

Научная статья
УДК 54.052
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.001

ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ ОСАДКОПРЕОБРАЗУЮЩИХ ПОРОШКОВЫХ РЕАГЕНТОВ AgI-MSM-41

**Анастасия Сергеевна Аверкина¹, Наталья Борисовна Кондрашова²,
Виктор Александрович Вальцифер³**

^{1–3}Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия

¹Anastasiya.Av11@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6833-2867>

²kondrashova_n_b@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8535-8033>

³valtsiferv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8671-739X>

Аннотация

Предложен метод синтеза гибридного порошкового осадкопреобразующего порошкового реагента AgI-MSM-41 методом пастоформирования. Получены образцы гибридного порошка с различным соотношением [Ag]/[Si]. Проведен сравнительный анализ технических свойств осадкопреобразующих порошков AgI-MSM-41. Изучено влияние синтезированных гибридов в отношении разрушения теплого и переохлажденного туманов.

Ключевые слова:

гибридные порошковые материалы, диоксид кремния, иодид серебра, искусственные осадки, туманы

Для цитирования:

Аверкина, А. С. Получение гибридных осадкопреобразующих порошковых реагентов AgI-MSM-41 / А. С. Аверкина, Н. Б. Кондрашова, В. А. Вальцифер // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 9–14. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.001.

Original article

SYNTHESIS OF HYBRID POWDER SEDIMENT-CONVERTING POWDER REAGENTS AgI-MSM-41

Anastasiya S. Averkina¹, Natalya B. Kondrashova², Viktor A. Valtsifer³

^{1–3}Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of the RAS, Perm, Russia

¹Anastasiya.Av11@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6833-2867>

²kondrashova_n_b@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-8535-8033>

³valtsiferv@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-8671-739X>

Abstract

A method for the synthesis of the AgI-MSM-41 hybrid powder precipitate-forming powder reagent by the past-formation method is proposed. Samples of hybrid powder with different [Ag]/[Si] ratios were obtained. A comparative analysis of the technical properties of AgI-MSM-41 sediment-forming powders has been carried out. The effect of the synthesized hybrids on the destruction of warm and supercooled fogs has been studied.

Keywords:

hybrid powder materials, silicon dioxide, silver iodide, artificial precipitation, fogs

For citation:

Averkina, A. S. Synthesis of hybrid powder sediment-converting powder reagents AgI-MSM-41 / A. S. Averkina, N. B. Kondrashova, V. A. Valtsifer // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 9–14. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.001.

Введение

Технологии искусственного управления осадками предполагают предотвращение чрезвычайной ситуации, связанной с ухудшением метеорологической обстановки [1–11] под воздействием грозových/дождевых облаков, а также теплых и переохлажденных туманов. В технологии искусственного управления осадками наибольшее применение имеют твердофазные порошковые реагенты, позволяющие воздействовать на фазовое состояние молекул воды атмосферы либо приводящие к принудительному осаждению частиц воды за счет их укрупнения и формирования нисходящих потоков [4–7].

Наиболее распространенный реагент — иодид серебра [6–8]. Он имеет ряд существенных ограничений, в том числе отсутствие активности при положительных температурах (что важно в случае теплых туманов), а также отличается низкими техническими свойствами. Улучшение эксплуатационных свойств может быть достигнуто благодаря применению порошков, обладающих высокой сыпучестью

и распыляемостью, — диоксида кремния (различные типы). Поэтому разработка способов синтеза полифункционального материала AgI-MCM-41, который оказывает осадкопреобразующее действие в отношении влаги воздуха, является актуальной задачей.

