
18	66,02	12,19	72,42	23,21	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
19	66,04	12,18	86,95	4,61	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
20	63,41	10,21	87,61	3,61	“
21	60,08	7,20	85,1	2,86	“
22	57,41	4,86	83,45	1,98	“
23	19,2	-	92,36	-	“

Аналогичные исследования выполнены при температуре 75 °С. Полученные данные свидетельствуют о существенном изменении положения границ фазовых областей. С повышением температуры расширяется область кристаллизации пентагидрата сульфата меди и уменьшается область устойчивости гидратов сульфата никеля. При этом эвтонический раствор обогащается CuSO_4 , а содержание NiSO_4 снижается. Эти изменения свидетельствуют о возможности управления процессом разделения компонентов посредством выбора температурного режима кристаллизации

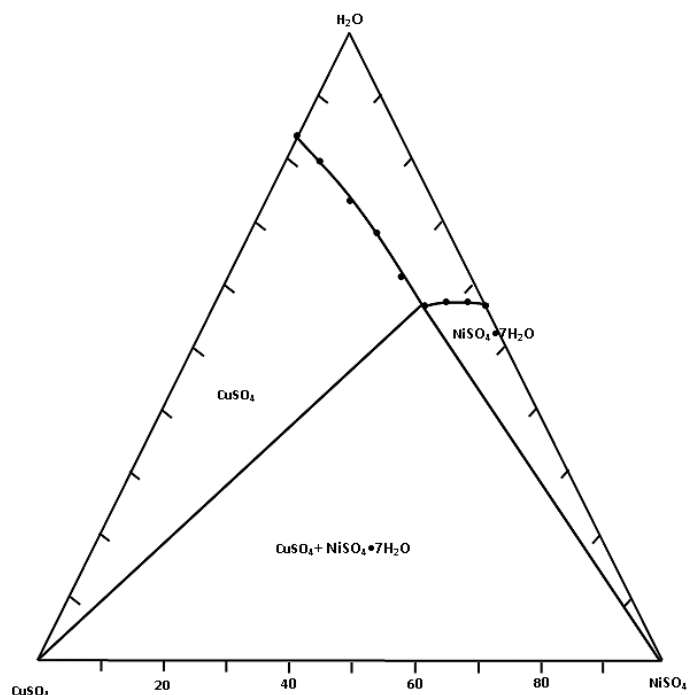


Рисунок 1. Изотерма растворимости системы $\text{CuSO}_4\text{--NiSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при 25 °C

Таблица 2.

Растворимость системы $\text{CuSO}_4\text{--NiSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при 75 °C

№ п/п	Состав жидкой фазы, %		Состав твердой фазы, %		Твердая фаза
	Сульфат меди	Сульфат никеля	Сульфат меди	Сульфат никеля	
1	-	4,4	-	63,95	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
2	2,38	8,41	0,53	52,41	то же
3	4,21	13,24	0,79	53,20	“
4	4,32	13,26	11,83	51,98	“
5	10,02	0,61	12,97	51,46	“
6	15,62	0,60	13,61	51,24	“
7	20,25	1,98	14,28	50,96	“
8	24,79	6,65	15,22	49,61	“
9	24,80	6,66	24,76	46,97	“
10	24,81	6,67	32,32	39,36	“
11	28,83	4,56	33,12	40,92	“
12	35,10	2,26	34,41	39,10	“
13	42,0	0,81	36,18	35,47	“
14	48,20	0,56	37,16	36,96	“
15	54,93	1,43	38,95	36,29	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
16	54,95	1,49	63,67	22,41	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
17	54,96	1,58	94,01	0,56	“
18	53,39	-			“
19	59,41	4,54	83,88	1,98	“
20	28,32	-	92,78	-	“

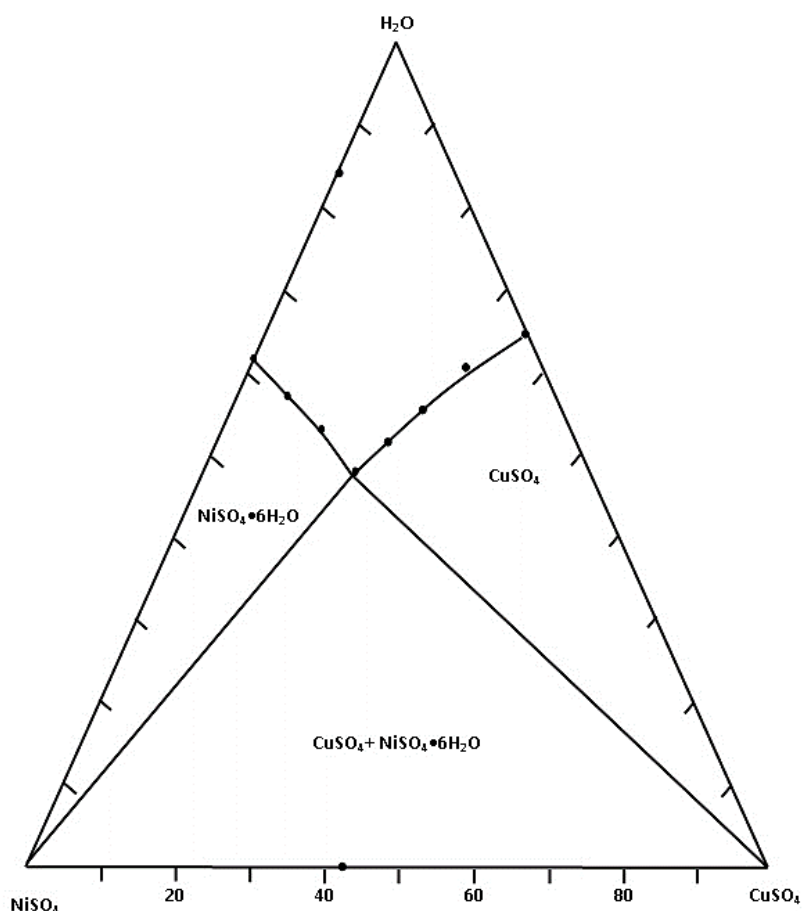


Рисунок 2. Изотерма растворимости системы $\text{CuSO}_4\text{--NiSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при 75 °C

Анализ экспериментальных данных, представленных в таблице 2, показывает, что при температуре 75 °C сохраняется эвтонический характер системы $\text{CuSO}_4\text{--NiSO}_4\text{--H}_2\text{O}$, однако происходит существенное изменение положения границ областей кристаллизации. Повышение температуры сопровождается увеличением растворимости сульфата меди и изменением состава насыщенных растворов, что оказывает непосредственное влияние на распределение компонентов между жидкой и твердой фазами.

Как видно из рисунка 2, область первичной кристаллизации $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ становится значительно шире по сравнению с изотермой при 25 °C, тогда как область устойчивости гидратов сульфата никеля уменьшается. Эвтоническая точка смещается в сторону более высоких концентраций сульфата меди, что свидетельствует об изменении фазового равновесия под влиянием температуры.

Сравнение изотерм растворимости при 25 и 75 °C показывает, что повышение температуры способствует более эффективному разделению меди и никеля. При последующем охлаждении насыщенных растворов преимущественно кристаллизуется $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, тогда как большая часть никеля остается в маточном растворе. Такая закономерность является физико-химической основой процесса очистки медного купороса методом перекристаллизации и обеспечивает накопление никеля в жидкой фазе.

Полученные результаты подтверждают, что температурный режим является одним из основных факторов управления процессом кристаллизации в системе $\text{CuSO}_4\text{--NiSO}_4\text{--H}_2\text{O}$. Оптимальный выбор температуры позволяет повысить степень очистки медного купороса от никеля и создать благоприятные условия для последующего извлечения никеля из маточных растворов

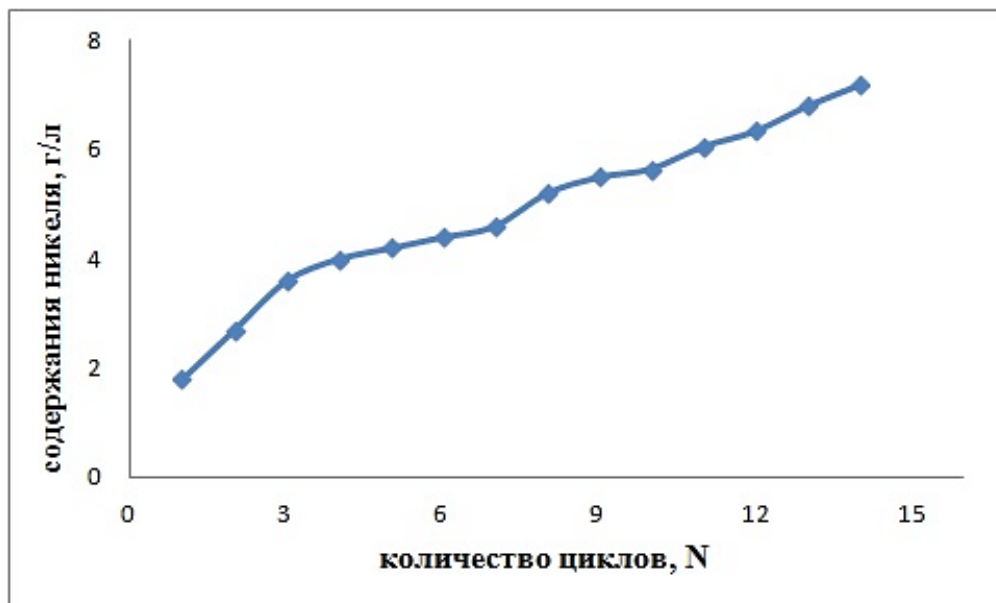


Рисунок 3. Зависимость концентрации никеля в маточных растворах от числа циклов перекристаллизации

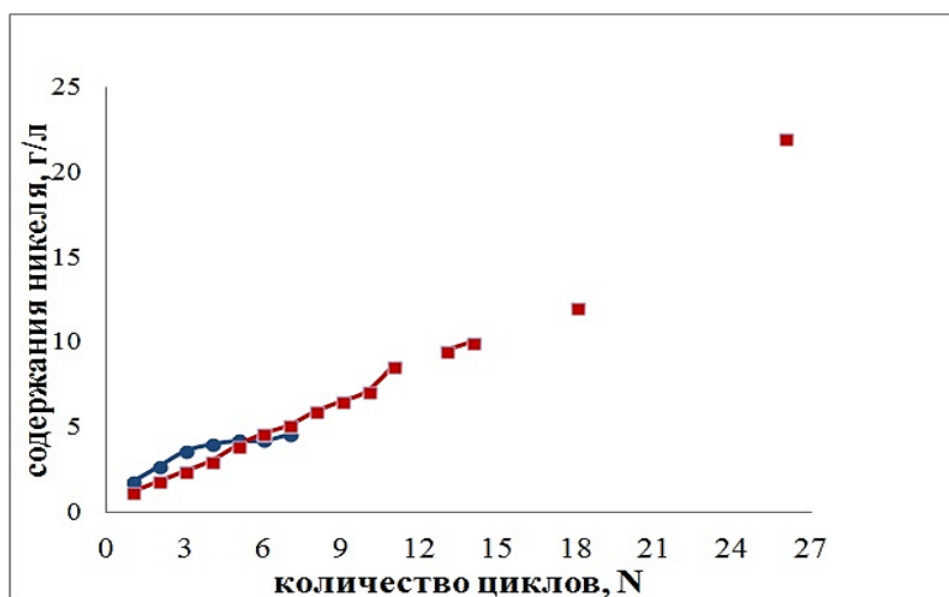


Рисунок 4. Экстраполяция накопления никеля в маточном растворе в зависимости от числа циклов перекристаллизации. Обозначение:

—♦— теория; —■— эксперимент

Для оценки эффективности процесса перекристаллизации построена зависимость накопления никеля в маточных растворах от числа циклов перекристаллизации (рис. 3). Из представленных данных следует, что концентрация никеля возрастает практически линейно, что подтверждает возможность его последующего извлечения в виде товарного сульфата никеля.

