Проект РФФИ № 14-03-31485 «мол_а»
по теме:

«Синтез и исследование катализаторов гидротермального окисления с регулируемой пористой структурой»

Руководитель:
с.н.с. лаб. сорбционных процессов, к.х.н. Папынов Е.К.

Исполнители:
н.с. лаб. сорбционных процессов, к.х.н. Майоров В.Ю.
н.с. лаб. сорбционных процессов, к.х.н. Егорин А.М.
ст. лаборант-исследователь лаб. сорбционных процессов Шичалин О.О.

2014-2015 гг.

Фундаментальная научная проблема, на анализ и обобщение результатов по которой направлен проект:

Контролируемый синтез пористых каталитических систем эффективных в технологиях глубокой переработки жидких радиоактивных отходов..

Конкретная фундаментальная задача в рамках указанной проблемы:

Контролируемый синтез (мезо-, макро-) пористых оксидов марганца, титана, молибдена и вольфрама, выявление основных особенностей формирования их фазового состава и структуры от условий синтеза, а также установление влияния способов удаления темплата на их каталитическую активность в процессах гидротермального окисления органических комплексов металлов (Co-, Cu-ЭДТА).

Основные результаты полученные в ходе выполнения проекта:

1. Методом темплатного темплатного золь-гель синтеза получены новые наноструктурированные оксиды переходных металлов (марганца, титана, железа, вольфрама, молибдена) с развитой структурой макропор (средний размер 160 нм), регулирование которой предлагается проводить путем использования коллоидного органического темплата типа «ядро-оболочка», в частности промышленной эмульсии марки КЭ 13-36, коллоидные свойства которой впервые изучены в рамках данного проекта:

- Мицеллы эмульсии имеют ярко выраженный не скомпенсированный отрицательный заряд, за счет чего являются высоко мобильными в растворе; они стабильны в широком диапазоне pH; термостабильны при температуре кипения жидкости, что определяет их коллоидную устойчивость; характеризуются узким распределением по размеру, порядка 160 нм и имеют четкую сферическую форму.

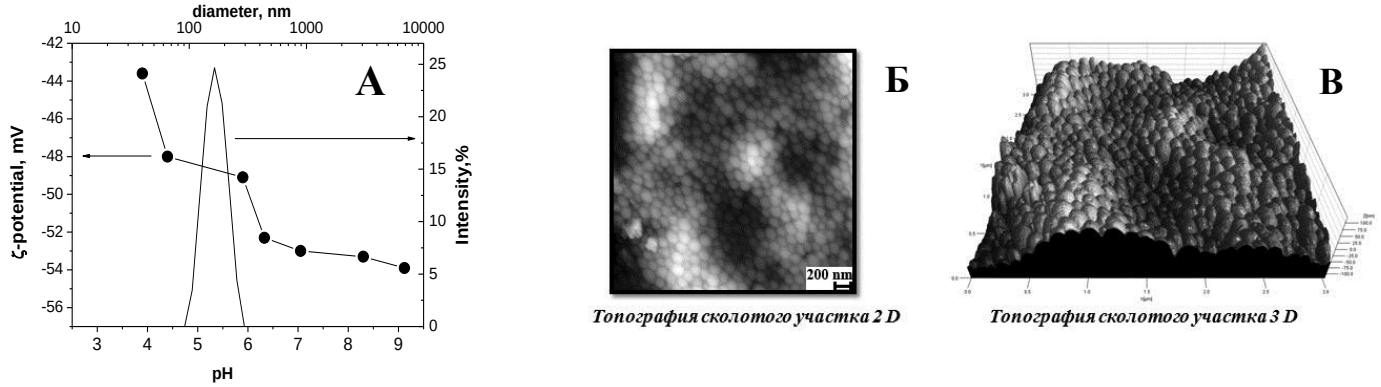


Рисунок. 1 (А)- физико-химические характеристики (Б) и (В)- АСМ изображения мицелл эмульсии КЭ 13-36.

2. Разработан способ получения макропористых материалов на основе оксидов переходных металлов (марганец, титан, железо, вольфрам, молибден) с иммобилизованными наночастицами благородных металлов (золото, палладий). Впервые установлена возможность использования частиц промышленной эмульсии марки КЭ 13-36, в качестве нанореакторов для иммобилизации наночастиц благородных металлов в пористый объем оксидов. Функционализация темплата включает следующие стадии:

- Добавление к раствору эмульсии раствор соли благородного металла, напрмер раствор тетрахлоурата золота;
- Восстановление тетрахлоурат ионов золота до металлического состояния в растворе эмульсии известными методами: (А)- УФ-индуцирование, (Б)- термическое, (В)- гидразином.

