

Т.Л. Ракитская ^a, А.С. Труба ^{a,b}, А.А. Эннан ^b

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ СВАРОЧНОГО АЭРОЗОЛЯ

^a Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, г. Одесса

^b Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, г. Одесса

Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии изучен фазовый состав свежеприготовленного (СП-УОНИ) и модифицированного водой при 60°C (М-УОНИ) образцов твердой составляющей сварочного аэрозоля (ТССА), полученного при сварке стали отечественным электродом марки УОНИ 13/55. Установлено, что оба образца являются полифазовыми и характеризуются высокой степенью кристалличности. В составе СП-УОНИ идентифицированы 10 индивидуальных фаз, а именно магнетит (Fe_3O_4), манганохромит ($(\text{Mn,Fe})(\text{Cr,V})_2\text{O}_4$), гетит (Fe_2O_3), $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, оксид марганца (Mn_3O_4), фторид кальция (CaF_2), карбонаты калия и натрия, хромат калия (K_2CrO_4), силикат магнезия (MgSiO_3) и др. После модифицирования ТССА исчезают отражения для водорастворимых фаз, а интенсивность отражений некоторых индивидуальных фаз заметно возрастает. С учетом характеристик отражения (311) фазы магнетита в случае СП-УОНИ ($2\theta=35,465^\circ$; $d=2,529 \text{ \AA}$) и М-УОНИ ($2\theta=35,418^\circ$; $d=2,532 \text{ \AA}$) для них были приблизительно рассчитаны величины параметра элементарной ячейки кубической шпинели: 8,3877 \AA и 8,3976 \AA , соответственно. С применением известного уравнения Шерера оценили размер наночастиц магнетита: 68,0 нм – СП-УОНИ и 31,5 нм – М-УОНИ. ИК-спектры обоих образцов являются довольно сложными, что обусловлено их фазовой неоднородностью и структурными особенностями отдельных фаз. В ИК-спектрах обоих образцов четко проявляются полосы валентных и деформационных колебаний связей М–О и М–ОН, характерных для оксидов металлов и шпинелей. Результаты рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии свидетельствуют об изменении структуры отдельных фаз образцов при гидротермальной обработке. Образцы СП-УОНИ и М-УОНИ проявляют защитные свойства относительно озона при $C_{\text{O}_3}^{\text{H}}=1,0 \text{ мг/м}^3$, однако отличаются временем защитного действия. Для СП-УОНИ предельно-допустимая концентрация озона достигается через 600 мин, тогда как для образца М-УОНИ время защитного действия в 10 раз меньше. Активность образцов СП-УОНИ и М-УОНИ в реакции разложения озона зависит от многих факторов, среди которых фазовый состав и соотношение фаз, способных проявлять каталитические свойства в реакции разложения озона; размеры элементарной ячейки; размер наночастиц магнетита.

Ключевые слова: твердая составляющая сварочного аэрозоля, фазовый состав, разложение озона.

Введение

Основным вредным фактором сварочного и родственных производств является сварочный аэрозоль (СА). Твердая составляющая СА (ТССА) – аэродисперсные частицы, образующиеся в результате окисления и конденсации за пределами сварочной дуги паров компонентов покрытия электродов и флюсов, а также металлов; газообразная составляющая СА (ГССА) – токсичная часть дисперсной среды, образующаяся вследствие термохимических превращений

фторидов и кремнефторидов, восстановления диоксида углерода либо неполного окисления органических связывающих обмазок и пластификаторов с выделением CO, HF и SiF_4 ; окисления азота ($\text{N}_2+\text{O}_2+h\nu\leftrightarrow 2\text{NO}$); конверсии кислорода в озон ($\text{O}_2+h\nu\leftrightarrow \text{O}^\bullet+\text{O}^\bullet$; $\text{O}_2+\text{O}^\bullet\leftrightarrow \text{O}_3$) [1–4]. Среди перечисленных газов озон является чрезвычайно опасным соединением – предельно-допустимая концентрация для рабочей зоны составляет 0,1 мг/м³. С учетом объемов и технологий сварочного и родственных производств, а также применяемых при этом материалов, ак-

© Т.Л. Ракитская, А.С. Труба, А.А. Эннан, 2016

туальными задачами являются не только снижение токсического воздействия ТССА и ГССА на окружающую среду и работающий персонал, но и утилизация твердых отходов для получения продукции промышленного и бытового назначения.