Для прогнозирования накопления никеля при дальнейшем проведении процесса, выполнена экстраполяция экспериментальных данных (рис. 4). Полученная зависимость показывает, что при увеличении числа циклов перекристаллизации, концентрация никеля в маточном растворе продолжает возрастать и может достигать 20–22 г/л. Это создает предпосылки для последующего выделения никеля в виде кристаллического сульфата никеля без существенных потерь меди и подтверждает эффективность предложенной технологической схемы.

Сопоставление результатов исследования растворимости с данными по перекристаллизации показывает, что расширение области кристаллизации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при повышенной температуре обеспечивает более эффективное разделение меди и никеля. Вследствие этого, никель преимущественно остается в жидкой фазе и постепенно концентрируется в маточном растворе: выявленная закономерность является основой предложенной технологической схемы переработки маточных растворов медного купороса.

Заключение

В результате проведенных исследований изучены фазовые равновесия в системе «сульфат меди – сульфат никеля – вода» при 25 и 75 °С и построены соответствующие изотермы растворимости. Установлено, что исследуемая система относится к простому эвтоническому типу и не образует новых химических соединений. Определены области кристаллизации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, а также положение эвтонических точек, характеризующих равновесие между жидкой и твердой фазами.

Показано, что повышение температуры приводит к расширению области кристаллизации пентагидрата сульфата меди и уменьшению области кристаллизации гидратов сульфата никеля. При этом эвтонические растворы обогащаются сульфатом меди, а содержание сульфата никеля в них снижается, что создает благоприятные условия для селективного разделения компонентов методом кристаллизации.

Сопоставление полученных результатов с данными по перекристаллизации медного купороса показало, что установленный характер фазовых равновесий объясняет преимущественную кристаллизацию $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и накопление никеля в маточных растворах. Это подтверждает возможность эффективной очистки медного купороса от примесей никеля и последующего извлечения никеля в виде товарного сульфата никеля.

Полученные результаты могут служить основой для совершенствования технологии переработки растворов производства медного купороса на АО «Алмалыкский ГМК», повышения качества готовой продукции и получения товарного никелевого купороса.

Список литературы

1. ГОСТ 19347–99. Купорос медный. Технические условия.

2. Гуро В.П. Гидрометаллургия никеля из полиметаллического меднорудного и техногенного сырья в Узбекистане // *Узбекский химический журнал*. 2008. – 2008. – № 4.
3. Дадаходжаев А.Т., Маматалиев Н.Н. Способы извлечения никеля из отходов производств и его применение // *Universum: технические науки*. – 2019. – № 4.
4. Дудник А.Л., Хасполадов В.Ш., Аранович В.Л. и др. Способ утилизации сбросных маточных растворов производства медного купороса: Патент Республики Узбекистан № 5408. 1998.
5. Станковић С., Стопић С., Сокић М., Марковић Б., Фридрих Б. Stanković S., Stopić S., Sokić M., Marković B., Friedrich B. Review of the Past, Present, and Future of the Hydrometallurgical Production of Nickel and Cobalt from Lateritic Ores // *Metallurgical and Materials Engineering*. – 1999. – Т. 1999. – DOI: 10.1007/s10953-008-9353-4.
6. Хасполадов В.Ш., Гуро В.П., Ибрагимова М.А. Выделение никелевого купороса с попутным извлечением соли Шевереля из растворов утилизации электролита рафинирования меди // *Узбекский химический журнал*,. – 2007. – № 2.
7. Якубов М.М., Холикулов Д.Б., Болтаев О.Н., Абдукодиров А.А. Возможности извлечения ценных компонентов из маточных растворов, образованных при производстве медного купороса в условиях АО «Алмалыкский ГМК», *Journal of Advances in Metallurgy and Engineering Technology*. 2020. Vol. 2. No. 2. P. 67–73.
8. Arslanoğlu H., Yaraş A. Recovery of molybdenum, cobalt and nickel from spent hydrodesulphurization catalyst through oxidizing roast followed by sodium persulfate leaching [Электронный ресурс]. // *Sustainable Materials and Technologies*. URL: <https://doi.org/> (дата обращения: 02.07.2026).
9. Choi K.H., Jang J., Bedrossian S., Azimi G. Crystallization of nickel sulfate and its purification process: towards efficient production of nickel-rich cathode materials for lithium-ion batteries // *RSC Advances*, 2023, V. 13, No. 41. – 2023. – № 41. – DOI: 10.1039/D3RA04280D.
10. Choi K.H., Jang J., Bedrossian S., Azimi G. Impact of Impurities on Nickel Sulfate Crystallization and Strategies for Removal: Advancing Toward Battery-Grade Nickel Sulfate Production // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2025. – DOI: 10.1021/acs.iecr.4c03711.
11. Kinnunen P., Riihimäki T., Kinnunen K., Salo M., Heikola T., Mäkinen J. Process Design for Direct Production of Battery Grade Nickel Sulfate // *Journal of Sustainable Metallurgy*. – 2024. – № 3. – DOI: 10.1007/s40831-024-00864-9.
12. Meshram P. Abhilash, Pandey B.D. Advanced review on extraction of nickel from primary and secondary sources // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. – 2019. – № 3. – DOI: 10.1080/08827508.2018.1514300.
13. Perkins D., Mogk D. Method of Schreinemakers: A Geometric Approach to Constructing Phase Diagrams. Carleton College. 2007.

References

1. [Copper Sulfate. Technical Specifications] (In Russ.)

2. [Hydrometallurgy of Nickel from Polymetallic Copper Ore and Technogenic Raw Materials in Uzbekistan] // *Uzbekskij khimicheskij zhurnal*. 2008. – 2008. – № 4.
3. Dadakhodzhaev A.T., Mamataliev N.N. [Methods of Nickel Extraction from Industrial Waste and Its Application] // *Universum: tekhnicheskie nauki*. – 2019. – № 4.
4. Dudnik A.L., Khaspoladov V.Sh., Aranovich V.L. i dr. [Method for Utilization of Spent Mother Liquors from Copper Sulfate Production: Patent of the Republic of Uzbekistan No. 5408. 1998] (In Russ.)
5. Станковић С., Стопић С., Сокић М., Марковић Б., Фридрих Б. [Review of the Past, Present, and Future of the Hydrometallurgical Production of Nickel and Cobalt from Lateritic Ores] // *Metallurgical and Materials Engineering*. – 1999. – Т. 1999. – DOI: 10.1007/s10953-008-9353-4.
6. Khaspoladov V.Sh., Guro V.P., Ibragimova M.A. [Isolation of Nickel Sulfate with Concurrent Extraction of Schwertes Salt from Solutions of Copper Refining Electrolyte Utilization] // *Uzbekskij khimicheskij zhurnal*,. – 2007. – № 2.
7. Yakubov M.M., Kholikulov D.B., Boltaev O.N., Abdukodirov A.A. [Possibilities of Extracting Valuable Components from Mother Liquors Generated During Copper Sulfate Production at JSC 'Almalyk State Mining and Metallurgical Combine'; Journal of Advances in Metallurgy and Engineering Technology. 2020. Vol. 2. No. 2. P. 67–73] (In Russ.)
8. Arslanoğlu H., Yaraş A. Recovery of molybdenum, cobalt and nickel from spent hydrodesulphurization catalyst through oxidizing roast followed by sodium persulfate leaching // *Sustainable Materials and Technologies*. – URL: <https://doi.org/> (accessed 07.08.2026) (дата обращения: 02.07.2026).
9. Choi K.H., Jang J., Bedrossian S., Azimi G. Crystallization of nickel sulfate and its purification process: towards efficient production of nickel-rich cathode materials for lithium-ion batteries // *RSC Advances*, 2023, V. 13, No. 41. – 2023. – № 41. – DOI: 10.1039/D3RA04280D.
10. Choi K.H., Jang J., Bedrossian S., Azimi G. Impact of Impurities on Nickel Sulfate Crystallization and Strategies for Removal: Advancing Toward Battery-Grade Nickel Sulfate Production // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2025. – DOI: 10.1021/acs.iecr.4c03711.
11. Kinnunen P., Riihimäki T., Kinnunen K., Salo M., Heikola T., Mäkinen J. Process Design for Direct Production of Battery Grade Nickel Sulfate // *Journal of Sustainable Metallurgy*. – 2024. – № 3. – DOI: 10.1007/s40831-024-00864-9.
12. Meshram P. Abhilash, Pandey B.D. Advanced review on extraction of nickel from primary and secondary sources // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. – 2019. – № 3. – DOI: 10.1080/08827508.2018.1514300.
13. Perkins D., Mogk D. Method of Schreinemakers: A Geometric Approach to Constructing Phase Diagrams. Carleton College. 2007.

Статья поступила в редакцию: 21.07.2026

Статья принята к публикации: 26.07.2026

Статья опубликована: 07.08.2026

УДК 628.3+661.8+546.81

DOI: 10.32743/UniChem.2026.146.8.23238

Влияние технологических параметров на формирование прочности образцов демеркуризированного ртутьсодержащего угольного отхода катализатора

Хакимов Саид Сувонович

начальник

отдела технологий, инноваций и локализации АО Навоиазот

Республика Узбекистан, г. Навои

Вафоев Мухаммадали Мирзоевич

заместитель председателя правления АО Навоиазот

Республика Узбекистан, г. Навои

E-mail: vafoeyevmukhammadali@gmail.com

Бобокулов Акбар Носирович

доц. Ташкентский химико-технологический институт

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: kafedranmkt@mail.ru

Туракулов Бехзод Бегматович

доц. Ташкентский химико-технологический институт

Республика Узбекистан, г. Ташкент

Эркаев Актам Улашевич

проф.