Экспериментальная часть

Гибридный порошковый материал AgI-MCM-41 (ГПМ AgI-MCM-41) синтезирован методом пастоформирования (метод «МПФ»): кристаллизация иодида серебра из его предшественников (нитрата серебра и иодида калия) в матрице диоксида кремния с известными текстурно-структурными свойствами. Сам метод пастоформирования представляет собой процесс пропитки готовой кремнеоксидной матрицы коллоидным раствором иодида серебра. В качестве структуроформирующих агентов (темплатов) при получении кремнеоксидной матрицы со структурой пор MCM-41 использован катионогенный ПАВ — цетилтриметиламмония бромид (СТАВ, $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$, Aldrich). Мольные соотношения компонентов синтеза кремнеоксидной матрицы взяты из результатов предыдущих работ [12, 13]: 1 TEOS : 0,2 СТАВ : 3,5 NH_3 : 100 H_2O — MCM-41. Гидротермальную смесь кремнеоксидной матрицы MCM-41 перемешивали на магнитной мешалке, затем помещали в автоклав и выдерживали при различных температурах в зависимости от типа кремнеземной матрицы: 100 °C в течение 48 ч. После гидротермальной выдержки матрицу MCM-41 фильтровали, промывали дистиллированной водой, сушили и прокаливали для удаления темплата при температуре 650 °C в течение 5 ч.

В качестве прекурсоров иодида серебра брали нитрат серебра ($Ag(NO_3)_2$, 99 %, Sigma Aldrich) и иодид калия (KI, 97 %, Sigma Aldrich). Прекурсоры иодида серебра при получении ГПМ AgI-MCM-41 добавляли в водную суспензию кремнеоксидной матрицы, обеспечивая мольное соотношение $[Ag]/[Si]$, равное 0,003, 0,009, 0,020, 0,045 и 0,08. Иодид калия брали в избытке по отношению к нитрату серебра ($[KI] : [Ag] = 4$), гарантируя таким образом полноту протекания реакции.

Физико-химические свойства синтезированных порошков образцов ГПМ AgI-MCM-41 определены инструментальными методами анализа.

Фазовое состояние и структурные свойства гибридных порошковых материалов AgI-MCM-41 определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) при использовании CuK_{α} -излучения ($\lambda_{cp} = 1,54 \text{ \AA}$). Сканирование проводилось в угловом интервале $2\theta = 1,4^\circ\text{--}10^\circ$ и $10^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом 0,01–0,005, время накопления сигнала 1,5–2 с. Спектры идентифицировали с использованием картотеки JSPDS. Средний размер кристаллитов определяли по формуле Селякова — Шеррера: $D = K \lambda / (\beta \cos \theta)$, где $K = 0,89$; $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$; β — полуширина рефлекса (100), рад.; θ — дифракционный угол рефлекса, град.

Текстурные свойства ГПМ определяли методом низкотемпературной сорбции азота на приборе ASAP 2020 (Micromeritics, США) после дегазации исследуемого материала в вакууме при температуре 90 °C в течение 3 ч. Удельную поверхность образцов ($S_{вет}$) и общий объем пор (V_{tot}) определяли методом БЭТ, распределение пор по размерам определяли по изотермам десорбции, используя метод BJH в интервале размеров пор 1,7–300 нм.

Технические свойства ГПМ AgI-MCM-41 оценены с помощью методов и методик, установленными нормативными документами Российской Федерации. Исследование активности реагентов при разрушении туманов проводили с помощью специально разработанной в «ИТХ УрО РАН» климатической камеры, представляющей собой герметичную термоизолированную кубическую емкость (объем 8 м³) с установленными в ней приборами: источником ультразвукового увлажнения (производительностью 310 мл/ч), генератором распыления ГПМ AgI-SiO₂ (пескоструйный пистолет с диаметром форсунки 2 мм), компрессором (6 бар), лазерными датчиками (датчик положения оптический CDR-10X), регистрирующими рассеивание луча (сопротивление фототранзисторов). Поддержание температурного режима в камере осуществлялось с помощью системы кондиционирования.

Результаты исследований

Результаты рентгенофазового анализа показали, что во всех синтезированных образцах гибридного осадкопреобразующего порошка AgI-MCM-41 вне зависимости от соотношения $[Ag]/[Si]$ происходит формирование кристаллического иодида серебра (в том числе и в форме Iodargyrite), о чем свидетельствуют рефлексы, полученные при съемке в области $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ ($2\theta = 22\text{--}25^\circ, 33^\circ, 39^\circ, 43^\circ, 47^\circ$). Размеры кристаллитов, рассчитанные по уравнению Селякова — Шеррера составляют 19,34,

32,13, 30,65, 40,01 и 48,69 при соотношении $[Ag]/[Si]$, равном 0,003, 0,009, 0,020, 0,045 и 0,08 соответственно.