Впервые показана возможность применения ТССА в качестве сорбентов кислых газов и нефтепродуктов, наполнителей полимерных композиционных материалов и высокотемпературных (700–900°C) катализаторов окислительной конденсации метана [4].

Нами детально изучен фазовый состав ТССА, образующихся при сварке стали отечественными электродами марок АНО-4 и ЦЛ-11 и впервые обнаружены их каталитические свойства в реакции разложения озона [5]. Очевидно, что каталитические свойства ТССА в химических реакциях любого типа будут определяться его химическим и фазовым составом. Эти свойства ТССА зависят от природы свариваемых металлов и электродов, материалов покрытия электродов и режима сварки [6–8]. Судя из литературных источников, фазовый состав ТССА, получаемого при сварке металла отечественным электродом УОНИ 13/55 мало изучен, а вопросы утилизации таких материалов не рассматривались.

Цель работы – установить фазовый состав твердой составляющей сварочного аэрозоля, получаемого при сварке стали электродом УОНИ 13/55, а также каталитические свойства ТССА в реакции низкотемпературного разложения озона.

Экспериментальная часть

Для исследований были взяты образцы фракций (11мкм) твердой составляющей сварочного аэрозоля, образующейся при сварке металлов электродами УОНИ 13/55 (ISO 2560 E434B20) диаметром 3 мм с фтор-кальциевым покрытием (параметры режима сварки: постоянный ток, обратная полярность, $U=33$ В, $I=140\div 150$ А, скорость перемещения электрода $V=4,5$ мм/с).

Химический состав электрода УОНИ 13/55. Состав проволоки Св-08Х19Н10Б (мас.%): Fe – 98,8; С – 0,10; Mn – 0,35–0,60; Si – 0,03; Cr – 0,15; Ni – 0,30; состав фтор-кальциевого покрытия (мас.%): ферромарганец – 5,0; мрамор – 54,0; плавленый шпат – 15,0; кварц – 9,0; ферросилиций – 5,0; ферротитан – 12,0.

В работе исследуются свежеприготовленные (СП-ТССА-УОНИ) и модифицированные (М-ТССА-УОНИ) образцы твердой составляющей сварочного аэрозоля. Модифицирование ТССА-УОНИ осуществляли следующим образом. Пробу ТССА массой 1 г заливали 20 мл дистиллированной воды; при $T=60^\circ\text{C}$ и постоянном перемешивании пробу выдерживали в течение 2 ч, после чего фильтровали; твердый осадок сушили при $T=110^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении CuK_α ($\lambda=1,54178$ Å), с графитовым монохроматором на вторичном пучке. Образцы после растирания в ступке помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом $2,0\times 1,0\times 0,1$ см³ для регистрации дифрактограмм. Дифрактограммы измерены в интервале углов $3^\circ < 2\theta < 110^\circ$ с шагом $0,03^\circ$ и временем накопления 60 с в каждой точке.

ИК спектры образцов регистрировали с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System (разрешение 4 см⁻¹, функция аподизации Норттона-Бира – сильная). Спектры полученных образцов снимали в прессованных таблетках с КВг.

Образцы свежеприготовленных и модифицированных ТССА были тестированы в реакции разложения озона. Образец массой 0,5 г помещали в термостатированный при 20°C реактор вертикального типа. Озоно-воздушную смесь с концентрацией озона $1,0$ мг/м³ получали в озонаторе ИГ-1Ш действием тихого электрического разряда на кислород воздуха. Относительная влажность и линейная скорость ОВС составляли 65% и $3,2$ см/с, соответственно. Объёмный расход ОВС составлял 1 л/мин при относительной ошибке измерения $\pm 5\%$. Начальную ($C_{\text{O}_3}^{\text{H}}$) и конечную ($C_{\text{O}_3}^{\text{K}}$) концентрации озона в области от $0,05$ до 1 мг/м³ осуществляли с помощью прибора «652 ЭХ04» с пределом обнаружения $0,025$ мг/м³.

Критерием активности образцов ТССА в реакции разложения озона служил временной параметр $t_{\text{ПДК}}$ – время достижения предельнодопустимой концентрации озона ($\text{ПДК}_{\text{O}_3}=0,1$ мг/м³).

Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ. Дифрактограммы свежеприготовленного (рис. 1,а) и модифицированного (рис. 1,б) образцов ТССА-УОНИ указывают на то, что оба образца характеризуются высокой степенью кристалличности.

Применение современного дифрактометра и программного обеспечения к нему позволило получить качественные дифрактограммы и более детально их проанализировать. Результаты

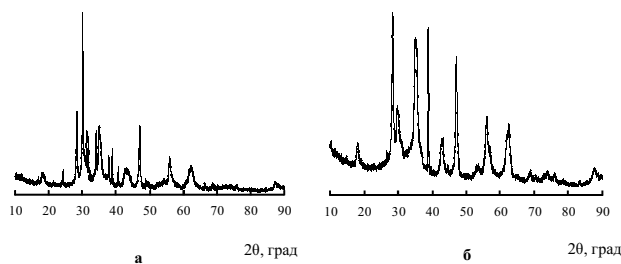


Рис. 1. Дифрактограммы свежеприготовленного (а) и модифицированного (б) образцов ТССА-УОНИ

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа образцов ТССА-УОНИ

анализа обобщены в табл. 1, в которой представлены данные о фазовом составе и рентгено-спектральных характеристиках: угол отражения 2θ , межплоскостное расстояние d , Å – экспериментальное и справочное, I_N – нормированная интенсивность.

Исходя из химического состава проволоки электрода и его покрытия, а также условий синтеза ТССА, при установлении фазового состава учитывали возможность образования различных шпинелей, интерметаллидов, оксидов и фторидов металлов, силикатных форм, карбонатов и т.д. Установлено, что в состав СП-ТССА-УОНИ входят 10 индивидуально идентифицированных кристаллических фаз – магнетит Fe_3O_4 [ICPDS 19-0629], манганохромит $(Mn,Fe)(Cr,V)_2O_4$ [ICPDS 31-0630], гетит Fe_2O_3 [9], β - $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ [9], оксид марганца Mn_3O_4 [ICPDS 13-0162], фторид кальция CaF_2 [ICPDS 35-0816], карбонаты калия и натрия [9], хромат калия (K_2CrO_4) [9], силикат магния $MgSiO_3$ [ICPDS 11-0273]. Среди прочих возможных шпинелей, с учетом элементного состава ТССА [2], предпочтение отдали фазе манганохромита $(Mn,Fe)(Cr,V)_2O_4$, в которой ванадий присутствует в виде примеси. Для этой фазы на дифрактограмме обнаруживаются четыре индивидуальных отражения и одно отражение в смеси фаз $(Mn,Fe)(Cr,V)_2O_4 + \beta$ - $Fe_2O_3 \cdot H_2O + MgSiO_3$. Наиболее интенсивные отражения наблюдаются для смеси фаз, в состав которых входят в том числе и водорастворимые карбонат и хромат калия и фторид натрия (табл. 1). Самое интенсивное отражение ($2\theta=30,073^\circ$; $d=2,969$ Å; $I_N=1000$) принадлежит смеси фаз $Fe_3O_4 + Mn_3O_4 + K_2CrO_4 + Na_2CO_3$. В этой связи характерное для магнетита (Fe_3O_4) отражение (311) при $2\theta=35,465^\circ$ имеет меньшую интенсивность ($I_N=177$).

Дифрактограмма модифицированного образца ТССА-УОНИ (рис. 1,б) свидетельствует о том, что в области 2θ 31,768–40,628° исчезли отражения, принадлежащие водорастворимым карбонатам калия и натрия, а также изменилось соотношение интенсивностей, как для индивидуальных, так и смеси фаз.

С учетом характеристик отражения (311) фазы магнетита для СП-ТССА-УОНИ ($2\theta=35,465^\circ$; $d=2,529$ Å) и М-ТССА-УОНИ ($2\theta=35,418^\circ$; $d=2,532$ Å) оценили параметр элементарной ячейки кубической шпинели $a=8,3877$ Å (СП-ТССА-УОНИ) и $a=8,3976$ Å (М-ТССА-УОНИ). Полученные данные находятся в соответствии с литературными [10]. С помощью уравнения Шерера оценили размер наночастиц магнетита: 68,0 нм – СП-ТССА-УОНИ и 31,5 нм – М-ТССА-УОНИ. Эти значения близки к полученным (39–52 нм) для природного магнетита, диспергированного плазменным способом [11].