Ташкентский химико-технологический институт

Республика Узбекистан, г. Ташкент

Каршибоев Музаффар

докторант

Ташкентский химико-технологический институт

Республика Узбекистан, г. Ташкент

Influence of technological parameters on the strength of demercurized ruth-containing coal waste catalysts

Khakimov Said Suvonovich

*Head of the Department of Technology, Innovation and Localization at Navoiyazot JSC
Republic of Uzbekistan, Navoi – 5*

Vafojev Mukhammadali Mirzoyevich

*Deputy Chairman of the Management Board of Navoiyazot JSC
Republic of Uzbekistan, Navoi – 5*

Bobokulov Akbar Nosirovich

*Associate Professor
of the Tashkent Institute of Chemical Technology
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Turakulov Behzod Begmatovich

*Associate Professor
of the Tashkent Institute of Chemical Technology
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Erkaev Aktam Ulashevich

*professor
of the Tashkent Institute of Chemical Technology
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Qarshiboyev Muzaffar

*Doctoral student
of the Tashkent Institute of Chemical Technology
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Аннотация

В работе исследована возможность безопасной утилизации демеркуризованного ртутьсодержащего угольного отхода катализатора (HG Catalyst), образующегося при производстве поливинилхлорида. Предварительно установлено, что содержание ртути в исходном отходе составляет 1,5-2,5 % и она находится преимущественно в виде хлорида ртути (II). Изучено влияние технологических параметров выщелачивания на степень извлечения HgCl_2 (HG Catalyst) в раствор и показано, что при измельчении отхода до размера частиц 0,5 и 0,16 мм степень выщелачивания превышает 80 %. Установлено, что после демеркуризации материал приобретает рыхлую структуру и обладает высокой пылеобразующей способностью, что требует его последующей стабилизации. Исследовано влияние состава связующей композиции на прочность сформованных образцов демеркуризованного ртутьсодержащего угольного отхода катализатора (HG Catalyst). В качестве связующих компонентов использовали песок, цемент и поликарбонат. Определены оптимальные соотношения компонентов композиции, обеспечивающие прочность сформованных образцов 0,88-2,45 МПа, достаточную для их безопасного хранения в открытых шламохранилищах и на полигонах техногенных отходов.

Библиографическое описание: Влияние технологических параметров на формирование прочности образцов демеркуризованного ртутьсодержащего угольного отхода катализатора // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Хакимов С.С. [и др.]. 2026. 8(146). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23238>

Abstract

The work investigated the possibility of safe disposal of demercurized mercury-containing coal waste of the catalyst (HG Catalyst) generated in the production of polyvinyl chloride. It was previously established that the content of mercury in the initial waste is 1.5 – 2.5 % and it is mainly in the form of mercury (II) chloride. The effect of leaching process parameters on the degree of HgCl_2 (HG Catalyst) extraction into the solution was studied and it was shown that when the waste is crushed to a particle size of 0.5 and 0.16 mm, the degree of leaching exceeds 80 %. It was found that after demercurization, the material acquires a loose structure and has a high dust-forming capacity, which requires its subsequent stabilization. The effect of the composition of the binding composition on the strength of the formed demercurized mercury-containing coal waste of the catalyst (HG Catalyst) samples was studied. Sand, cement, and polycarboxylate were used as binding components. The optimal ratios of the composition components that ensure the strength of the molded samples at 0.88 – 2.45 MPa have been determined.

Ключевые слова: ртутьсодержащий угольный отход катализатора, демеркуризация, выщелачивание, хлорид ртути (II), связующая композиция, цемент, песок, поликарбоксилат, прочность, стабилизация отходов, шламохранилище, экологическая безопасность.

Keywords: mercury-containing carbon catalyst waste, demercurization, leaching, mercury (II) chloride, binding composition, cement, sand, polycarboxylate, strength, waste stabilization, sludge storage, environmental safety.

Введение

Ртутьсодержащие отходы химической промышленности относятся к числу наиболее опасных техногенных отходов вследствие высокой токсичности соединений ртути, их способности к миграции в окружающей среде и накоплению в биологических объектах. Одним из таких отходов является ртутьсодержащий угольный отход катализатора, образующийся при производстве поливинилхлорида (ПВХ). Несмотря на проведение процессов демеркуризации, проблема безопасного обращения с данным видом отходов остается актуальной. После извлечения соединений ртути демеркуризованный материал приобретает рыхлую, высокопористую структуру, характеризуется низкой насыпной плотностью и высокой пылеобразующей способностью, что создает риск вторичного загрязнения окружающей среды при его транспортировании и хранении.[1, 7, 9]

Одним из эффективных способов снижения экологической опасности подобных отходов является их стабилизация путем формирования прочных композиционных материалов с использованием минеральных связующих. Такой подход позволяет уменьшить пылеобразование, повысить механическую прочность материала и обеспечить его безопасное длительное хранение в открытых шламохранилищах и на полигонах техногенных отходов. Однако вопросы выбора состава связующей композиции и определения оптимального соотношения компонентов для формирования демеркуризованного ртутьсодержащий угольный отход катализатора, изучены недостаточно.[6, 10]

В связи с этим целью настоящей работы являлось исследование влияния состава связующей композиции и соотношения ее компонентов с демеркуризированным ртутьсодержащим угольным отходом катализатора на прочностные характеристики сформованных образцов. В качестве компонентов связующей композиции использовали песок и цемент, а в качестве структурообразующей добавки - поликарбоксилат. Изучено влияние соотношения демеркуризированного ртутьсодержащего угольного отхода катализатора (HG Catalyst), и связующей композиции, а также содержания отдельных компонентов связующего на прочность получаемых композиционных материалов. На основании полученных результатов определены оптимальные составы композиций, обеспечивающие прочность образцов до 2,45 МПа, достаточную для их безопасного хранения в открытых шламохранилищах техногенных отходов. Ртутьсодержащие отходы химической промышленности относятся к числу наиболее опасных техногенных отходов, поскольку соединения ртути обладают высокой токсичностью, способностью к биоаккумуляции и длительному сохранению в окружающей среде. Особую экологическую опасность представляют отработанные ртутьсодержащие катализаторы производства поливинилхлорида (ПВХ), содержащие хлорид ртути (HgCl_2), который легко переходит в водную среду и может загрязнять почву и атмосферный воздух. В последние годы большое внимание уделяется разработке экологически безопасных технологий демеркуризации подобных отходов. Наиболее эффективными считаются методы кислотного и солевого выщелачивания, позволяющие извлекать более 80–95 % растворимых соединений ртути с последующей химической нейтрализацией и стабилизацией остатка. После удаления ртути остаточный углеродный материал сохраняет высокую дисперсность и низкую механическую прочность, вследствие чего требует дополнительной стабилизации перед длительным хранением или дальнейшей переработкой. [2–5, 8]

Одним из перспективных направлений является технология физико-химической стабилизации демеркуризированных отходов путем их формования с использованием минеральных связующих материалов. Применение цемента, кварцевого песка и современных полимерных добавок позволяет значительно увеличить механическую прочность получаемых композитов, снизить пылеобразование и уменьшить вероятность вторичного загрязнения окружающей среды. Кроме того, процессы цементации обеспечивают дополнительную иммобилизацию остаточных соединений тяжелых металлов за счет образования труднорастворимых минеральных фаз.

По данным многочисленных исследований, существенное влияние на прочность сформованных материалов оказывают соотношение отхода и связующей композиции, гранулометрический состав наполнителей, водоцементное отношение, а также применение суперпластификаторов на основе поликарбоксилатов. Поликарбоксилатные добавки способствуют более равномерному распределению цементных частиц, уменьшению пористости структуры и увеличению плотности цементного камня, что приводит к заметному повышению прочностных характеристик композитов.

Несмотря на большое количество исследований, посвященных обезвреживанию ртутьсодержащих отходов, вопросы выбора оптимального состава связующей композиции для формования демеркуризированных углеродных отходов катализатора производства ПВХ

изучены недостаточно. Поэтому исследование влияния соотношения компонентов связующей композиции и содержания поликарбоксилатной добавки на механическую прочность формованных образцов является актуальной научной и практической задачей.

Материалы исследования

В качестве вяжущего материала использовали портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Н (М500), соответствующий требованиям ГОСТ 31108–2020. Цемент характеризуется высокой ранней и конечной прочностью, что обеспечивает эффективную стабилизацию и упрочнение образцов на основе демеркуризированного ртутьсодержащего угольного отхода катализатора.

Основные характеристики цемента: марка – ЦЕМ I 42,5Н (М500); класс прочности – 42,5 МПа; начало схватывания – не менее 60 мин; конец схватывания – не более 10 ч; удельная поверхность – 320–360 м²/кг.

Методы испытаний

Определение прочности при сжатии. Прочность образцов определяли на универсальной испытательной машине в соответствии с требованиями ГОСТ 10180–2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам». Испытания проводили через 7, 14 и 28 суток твердения. За окончательный результат принимали среднее значение по трем параллельным образцам.

Определение плотности. Среднюю плотность определяли по массе и геометрическим размерам образцов согласно ГОСТ 12730.1–2020.

Определение водопоглощения. Водопоглощение определяли методом насыщения водой в соответствии с ГОСТ 12730.3–2020. Образцы выдерживали в воде до достижения постоянной массы, после чего рассчитывали процент водопоглощения.

Результаты и обсуждение

Была разработана технология утилизации ртутьсодержащего угольного отхода катализатора, образующегося при производстве поливинилхлорида (ПВХ). Исследования показали, что содержание ртути в отходах составляет 1,5–2,5 %, при этом она находится преимущественно в виде хлорида ртути (II) (HgCl₂). На первом этапе было исследовано влияние технологических параметров (температуры, продолжительности процесса и размера частиц) на степень выщелачивания HgCl₂ в раствор. Установлено, что при измельчении ртутьсодержащего угольного отхода катализатора, до размера частиц 0,5 и 0,16 мм степень выщелачивания достигает более 80 %.