Исследование ГПМ AgI-SiO₂ методом низкотемпературной сорбции азота показало, что текстурные свойства гибридов определяются текстурными свойствами кремнеоксидной матрицы. По мере увеличения содержания иодида серебра в составе гибрида отмечено уменьшение величины удельной площади поверхности. Основные показатели текстурных свойств для синтезированных ГПМ AgI-MCM-41 приведены в табл. 1.

Для определения возможности реального применения синтезированного гибридного порошкового материала AgI-MCM-41 оценены технические свойства, такие как степень сыпучести, распыляемость и активность в отношении деструкции туманов, различных типов. Сыпучесть порошкового гибрида оценивали по двум показателям — время истечения и угол естественного откоса (согласно рекомендациям Общей фармакопейной статьи 1.4.2.0016.15 «Степень сыпучести порошков»). Распыляемость порошкового реагента может быть косвенно оценена путем определения объемной массы [15]. Результаты определения технических свойств синтезированных гибридов AgI-MCM-41 представлены в табл. 2. В ходе проведения экспериментов отмечено незначительное изменение сыпучести гибрида по сравнению с исходной кремнеоксидной матрицей MCM-41. Также установлено, что по мере увеличения соотношения $[Ag]/[Si]$ происходит снижение показателя распыляемости, что связано с увеличением массы порошкового реагента.

Таблица 1

Текстурные свойства ГПМ AgI-MCM-41 при различных соотношениях $[Ag]/[Si]$
(усредненные значения)

Соотношение $[Ag]/[Si]$ в составе ГПМ AgI-MCM-41	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	V_{tot} , см ³ /г	Размер пор, нм (десорбция)
0,003	877	0,81	3,7
0,009	813	0,82	4,1
0,020	724	0,8	3,9
0,045	449	0,43	4,2
0,080	320	0,37	4,7

Примечание. Для немодифицированной кремнеоксидной матрицы типа MCM-41 определены следующие значения: $S_{\text{ВЕТ}}$ — 1088 м²/г; V_{tot} — 0,84 см³/г; размер пор (десорбция) — 3,2 нм.

Таблица 2

Технические свойства ГПМ AgI-MCM-41 при различных соотношениях $[Ag]/[Si]$
(усредненные значения)

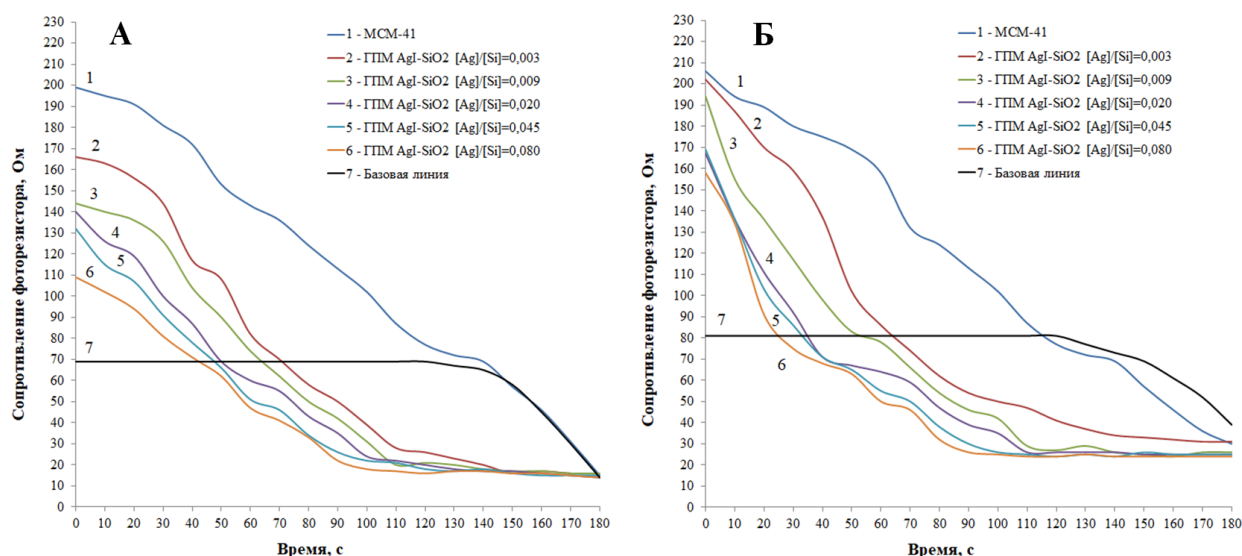
Соотношение $[Ag]/[Si]$ в составе ГПМ AgI-MCM-41	Время истечения, с	Угол естественного откоса α , °	Объемная масса, г/см ³
0,003	4,4	27,7	0,078
0,009	4,4	27,9	0,096
0,020	4,4	28,2	0,114
0,045	4,3	28,3	0,129
0,080	4,3	28,5	0,141