Индивидуальные фазы				
Фаза	2θ , град	I_N	d , Å	
			эсп.	справ.
$(Mn,Fe)(Cr,V)_2O_4$	18,055	54	4,909	4,89
	29,740	131	3,001	2,99
	56,066	160	1,639	1,63
	61,823	95	1,499	1,50
Fe_3O_4 (магнетит)	35,465	177	2,529	2,53
	42,880	89	2,107	2,10
	62,104	111	1,486	1,48
Fe_2O_3 (гетит)	24,103	44	3,689	3,68
	35,844	87	2,503	2,51
β - $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (агакансит)	62,134	106	1,493	1,485
	39,243	31	2,293	2,29
Mn_3O_4	43,055	92	2,099	2,10
	28,749	66	3,103	3,08
	42,664	88	2,117	2,10
CaF_2	62,689	103	1,481	1,48
	28,282	357	3,153	3,15
	47,023	317	1,931	1,93
	68,663	31	1,366	1,365
K_2CO_3	87,361	55	1,115	1,115
	31,768	208	2,815	2,80
$Na_2CO_3 \cdot H_2O$	37,831	141	2,376	2,37
	40,628	95	2,220	2,24
K_2CrO_4	29,176	40	3,058	3,07
	53,028	23	1,726	1,72
	57,110	39	1,612	1,61
$MgSiO_3$	30,844	109	2,897	2,908
	54,978	27	1,669	1,66
	68,914	16	1,361	1,359
Смеси фаз				
Fe_3O_4 ; Mn_3O_4 ; K_2CrO_4 ; Na_2CO_3	30,073	1000	2,969	2,97 2,98 2,96 2,96
$K_2Cr_2O_7$; Mn_3O_4	31,224	239	2,862	2,87 2,87
K_2CO_3 ; β - $Fe_2O_3 \cdot H_2O$	34,090	255	2,628	2,61 2,64
$(Mn,Fe)(Cr,V)_2O_4$; β - $Fe_2O_3 \cdot H_2O$; $MgSiO_3$	35,050	279	2,558	2,55 2,55 2,551
β - $Fe_2O_3 \cdot H_2O$; Mn_3O_4 ; K_2CrO_4 ; NaF	38,836	184	2,317	2,29 2,36 2,32 2,32
β - $Fe_2O_3 \cdot H_2O$; CaF_2 ; $MgSiO_3$	55,760	130	1,647	1,648 1,647 1,642

ИК-спектроскопия. Полифазовый состав ТССА можно подтвердить не только методом рентгенофазового анализа, но и методом ИК-

спектроскопии. Фрагменты ИК-спектров в области 1800–400 см⁻¹ для образцов СП-ТССА-УОНИ (а) и М-ТССА-УОНИ (б) представлены на рис. 2. В табл. 2 идентифицированы полосы поглощения в интервале частот 4000–400 см⁻¹. Оба ИК-спектра являются довольно сложными, что обусловлено фазовой неоднородностью образцов и структурными особенностями отдельных фаз.

Максимум поглощения при 3435 см⁻¹ для СП-ТССА-УОНИ, отнесенный к валентным колебаниям ОН-группы в ассоциированных молекулах воды, претерпевает заметное высокочастотное смещение до 3467 см⁻¹ (М-ТССА-УОНИ). Об изменении энергетического состояния ОН-групп свидетельствуют также изменения в области деформационных колебаний молекул воды: сложная полоса с максимумом при 1631 см⁻¹ и плечом при 1646 см⁻¹ (СП-ТССА-УОНИ) становится симметричной с максимумом при 1633 см⁻¹ (М-ТССА-УОНИ).