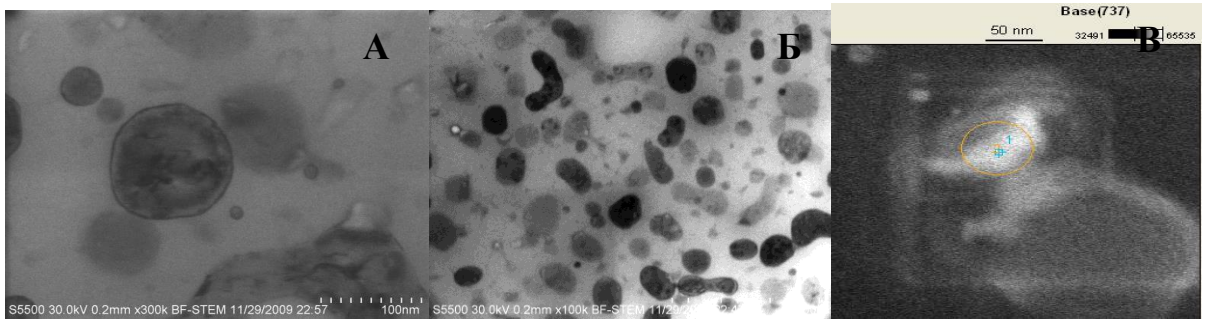


Рисунок. 2 ПЭМ-изображения восстановленных частиц золота в растворе эмульсии КЭ 13-36.

- Введение эмульсии функционализированной наночастицами благородных металлов (золота) в золь-гель процесс с последующим формированием конечного оксида.

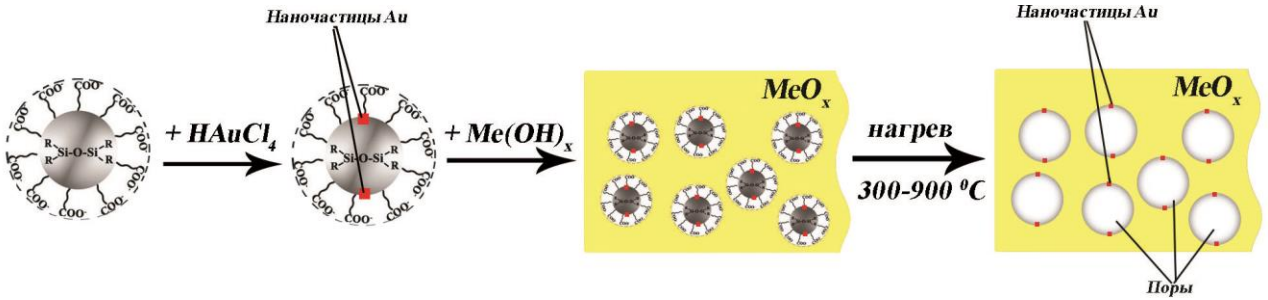


Рисунок 3. Общая схема синтеза пористого оксидного материала с иммобилизованными наночастицами золота.

- Определены оптимальные температурные и газовые условия удаления коллоидного темплата при которых формируются материалы с заранее заданным составом и структурными характерстиками. Выявлены закономерности влияющие на морфологические параметры и химический состав оксидов, с применением современных физико-химических методов исследования.

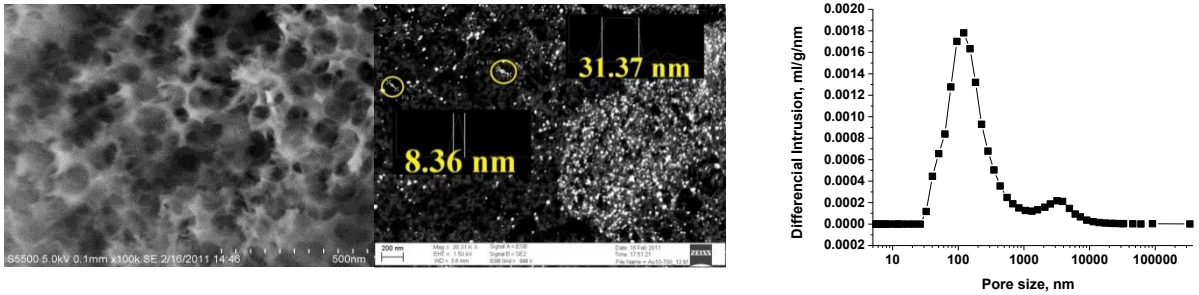
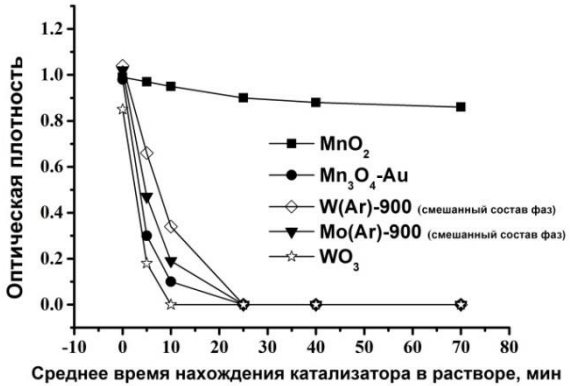