Примечание. Для немодифицированной кремнеоксидной матрицы типа MCM-41 определены следующие значения: время истечения — 4,6 с; α — 27,3°; объемная масса — 0,063 г/см³.

В специально разработанной «ИТХ УрО РАН» климатической камере исследована активность деструкции различных туманов под действием синтезированных гибридов AgI-MCM-41. Анализ результатов позволил отследить динамику разрушения как переохлажденного (сформированного при –5 °С), так и теплого (сформированного при +5 °С) тумана. Динамика рассеивания тумана представлена на рисунке, на котором базовая линия (линия 7) отражает естественное разрушение тумана без воздействия реагентов.

На основании полученных данных установлено, что образцы синтезированных ГПМ AgI-MCM-41 проявляют эффективность в отношении как переохлажденных, так и теплых туманов. Отмечено, что по мере увеличения соотношения $[Ag]/[Si]$ в составе осадкопреобразующего реагента

увеличивается активность гибрида в отношении деструкции тумана. Предполагается, что это объясняется увеличением ядер зародышеобразования (в случае переохлажденных туманов) и формированием нисходящих потоков частиц-капель за счет увеличением веса агломерата (в случае теплых туманов).



Динамика разрушения тумана по методу «МПФ» при температурах -5°C (А) и $+5^{\circ}\text{C}$ (Б) при использовании ГПМ AgI-MCM-41

Выводы

Рассмотрен процесс получения осадкопреобразующего реагента AgI-MCM-41 методом пастоформирования, который предполагает проявление свойств исходной кремнеоксидной матрицы.

Установлено, что все образцы синтезированных гибридов AgI-MCM-41 содержат в своем составе кристаллический иодид серебра, в том числе и в форме Iodargyrite, необходимой для зародышеобразования.

Отмечено, что текстурные показатели ГПМ AgI-MCM-41 определяются свойствами исходной кремнеоксидной матрицы, а такой показатель, как величина удельной площади поверхности, имеет обратно пропорциональную взаимосвязь с величиной мольного соотношения $[\text{Ag}]/[\text{Si}]$.

Показано, что синтезированные порошки AgI-MCM-41 близки по техническим свойствам с немодифицированным MCM-41, однако по мере увеличения соотношения $[\text{Ag}]/[\text{Si}]$ происходит снижение показателя распыляемости в связи с увеличением веса агломерата гибрида.

Определено, что синтезированные гибридные порошковые материалы проявляют активность в отношении теплых и переохлажденных туманов, что связано с интенсификацией нисходящих потоков движения и процесса льдообразования. Таким образом, отмечено, что синтезированные гибриды AgI-MCM-41 проявляют несколько механизмов воздействия на влагу атмосферы и могут использоваться в качестве осадкопреобразующих реагентов в технологиях искусственного управления осадками.