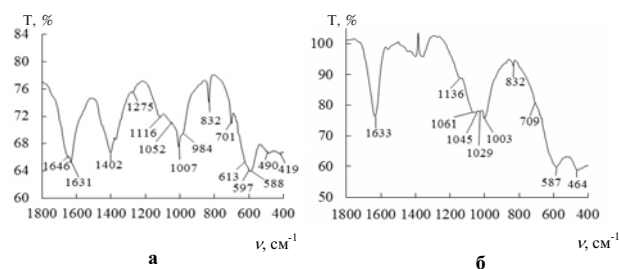


Рис. 2. ИК-спектры свежеприготовленного (а) и модифицированного (б) образцов ТССА-УОНИ

Обращает внимание участок ИК-спектра в области 1500–1300 см⁻¹, где могут проявляться полосы поглощения не только ОН-групп, но и адсорбированных молекул О₂ и СО₂ [10], кальция [12], а также карбонато-карбоксилатных групп, образование которых регистрировали в спектрах оксидов хрома, катализирующего окисление СО кислородом при высокой температу-

ре [13]. В спектре СП-УОНИ наблюдается четкая комбинированная полоса с максимумом поглощения при 1402 см⁻¹ и плечами при 1448 и 1371 см⁻¹, которая практически полностью исчезает в спектре образца М-ТССА-УОНИ, что находится в согласии с данными РФА (рис 1,б) – после обработки ТССА горячей водой на дифрактограмме отсутствуют отражения водорастворимых фаз К₂СО₃ и Na₂СО₃.

При идентификации ИК-спектров в области характеристических частот колебаний связей М–О и М–ОН руководствовались литературными данными как для оксидов металлов [12,13], так и шпинелей [14], близких по составу к тем, которые определены в ТССА на основании РФА (табл. 1). В спектре СП-ТССА-УОНИ (рис. 2,а) деформационные колебания связей Fe–О–Н в шпинельной структуре проявляются в виде разрешенных полос слабой интенсивности при 1275 и 1116 см⁻¹ и плеча при 1052 см⁻¹. Валентные колебания связи Cr–О проявляются в составе комбинированной полосы с максимумом при 1007 см⁻¹ и плечом при 984 см⁻¹, а также в виде разрешенной острой полосы при 832 см⁻¹. В области 800–400 см⁻¹ наблюдается несколько полос поглощения, отнесенных к валентным колебаниям связей Fe–О в шпинелях – 588 и 490 см⁻¹, а также в отдельных оксидах железа(III) – 701, 613, 597 и 419 см⁻¹.

В спектре образца М-ТССА-УОНИ в области 1250–800 см⁻¹ произошли существенные изменения. Комбинированная полоса уширяется и на ее высокочастотной компоненте можно идентифицировать частоты 1136, 1061, 1045 и 1029 см⁻¹, отнесенные к колебаниям Fe–О–Н в шпинели. На низкочастотной компоненте этой полосы обнаруживается частота 1003 см⁻¹, отнесенная к колебаниям связи Cr–О. При этом интенсивность полосы при 832 см⁻¹ заметно понизилась. В области 800–400 см⁻¹ остаются две полосы с центрами при 587 см⁻¹ и 464 см⁻¹,

Таблица 2

Волновые числа максимумов поглощения в ИК-спектрах ТССА-УОНИ

ν, см ⁻¹		Отнесение полос
СП-ТССА-УОНИ	М-ТССА-УОНИ	
3435	3461	Валентные симметричные колебания ОН-группы в ассоциированных молекулах воды
1646 пл.; 1631	1633	Деформационные колебания воды
1402; 1371 пл.; 1448 пл.	1400 о.сл.	Валентные колебания карбонато-карбоксилатных групп (СОО ⁻)
1275; 1116; 1052	1136; 1061; 1045; 1029	Валентные колебания Fe–ОН в шпинелях
1007; 984 пл.; 832	1003; 832	Валентные колебания Cr–О в координационно-ненасыщенном (высокочастотные) и координационно-насыщенном хrome (низкочастотные)
701; 613 пл.; 597; 419	709 пл.; 667 пл	Область колебаний связи Fe–О в оксидах
588; 490	587; 464	Валентные колебания Fe–О в шпинелях

отнесенные к колебаниям связи Fe—O в тетраэдрических и октаэдрических позициях катионов железа в шпинели.

Тестирование образцов ТССА-УОНИ в реакции разложения озона. Образцы СП-ТССА-УОНИ и М-ТССА-УОНИ тестированы в реакции разложения озона при $C_{O_3}^H$ 1,0 мг/м³ (рис. 3). Оба образца активны в реакции, однако отличаются временем защитного действия относительно озона. Так, для СП-ТССА-УОНИ предельно-допустимая концентрация озона достигается через 600 мин. После модифицирования образец сократил время защитного действия в 10 раз. После достижения ПДК концентрация озона на выходе из реактора в обоих случаях нарастает, но в присутствии М-ТССА-УОНИ быстрее.

