



*Российская Академия Наук*

ТРУДЫ

Кольского научного центра РАН

**1/2018**<sup>(9)</sup>  
Часть 1

**ХИМИЯ И  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ**

выпуск 2

Апатиты  
2018

*Российская Академия Наук*

**1/2018 (9)**

издается с декабря 2010 г.

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252

УДК 54

ISSN 2307-5252

**ТРУДЫ**

**Кольского научного центра**

Главный редактор —  
чл.-корр. РАН, проф. С. В. Кривовичев

Заместители главного редактора:  
д. т. н. В. А. Маслобоев

Редакционный совет:  
академик РАН Г. Г. Матишов,  
академик РАН Н. Н. Мельников,  
чл.-корр. РАН В. К. Жиров,  
чл.-корр. РАН А. Н. Николаев,  
д. э. н. Ф. Д. Ларичкин,  
д. т. н. В. А. Путилов,  
д. ф.-м. н. Е. Д. Терещенко,  
к. г.-м. н. А. Н. Виноградов (отв. секретарь)

Редколлегия:  
д. х. н. С. А. Кузнецов (отв. ред.),  
к. т. н. П. Б. Громов (зам. отв. ред.),  
к. т. н. С. М. Маслобоева (секретарь),  
к. т. н. Т. Н. Васильева (секретарь)

**ХИМИЯ  
И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ**  
выпуск 2

**III Всероссийская научная  
конференция с международным  
участием, посвященная 60-летию  
ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН**

**«ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ  
В ОБЛАСТИ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ»**

**Часть 1**

Научное издание

Технический редактор: В. Ю. Жиганов  
Редактор Е. Н. Еремеева

Подписано к печати 27.02.2018. Формат бумаги 60×84 1/8.  
Усл. печ. л. 106.72. Заказ № 7. Тираж 500 экз.  
Издательство ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН  
184209, г. Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14  
[www.naukaprint.ru](http://www.naukaprint.ru)

184209, Мурманская область, г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14,  
ФИЦ Кольский научный центр РАН  
Тел.: (81555) 79393, 79380, факс: (81555) 76425  
E-mail: [admin@admksk.apatity.ru](mailto:admin@admksk.apatity.ru), <http://www.kolasc.net.ru>

© Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», 2018  
© ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр Российской академии наук», 2018

## СОДЕРЖАНИЕ

### ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

|                                                                                                                                                                                                                                    | Стр. |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Губанов А. И. Иридады – материалы с новыми экзотическими свойствами.....                                                                                                                                                           | 33   |
| Иванец А. И. Функциональные микро- и наноструктурированные материалы на основе природных силикатов и карбонатов: получение, свойства, применение.....                                                                              | 35   |
| Иванова Е. В., Орехова К. Н., Кравец В. А., Трофимов А. Н., Попова Т. Б., Заморянская М. В. Католюминесценция оксидных материалов, активированных редкоземельными ионами.....                                                      | 40   |
| Касиков А. Г. Исследования Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН в области жидкостной экстракции применительно к переработке медно-никелевого сырья.....              | 45   |
| Князян Н. Б. Влияние предкристаллизационного фазового разделения алюмосиликатных стекол на свойства прозрачной стеклокерамики....                                                                                                  | 48   |
| Кузнецов В. Г., Курбанов Т. А., Прокофьев А. В. Плазмохимический синтез функциональных углеродных композитных материалов на основе вакуумно-дугового разряда.....                                                                  | 53   |
| Маслобоев В. А., Макаров Д. В., Светлов А. В., Фокина Н. В., Янишевская Е. С., Горячев А. А. Проблемы и перспективы методов гидрометаллургической переработки бедных сульфидных руд и техногенных отходов в северных регионах..... | 58   |
| Мелконян Р. Г. Комплексная переработка аморфных горных пород на стекольное сырье «каназит» и ряд силикатных материалов.....                                                                                                        | 64   |
| Милютин В. В., Некрасова Н. А., Каптаков В. О. Новые сорбционные материалы в процессах извлечения ценных компонентов из растворов и очистки сточных вод.....                                                                       | 67   |
| Мухин В. М. Производство активных углей как важное направление развития углехимии и их роль в будущем.....                                                                                                                         | 71   |
| Нечаев А. В., Поляков Е. Г. Состояние и перспективы рециклинга редкоземельных элементов.....                                                                                                                                       | 75   |
| Николаев А. И. Исследования Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН в интересах устойчивого развития химических производств в Арктической зоне России.....              | 80   |
| Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Бирюкова И. В., Макарова О. В. Роль пороговых эффектов в формировании структуры и свойств сильно легированных кристаллов ниобата лития.....                                                       | 84   |
| Папынов Е. К., Шичалин О. О., Тананаев И. Г., Авраменко В. А., Сергиенко В. И. Возможности технологии искрового плазменного спекания для синтеза функциональных керамик практического назначения.....                              | 90   |

|                                                                                        |                                                                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Печенюк С. И.,<br>Домонов Д. П.,<br>Гостева А. Н.,<br>Семушина Ю. П.,<br>Кузьмич Л. Ф. | Термическое разложение катионных, анионных и двойных комплексных соединений 3d-металлов.....                                                 | 94  |
| Ребров Е. В.,<br>Гао П.                                                                | Синтез одномерных изолированных микротрубок на основе Ni–Zn-ферритов для практических приложений с использованием индукционного нагрева..... | 100 |
| Столярова В. Л.,<br>Ворожцов В. А.,<br>Лопатин С. И.                                   | Особенности термодинамического описания систем на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов при высоких температурах.....             | 104 |
| Шевченко В. Я.                                                                         | Топологические формы будущего структурной химии новых веществ и материалов.....                                                              | 109 |