Список источников

1. Фролов А. В. // Труды VII Всероссийского метеорологического съезда. Санкт-Петербург, 2014. С. 9–31.
2. Козлова. Н. А. Оценка ресурсов облачности над Центральным районом Европейской территории России в задачах активных воздействий : дис. ... канд. геогр. наук. СПб., 2019. 172 с.
3. Труды Военно-космической академии имени А.Ф. Можайского / А. П. Доронин [и др.]; ФГБВОУ ВО «Военно-космическая академия имени А.Ф. Можайского» МО РФ. СПб., 2014. С. 125–134.
4. Очерки и истории активных воздействий на метеорологические процессы в СССР и на постсоветском пространстве М. Ч. Залиханов [и др.]. СПб.: РГГМУ, 2017. 352 с.

5. Современная концепция метеозащиты мегаполисов методами активных воздействий // Метеорология и гидрология / Б. П. Колосков [и др.]. 2010. № 8. С. 21–32.
6. Частухин А. В. Экспериментальные и теоретические исследования эффективности применения реагентов для воздействия на облака и туманы : дис. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик, 2018. 132 с.
7. Ice nucleation efficiency of AgI: review and new insights / C. Marcolli [et al.] // Atmos. Chem. Phys. 2016. Vol. 16, I. 14. P. 8915–8937.
8. The Many Faces of Heterogeneous Ice Nucleation: Interplay Between Surface Morphology and Hydrophobicity / M. Fitzner [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 2015. Vol. 137, I. 42 P. 13658–13669.
9. Колосков Б. П. Планирование и физико-статистическая оценка эффективности искусственного регулирования осадков методами активных воздействий : дис. ... докт. физ.-мат. наук. Нальчик, 2010. 312 с.
10. Калов Х. М. Физические основы, методы и средства активных воздействий на грозово-градовые облака и туманы. Нальчик, 2010. 219 с.
11. Бедило М. В., Заворотный А. Г., Неровных А. Н. Опасные природные процессы. М., 2020. 308 с.
12. Яхонтов А. Д. Курс взрывчатых веществ. М. ; Л. ; Новосибирск: Госгориздат, 1933. 245 с.
13. Effect of organic-silane additives on textural-structural properties of mesoporous silicate materials / N. B. Kondrashova [et al.] // Microporous Mesoporous Mater. 2012. Vol. 153, I. 5. P. 275–281.
14. Модифицированные мезопористые материалы MCM-48 и их сорбционная способность по отношению к ионам цветных металлов / Т. Д. Батуева [и др.] // ЖПХ. 2017. Т. 90, № 11. С. 1746–1752.
15. Мурашкина И. А., Аксенова Г. И., Васильев И. Б. Порошки: учеб. пособие. Иркутск, 2013. 50 с.