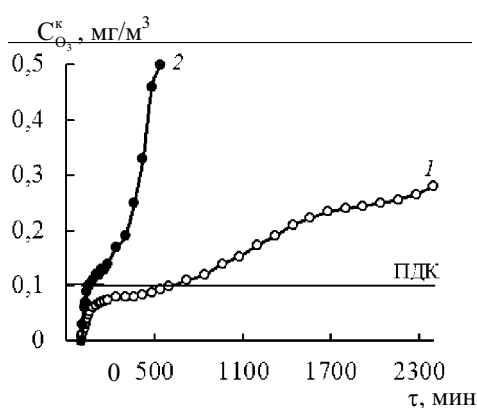


Рис. 3. Изменение $C_{O_3}^K$ во времени при разложении озона исходным (1) и модифицированным (2) образцами ТССА-УОНИ ($C_{O_3}^H = 1,0$ мг/м³; $m_{об} = 0,5$ г)

Анализ фазового состава образцов СП-ТССА-УОНИ и М-ТССА-УОНИ указывает на наличие соединений, которые могут проявлять каталитические свойства в редокс-реакциях. Так магнетит и металламещенные магнетиты широко используется в качестве катализаторов реакций органического синтеза, реакций озонирования опасных органических соединений в воде [14]; оксиды железа, используются в качестве катализаторов разложения озона [15]. Совершенно очевидно, что активность образцов СП-ТССА-УОНИ и М-ТССА-УОНИ в реакции разложения озона зависит от многих факторов, среди которых фазовый состав и соотношение фаз, способных проявлять каталитические свойства в реакции разложения озона, а также размер наночастиц магнетита. С учетом данных об интегральной интенсивности отражений мы оценили содержание каталитически активных фаз (КАФ) (магнетит, манганохромит, оксиды железа(III): 54% в СП-ТССА-УОНИ и 78% в М-ТССА-УОНИ. Хотя после удаления водора-

створимых фаз содержание КАФ повышается, однако для образца М-ТССА-УОНИ время защитного действия понижается. Известно, что в редокс-реакциях каталитическая активность наночастиц Fe₃O₄ существенно зависит от их размера [14], поэтому не исключено, что уменьшение размера наночастиц магнетита в образце М-ТССА-УОНИ почти в два раза приводит к потере каталитической активности, а следовательно уменьшению времени защитного действия образца. Нельзя не учитывать и тот факт, что потеря активности образца М-ТССА-УОНИ в реакции разложения озона может быть вызвана некоторыми структурными изменениями отдельных фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. — Одесса: Экология, 2005. — 191 с.
2. Size distribution and chemical properties of welding fumes of inhalable particles / Oprya M., Kiro S., Worobiec A., Horemans B., Darchuk L., Novakovic V., Ennan A., Grieken R. // J. Aerosol Sci. — 2012. — Vol.45. — P.50-57.
3. Particle size distribution of welding fume and its dependency on conditions of shielded metal arc welding / A.A. Ennan, S.A. Kiro, M.V. Oprya, V.I. Vishnyakov // J. Aerosol Sci. — 2013. — Vol.64. — P.103-110.
4. Эннан А.А. Физико-химические основы улавливания, нейтрализации и утилизации сварочных аэрозолей / Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве. — Одесса: Астропринт, 2002. — С.10-37.
5. Composition and Catalytic Activity of Nanostructured Materials Based on Solid Component of Welding Aerosol / Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Kiro S.A., Volkova V.Y. Phase // Solid State Phenomena. — 2015. — Vol.230. — P.279-284.
6. Явдоцин И.Р., Походня И.К. Образование сварочного аэрозоля при дуговой сварке плавлением и его гигиеническая оценка / Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве. — Одесса: Астропринт, 2002. — С.38-56.
7. Войткевич В.Г., Безрук Л.И., Есауленко Г.Б. Электронномикроскопическое исследование твердой составляющей сварочных аэрозолей // Автомат. сварка. — 1984. — № 6. — С.33-35.
8. Experimental improvements in analysis of aerosol samples by X-ray powder diffraction / V.-P. Tanninen, H.-K. Hyvarinen, A. Grekula, P.-L. Kalliomaki // J. Aerosol Sci. — 1985. — Vol.16. — № 5. — P.373-378.
9. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Ред. Я.С. Уманского. — М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1961. — 863 с.
10. Структурные особенности Zn-Mn-феррита, синтезированного методом распылительного пиролиза / М.И. Ивановская, А.И. Толстик, Д.А. Котиков, В.В. Паньков // Журн. физ. химии. — 2009. — Т.83. — № 12. — С.2283-2288.