Рисунок 4. (А)- СЭМ, (Б)- ТЭМ изображения, (В)- порограмма макропористого оксида вольфрама с иммобилизованными наночастицами золота.

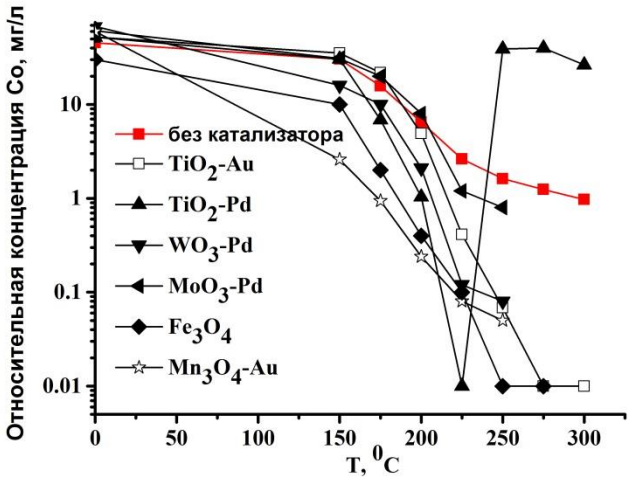
3. Изучены каталитические свойства новых макропористых материалов на основе соединений марганца, железа, вольфрама и молибдена, в том числе содержащие наночастицы благородного металла (золото, палладий), полученные темплатным золь-гель синтезом с использованием коллоидного темплата (силоксан-акрилатного латекса). Исследования проводили в условиях:

- жидкофазного окисления органического красителя (метиленовый синий) в присутствии перекиси водорода:



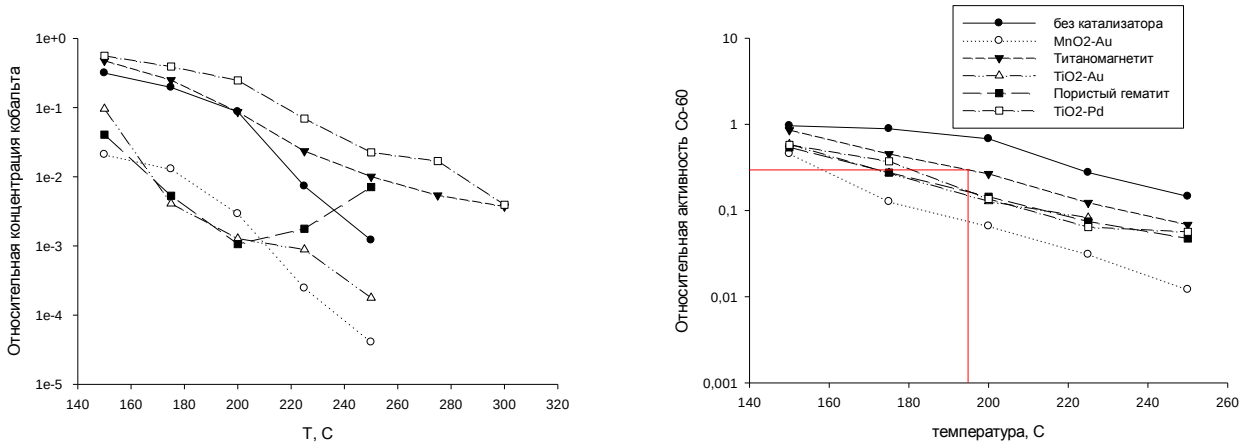
Выявлено, что фазовый состав является наиболее определяющим фактором каталитической активности синтезируемых материалов. При этом показано, что наибольшую каталитическую активность при окислении органического красителя проявляют макропористые оксиды металлов, в частности, содержащие наночастицы благородных металлов.