References

1. Frolov A. V. *Trudy VII Vserossiyskogo meteorologicheskogo s"ezda*. [Proceedings of the VII All-Russian Meteorological Congress]. Saint-Petersburg, 2014, pp. 9–31. (In Russ.).
2. Kozlova N. A. *Ocenivanie resursov oblachnosti nad Central'nyim rajonom Evropejskoj territorii Rossii v zadachah aktivnykh vozdeystviy*. Diss. kand. geogr. nauk. [Estimation of cloud resources over the Central region of the European Territory of Russia in the tasks of active impacts. PhD (Geography) diss.]. Saint-Petersburg, 2019, 172 p.
3. Doronin A. P., Kozlova N. A., Petrochenko V. M., Tolstobrova N. B. *Trudy Voenno-kosmicheskoy akademii imeni A.F. Mozhajskogo. FGBVOU VO «Voenno-kosmicheskaya akademiya imeni A.F. Mozhajskogo» MO RF* [Coll. Proceedings of the A.F. Mozhaisky. Saint-Petersburg, 2014, pp. 125–134. (In Russ.).
4. Zalikhanov M. Ch., Shchukin G. G., Dyadyuchenko V. N., Fedchenko L. M., Korneev V. P., Stasenko V. N., Ugryumov A. I. *Ocherki i istorii aktivnykh vozdeystviy na meteorologicheskie processy v SSSR i na postsovetском prostranstve* [Essays and histories of active influences on meteorological processes in the USSR and in the post-Soviet space]. Saint-Petersburg, 2017, 352 p.
5. Koloskov B. P., Korneev V. P., Petrov V. V., Beryulev G. P., Danelyan B. G. *Sovremennaya koncepciya meteozashchity megapolisov metodami aktivnykh vozdeystviy* [Modern concept of weather protection of megacities by methods of active influences]. *Meteorologiya i gidrologiya* [Meteorology and Hydrology], 2010, No. 8, pp. 21–32. (In Russ.).
6. Chastukhin A. V. *Eksperimental'nye i teoreticheskie issledovaniya effektivnosti primeneniya reagentov dlya vozdeystviya na oblaka i tumany*. Diss. kand. fiz.-mat. nauk [Experimental and theoretical studies of the effectiveness of reagents for exposure to clouds and fogs. PhD (Phys.-Math.) diss.]. Nalchik, Roshydromet, 2018, 132 p.
7. Marcolli C., Nagare B., Welti A., Lohmann U. Ice nucleation efficiency of AgI: review and new insights. *Atmos. Chem. Phys.*, 2016, Vol. 16, I. 14, pp. 8915–8937.
8. Fitzner M., Sossio G. C., Cox S. J., Michaelide A. The Many Faces of Heterogeneous Ice Nucleation: Interplay Between Surface Morphology and Hydrophobicity. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, Vol. 137, I. 42, pp. 13658–13669.
9. Koloskov B. P. *Planirovanie i fiziko-statisticheskaya ocenka effektivnosti iskusstvennogo regulirovaniya osadkov metodami aktivnykh vozdeystviy*. Diss. dokt. fiz.-mat. nauk [Planning and physical and statistical evaluation of the effectiveness of artificial regulation of precipitation by methods of active influences. Dr. Sci. (Phys.-Math.) diss.]. Nalchik, 2010, 312 p.
10. Kalov Kh. M. *Fizicheskie osnovy, metody i sredstva aktivnykh vozdeystviy na grozovo-gradovye oblaka i tumany* [Physical bases, methods and means of active influence on thunderclouds and fogs], Nalchik, 2010, 219 p.
11. Bedilo M. V., Zavorotny A. G., Nerovnyh A. N. *Opasnye prirodnye yavleniya* [Dangerous natural processes]. Moscow, 2020, 308 p.
12. Yakhontov A. D. *Kurs vzryvchatykh veshestv* [Explosives course]. Moscow, Leningrad, Novosibirsk, 1933, 245 p.
13. Kondrashova N. B., Saenko E. V., Lebedeva I. I., Valtisfer V. A., Strelnikov V. N. Effect of organic-silane additives on textural-structural properties of mesoporous silicate materials. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, Vol. 153, No. 5, pp. 275–281.

14. Batueva T. D., Kondrashova N. B., Kuzmicheva N. D., Tiunova T. G., Shcherban M. G. Modificirovannye mezoporistye materialy MSM-48 i ih sorbcionnaya sposobnost' po otnosheniyu k ionam cvetnyh metallov [Modified mesoporous materials MCM-48 and their sorption capacity with respect to non-ferrous metal ions]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 2017, Vol. 90, No. 11, pp. 1746–1752. (In Russ.).
15. Murashkina I. A., Aksenova G. I., Vasiliev I. B. *Poroshki* [Powders]. Irkutsk, 2013, 50 p.

Информация об авторах

А. С. Аверкина — аспирант, младший научный сотрудник, лаборатория многофазных дисперсных систем;

Н. Б. Кондрашова — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, лаборатория многофазных дисперсных систем;

В. А. Вальцифер — доктор технических наук, профессор, заместитель директора по научной работе.

Information about the authors

A. S. Averkina — Post Graduate Student, Junior Researcher, Laboratory multiphase disperse systems;

N. B. Kondrashova — PhD (Chemistry), Senior Researcher, Laboratory multiphase disperse systems;

B. A. Valtsifer — Dr. Sc. (Engineering), Professor, Deputy Director for research.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.

The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.