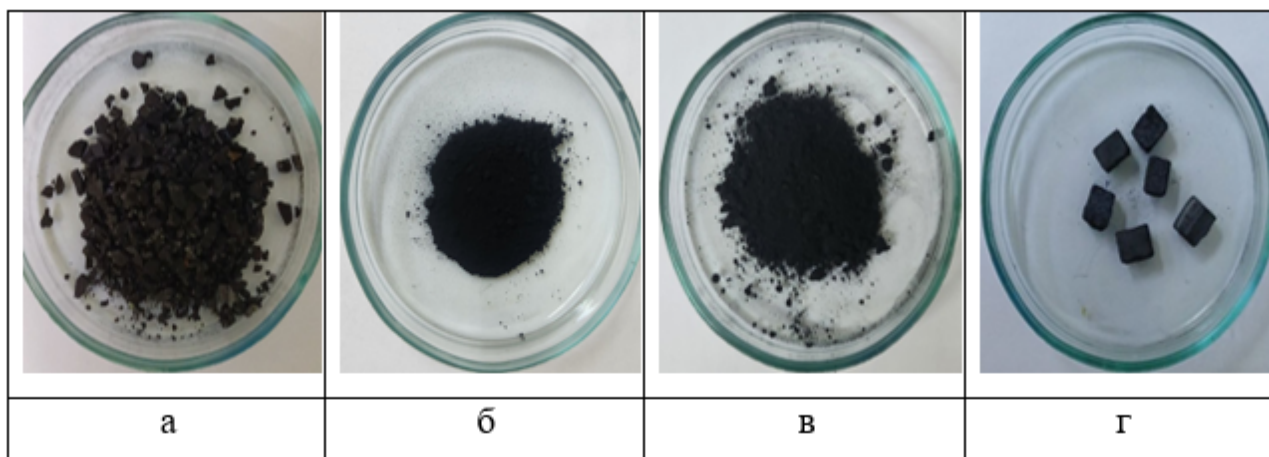


Рисунок 1. Внешний вид образцов ртутьсодержащего угольного отхода катализатора: исходный образец (а); измельчённый РУОК до выщелачивания (б); РУОК после выщелачивания (в); РУОК после формирования с использованием связующей композиции (г)

Как видно из рис. 1, исходный измельчённый катализатор представляет собой лёгкий и хрупкий материал, а после выщелачивания становится ещё более пористым, характеризуясь насыпной плотностью 1,20; 0,89; 0,61 и 0,14 г/см³ соответственно. Установлено, что после выщелачивания и демеркуризации измельчённый РУОК приобретает рыхлую, пушистую структуру и при незначительной скорости воздушного потока легко поднимается в воздух.

Таким образом, несмотря на то что ртуть в данном объекте находится в демеркурированном состоянии, экологическая опасность отхода сохраняется вследствие его высокой пылеобразующей способности.

Таблица 1.

Насыпной плотность образцов (г/см³)

№	Наименование образцов	Свободная	Уплотненная
1.	Исходный образец катализатора	0,6426	0,7058
2.	Измельчённый до выщелачивания мм:		
	• 1	0,7108	0,9482
3.	После выщелачивания, мм:		
	• 1	0,7196	0,9232
	• 0,5	0,6356	0,8302
	• 0,16	0,5728	0,7172
4	Формованный	-	1,786

В связи с этим в настоящей статье изучено влияние количества и состава связующей композиции (СК) на прочность сформованных образцов демеркурированного ртутьсодержащего угольного отхода катализатора. В качестве компонентов связующей композиции были выбраны широко распространённые и доступные материалы – песок

и цемент, а в качестве структурообразующей добавки использовали поликарбоксилат. Соотношение компонентов связующей композиции (песок: цемент: поликарбоксилат) варьировали в пределах 1:(1–3):(0–0,5), а соотношение демеркуризированного ртутьсодержащего угольного отхода катализатора.: СК изменяли от 80:20 до 20:80. В табл. 2 и 3 представлены составы исследуемых композиций и результаты определения прочности сформованных образцов.

Таблица 2.

Состав связующей композиции, используемой для формирования демеркуризированного ртутьсодержащего угольного отхода катализатора

№	Соотношение РУОК : СК	Соотношение Песок : цемент в состав СК	Поликарбоксилат %	кг/гранул	Прочность образцов
1	80:20	3:1	0	-	-
2		2:1		-	-
3		1:1		-	-
4		1:2		-	-
5		1:3		-	-
6	50:50	3:1	0,2	1,4	5,64
7		2:1		1,925	7,76
8		1:1		2,87	11,59
9		1:2		4,57	18,44
10		1:3		5,35	21,57
11	80:20	3:1		-	-
12		2:1		-	-
13		1:1		-	-
14		1:2		-	-
15		1:3		-	-
16	50:50	3:1		-	-
17		2:1		2,5	10,08
18		1:1		2,87	11,59
19		1:2		5,97	20,09
20		1:3		5,8	23,38
21	80:20	3:1	0,5	-	-
22		2:1		-	-
23		1:1		-	-
24		1:2		-	-
25		1:3		1,36	5,48
26	50:50	3:1		0,9	3,63
27		2:1		2,22	8,97
28		1:1		3,9	15,72
29		1:2		6,05	24,39
30		1:3		6,2	24,99

Таблица 3.

Влияния состав композиции на прочность 1см 3 кубка

Номер образцов соответствует номерам табл. 1	Прочность образцов		
	кг/гранул	кг/см ²	МПа
6	1,4	5,64	0,55
7	1,925	7,76	0,76
8	2,87	11,59	1,14
9	4,57	18,44	1,81
10	5,35	21,57	2,11
17	2,5	10,08	0,98
18	2,87	11,59	1,136
19	5,97	24,09	2,36
20	5,8	23,38	2,29
25	1,36	5,48	0,54
26	0,9	3,63	0,36
27	2,22	8,97	0,88
28	3,9	15,72	1,54
29	6,05	24,39	2,39
30	6,2	24,99	2,45

Из табл. 3 видно, что при соотношении демеркуризированного ртутьсодержащего угольного отхода катализатора. : СК = 80:20 без добавления поликарбоксилата прочность образцов является очень низкой и составляет менее 0,2 МПа. С увеличением содержания связующей композиции до соотношения демеркуризированного ртутьсодержащего угольного отхода катализатора. : СК = 50:50 прочность образцов существенно возрастает. При этом с увеличением соотношения песок: цемент от 1:1 до 1:3 прочность повышается от 1,14 до 2,11 МПа.

Кроме того, при увеличении содержания поликарбоксилата от 0 до 0,2 и 0,5 % при одинаковых значениях остальных параметров также наблюдается повышение прочности образцов. Так, при соотношении демеркуризированного ртутьсодержащего угольного отхода катализатора.: СК = 50:50 и составе связующей композиции песок: цемент = 1:2 увеличение содержания поликарбоксилата от 0 до 0,5 % приводит к заметному росту прочности сформованных образцов. Прочность образцов при соотношении песок: цемент = 1:2 увеличивается от 1,31 до 2,39 МПа, а при соотношении песок: цемент = 1:3 — от 2,11 до 2,45 МПа. Следует отметить, что даже при соотношении демеркуризированного ртутьсодержащего угольного отхода катализатора.: СК = 80:20 прочность образцов достигает 0,88 МПа, что является достаточным для их безопасного хранения в открытых шламохранилищах и на полигонах техногенных отходов. Таким образом, оптимальными условиями формирования композиции являются соотношение демеркуризированного ртутьсодержащего угольного отхода катализатора.: СК не менее 4:1 (80:20) и соотношение компонентов связующей композиции песок: цемент: поликарбоксилат = 1:(2–3):(0,2–0,5). При

указанных условиях получают композиционный материал с прочностью 0,88–2,45 МПа, пригодный для длительного безопасного хранения в открытых шламохранилищах техногенных отходов.

Выводы

В работе разработан способ безопасной утилизации демеркуризованного ртутьсодержащего угольного отхода катализатора, образующегося при производстве поливинилхлорида. Установлено, что содержание ртути в исходном отходе составляет 1,5–2,5%, а степень извлечения HgCl_2 при оптимальных условиях выщелачивания превышает 80%. Показано, что после демеркуризации демеркуризованного ртутьсодержащего угольного отхода катализатора приобретает рыхлую структуру и повышенную пылеобразующую способность, что требует его последующей стабилизации. Исследовано влияние состава связующей композиции на прочность сформованных образцов. Установлено, что увеличение содержания связующей композиции и введение поликарбоксилата способствуют повышению механической прочности материала. Оптимальными являются соотношение демеркуризованного ртутьсодержащего угольного отхода катализатора : СК = 80:20–50:50 и состав связующей композиции песок : цемент : поликарбоксилат = 1:(2–3):(0,2–0,5), обеспечивающие получение композиционного материала с прочностью 0,88–2,45 МПа, пригодного для безопасного хранения в открытых шламохранилищах техногенных отходов.

Список литературы

1. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review // Journal of Environmental Management. – 2011. – Т. 2011, № 3. – Р. 407–418.
2. GOST R 58527–2023. [Methods for Determining Flexural and Compressive Strength Limit] (In Russian).
3. GOST 10180–2022. [Concretes. Methods for Determining Strength Using Control Specimens] (In Russian).
4. GOST 5802–2024. [Building Mortars. Test Methods] (In Russian).
5. GOST 25140–2022. [Additives for Concretes. Methods for Determining Effectiveness] (In Russian).
6. Mehta P.K., Monteiro P.J.M. Concrete: Microstructure, Properties and Materials. 4th ed. New York: McGraw-Hill Education, 2014.
7. Minamata Convention on Mercury. Text and Annexes. UNEP, Geneva, 2023.
8. Neville A.M. Properties of Concrete. 5th Edition. Pearson Education Limited, 2011.
9. United Nations Environment Programme (UNEP). Global Mercury Assessment 2018. Geneva: UNEP, 2019.
10. Wang S., Mulligan C.N. Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. Science of the Total Environment. 2006. Vol. 366. P. 701–721.

Статья поступила в редакцию: 01.06.2026

Статья принята к публикации: 09.07.2026

Статья опубликована: 07.08.2026

УДК 541.49

Комплексы Cu(II) и Ni(II) с пиррольным гидразоном: синтез и спектроскопическое исследование N,N,O-координации

Юлдошева Раъно Кулдош кизи

PhD, докторант

кафедры Технология нефти и газа, Бухарский государственный университет

Республика Узбекистан, г. Бухара

Назаров Сайфулла Ибодуллоевич

д-р техн. наук (DSc)

проф., проф. кафедры Химии и нефтегазовой технологии, Бухарский государственный университет

Узбекистан, г. Бухара

E-mail: s.i.nazarov@buxdu.uz

Раззақов Ҳасан Қаландарович

проф., канд. техн. наук, проф.