## СЕКЦИЯ 1. ПЕРСПЕКТИВЫ ОСВОЕНИЯ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ И ПЕРЕРАБОТКА КОМПЛЕКСНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

|                                                                                             |                                                                                                                                  |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ануфриева С. И.,<br>Лихникевич Е. Г.                                                        | Технологические проблемы комплексной переработки руд Томторского рудного поля.....                                               | 115 |
| Ануфриева С. И.,<br>Быховский Л. З.,<br>Лихникевич Е. Г.,<br>Пермякова Н. А.                | Природные и техногенные источники получения функциональных материалов на основе редких земель и скандия.....                     | 118 |
| Артеменков А. Г.,<br>Бычenea Ю. Г.,<br>Герасимова Л. Г.,<br>Николаев А. И.                  | Сернокислотное разложение перовскита в присутствии добавок, повышающих устойчивость титана (IV) в жидкой фазе.....               | 121 |
| Архипова Ю. А.,<br>Краденых И. А.                                                           | Инвестиционная привлекательность освоения техногенных месторождений золота .....                                                 | 125 |
| Баранцева С. Е.,<br>Позняк А. И.,<br>Сергиевич О. А.                                        | Особенности и пути рационального использования минеральных ресурсов Республики Беларусь при получении силикатных материалов..... | 128 |
| Герасимова Л. Г.,<br>Щукина Е. С.,<br>Маслова М. В.,<br>Николаев А. И.                      | Инновационные разработки — основа для решения проблемы комплексного использования минерального сырья.....                        | 133 |
| Гусев В. Ю.,<br>Чеканова Л. Г.,<br>Байгачёва Е. В.,<br>Манылова К. О.,<br>Гоголишвили В. О. | Гетероциклические и ароматические азосоединения — новые собиратели для сульфидных руд.....                                       | 137 |
| Дрогобужская С. В.,<br>Новиков А. И.,<br>Баянова Т. Б.                                      | Комплексное изучение руд, пород и продуктов технологической переработки методом масс-спектрометрии.....                          | 142 |
| Крысенко Г. Ф.,<br>Эпов Д. Г.,<br>Ситник П. В.,<br>Медков М. А.                             | Комплексная переработка лопаритового концентрата по фторидной технологии.....                                                    | 145 |
| Крюков В. Г.,<br>Коневцов Л. А.                                                             | Новый подход к проблеме переработки минерального сырья Дальнего Востока России.....                                              | 150 |
| Локшин Э. П.                                                                                | Сорбционная конверсия — перспективный метод переработки редкоземельного сырья.....                                               | 154 |



|                                                                                            |                                                                                                                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Локшин Э. П.,<br>Тареева О. А.,<br>Елизарова И. Р.                                         | Разделение редкоземельных элементов и тория при сорбционной конверсии фосфатного редкоземельного концентрата.....                                                                                      | 159 |
| Локшин Э. П.,<br>Тареева О. А.,<br>Елизарова И. Р.                                         | Новый метод обесфторивания фторсодержащего редкоземельного сырья .....                                                                                                                                 | 165 |
| Локшин Э. П.,<br>Тареева О. А.,<br>Елизарова И. Р.                                         | О потерях редких элементов при кислотной переработке эвдиалитового концентрата.....                                                                                                                    | 170 |
| Локшин Э. П.,<br>Тареева О. А.,<br>Елизарова И. Р.                                         | Переработка апатитового концентрата методом сорбционной конверсии.....                                                                                                                                 | 175 |
| Молчанов В. П.,<br>Медков М. А.,<br>Достовалов В. А.,<br>Молчанова Н. Н.                   | Создание основ извлечения полезных компонентов (благородных и редкоземельных металлов, особо чистого графита и нанодiamondов) из высокоуглеродистых пород методами гидрометаллургии и плазмохимии..... | 180 |
| Пермякова Н. А.,<br>Лихниченко Е. Г.,<br>Отрубянников Ф. И.                                | Технологические особенности пирохлор-монацит-гётитовых руд и выбор технологии их переработки.....                                                                                                      | 184 |
| Сагарунян С. А.,<br>Арустамян А. Г.,<br>Агамян Э. С.,<br>Назарян Э. М.,<br>Сагарунян А. С. | Исследование процессов комплексной переработки серпентинитов ...                                                                                                                                       | 187 |
| Смирнов А. А.,<br>Икконен П. В.,<br>Кознов А. В.,<br>Соколов В. Д.                         | Радиационная оценка продуктов обогащения редкометалльной руды Зашихинского месторождения.....                                                                                                          | 191 |
| Хохуля М. С.,<br>Герасимова Л. Г.,<br>Николаев А. И.                                       | Новые технологические решения подготовки и переработки перовскита.....                                                                                                                                 | 196 |
| Цукерман В. А.                                                                             | Создание и реализация инновационных технологий для предприятий Арктики: проблемы и возможности.....                                                                                                    | 200 |
| Щелокова Е. А.,<br>Копкова Е. К.,<br>Громов П. Б.                                          | Получение диоксида титана при сернокислотном разложении механически активированного ильменитового концентрата.....                                                                                     | 203 |

## СЕКЦИЯ 2. МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ И ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

|                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Арешина Н. С.,<br>Касиков А. Г.                                                            | Сорбция благородных металлов и халькогенов из растворов выщелачивания пыли от обжига сульфидного никелевого концентрата .....                                                                                          | 208 |
| Акиншин Д. В.,<br>Парамонова Н. Д.,<br>Россохина Л. А.,<br>Вартанян М. А.,<br>Яровая О. В. | Реологические свойства концентрированных водных суспензий на основе оксида алюминия.....                                                                                                                               | 212 |
| Афонин М. А.,<br>Нечаев А. В.,<br>Сибилев А. С.,<br>Смирнов А. В.                          | База данных и математическая модель совместной экстракции редкоземельных элементов и иттрия в системе $\text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ — моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты..... | 215 |