- гидротремальных условиях окисления устойчивых металлорганических комплексов (Co-ЭДТА и Cu-ЭДТА)



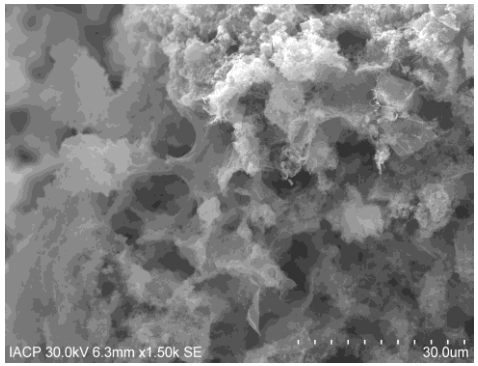
Установлено, что макропористые каталитические системы, особенно содержащие наночастицы благородных металлов, проявляют высокую активность в данных процессах и могут быть применимы в реальных условиях гидротермальной очистки растворов радиоактивных растворов (ЖРО).

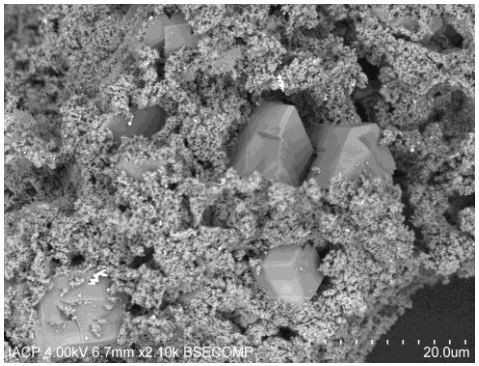
4. Проведены испытания макропористых катализаторов в условиях гидротермальной очистки реального кубового остатка выпарной установки (УГПКО-01) на АЭС от радионуклида ^{60}Co.



По результатам испытаний показано, что все исследуемые макропористые материалы, в частности, содержащие наночастицы благородных металлов, проявляют высокую каталитическую активность в гидротермальных условиях очистки ЖРО.

- изучена микроструктура (морфология) испытуемых катализаторов до (а) и после (б) гидротермального процесса очистки кубовых остатков выпарных аппаратов, на примере диоксида марганца.





Выявлено, что продукты окисления (кристаллические оксиды кобальта и меди) импрегнируются в объем макропористого катализатора, тем самым не кольматируются на поверхности и не блокирую его активные центры (не отравляют катализатор).

Степень новизны полученных результатов:

Предложен оригинальный метод темплатного золь-гель синтеза пористых материалов на основе соединений переходных металлов (марганец, титан, железо, вольфрам, молибден) перспективных в качестве эффективных катализаторов окисления. Доказана целесообразность применения полимерной эмульсий типа «ядро-оболочка» промышленной марки КЭ 13-36 в качестве темплатирующего агента для формирования развитой макропористой структуры оксидов. Выявлены закономерности, влияющие на морфологические параметры и химический состав материалов, с применением современных физико-химических методов исследования. Определены оптимальные температурные и газовые условия синтеза макропористых оксидных систем с заранее заданным набором состава и характеристик.

Разработан способ получения макропористых материалов на основе соединений переходных металлов (марганец, титан, железо, вольфрам, молибден) с иммобилизованными наночастицами благородных металлов (золото, палладий). Впервые установлена возможность использования частиц промышленной эмульсии марки КЭ 13-36, в качестве нанореакторов для иммобилизации наночастиц благородных металлов в пористый объем оксидов. П

Впервые для синтезированных и исследуемых материалов изучена их каталитическа эффективность в реакциях гидротермального окисления металлорганических комплексов радионуклидов ^{60}Co, представляющих основу кубовых остатков выпарных аппаратов (УПГО-1). Установлено, что полученные катализаторы обеспечивают снижение температуры гидротермального процесса минимум на 50 °С.

Предлагаемый способ обеспечивает получение новых пористых неорганических систем с развитой макропористой структурой, с высокоэффективными каталитическими свойствами, что определяет их успешное использование для решения практических задач в области катализа, в частности в области каталитической переработки жидких радиоактивных отходов.

Основные публикации по Проекту:

Шичалин О.О., Папынов Е.К., Майоров В.Ю., Ткаченко И.А., Кобыляков С.П., Сокольницкая Т.А., Авраменко В.А. Темплатный золь-гель синтез наноструктурированных оксидов железа и магнитных композитов на их основе / Третья международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» Тезисы докладов. 8-12 сентября 2014г. г. Суздаль. 2014. ОАО «Издательство «Иваново». – с.148-149 ISBN 978-5-85229-486-9. (тезисы)

Папынов Е.К., Паламарчук М.С., Майоров В.Ю., Шичалин О.О., Непомнящий А.С., Кайдалова Т.А., Голуб А.В., Сокольницкая Т.А., Авраменко В.А. Макропористые катализаторы для жидкофазного окисления на основе оксидов вольфрама // Современные наукоемкие технологии.- 2015. - № 12(3). – С. 434-438 (статья).