кафедры Химии и нефтегазовой технологии, Бухарский государственный университет

Узбекистан, г. Бухара

Cu(II) and Ni(II) complexes with a pyrrolyl hydrazone: synthesis and spectroscopic investigation of N,N,O coordination

Yo'ldosheva Ra'no Qo'ldosh qizi

PhD Doctoral Student

of the Department of Oil and Gas Technology, Bukhara State University

Republic of Uzbekistan, Bukhara

Nazarov Sayfulla Ibodulloyevich

doctor of Technical Sciences, Professor, Professor

of the Department of Chemistry and Oil and Gas Technology, Bukhara State University

Uzbekistan, Bukhara

Razzaqov Hasan Qalandarovich

professor, Candidate of Technical Sciences, Professor

of the Department of Chemistry

and Oil and Gas Technology

Bukhara State University

Uzbekistan, Bukhara

Библиографическое описание: Юлдошева Р.К. кизи, Назаров С.И., Раззақов Ҳ.Қ. Комплексы Cu(II) и Ni(II) с пиррольным гидразоном: синтез и спектроскопическое исследование N,N,O-координации // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 8(146). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23161>

Аннотация

Координационные соединения переходных металлов с гидразоновыми лигандами представляют значительный интерес благодаря структурному разнообразию и широкому спектру биологической активности. Цель настоящей работы состояла в синтезе нового гидразонового лиганда на основе пиррол-2-карбальдегида и бензогидразида, получении его комплексов с ионами Cu(II) и Ni(II), а также установлении характера их координации методами ИК- и молекулярно-абсорбционной спектроскопии. Лиганд получен реакцией конденсации пиррол-2-карбальдегида с бензогидразидом в этаноле (выход 78 %); комплексы синтезированы взаимодействием лиганда с $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в метаноле (выходы 72 и 69 % соответственно). Соединения охарактеризованы методами ИК- и электронной спектроскопии, термического анализа и измерения молярной электропроводности. Установлено, что комплексообразование сопровождается повышением термической устойчивости и образованием неэлектролитных соединений с внутренинтерсферной координацией хлорид-иона. Спектральные исследования подтвердили координацию лиганда после депротонирования пиррольного фрагмента в тридентатном N,N,O-режиме. На основании совокупности экспериментальных данных предложены структуры комплексов Cu(II) и Ni(II) с искажённым плоскоквадратным координационным окружением. Научная новизна работы заключается в установлении особенностей координационного поведения нового пиррольного гидразона, что расширяет представления о закономерностях комплексообразования гидразоновых лигандов и создаёт основу для дальнейшего направленного синтеза функциональных металлокомплексов.

Abstract

Transition metal coordination compounds with hydrazone ligands have attracted considerable interest because of their structural diversity and broad spectrum of biological activity. The aim of the present study was to synthesize a new hydrazone ligand based on pyrrole-2-carbaldehyde and benzohydrazide, prepare its Cu(II) and Ni(II) complexes, and establish their coordination mode using FT-IR and UV-Vis spectroscopy. The ligand was synthesized by the condensation of pyrrole-2-carbaldehyde with benzohydrazide in ethanol (78 % yield), while the Cu(II) and Ni(II) complexes were obtained by reacting the ligand with $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in methanol, affording isolated yields of 72 % and 69 %, respectively. The compounds were characterized by FT-IR and UV-Vis spectroscopy, thermogravimetric analysis, and molar conductivity measurements. Complex formation was found to enhance thermal stability and to produce non-electrolytic compounds with chloride ions coordinated within the inner coordination sphere. Spectroscopic investigations confirmed that, following deprotonation of the pyrrolic fragment, the ligand coordinates in a tridentate N,N,O mode. Based on the combined experimental results, distorted square-planar structures were proposed for both the Cu(II) and Ni(II) complexes. The scientific novelty of this work lies in elucidating the coordination behavior of a new pyrrolic hydrazone, thereby expanding current understanding of the coordination chemistry of hydrazone ligands and providing a basis for the rational design of functional metal complexes.

Ключевые слова: пиррол-2-карбальдегид, гидразоновый лиганд, основания Шиффа, комплексы Cu(II) и Ni(II), N, N, O-координация, спектральный анализ, координационная химия.

Keywords: pyrrole-2-carbaldehyde, hydrazone ligand, Schiff base, Cu(II) and Ni(II) complexes, N, N, O coordination, spectroscopic analysis, coordination chemistry.

1. Введение

В координационной химии значительный интерес представляют комплексы переходных металлов, образованные на основе оснований Шиффа и лигандов гидразонного типа [1, 2]. Соединения данного класса широко исследуются благодаря их антимикробным, противогрибковым, противотуберкулёзным и цитотоксическим свойствам [3, 4]. Особое внимание уделяется гидразоновым лигандам, содержащим гетероциклические фрагменты, поскольку они обладают высокой координационной способностью по отношению к ионам металлов и находят применение в бионеорганической химии и катализе [5, 6].

Структурная особенность гидразонной группы ($-C=N-NH-C=O$) заключается в её способности проявлять кето-енольную таутомерию, образовывать хелатные циклы и обеспечивать эффективную делокализацию электронной плотности [10]. Пиррольный фрагмент входит в состав многих биологически важных молекул — порфиринов, гема, хлорофилла и витамина B_{12} , — что определяет интерес к его производным в бионеорганической химии. В отличие от пиридиновых и имидазольных гетероциклов, атом азота пиррольного цикла включён в ароматическую π -систему и в нейтральной форме координационно малоактивен; однако после депротонирования NH-группы образующийся пирролид-анион выступает эффективным σ -донором и обеспечивает устойчивую хелатную координацию [3].

Несмотря на многочисленные исследования гидразоновых комплексов Cu(II) и Ni(II), координационные соединения на основе пирролсодержащих бензогидразонов изучены недостаточно. В литературе практически отсутствуют систематические сведения о влиянии пиррольного фрагмента на механизм координации и спектральные характеристики таких комплексов [8, 9, 10]. В связи с этим была выдвинута гипотеза о том, что введение пиррольного донорного центра, способного к депротонированию, обеспечит реализацию устойчивой тридентатной NNO-координации и приведёт к формированию комплексов с характерными спектральными признаками. Для проверки данной гипотезы синтезирован новый лиганд (E)-N'-[(1H-пиррол-2-ил)метилен]бензогидразид (HL) и его комплексы с Cu(II) и Ni(II), строение которых исследовано методами ИК- и молекулярной абсорбционной спектроскопии.

Целью настоящего исследования являлся синтез нового гидразонового лиганда (E)-N'-[(1H-пиррол-2-ил)метилен]бензогидразида и его комплексов с ионами Cu(II) и Ni(II), а также установление особенностей их координационного строения на основе данных ИК- и молекулярной абсорбционной спектроскопии. Для достижения поставленной цели решены следующие задачи: синтезированы лиганд и его металлокомплексы; исследованы их спектральные характеристики; определён координационный режим лиганда и предложена модель строения образующихся комплексов.

2. Материалы и методы исследования

2.1. Реактивы и оборудование

Все использованные реактивы, включая пиррол-2-карбальдегид, бензогидразид, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, имели квалификацию «ч. д. а.» (Sigma-Aldrich, США) и применялись без дополнительной очистки. ИК-спектры регистрировали с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения MIRacle10 ATR (кристалл Dia/ZnSe) в диапазоне 4000–400 см^{-1} . Электронные молекулярно-абсорбционные спектры исследуемых соединений регистрировали на молекулярно-абсорбционном спектрофотометре Shimadzu UV-1900 (Shimadzu, Япония) в диапазоне 200–600 нм с использованием этанольных растворов. Молярную электропроводность измеряли для этанольных растворов синтезированных соединений.

2.2. Синтез лиганда (HL)

Пиррол-2-карбальдегид (0,95 г; 10 ммоль) и бензогидразид (1,36 г; 10 ммоль) растворяли в абсолютном этаноле (30 мл). Реакционную смесь нагревали при 78 °С под обратным холодильником в течение 4 часов; в качестве катализатора добавляли одну каплю концентрированной уксусной кислоты. После охлаждения образовавшийся жёлтый осадок отделяли фильтрованием, промывали этанолом и диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме. Выход продукта составил 78 %, температура плавления — 198–200 °С.



В результате реакции конденсации синтезирован лиганд (E)-N'-[(1H-пиррол-2-ил)метилен]бензогидразид (HL), химическая структура которого представлена на рисунке 1.

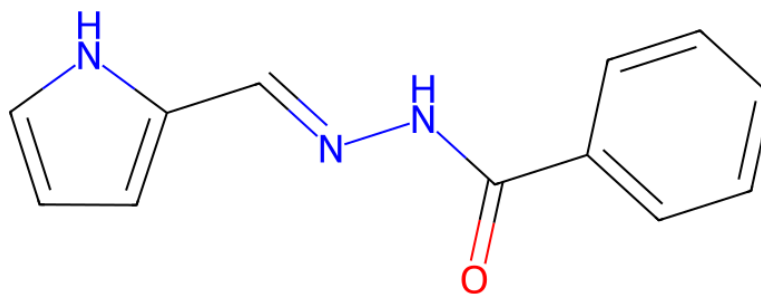


Рисунок 1. Химическая структура лиганда (E)-N'-[(1H-пиррол-2-ил)метилен]бензогидразида (HL)

2.3. Синтез комплексов Cu(II) и Ni(II)

Синтез комплекса $[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. К раствору лиганда HL (0,213 г; 1 ммоль) в метаноле (20 мл) при постоянном перемешивании по каплям добавляли раствор $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,170 г; 1 ммоль) в метаноле. Реакционную смесь кипятили под обратным холодильником в течение 3

часов. Образовавшийся сине-зелёный осадок отделяли фильтрованием, промывали смесью метанола и воды (1:1 по объёму) и высушивали в вакууме при 60 °С. Выход продукта составил 72 %; температура разложения 245–248 °С.

Синтез комплекса $[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Комплекс никеля(II) синтезировали аналогичным способом, заменив $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,238 г; 1 ммоль). Образовывался осадок жёлто-зелёного цвета, который фильтровали, промывали и высушивали в условиях, аналогичных описанным выше. Выход продукта составил 69 %; температура разложения 238–241 °С.

3. Результаты и обсуждение

Результаты синтеза лиганда HL и его комплексов с ионами Cu(II) и Ni(II) представлены в таблице 1. Полученные соединения охарактеризованы по цвету, температуре разложения, выходу и молярной электропроводности; эти параметры позволяют оценить чистоту веществ, их термическую устойчивость и особенности координационного строения.

Таблица 1.

Физико-химические характеристики синтезированных соединений

Соединение	Цвет	Температура разложения, °С	Выход, %	Молярная электропроводность, мкСм/см
HL	жёлтый	198–200	78	—
$[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	синие-зелёный	245–248	72	12,4
$[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	жёлто-зелёный	238–241	69	10,8

Как видно из данных таблицы 1, образование комплексов Cu(II) и Ni(II) сопровождается заметным повышением температуры разложения по сравнению со свободным лигандом HL. Увеличение этого показателя с 198–200 °С до 238–248 °С свидетельствует об усилении внутримолекулярных взаимодействий и повышении термической устойчивости вследствие образования координационных связей металл–лиганд.

Выходы комплексов (69–72 %) сопоставимы с выходом свободного лиганда (78 %), что указывает на эффективное протекание реакции комплексообразования и отсутствие существенных побочных процессов. Незначительное различие в выходах комплексов Cu(II) и Ni(II), по-видимому, обусловлено различиями в скорости координации и растворимости образующихся соединений.

Дополнительным подтверждением образования нейтральных координационных соединений служат низкие значения молярной электропроводности (10,8–12,4 мкСм/см), характерные для неэлектролитов. Это позволяет предположить, что хлорид-ион входит во внутреннюю координационную сферу комплекса, а не присутствует в виде свободного противоиона. Полученные результаты согласуются с данными ИК- и УФ-видимой спектроскопии, подтверждающими координацию лиганда с ионами Cu(II) и Ni(II).