|                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                     |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Баграмян В. В.,<br>Саргсян А. А.,<br>Князян Н. Б.,<br>Герасимова Л. Г.,<br>Леонелли К.                                         | Получение титаносиликата микроволновым методом.....                                                                                                                                                                 | 219 |
| Беликов М. Л.,<br>Локшин Э. П.                                                                                                 | Взаимодействия во фторидно-сульфатных растворах.....                                                                                                                                                                | 223 |
| Белова Е. В.,<br>Скворцов И. В.,<br>Борисова Н. Е.,<br>Павлов Ю. С.                                                            | Продукты радиационного разложения экстракционной системы на основе диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот в разбавителе FS-13.....                                                                          | 226 |
| Белова Е. В.,<br>Скворцов И. В.,<br>Дживанова З. В.,<br>Никитина Ю. В.                                                         | Влияние предварительного облучения на динамику газовыделения при термоокислении экстрагента на основе диамида дикарбоновой кислоты во фторированных сульфонах.....                                                  | 230 |
| Беляев Е. С.,<br>Блохин А. А.,<br>Мурашкин Ю. В.,<br>Михайленко М. А.                                                          | Изучение сорбционного извлечения меди рядом хелатообразующих ионитов из сульфатных растворов повышенной кислотности, содержащих железо (III).....                                                                   | 233 |
| Богданова Е. А.,<br>Скачкова О. В.,<br>Скачков В. М.,<br>Пасечник Л. А.,<br>Сабирзянов Н. А.                                   | Получение упрочненного гидроксиапатита как перспективного материала для биомедицины.....                                                                                                                            | 237 |
| Валеев С. М.-А.,<br>Гусев П. Т.,<br>Левченкова О. Н.,<br>Лещинская А. Г.,<br>Орлов В. М.,<br>Федорова Л. А.,<br>Ярошенко В. В. | Технология порошка циркония: проблемы и решения.....                                                                                                                                                                | 242 |
| Валиев Р. И.,<br>Овчинников Г. А.,<br>Тухватшин В. С.,<br>Талипов Р. Ф.                                                        | Влияние добавок углеродных нанотрубок на избирательность образования 4,4-диметилдиоксана-1,3 по реакции Принса с участием <i>трет</i> -бутанола.....                                                                | 247 |
| Ваулина В. Н.,<br>Чеканова Л. Г.,<br>Радушев А. В.,<br>Харитонов А. В.                                                         | Гидразиды кислот VERSATIC как экстрагенты меди (II) из кислых сред.....                                                                                                                                             | 251 |
| Волчек К. М.,<br>Басова И. А.,<br>Смирнов К. В.,<br>Арнатский С. Е.,<br>Максименко М. А.,<br>Ершов С. Д.                       | Реализация технологии фракционной кристаллизации сульфата и хлорида натрия (компании «EVATHERM», Швейцария) из сточных вод производства никелевого рафинирования АО «Кольская горно-металлургическая компания»..... | 256 |
| Голубев А. В.,<br>Малинина Е. А.,<br>Бузанов Г. А.,<br>Быков А. Ю.,<br>Жижин К. Ю.,<br>Кузнецов Н. Т.                          | $\text{CoL}_n\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ( $\text{L} = \text{N}_2\text{H}_4$ , $n = 2-3$ ; $\text{L} = \text{DMF}$ , $n = 6$ ) в синтезе композитных металлов, содержащих фазы системы Co-B.....                    | 260 |
| Дживанова З. В.,<br>Белова Е. В.                                                                                               | Применение разбавителя ИЗОПАР-М в экстракционной технологии переработки отработавшего ядерного топлива.....                                                                                                         | 262 |

|                                                                                                              |                                                                                                                                 |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Дьякова Л. В.,<br>Кшуманева Е. С.,<br>Касиков А. Г.                                                          | Экстракционное извлечение серебра из хлоридных растворов.....                                                                   | 265 |
| Жилина Е. М.,<br>Красиков С. А.,<br>Агафонов С. Н.,<br>Жидовинова С. В.,<br>Русских А. С.,<br>Осинкина Т. В. | Выделение тугоплавких редких металлов из отходов жаропрочных никелевых сплавов.....                                             | 269 |
| Жуков С. В.,<br>Шестаков С. В.,<br>Смирнов А. В.,<br>Нечаев А. В.                                            | Извлечение ниобия при гидрометаллургической переработке ниобий-титановых концентратов из фторидных систем с получением оксида . | 271 |
| Касиков А. Г.,<br>Багрова Е. Г.,<br>Петрова А. М.,<br>Щелокова Е. А.                                         | Экстракция серной кислоты из маточного раствора<br>ЗФ «ГМК «НОРИЛЬСКИЙ НИКЕЛЬ»» .....                                           | 275 |
| Китикова Н. В.,<br>Иванец А. И.,<br>Шашкова И. Л.,<br>Радкевич А. В.,<br>Шемет Л. В.,<br>Зарубо А. М.        | Фосфатные сорбенты на основе доломита для извлечения радионуклидов кобальта и стронция из модельных растворов морской воды..... | 279 |
| Колосов В. Н.,<br>Мирошниченко М. Н.,<br>Прохорова Т. Ю.                                                     | Исследование получения порошков сплава Mo–W при восстановлении сложных оксидных соединений парами магния.....                   | 285 |
| Колосов В. Н.,<br>Мирошниченко М. Н.,<br>Орлов В. М.                                                         | Восстановление сложных оксидов вольфрама и молибдена парами магния и кальция.....                                               | 289 |
| Коротков В. Г.,<br>Ворончук С. И.,<br>Яковлева Н. А.,<br>Кузьмич Ю. В.                                       | Изучение литья сплава Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , исследование физико-химических свойств слитка.....                      | 294 |
| Коротков В. Г.,<br>Ворончук С. И.,<br>Яковлева Н. А.,<br>Кузьмич Ю. В.                                       | Резистивный сплав системы Si — Cr — Ni для мишеней магнетронного распыления.....                                                | 298 |
| Костюк А. Ю.,<br>Жуков С. В.,<br>Смирнов А. В.,<br>Сибилев А. С.                                             | Очистка продуктивных растворов, содержащих редкоземельные металлы, от примесных элементов экстракционным способом.....          | 302 |
| Котомин С. В.,<br>Шабеко А. Д.,<br>Френкин Э. И.,<br>Коротченко А. Ю.,<br>Тверской М. В.,<br>Хилков Д. Э.    | Реологические свойства МИМ-фидстоков.....                                                                                       | 305 |
| Крыжанов М. В.,<br>Орлов В. М.                                                                               | Восстановление оксидных соединений тантала и ниобия магнием в режиме горения.....                                               | 310 |
| Кузьмич Ю. В.,<br>Герасимова Л. Г.                                                                           | Влияние мелющей среды на ход фазовой трансформации анатаза в рутил.....                                                         | 315 |