11. *Characterization and surface reactivity of natural and synthetic magnetites* / Salazar-Camacho C., Villalobos M., Luz Rivas-Sanchez M., Arenas-Alatorre J., Alcaraz-Cienfuegos J., Gutierrez-Ruiz M.E. // *Chem. Geology*. – 2013. – Vol.347. – P.233-245.

12. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

13. *Давыдов А.А.* ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. – Новосибирск: Наука, 1984. – 245 с.

14. *Synthesis of nanosized biogenic magnetite and comparison of its catalytic activity in ozonation* / Jung H., Kim J.-W., Choi H., Lee J.-H., Hur H.-G. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2008. – Vol.83. – P.208-213.

15. *Oyama T.S.* Chemical and catalytic properties of ozone // *Catal. Rev. Sci. Eng.* – 2000. – Vol.42. – P.279-322.

Поступила в редакцию 10.12.2015

PHASE COMPOSITION AND CATALYTIC ACTIVITY OF NANOSTRUCTURED MATERIALS BASED ON THE SOLID COMPONENT OF WELDING AEROSOL

T.L. Rakitskaya ^a, A.S. Truba ^{a, b}, A.A. Ennan ^b

^a Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, Ukraine

^b Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection, Odessa, Ukraine

The phase composition of the samples of the solid component of welding aerosol (SCWA), which was obtained during welding of steel by means of UONI 13/55 electrode manufactured in Ukrainian, was studied by X-ray phase analysis and IR spectroscopy; the samples being both freshly prepared (FP) and modified by water treatment at 60°C (M). It has been found that the both samples were polyphase and characterized by a high degree of crystallinity. Ten individual phases have been identified in the FP-SCWA composition as follows: magnetite (Fe₃O₄), manganochromite ((Mn, Fe)(Cr, V)₂O₄), goethite (Fe₂O₃), β-Fe₂O₃·H₂O, manganese oxide (Mn₂O₃), calcium fluoride, potassium and sodium carbonates, potassium chromate (K₂CrO₄), magnesium silicate (MgSiO₃), etc. The most intensive reflections are observed for mixed phases. Water treatment of the SCWA results in a disappearance of the reflections of water-soluble phases while the reflections of some individual phases become more intense. Taking into account characteristics of the reflection of (311) magnetite phase for FP-SCWA (2θ=35.465°, d=2.529 Å) and M-SCWA (2θ=35.418°, d=2.532 Å), the values of unit cell parameter for the cubic unit cells of spinel were estimated as follows: 8.3877 Å and 8.3976 Å for FP-SCWA and for M-SCWA, respectively. Using the well-known Scherrer equation, the sizes of magnetite nanoparticles were estimated, they were equal to 68.0 nm and 31.5 nm for FP-SCWA and M-SCWA, respectively. IR spectra for both samples are very complicated because of their phase inhomogeneity and structural features of certain phases. However, they contain the bands attributed to stretching and deformation vibrations of M–O and M–OH bonds which are typical of metal oxides and spinels. The results obtained by X-ray phase analysis and IR spectroscopy revealed some changes in the structure of certain phases as a result of hydrothermal treatment of the SCWA. Both FP-SCWA and M-SCWA demonstrate protective properties in respect to ozone at its concentration of 1.0 mg/m³; however, the values of the protection action time being different. The protection action time was 600 min for FP-SCWA, whereas it was 10 times lower for M-SCWA. The catalytic activity of the SCWAs depends on many factors, among them the phase composition, the ratio between phases which are catalytically active in the reaction of ozone decomposition, the unit cell parameter and the size of magnetite nanoparticles.

Keywords: solid component; welding aerosol; phase composition; ozone decomposition; catalytic activity.

REFERENCES

1. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Y., *Nizkotemperaturnaya kataliticheskaya oshistka vozdukhа ot monoksida ugleroda* [Low-temperature catalytic air purification from carbon monoxide]. *Ekologiya*, Odessa, 2005. 191 p. (in Russian).