3.1. ИК-спектроскопический анализ

ИК-спектроскопия является одним из наиболее информативных методов координационной химии, позволяющим установить природу донорных атомов лиганда и характер их взаимодействия с ионом металла [8]. ИК-спектры комплексов $[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ регистрировали на приборе MIRacle10 ATR (Dia/ZnSe) в диапазоне 4000–400 cm^{-1}

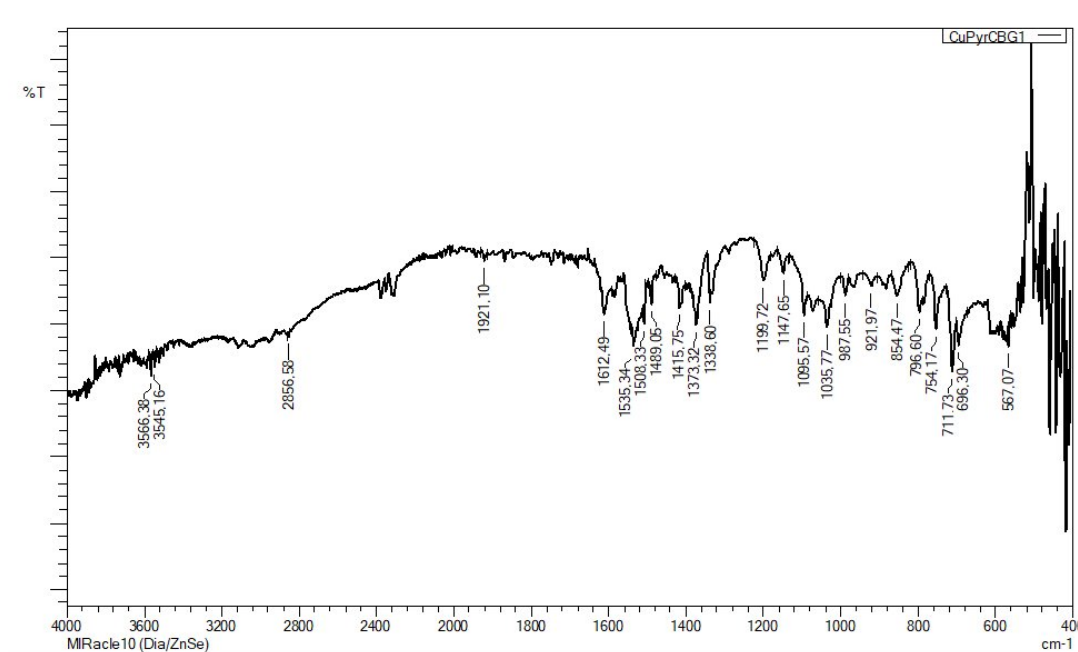


Рисунок 2. ИК-спектр комплекса $[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (MIRacle10 ATR, Dia/ZnSe, 4000–400 cm^{-1})

В ИК-спектре комплекса $\text{Cu}(\text{II})$ (рис. 2) наблюдаются две полосы при 3566 и 3545 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний группы $\text{O}-\text{H}$ молекулы воды. Слабая полоса при 2856 cm^{-1} относится к валентным колебаниям ароматических связей $\text{C}-\text{H}$. Полоса при 1612 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям азометиновой группы $\text{C}=\text{N}$; её смещение по сравнению со свободным лигандом свидетельствует об участии этого атома азота в координации с ионом меди(II). Полоса при 1535 cm^{-1} обусловлена колебаниями карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ амидного фрагмента, смещёнными в область меньших волновых чисел вследствие координационного взаимодействия с металлом.

Полосы при 1508 и 1489 cm^{-1} относятся к колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{N}$ пиррольного цикла. Полосы при 1415, 1373 и 1338 cm^{-1} связаны с колебаниями ароматического кольца и связи $\text{N}-\text{N}$ гидразонного фрагмента. Существенное ослабление характерной для свободного лиганда полосы валентных колебаний $\text{N}-\text{H}$ пиррольного цикла указывает на депротонирование пиррольного атома азота и его участие в координации [5]. Наличие полосы при 567 cm^{-1} подтверждает образование координационной связи $\text{Cu}-\text{N}$, что является дополнительным доказательством комплексообразования.

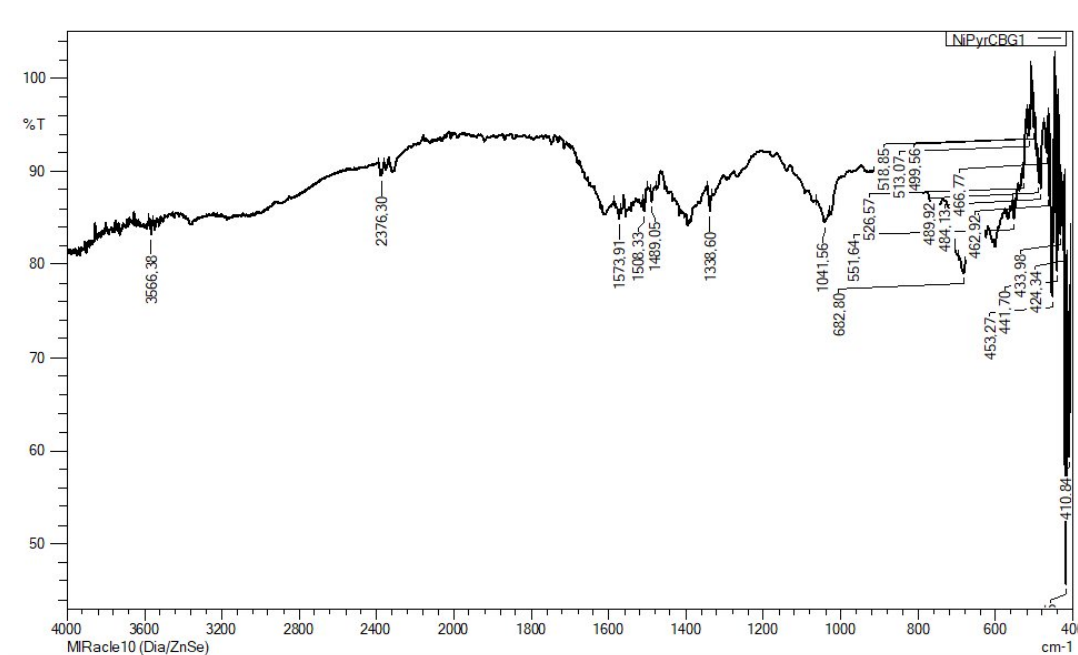


Рисунок 3. ИК-спектр комплекса $[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (MIRacle10 ATR, Dia/ZnSe, 4000–400 cm^{-1})

В ИК-спектре комплекса Ni(II) (рис. 3) наблюдается широкая полоса при 3566 cm^{-1} , обусловленная валентными колебаниями групп N–H и O–H. Полоса при 1573 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям азометиновой группы C=N (с ней перекрывается полоса карбонильной группы C=O). Полосы при 1508 и 1489 cm^{-1} относятся к колебаниям пиррольного цикла, а полоса при 1338 cm^{-1} — к колебаниям связи N–N; её смещение по сравнению со свободным лигандом указывает на участие лиганда в комплексообразовании. При 682 cm^{-1} наблюдается полоса внеплоскостных деформационных колебаний гетероциклического кольца.

В низкочастотной области зафиксированы полосы при 513–518 cm^{-1} и 462–466 cm^{-1} , которые отнесены к валентным колебаниям координационных связей Ni–N и Ni–O соответственно. Наличие этих полос подтверждает участие азотного и кислородного донорных центров лиганда в координации и свидетельствует о реализации тридентатного N,N,O-режима. Полосы в области 424–433 cm^{-1} соответствуют колебаниям связи Ni–Cl. Основные параметры ИК-спектров приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Основные параметры ИК-спектров лиганда и его комплексов (cm^{-1})

Соединение	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{N-N})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-O})$
HL	3210–3285	1668	1612	1025	—	—
$[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3545, 3566	1535	1612	1338	567	—
$[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3566	1573*	1573	1338	513–518	462–466

* Для комплекса Ni(II) полоса $\nu(\text{C=O})$ отдельно не разрешается и перекрывается с полосой $\nu(\text{C=N})$ при 1573 cm^{-1}

3.2. Исследование электронных спектров комплексов Cu(II) и Ni(II)

Электронные спектры поглощения синтезированных соединений регистрировали в этаноле в диапазоне 200–600 нм. Молекулярной абсорбционной спектроскопии позволяет получить информацию об электронной структуре комплексов, процессах переноса заряда и особенностях координационной геометрии [6]. Анализ спектров даёт возможность идентифицировать внутримолекулярные переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$, характерные для органического лиганда, а также d–d-переходы и полосы переноса заряда, возникающие при образовании комплексов с ионами переходных металлов.

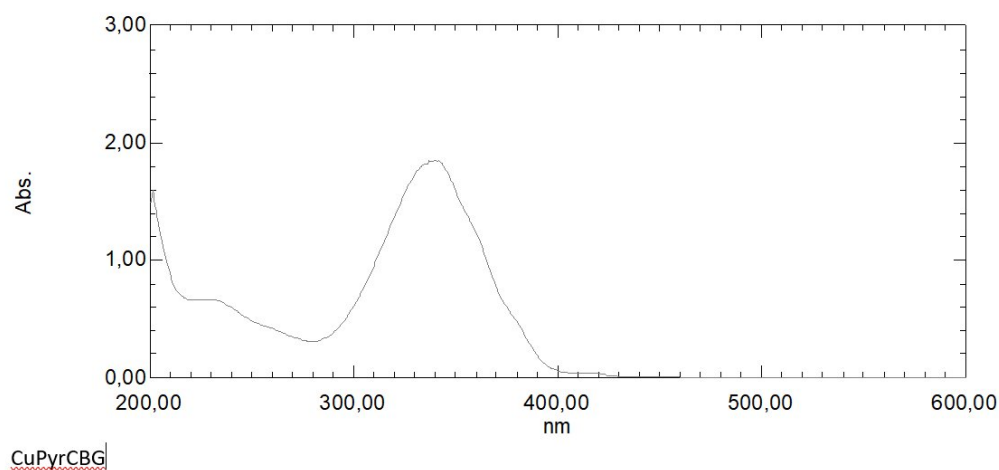


Рисунок 4. Молекулярно-абсорбционный спектр комплекса $[Cu(L)Cl] \cdot H_2O$ (этанол, 200–600 нм)

В электронном спектре комплекса Cu(II) (рис. 4) в области 200–230 нм наблюдается интенсивная полоса, характерная для переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ в сопряжённой системе лиганда. Наиболее выраженной особенностью спектра является широкая интенсивная полоса с максимумом около 340 нм (оптическая плотность $\approx 1,85$ усл. ед.). Эта полоса имеет сложную природу и включает вклад как внутримолекулярных переходов $\pi \rightarrow \pi^*$, так и переходов переноса заряда лиганд $\rightarrow$ металл (LMCT). После 380 нм интенсивность поглощения заметно снижается; в видимой области (500–600 нм) отчётливые d–d-полосы не наблюдаются, что характерно для комплексов меди(II) с сильным лигандным полем, обладающих плоскочватратной либо искажённой геометрией координационного окружения.