|                                                                                            |                                                                                                                                                 |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Кшуманева Е. С.,<br>Касиков А. Г.,<br>Дьякова Л. В.,<br>Волчек К. М.,<br>Нерадовский Ю. Н. | Поведение серебра при гидрохлоридном выщелачивании пыли<br>никелевого производства на основе оксида никеля.....                                 | 319 |
| Мудрук Н. В.,<br>Коровина Ю. В.,<br>Николаев А. И.,<br>Сафонова Л. А.                      | Экстракция редкоземельных элементов из растворов<br>азотнокислотного вскрытия перовскита.....                                                   | 323 |
| Муждабаева М. А.,<br>Копкова Е. К.,<br>Громов П. Б.,<br>Серба Н. В.                        | Фторидно-сернокислотное разложение висмутотанталита<br>минеральными кислотами.....                                                              | 327 |
| Немцев А. С.,<br>Сибилев А. С.,<br>Смирнов А. В.,<br>Нечаев А. В.,<br>Шестаков С. В.       | Особенности извлечения скандия из гидролизных стоков титанового<br>производства.....                                                            | 332 |
| Нерадовский Ю. Н.,<br>Гришин Н. Н.,<br>Ракитина Е. Ю.,<br>Касиков А. Г.                    | Минералогический анализ химических превращений<br>при восстановлении железа из титаномagnetита.....                                             | 336 |
| Орлов В. М.,<br>Мирошниченко М. Н.,<br>Макарова Т. И.                                      | Синтез сложных оксидов молибдена.....                                                                                                           | 340 |
| Петрова А. М.,<br>Касиков А. Г.                                                            | Исследование кинетики экстракции палладия экстрагентом оксимного<br>типа.....                                                                   | 345 |
| Седнева Т. А.,<br>Иваненко В. И.,<br>Беликов М. Л.                                         | Электромембранная утилизация технологических растворов<br>с получением кондиционных кислот и щелочей.....                                       | 349 |
| Седнева Т. А.,<br>Тареева О. А.,<br>Локшин Э. П.                                           | Электромембранная рекуперация фосфорной кислоты<br>из отработанных растворов.....                                                               | 352 |
| Смирнов А. В.,<br>Нечаев А. В.,<br>Шестаков С. В.,<br>Сибилев А. С.                        | Экстракционное разделение ниобия и тантала при переработке<br>колумбито-танталитовых концентратов различного состава.....                       | 357 |
| Соловьев А. В.                                                                             | Автоматическое управление низкочастотными колебаниями<br>в массообменных колонных аппаратах.....                                                | 361 |
| Соловьев А. В.,<br>Матвеев В. А.,<br>Майоров Д. В.,<br>Кондратенко Т. В.                   | Исследования по экстракционному извлечению циркония из<br>растворов сернокислотного вскрытия эвдиалитового концентрата.....                     | 366 |
| Фатов А. С.,<br>Лихникевич Е. Г.                                                           | Гидрохимическая технология переработки хвостов обогащения<br>Ярославского ГОКа — реального источника литиевой продукции.....                    | 371 |
| Шайдулина А. А.,<br>Кондрашева Н. К.,<br>Георгиева Э. Ю.,<br>Ершова Н. А.                  | Синтез порошкообразного цеолита типа LTA с использованием<br>кремнещелочного алюминатного раствора переработки<br>нефелинового концентрата..... | 374 |
| Широкая А. А.,<br>Дрогобужская С. В.                                                       | Сорбционное извлечение платиновых металлов волокнистыми<br>сорбентами ФИБАН А-5 и ФИБАН АК-22 из растворов сложного<br>состава.....             | 377 |

|                                                                                                            |                                                                                             |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Щукина Е. С.,<br>Кузьмич Ю. В.,<br>Киселев Ю. Г.,<br>Герасимова Л. Г.,<br>Маслова М. В.,<br>Самбуров Г. О. | Нетрадиционные приемы в технологии получения титансодержащих функциональных материалов..... | 380 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

### СЕКЦИЯ 3. СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

|                                                                                                                           |                                                                                                                                                  |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Архипов П. А.,<br>Холкина А. С.,<br>Зайков Ю. П.                                                                          | Анодные процессы на жидкометаллическом электроде из сплавов свинца.....                                                                          | 386 |
| Бушуев А. Н.,<br>Елькин О. В.,<br>Толстобров И. В.,<br>Козулин Д. А.,<br>Кондратьев Д. А.                                 | Получение сплава-покрытия никель–неодим в эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия.....                                                      | 389 |
| Ветрова Д. А.,<br>Кузнецов С. А.                                                                                          | Состав внешнесферных катионов и стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары Nb (V) / Nb (IV) в хлоридно-фторидном расплаве.....   | 393 |
| Долматов В. С.,<br>Кузнецов С. А.                                                                                         | Электрохимический синтез покрытий карбидов тугоплавких металлов на различных подложках и изучение их свойств.....                                | 399 |
| Дубровский А. Р.,<br>Окунев М. А.,<br>Макарова О. В.,<br>Махаев Е. А.,<br>Кузнецов С. А.                                  | Электролитические сверхпроводящие покрытия ниобия для криогироскопа.....                                                                         | 403 |
| Катаев А. А.,<br>Ткачева О. Ю.,<br>Редькин А. А.,<br>Архипов П. А.,<br>Зайков Ю. П.                                       | Физико-химические свойства образцов настыли и гарнисажа действующих алюминиевых электролизеров.....                                              | 406 |
| Кременецкий В. Г.,<br>Кузнецов С. А.                                                                                      | Точная форма зависимости стандартной свободной энергии электродной реакции от перенапряжения.....                                                | 412 |
| Кротов В. Е.                                                                                                              | Электролитический синтез и состав катодных осадков $UO_2$ — $ThO_2$ ....                                                                         | 414 |
| Кубикова Б.,<br>Млинарукова Ж.,<br>Бока М.,<br>Симурда М.,<br>Миксикова Е.,<br>Нетриова З.,<br>Маскова И.,<br>Гурисова В. | Сравнение фазового равновесия и объемных свойств выбранных фторидных расплавленных систем на основе лантаноидов.....                             | 417 |
| Никитина Е. В.,<br>Казаковцева Н. А.,<br>Никоненко Е. А.,<br>Молодых А. С.,<br>Филатов Е. С.                              | Исследование деградационных процессов керамики на основе оксида магния, оксида алюминия и нитрида кремния в расплаве хлоридов лития и калия..... | 421 |
| Попова А. В.,<br>Ветрова Д. А.,<br>Кузнецов С. А.                                                                         | Исследование влияния сильно поляризующих катионов бария и кальция на поведение редокс-пары Nb (V) / Nb (IV) в хлоридно-фторидных расплавах.....  | 425 |
| Потапов А. М.,<br>Каримов К. Р.,<br>Шишкин В. Ю.,<br>Зайков Ю. П.                                                         | Взаимодействие $UN + CdCl_2$ в среде расплавленной эвтектики $LiCl-KCl$ . Эксперимент и термодинамическое моделирование.....                     | 431 |