2. Oprya M., Kiro S., Worobiec A., Horemans B., Darchuk L., Novakovic V., Ennan A., Grieken R. Size distribution and chemical properties of welding fumes of inhalable particles. *Journal of Aerosol Science*, 2012, vol. 45, pp. 50-57.

3. Ennan A.A., Kiro S.A., Oprya M.V., Vishnyakov V.I. Particle size distribution of welding fume and its dependency on conditions of shielded metal arc welding. *Journal of Aerosol Science*, 2013, vol. 64, pp.103-110.

4. Ennan A.A., *Fiziko-khimicheskie osnovy ulavlivaniya, neutralizatsii i utilizatsii svarochnykh aerозolei* [Physicochemical bases of trapping, neutralization and utilization of welding aerosols]. In: *Zaschita okruzhayushey sredy, zdorov'e, bezopastnost' v svarochnom proizvodstve* [Protection of environment, health, and safety in welding]. Astroprint Publishers, Odessa, 2002, pp. 10-37. (in Russian).

5. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Kiro S.A., Volkova V.Y. Phase composition and catalytic activity of nanostructured materials based on solid component of welding aerosol. *Solid State Phenomena*, 2015, vol. 230, pp. 279-284.

6. Yavdoshchin I.R., Pohodnya I.K., *Obrazovanie svarochnogo aerозol'a pri dugovoi svarke plavleniem i ego gigienicheskaya otsenka* [Formation of welding aerosol in arc welding and its sanitary estimator]. In: *Zaschita okruzhayushey sredy, zdorov'e, bezopastnost' v svarochnom proizvodstve* [Protection of environment, health, and safety in welding]. Astroprint Publishers, Odessa, 2002, pp. 38-56. (in Russian).

7. Voitkevich V.G., Bezruk L.I., Esaulenko G.B. Elektronno-mikroskopicheskoe issledovanie tverdoi sostavl'yayushchei svarochnykh aerозolei [Electron microscopic investigation of the solid component of welding aerosol]. *Avtomatischeckaya Svarka*, 1984, no. 6, pp. 33-35. (in Russian).

8. Tanninen V.-P., Hyvarinen H.-K., Grekula A., Kalliomaki P.-L. Experimental improvements in analysis of aerosol samples by X-ray powder diffraction. *Journal of Aerosol Science*, 1985, vol. 16, no. 5, pp. 373-378.

9. Mirkin L.I., *Spravochnik po rentgenostruktturnomu analizu polikristallov* [Reference book on X-ray structural analysis of polycrystals]. Gos. Izd. Fiz.-Mat. Literaturny Publishers, Moscow, 1961. 863 p. (in Russian).

10. Ivanovskaya M.I., Tolstik A.I., Kotikov D.A., Pan'kov V.V. Strukturnye osobennosti Zn-Mn-ferrita, sintezirovannogo metodom raspylitel'nogo piroliza [Structural features of Zn-Fe ferrite synthesized by spray-type pyrolysis]. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 2009, vol. 83, no. 12, pp. 2283-2288. (in Russian).

11. Salazar-Camacho C., Villalobos M., Luz Rivas-Sanchez M., Arenas-Alatorre J., Alcaraz-Cienfuegos J., Gutierrez-Ruiz M.E. Characterization and surface reactivity of natural and synthetic magnetites. *Chemical Geology*, 2013, vol. 347, pp. 233-245.

12. Nakamoto K., *IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenii* [IR and Raman spectra of inorganic and coordination compounds]. Mir, Moscow, 1991. 536 p. (in Russian).

13. Davydov A.A., *IK-spektrskopiya v khimii poverkhnosti okislov* [IR spectroscopy in surface chemistry of oxides]. Nauka, Novosibirsk, 1984. 245 p. (in Russian).

14. Jung H., Kim J.-W., Choi H., Lee J.-H., Hur H.-G. Synthesis of nanosized biogenic magnetite and comparison of its catalytic activity in ozonation. *Applied Catalysis, B: Environmental*, 2008, vol. 83, pp. 208-213.

15. Oyama T.S. Chemical and catalytic properties of ozone. *Catalysis Reviews – Science and Engineering*, 2000, vol. 42, pp. 279-322.