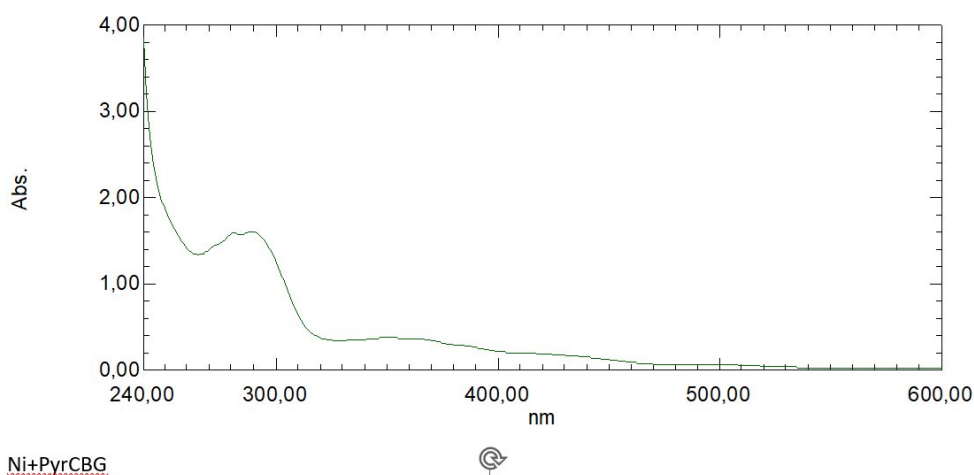


Рисунок 5. Молекулярно-абсорбционный спектр комплекса $[Ni(L)Cl] \cdot H_2O$ (этанол, 240–600 нм)

В УФ-видимом спектре комплекса Ni(II) (рис. 5) наблюдаются две характерные области поглощения. Первая полоса (около 255 нм) имеет относительно низкую интенсивность и соответствует внутримолекулярным переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ в сопряжённой системе лиганда. Вторая, более интенсивная полоса с максимумом около 295 нм (оптическая плотность $\approx 1,6$ усл. ед.) является основной особенностью спектра. Полосы в области 250–300 нм связаны с влиянием иона Ni(II) на π -систему лиганда и с процессами переноса заряда между лигандом и металлическим центром. Постепенное снижение интенсивности в области 365–400 нм объясняется наложением переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ и полос LMCT. В видимой области (450–600 нм) наблюдаются слабовыраженные d–d-переходы, характерные для комплексов никеля(II), что согласуется с плоскоквадратной (с возможным аксиальным искажением до октаэдрической) геометрией координационного узла. Основные спектральные данные приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Данные молекулярно-абсорбционного спектра синтезированных соединений в растворе этанола

Соединение	λ_1 , нм	λ_2 , нм (основной максимум)	λ_3 , нм	Электронный переход
HL	~ 250	—	—	$\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$
$[Cu(L)Cl] \cdot H_2O$	~ 210	340	—	$\pi \rightarrow \pi^*$, LMCT
$[Ni(L)Cl] \cdot H_2O$	~ 255	~ 295	~ 365	$\pi \rightarrow \pi^*$, LMCT, d–d

Как следует из данных таблицы 3, свободный лиганд HL характеризуется интенсивной полосой поглощения около 250 нм, соответствующей переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$. После образования комплексов наблюдаются изменения положения и интенсивности полос, что свидетельствует о перераспределении электронной плотности при координации. Для комплекса $[Cu(L)Cl] \cdot H_2O$ наиболее интенсивная полоса зарегистрирована при 340 нм и отнесена к наложению перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ и процесса LMCT. Для комплекса $[Ni(L)Cl] \cdot H_2O$ основные полосы расположены около 255 и 295 нм, а дополнительное поглощение около 365

нм указывает на вклад переходов LMCT и слабых d–d-переходов. Полученные данные подтверждают участие азот- и кислородсодержащих донорных центров лиганда в координации и согласуются с результатами ИК-спектроскопии

3.3. Предлагаемая модель координационной геометрии

На основании результатов ИК- и молекулярной абсорбционной спектроскопии, а также данных молярной электропроводности предложена модель координационного строения синтезированных комплексов. Предполагаемая структура комплекса $[Me(L)Cl] \cdot H_2O$ ($Me = Cu, Ni$) представлена на рисунке 6.

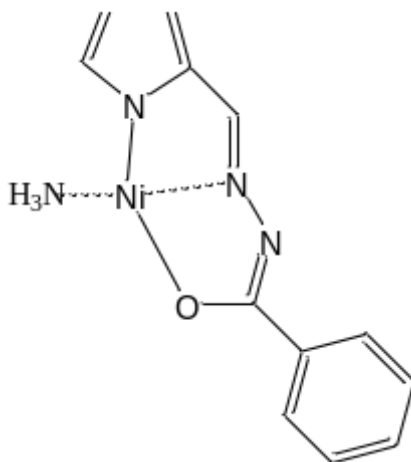


Рисунок 6. Схематическое изображение координационной структуры комплекса $[Me(L)Cl] \cdot H_2O$ ($Me = Cu, Ni$)

Лиганд координируется с ионом металла в тридентатном N,N,O-донорном режиме через депротонированный атом азота пиррольного цикла, атом азота азометиновой группы и атом кислорода карбонильной группы. Координационная сфера металла дополнена хлорид-ионом, который, согласно данным молярной электропроводности, входит во внутреннюю координационную сферу комплекса; молекула воды находится во внешней сфере. Предложенная модель согласуется со смещением полос $\nu(C=N)$ и $\nu(C=O)$, исчезновением полосы $\nu(N-H)$ пиррольного цикла, а также с появлением колебаний $\nu(M-N)$ и $\nu(M-O)$ в ИК-спектрах [5, 10].

4. Заключение

В ходе исследования синтезированы новый гидразоновый лиганд (Е)-N'-[(1H-пиррол-2-ил)метилен]бензогидразид и его комплексы с ионами $Cu(II)$ и $Ni(II)$. Результаты ИК- и молекулярной абсорбционной спектроскопии подтвердили, что лиганд после депротонирования пиррольного фрагмента координируется в тридентатном N,N,O-донорном режиме с образованием преимущественно плоскоквадратных (искажённых) комплексов.

Смещение характеристических полос функциональных групп $C=O$ и $C=N$, исчезновение полосы $N-H$ пиррольного цикла, а также появление полос, соответствующих колебаниям связей $M-N$ и $M-O$, подтверждают образование координационных соединений.

Низкие значения молярной электропроводности свидетельствуют о неэлектролитном характере комплексов и указывают на локализацию хлорид-иона во внутренней координационной сфере.

Полученные результаты демонстрируют высокую координационную способность синтезированного пиррольногогидразоновогоолиганда и подтверждают перспективность дальнейшего изучения его комплексов с переходными металлами с целью оценки их физико-химических и биологических свойств.

Список литературы

1. Anacona J.R., Rodriguez M. Synthesis and antimicrobial activities of metal complexes with Schiff bases derived from 2-furaldehyde and amino acids // *Transition Metal Chemistry*. – 2004. – P. 515–519.
2. Beraldo H., Gambino D. The wide pharmacological versatility of semicarbazones, thiosemicarbazones and their metal complexes // *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*. – 2004. – № 1. – P. 31–39.
3. Chohan Z.H., Kausar S. Synthesis, characterization and biological properties of tridentate NNO, NNS and NNN donor thiazole-derived furanyl, thiophenyl and pyrrolyl Schiff bases and their Co(II), Cu(II), Ni(II) and Zn(II) metal chelates // *Metal-Based Drugs*. – 2000. – № 1. – P. 17–22. – DOI: 10.1155/MBD.2000.17.
4. Jayaseelan P., Dengavel S., Sudhan E. Synthesis, spectroscopic characterization and biological studies of binuclear metal complexes of tridentate NNO donor Schiff base ligand // *Spectrochimica Acta Part A*. – 2012. – P. 693–702.
5. Kumar B., Devi J., Dubey A., Tufail A., Taxak B. Investigation of antituberculosis, antimicrobial and anti-inflammatory efficacies of newly synthesized transition metal(II) complexes of hydrazone ligands: structural elucidation and theoretical studies // *Scientific Reports*. – 2023. – T. 15906.
6. Lever A.B.P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. – 2nd ed. – Amsterdam: Elsevier, 1984. – 863 P.
7. Moreno-Narváez M.E., González-Sebastián L., Colorado-Peralta R. et al. Anticancer and antimicrobial activity of copper(II) complexes with fluorine-functionalized Schiff bases: a mini-review // *Inorganics*. – 2025. – T. 38, № 2. – DOI: 10.3390/inorganics13020038.
8. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. – 6th ed. – New York: Wiley, 2009. – 408 P.
9. Popović G.V., Filipović L. Imidazole and benzimidazole derivatives as ligands in coordination chemistry: a review // *Journal of Molecular Structure*. – 2010. – P. 18–27.
10. Ramesh R., Sivagamasundari M. Synthesis and antifungal activity of metal complexes with N-substituted indole-3-carboxaldehyde benzoylhydrazone // *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*. – 2003. – № 10. – P. 1733–1748.
11. Sridhar S.K., Saravan M., Ramesh A. Synthesis and antifungal activities of Schiff bases of isatin derivatives // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2001. – № 7. – P. 615–625.