|                                                                                                                |                                                                                                                                                   |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Руденко А. В.,<br>Ткачева О. Ю.                                                                                | Растворимость оксидов переходных металлов<br>в расплаве калиевого криолита.....                                                                   | 434 |
| Руднев В. С.,<br>Лукиянчук И. В.,<br>Васильева М. С.,<br>Медков М. А.                                          | Применение плазменно-электролитического оксидирования<br>для формирования функциональных многокомпонентных покрытий<br>на металлах и сплавах..... | 439 |
| Скачков В. М.,<br>Яценко С. П.,<br>Пасечник Л. А.,<br>Сабирзянов Н. А.                                         | Получение лигатур Al–Sc, Al–Y, Al–Zr, Al–HF в расплаве солей<br>и последующее их обогащение.....                                                  | 443 |
| Смоленский В. В.,<br>Новоселова А. В.,<br>Бове А. Л.,<br>Докутович В. Н.,<br>Мушников П. Н.,<br>Карфидов Э. А. | Термодинамика тройных сплавов и коэффициент разделения U / Nd<br>в расплавленной системе Me(Ga–In) / 3LiCl–2KCl.....                              | 448 |
| Степанова К. В.,<br>Яковлева Н. М.,<br>Кокатев А. Н.,<br>Петтерссон Х.                                         | Анодирование алюминидов титана.....                                                                                                               | 451 |
| Стулов Ю. В.,<br>Кузнецов С. А.                                                                                | Влияние хлоридов щелочноземельных металлов на кинетику<br>переноса электрона редокс-пары Cr (III) / Cr (II) в хлоридных расплавах.....            | 455 |
| Стулов Ю. В.,<br>Кременецкий В. Г.,<br>Кузнецов С. А.                                                          | Исследование взаимодействий в модельной системе<br>$M^{2+} \cdot [Ti(3)F_6]^{3-} + 12MCl_2$ квантовохимическими методами.....                     | 459 |
| Толстобров И. В.,<br>Елькин О. В.,<br>Бушуев А. Н.,<br>Кондратьев Д. А.,<br>Козулин Д. А.                      | Восстановление ионов иттербия на никелевой подложке<br>в расплаве NaCl–KCl.....                                                                   | 462 |
| Шевырев Н. А.,<br>Скачков В. М.,<br>Пасечник Л. А.,<br>Яценко С. П.,<br>Сабирзянов Н. А.                       | Твердые композиционные сплавы на основе галлия. Механические и<br>термические свойства.....                                                       | 468 |
| Филатов Е. С.,<br>Чернов Я. Б.,<br>Никитина Е. В.,<br>Казаковцева Н. А.                                        | Высокотемпературный синтез гексаборида кальция<br>в расплавленных солях.....                                                                      | 471 |
| Холкина А. С.,<br>Архипов П. А.,<br>Зайков Ю. П.                                                               | Коэффициенты очистки при электролизе сплавов свинца<br>с сурьмой и висмутом в хлоридном расплаве.....                                             | 476 |
| Яковлева Н. М.,<br>Степанова К. В.,<br>Кокатев А. Н.,<br>Шульга А. М.,<br>Чупахина Е. А.,<br>Васильев С. Г.    | Электрохимическое анодирование спеченных порошков<br>металлов и сплавов.....                                                                      | 479 |

#### СЕКЦИЯ 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА, СВОЙСТВ И ПРИМЕНЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

|                                                                     |                                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Абдуллаев С. Д.,<br>Козлов А. А.,<br>Аксенов А. С.,<br>Иванов А. В. | Создание функциональных метаматериалов из полимерных нано-<br>и микросфер для фотоники и радиофотоники..... | 485 |
|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                             |                                                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Аксенова С. В.,<br>Иваненко В. И.,<br>Локшин Э. П.,<br>Касиков А. Г.                                                        | Электродные материалы на основе двойных фосфатов переходных металлов для литий-ионных аккумуляторов.....                | 489 |
| Алёшина Л. А.,<br>Кадетова А. В.,<br>Сидорова О. В.                                                                         | Структурные особенности легированных кристаллов ниобата лития.....                                                      | 493 |
| Алешина Л. А.,<br>Сидорова О. В.,<br>Струневская А. Л.                                                                      | Полнопрофильный анализ рентгенограммы наноразмерного оксида алюминия, полученного гидролизом.....                       | 498 |
| Алёшина Л. А.,<br>Кадетова А. В.                                                                                            | Влияние концентрации цинка в расплаве на структурные характеристики ниобата лития.....                                  | 502 |
| Аулов В. Ф.,<br>Рожков Ю. Н.,<br>Ишков А. В.,<br>Кривочуров Н. Т.,<br>Иванайский В. В.,<br>Новиков В. С.,<br>Коневцов Л. А. | Экспериментальные исследования износостойкости образцов из стали 65Г и с покрытием скоростным ТВЧ-борированием.....     | 507 |
| Барабанова Е. В.,<br>Малышкина О. В.,<br>Самсонова П. С.,<br>Воробьева Я. В.                                                | Полимерные композитные пленки с сегнетоэлектрическим наполнителем.....                                                  | 511 |
| Бегларян А. А.,<br>Меликян С. А.,<br>Терзян А. М.,<br>Овсепян Т. А.,<br>Исаакян А. Р.,<br>Зулумян Н. О.                     | Образование силикатов стронция из их гидратированных форм.....                                                          | 514 |
| Бегларян А. А.,<br>Меликян С. А.,<br>Терзян А. М.,<br>Казанчян А. М.,<br>Исаакян А. Р.,<br>Зулумян Н. О.                    | Образование силикатов бария на основе силикагеля, полученного из серпентинов.....                                       | 518 |
| Владимирова С. В.,<br>Аксенова С. В.,<br>Иваненко Д. В.,<br>Палатников М. Н.,<br>Иваненко В. И.                             | Получение порошков сложных оксидов переходных металлов в водных средах с использованием неорганических прекурсоров..... | 522 |
| Грищенко Д. Н.,<br>Медков М. А.                                                                                             | Инъекционные рентгеноконтрастные кальций-фосфатные цементы для восстановления костной ткани.....                        | 526 |
| Бездетнова А. Е.,<br>Шашмулин Ю. Г.,<br>Франц А. С.,<br>Марков В. Ф.,<br>Маскаева Л. Н.                                     | Влияние легирующей добавки йодида кадмия на сенсорные свойства тонких пленок PbS к диоксиду азота.....                  | 531 |
| Беликов М. Л.,<br>Седнева Т. А.,<br>Локшин Э. П.                                                                            | Электропроводность фотокаталитически активных нанокомпозитов на основе диоксида титана.....                             | 534 |
| Беликов М. Л.,<br>Седнева Т. А.,<br>Локшин Э. П.                                                                            | Фотокаталитически активные в видимом свете нанокомпозиты на основе диоксида титана .....                                | 538 |
| Бирюкова И. В.,<br>Ефремов И. Н.,<br>Палатников М. Н.                                                                       | Особенности выращивания методом Чохральского номинально чистых и сильно легированных монокристаллов ниобата лития.....  | 541 |

|                                                                                              |                                                                                                                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Бобрева Л. А.,<br>Сидоров Н. В.,<br>Палатников М. Н.                                         | Исследование тонких особенностей структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3$ : $\text{ZnO}(0,04 \div 4,68 \text{ мол. \% ZnO})$ по ИК-спектрам поглощения в области валентных колебаний водородных связей..... | 547 |
| Бугаева А. Ю.,<br>Лоухина И. В.,<br>Дудкин Б. Н.,<br>Белый В. А.                             | Влияние стабилизирующих добавок и армирующих волокон на термические превращения композиционного материала на основе диоксида циркония, полученного золь-гель способом.....                               | 551 |
| Бузанов Г. А.,<br>Жижин К. Ю.,<br>Кузнецов Н. Т.                                             | Гидридная интеркаляция лития и магния в синтезе сверхстехиометрических шпинелей системы $\text{Li} - \text{Mg} - \text{Mn} - \text{O}$ .....                                                             | 555 |
| Вальцифер В. А.,<br>Шамсутдинов А. Ш.,<br>Вальцифер И. В.,<br>Старостин А. С.                | Функциональный наполнитель на основе гидрофобизированного оксида кремния для улучшения реологических свойств порошковой композиции.....                                                                  | 557 |
| Вартанян М. А.,<br>Макаров Н. А.,<br>Мараракин М. Д.,<br>Назаров Е. Е.,<br>Есин Э. А.        | Получение спекающих добавок эвтектического состава для керамики на основе карбида кремния золь-гель методом.....                                                                                         | 562 |
| Васильев С. В.,<br>Свиридова Е. А.,<br>Мика Т. М.,<br>Ткач В. И.                             | Формирование нанокompозитной структуры в аморфном магнитно-мягком сплаве $\text{Fe}_{70,8}\text{Co}_{10}\text{B}_{10}\text{Si}_{1,5}\text{P}_7\text{Cu}_{0,7}$ в процессе термической обработки.....     | 565 |
| Вершинин Д. И.,<br>Макаров Н. А.                                                             | Низкотемпературная керамика в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2$ .....                                                                                                            | 570 |
| Воскресенский В. М.,<br>Стародуб О. Р.,<br>Сидоров Н. В.,<br>Палатников М. Н.                | Особенности кластеризации ниобата лития различного состава.....                                                                                                                                          | 575 |
| Годнева М. М.,<br>Борозновская Н. Н.                                                         | Комплексные соединения элементов подгруппы титана с калием.....                                                                                                                                          | 580 |
| Горелик Е. В.,<br>Екимова Т. А.                                                              | Рентгенографическое исследование дефектной структуры кристаллов ниобата лития, легированных магнием.....                                                                                                 | 584 |
| Громов О. Г.,<br>Тихомирова Е. Л.,<br>Савельев Ю. А.,<br>Беляевский А. Т.                    | Влияние микроволнового сжигания на свойства варисторных порошков и высоковольтных керамик.....                                                                                                           | 588 |
| Дабижа О. Н.,<br>Патюк Т. П.                                                                 | Разработка и исследование наноструктурных материалов на основе клиноптилолитсодержащих пород, модифицированных ионными солями.....                                                                       | 593 |
| Елизарова И. Р.,<br>Маслобоева С. М.                                                         | Оптимизация рабочих параметров лазерной абляции при использовании метода масс-спектрометрии с лазерной абляцией.....                                                                                     | 598 |
| Елизарова И. Р.,<br>Маслобоева С. М.                                                         | Анализ состава и гомогенности легированных порошковых проб на основе ниобия.....                                                                                                                         | 602 |
| Еремкин В. В.,<br>Смотраков В. Г.                                                            | Пьезокерамика ЦТС с пониженной температурой спекания.....                                                                                                                                                | 607 |
| Ефремов В. В.,<br>Щербина О. Б.,<br>Маслобоева С. М.,<br>Иваненко Д. В.,<br>Палатников М. Н. | Исследования структуры и свойств керамики ниобата лития, полученной из шихты различной дисперсности.....                                                                                                 | 612 |



|                                                                                                                 |                                                                                                                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ефремов И. Н.,<br>Бирюкова И. В.,<br>Теплякова Н. А.,<br>Макарова О. В.,<br>Палатников М. Н.                    | Получение и фоторефрактивные свойства сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ , выращенных из расплава конгруэнтного состава.....                 | 618 |
| Завьялов А. П.,<br>Зобов К. В.                                                                                  | Проблема определения дисперсного состава частиц в наножидкости....                                                                                                    | 623 |
| Зубарев Я. Ю.,<br>Нагаенко А. В.,<br>Шилкина Л. А.,<br>Глазунова Е. В.,<br>Андрюшина И. Н.,<br>Резниченко Л. А. | Особенности свойств сверхвысокотемпературных материалов, синтезированных с использованием механоактивирующих процедур....                                             | 625 |
| Иваненко В. И.,<br>Владимирова С. В.,<br>Локшин Э. П.,<br>Куншина Г. Б.,<br>Беляевский А. Т.                    | Синтез и электрохимические свойства анодного материала на основе титаната лития.....                                                                                  | 631 |
| Иванов В. И.,<br>Гордиенко П. С.,<br>Коневцов Л. А.                                                             | О влиянии энергетических параметров искровых разрядов на дисперсность структуры поверхностного слоя металлического материала .....                                    | 636 |
| Иванов В. И.,<br>Костюков А. Ю.,<br>Гитлевич А. Е.,<br>Коневцов Л. А.,<br>Величко С. А.                         | Основы универсальности и эффективности электроискрового легирования и перспективы его развития.....                                                                   | 641 |
| Калинкин А. М.,<br>Усольцев А. В.,<br>Калинкина Е. В.,<br>Неведомский В. Н.                                     | Применение механоактивации для синтеза нанокристаллического $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .....                                                                  | 646 |
| Кораблева Е. А.,<br>Майзик М. А.,<br>Харитонов Д. В.                                                            | Керамические материалы и изделия на основе $\text{ZrO}_2$ для различного применения в металлургической промышленности.....                                            | 651 |
| Куншина Г. Б.,<br>Бочарова И. В.,<br>Расковалов А. А.                                                           | Изучение методов синтеза и электрохимических характеристик литийпроводящего твердого электролита $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ..... | 654 |
| Лоухина И. В.,<br>Бугаева А. Ю.,<br>Рочева Т. К.,<br>Назарова Л. Ю.,<br>Дудкин Б. Н.,<br>Белых Д. В.            | Модификация силиката магния Zn-тетра(мезо-фенил)порфином.....                                                                                                         | 659 |
| Луговская Л. А.,<br>Осауленко Р. Н.,<br>Семин Д. Е.                                                             | Ближний порядок в металлических стеклах на основе FeCoPB.....                                                                                                         | 664 |
| Макаров Н. А.,<br>Антонов Д. А.,<br>Ткаленко Д. М.,<br>Савельев Е. С.                                           | Химия и технология материалов с регулируемой структурой и заданными свойствами на основе оксидов алюминия и циркония.....                                             | 668 |
| Мануковская Д. В.                                                                                               | Статистическое выделение слоев фотоиндуцированного рассеяния света, возбужденного в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ .....                                     | 673 |
| Манукян Г. Г.,<br>Кумкумаджян Е. В.,<br>Гаспарян Л. А.,<br>Матевосян А. Б.,<br>Князян Н. Б.                     | Изучение процесса кристаллизации стекол и свойства ситаллов на основе цинкалюмообратных фторсодержащих систем.....                                                    | 677 |