-
12. Triviño-Rojas M.K., Jiménez-Lopez S.J., D’Vries R., Aragón-Muriel A., Polo-Cerón D. In vitro antibacterial activities and calf thymus DNA–bovine serum albumin interactions of tridentate NNO hydrazone Schiff base–metal complexes // *Inorganics*. – 2025. – Т. 213, № 7. – DOI: 10.3390/inorganics13070213.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Статья поступила в редакцию: 17.06.2026

Статья принята к публикации: 06.07.2026

Статья опубликована: 07.08.2026

УДК 546.71+546.73+544.47

DOI: 10.32743/UniChem.2026.146.8.23152

Синтез нанокатализаторов на основе оксидов хрома (III) и никеля (II)

Мурадова Дилафруз Кадировна
PhD

доц. кафедры химии Джизакский государственный педагогический университет
Узбекистан, г. Джизак
E-mail: tunikom57@mail.ru

Бабабекова Нафиса Озодовна
студент

Джизакский государственный педагогический университет
Узбекистан, г. Джизак

Synthesis of nanocatalysts based on chromium (III) and nickel (II) oxides

Muradova Dilafruz Kadirovna
PhD, Associate Professor

Department of Chemistry, Jizzakh State Pedagogical University
Uzbekistan, Jizzakh

Bababekova Nafisa Ozodovna

student, Jizzakh State Pedagogical University
Uzbekistan, Jizzakh

Аннотация

В данной статье исследованы получение и физико-химические свойства композитного нанокатализатора $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, синтезированного методом горения раствора (Solution Combustion Synthesis, SCS), а также влияние основных технологических параметров на формирование его структуры и каталитической активности. В составе нанокатализатора оксиды Cr_2O_3 и NiO использованы в качестве активных каталитических фаз, обеспечивающих высокую реакционную способность материала, тогда как Al_2O_3 выполняет функцию термически устойчивого носителя с развитой поверхностью. В качестве смешанных горючих реагентов применялись карбамид и глицин, способствующие интенсивному протеканию экзотермической реакции и формированию высокодисперсной

Библиографическое описание: Мурадова Д.К., Бабабекова Н.О. Синтез нанокатализаторов на основе оксидов хрома (III) и никеля (II) // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 8(146). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23152>

пористой структуры. Изучено влияние температуры и продолжительности прокаливания, значения pH реакционной среды, концентрации растворов нитратов металлов и соотношения компонентов на характеристики получаемого нанокompозита. Установлено, что оптимальными условиями синтеза являются pH 6–7, концентрация исходных растворов 0,1 М и прокаливание при температуре 450°C в течение 3 часов. Полученный нанокатализатор $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ характеризуется высокой дисперсностью, развитой удельной поверхностью, равномерным распределением активных фаз и повышенной каталитической активностью, что делает его перспективным материалом для применения в различных каталитических процессах и технологиях очистки окружающей среды.

Abstract

This article investigates the synthesis and physicochemical properties of a $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite nanocatalyst prepared by the Solution Combustion Synthesis (SCS) method, as well as the influence of key technological parameters on its structural characteristics and catalytic performance. In the nanocatalyst composition, Cr_2O_3 and NiO act as active catalytic phases, providing high catalytic reactivity, while Al_2O_3 serves as a thermally stable support with a well-developed surface area. Urea and glycine were employed as mixed fuel agents, promoting an intensive exothermic combustion process and facilitating the formation of a highly dispersed porous structure. The effects of calcination temperature and duration, reaction medium pH, concentration of metal nitrate precursor solutions, and component ratios on the properties of the resulting nanocomposite were systematically evaluated. The optimal synthesis conditions were determined to be a pH range of 6–7, an initial precursor concentration of 0.1 M, and calcination at 450°C for 3 hours. The synthesized $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocatalyst exhibited high dispersity, a well-developed specific surface area, uniform distribution of active phases, and enhanced catalytic activity. These characteristics demonstrate its significant potential for application in various catalytic processes, including environmental remediation and pollution control technologies.

Ключевые слова: Cr_2O_3 , NiO, Al_2O_3 , композитный нанокатализатор, синтез в режиме горения раствора, прокаливание, каталитическая активность, наноматериалы.

Keywords: Cr_2O_3 , NiO, Al_2O_3 , composite nanocatalyst, Solution Combustion Synthesis, calcination, catalytic activity, nanomaterials.

Введение

В настоящее время одной из актуальных задач современной науки и промышленности является разработка высокоэффективных, экологически безопасных и энергосберегающих технологий, направленных на решение проблем ограниченности энергетических ресурсов и загрязнения окружающей среды[1]. В связи с этим нанохимия и химия нанокатализаторов приобретают всё большее научное и практическое значение [3].

Высокая эффективность нанокатализаторов обусловлена их наноразмерной структурой, обеспечивающей высокую удельную поверхность и большое количество активных центров[4,6]. Это способствует ускорению каталитических процессов, повышению их селективности и снижению энергозатрат. Кроме того, нанокатализаторы на основе оксидов

металлов эффективно применяются для нейтрализации токсичных газов, очистки сточных вод и разложения органических загрязнителей, что определяет их важное экологическое значение [5,7].

В композитном нанокатализаторе $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ оксид алюминия выполняет функцию носителя, обеспечивая высокую термическую и структурную стабильность системы [8]. Благодаря развитой пористой структуре Al_2O_3 способствует равномерному распределению активных фаз Cr_2O_3 и NiO , увеличению удельной поверхности и стабилизации каталитически активных центров, что повышает эффективность окислительно-восстановительных процессов и улучшает каталитические свойства материала [2, 9, 10].

Методы и материалы

Композитный нанокатализатор $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ синтезировали методом горения раствора (Solution Combustion Synthesis, SCS). В качестве смешанного топлива использовали карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и глицин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ в мольном соотношении 2:1. Карбамид обеспечивал интенсивное газовыделение NH_3 и CO_2 с формированием пористой структуры, а глицин комплексовал ионы металлов, стабилизировал процесс горения и способствовал гелеобразованию.

Для синтеза готовили по 500 мл 0,1 М растворов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, что соответствовало 0,05 моль каждой соли. Точные навески составляли: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 14,54 г, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ — 20,01 г, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ — 18,76 г. Соотношение ионов Ni:Cr поддерживали равным 1:1:1. По валентностному балансу окислитель/топливо для стехиометрического режима $\varphi = 1,00$ использовали карбамид — 11,44 г и глицин — 7,15 г; суммарное массовое соотношение топливо/окислитель составляло 0,349.

Растворы солей перемешивали на магнитной мешалке в течение 15 мин, затем вводили рассчитанные количества карбамида и глицина. Смесь нагревали при 80–90°C до испарения воды и образования вязкого геля. Полученный гель переносили в муфельную печь, где при 250–300°C происходило самопроизвольное горение с выделением газов и образованием вспененного нанодисперсного прекурсора. Порошок прокаливали при 450°C в течение 3 ч со скоростью нагрева 5°C/мин для удаления остаточных органических компонентов и формирования оксидной структуры. Установлено, что при температурах выше 500°C усиливалась агломерация частиц, приводящая к уменьшению удельной активной поверхности. Взвешивание проводили на аналитических весах OHAUS Pioneer PX224, pH контролировали pH-метром OHAUS Starter 3100, термообработку осуществляли в муфельной печи SNOL 8.2/1100.

Результаты и обсуждение

На свойства нанокатализатора $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ наибольшее влияние оказывали температура горения, продолжительность прокаливания, pH среды и концентрация исходных растворов. Температура горения изменялась в пределах 250–350°C, а прокаливание проводили при 400–500°C. При температурах ниже 400°C оксидные фазы формировались не

полностью, тогда как выше 500°C наблюдались агломерация частиц и снижение удельной поверхности. Оптимальным режимом было признано прокаливание при 450°C в течение 3 часов.

По данным РФА, в образце, прокалённом при 450°C, формировались кристаллические фазы NiO и Cr₂O₃, а Al₂O₃ находился преимущественно в высокодисперсной слабо кристаллизованной форме. Отсутствие фаз нитратов и гидроксидов подтверждало полное разложение прекурсоров. Средний размер кристаллитов составлял 18–24 нм. ИК-спектры показали исчезновение полос нитрат-ионов при 1380–1450 см⁻¹ и появление полос в области 450–650 см⁻¹, соответствующих связям Ni–O, Cr–O и Al–O. При pH 6–7 формировалась однородная вспененная мезопористая структура. Удельная поверхность ВЕТ оптимального образца составила 164,7 м²/г, общий объём пор — 0,38 см³/г, средний диаметр пор — 9,2 нм. Для образцов, прокалённых при 400 и 500°C, ВЕТ-площадь снижалась до 132,4 и 91,6 м²/г соответственно, что подтверждает преимущество режима 450°C.

Каталитическую активность оценивали в реакции парофазного превращения первичного спирта с аммиаком при соотношении спирт₃ = 1:3. При 325°C конверсия спирта составила 86,2 %, селективность по целевому нитрилу — 89,4 %, выход продукта — 77,1 %. После 6 часов работы снижение активности не превышало 4 %, что указывает на термостабильность и устойчивость катализатора к дезактивации.

Заключение

Таким образом, условия SCS-синтеза при pH 6–7, прокаливании 450°C в течение 3 часов обеспечивают получение нанодисперсного Cr₂O₃/NiO/Al₂O₃-катализатора с развитой мезопористой структурой, высокой удельной поверхностью и выраженной каталитической активностью.

Полученный в оптимальных условиях композитный нанокатализатор Cr₂O₃/NiO/Al₂O₃ характеризовался высокой дисперсностью, развитой удельной поверхностью и высокой каталитической активностью. Совместное использование карбамида и глицина способствовало стабилизации процесса горения и равномерному формированию наночастиц.

Список литературы

1. Baranov N.N. Nanocomposite metal oxides and their application // Advanced Materials. – 2022. – P. 45–52.
2. Chen J., Xu L., Li W. NiO nanostructures: synthesis and catalytic properties // Journal of Materials Chemistry A. – 2020. – № 27. – P. 13502–13520.
3. Kumar R., Kumar G. Nanostructured metal oxides for catalytic applications // Journal of Alloys and Compounds. – 2021.
4. Li W., Wang F. Synthesis and characterization of NiO nanoparticles // Materials Chemistry and Physics. – 2019.
5. Li W., Kovarik L., Mei D. et al. NiO-based nanocatalysts: structure–activity relationships // Nature Communications. – 2020. – P. 1–10.

6. Singh J., Kumar P. Catalytic applications of Cr₂O₃-based nanocomposites // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2022.
7. Sun C., Li H., Chen L. Nanostructured metal oxides for catalytic applications // Energy & Environmental Science. – 2020. – P. 8475–8505.
8. Wang D., Li Y. Nanocrystalline metal oxides as heterogeneous catalysts // Advanced Materials. – 2021. – T. 2008051.
9. Zhang L., Zhao Z. Transition metal oxide catalysts for CO oxidation // Applied Catalysis B: Environmental. – 2021. – T. 119822.

UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

Электронный научный журнал

№ 8(146)

Август 2026 г.

Часть 1

Мнение авторов может не совпадать с позицией редакции.

Издание содержит научную информацию и в соответствии с ч. 4 ст. 1
Федерального закона от 29.12.2010 № 436-ФЗ «О защите детей от информации,
причиняющей вред их здоровью и развитию» не подлежит классификации
(маркировке) по возрастным категориям

Издательство ООО «Юниверсум»

Объём издания: 56 с.

Минимальные системные требования: процессор с частотой от 1,3 ГГц; ОЗУ от
512 МБ; программа для чтения PDF-файлов; доступ к сети Интернет

Дата размещения в сети Интернет: 07.08.2026

Журнал размещается в:

CYBERLENINKA

НАУЧНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ
БИБЛИОТЕКА
eLIBRARY.RU

Google
scholar

ULRICHSWEB
GLOBAL SERIALS DIRECTORY

>BASE

СОЦИОНЕТ

OpenAIRE



Registry of Open Access
Repositories (ROAR)