|                                                                                                                                |                                                                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Малиненко В. П.,<br>Спирин О. В.                                                                                               | Спектры возбуждения аморфных оксидов тантала и ниобия .....                                                                                                        | 681 |
| Маслобоева С. М.,<br>Арутюнян Л. Г.,<br>Палатников М. Н.                                                                       | Технологические подходы к получению шихты ниобата лития двойного легирования для выращивания кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}, \text{Zn}$ .....              | 685 |
| Маслова М. В.,<br>Герасимова Л. Г.,<br>Рыжук Н. Л.                                                                             | Новый способ получения ионообменных титансодержащих функциональных материалов.....                                                                                 | 689 |
| Новиков А. И.,<br>Дрогобужская С. В.                                                                                           | Исследование функциональных материалов методом масс-спектрометрии с лазерным пробоотбором .....                                                                    | 694 |
| Осауленко Р. Н.,<br>Яковлев О. А.,<br>Орлов В. М.                                                                              | Исследование структуры продуктов аммонолиза мезопористых магнетермических порошков тантала.....                                                                    | 699 |
| Печенюк С. И.,<br>Домонов Д. П.                                                                                                | Продукты термолиза комплексных соединений как катализаторы разложения перхлората аммония.....                                                                      | 704 |
| Прокопович П. Ф.,<br>Кириллова Е. С.                                                                                           | Перспективы использования целлюлозной матрицы в качестве твердого полимерного электролита для фото- и электрохромных устройств .....                               | 707 |
| Пронин А. С.,<br>Семенов С. А.,<br>Терешко И. Г.,<br>Волчкова Е. В.,<br>Джардималиева Г. И.                                    | Синтез и термические превращения ненасыщенных монокарбоксилатов железа (III) как прекурсоров металлополимерных наноконкомпозитов.....                              | 712 |
| Прохорова Т. Ю.,<br>Орлов В. М.                                                                                                | Возможности снижения тока утечки танталовых конденсаторов .....                                                                                                    | 717 |
| Родимов О. И.,<br>Киселев М. М.,<br>Сетракова Е. С.,<br>Вартанян М. А.                                                         | Безвисмутовая варисторная керамика на основе оксида цинка.....                                                                                                     | 721 |
| Рюмин М. А.,<br>Никифорова Г. Е.,<br>Хорошилов А. В.,<br>Гавричев К. С.                                                        | Исследование фазообразования в системе $\text{Na}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2 - \text{Na}_3\text{La}(\text{VO}_4)_2$ .....                                           | 725 |
| Сенина М. О.,<br>Лемешев Д. О.,<br>Педченко М. С.,<br>Попова Н. А.,<br>Лукин Е. С.                                             | Керамика на основе алюмомагнезиальной шпинели с добавкой оксида бора.....                                                                                          | 729 |
| Скорикова Н. С.,<br>Фофанов А. Д.,<br>Крупянский Д. С.                                                                         | Построение и анализ моделей структуры металлосиликатных композитов.....                                                                                            | 733 |
| Стеблевская Н. И.,<br>Белобелецкая М. В.,<br>Медков М. А.                                                                      | Синтез и люминесцентные свойства наноконкомпозитов на основе оксидов ниобия, тантала и редкоземельных элементов.....                                               | 738 |
| Тарасенко Т. Н.,<br>Линник А. И.,<br>Вальков В. И.,<br>Бурховецкий В. В.,<br>Кравченко З. Ф.,<br>Каменев В. И.,<br>Мазур А. С. | Особенности микроструктуры и магнитных свойств твердых растворов $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ при слабом легировании висмутом ( $x = 0,025-0,1$ )..... | 743 |
| Теплякова Н. А.,<br>Габаин А. А.,<br>Яничев А. А.,<br>Сидоров Н. В.,<br>Палатников М. Н.                                       | Фотоиндуцированное и комбинационное рассеяние света в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}, \text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ .....                                    | 748 |

|                                                                                                                              |                                                                                                                                                                               |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Титов Р. А.,<br>Сидоров Н. В.,<br>Теплякова Н.А.,<br>Яничев А. А.,<br>Палатников М. Н.                                       | Оптическая однородность и концентрационные перестройки структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3$ : В.....                                                                         | 753 |
| Титов С. В.,<br>Шилкина Л. А.,<br>Вербенко И.А.,<br>Алёшин В. А.,<br>Шевцова С. И.,<br>Хасбулатов С. В.,<br>Резниченко Л. А. | Разномасштабные структурные изменения в керамиках феррита висмута при их модифицировании редкоземельными элементами.....                                                      | 758 |
| Тихомирова Е. Л.,<br>Савельев Ю. А.,<br>Громов О. Г.                                                                         | Синтез нанопорошков оксида цинка, легированного галлием, индием, алюминием.....                                                                                               | 764 |
| Фазлитдинова А. Г.,<br>Тюменцев В. А.                                                                                        | Влияние предварительной термообработки на структурные преобразования материала полиакрилонитрильной нити.....                                                                 | 767 |
| Феокистов А. В.,<br>Попова Н. А.                                                                                             | Материалы из прекурсоров твёрдых растворов бора в карбиде кремния, полученные методом искрового плазменного спекания .....                                                    | 772 |
| Харитонов Д. В.,<br>Анашкина А. А.,<br>Моторнова М. С.,<br>Макаров Н. А.                                                     | Исследование образования «коллоидного компонента» в процессе приготовления шликера на основе кварцевого стекла.....                                                           | 774 |
| Царевская О. О.,<br>Вартанян М. А.,<br>Анохин А. А.                                                                          | Сверхтвёрдые композиты. Зависимость физико-механических свойств от выбранного химического состава.....                                                                        | 779 |
| Чуппина С. В.,<br>Ларина М. В.                                                                                               | Синтез и свойства керамического хромфосфатного пигмента для пигментирования органосиликатных покрытий.....                                                                    | 783 |
| Щербина О. Б.,<br>Маслобоева С. М.,<br>Ефремов В. В.,<br>Кузнецов В. Я.,<br>Палатников М. Н.                                 | Сравнительное исследование структуры и свойств керамики $\text{Nb}_{2(1-y)}\text{Ta}_y\text{O}_5$ , синтезированной жидкофазным методом из растворов различного генезиса..... | 788 |
| Щербина О. Б.,<br>Алешина Л. А.,<br>Ефремов В. В.,<br>Палатников М. Н.,<br>Пасичный В. В.                                    | Структура и свойства керамических твердых растворов $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ , подвергнутых гиперзакалке.....                   | 792 |

**СЕКЦИЯ 5. ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ.  
УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ.  
ЭКОНОМИКА И ЭКОЛОГИЯ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

|                                                                                                                |                                                                                         |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Агапова Л. Я.,<br>Абишева З. С.,<br>Килибаева С. К.,<br>Яхияева Ж. Е.,<br>Алтенкова А. Н.,<br>Рузахунова Г. С. | Получение никель-кобальтового концентрата из отходов жаропрочных никелевых сплавов..... | 798 |
| Бастрыгина С. В.,<br>Конохов Р. В.,<br>Заверткин А. С.                                                         | Разработка жаростойких бетонов на основе талько-хлоритовых сланцев.....                 | 803 |
| Белогурова О. А.,<br>Саварина М. А.,<br>Шарай Т. В.                                                            | Огнеупоры из форстеритового концентрата Ковдорского горнообогатительного комбината..... | 808 |

|                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Белогурова Т. П.,<br>Нерадовский Ю. Н.,<br>Миханюшина И. А.                                                                                               | Влияние высокоэнергетического воздействия на свойства угольного топлива и золоотходов от его сжигания.....                                          | 814 |
| Бибанаева С. А.,<br>Пасечник Л. А.,<br>Скачков В. М.,<br>Сабирзянов Н. А.,<br>Лебедева Э. М.,<br>Корюков В. Н.                                            | Физико-химические основы довыщелачивания красных шламов глиноземного производства.....                                                              | 818 |
| Денисова Ю. Л.,<br>Светлов А. В.                                                                                                                          | Хвосты обогащения медно-никелевых руд АО «Кольская ГМК» и возможные пути использования.....                                                         | 821 |
| Гургенян Н. В.,<br>Хачанова И. Б.                                                                                                                         | Влияние свойств породы на удельную поверхность вспученного заполнителя и изделий на его основе.....                                                 | 824 |
| Гуревич Б. И.,<br>Калинкин А. М.,<br>Калинкина Е. В.,<br>Тюкавкина В. В.                                                                                  | Композиционное механоактивированное вяжущее на основе двуводного гипса.....                                                                         | 828 |
| Калинкин А. М.,<br>Кумар Санжай,<br>Гуревич Б. И.,<br>Алекс Т. К.,<br>Калинкина Е. В.,<br>Нат С. К.,<br>Тюкавкина В. В.,<br>Кумар Ракеш                   | Влияние атмосферы механоактивации шлаков цветной металлургии на их гидратацию .....                                                                 | 832 |
| Калинкина Е. В.,<br>Гуревич Б. И.,<br>Калинкин А. М.,<br>Тюкавкина В. В.,<br>Серова Е. С.                                                                 | Механоактивированные композиции на основе портландцемента и минеральных добавок .....                                                               | 837 |
| Кишибаев К. К.,<br>Нечипуренко С. В.,<br>Токпаев Р. Р.,<br>Атчабарова А. А.,<br>Умирбекова Ж. Т.,<br>Тасибекон Х. С.,<br>Ефремов С. А.,<br>Ахметова К. Ш. | Переработка отходов углерод-минерального и растительного сырья Республики Казахстан для процессов извлечения золота .....                           | 842 |
| Корнейков Р. И.,<br>Кесарев К. А.,<br>Жаров Н. В.,<br>Иваненко В. И.                                                                                      | Очистка промышленных стоков от катионов тяжелых металлов и мышьяка.....                                                                             | 847 |
| Кременецкая И. П.,<br>Иванова Т. К.,<br>Зулумян Н. О.,<br>Исаакян А. Р.,<br>Бегларян А. А.                                                                | Исследование термического разложения хризотила Халиловского месторождения.....                                                                      | 852 |
| Лащук В. В.,                                                                                                                                              | Классификация вскрышных пород Мончегорской группы месторождений минералов платиновой группы как сырья для производства строительных материалов..... | 856 |
| Леоненко Н. А.                                                                                                                                            | Лазерная обработка техногенных дисперсных минеральных сред и формирование упорядоченных структур золота.....                                        | 862 |

|                                                                                                                                         |                                                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Мазухина С. И.,<br>Маслобоев В. А.,<br>Пожиленко В. И.,<br>Сандимиров С. С.,<br>Горбачева Т. Т.,<br>Дрогобужская С. В.,<br>Иванов С. В. | Химический состав подземных вод Апатитско-Кировского района.....                                                                          | 867 |
| Мелконян Р. Г.,<br>Манакова Н. К.,<br>Суворова О. В.,<br>Макаров Д. В.                                                                  | Вспененные стекловидные материалы из горных пород<br>и техногенного сырья.....                                                            | 873 |
| Пак А. А.,<br>Сухорукова Р. Н.                                                                                                          | Автофреттаж в технологии газобетонных изделий .....                                                                                       | 877 |
| Пак А. А.,<br>Сухорукова Р. Н.                                                                                                          | Особенности традиционной технологии газобетонных изделий:<br>преимущества и недостатки.....                                               | 881 |
| Пасечник Л. А.,<br>Медянкина И. С.,<br>Скачков В. М.,<br>Суриков В. Т.,<br>Яценко С. П.                                                 | Отходы глиноземного производства — перспективное сырье<br>для черной и цветной металлургии.....                                           | 884 |
| Попов Р. Ю.,<br>Дятлова Е. М.,<br>Сергиевич О. А.,<br>Погребенков В. М.                                                                 | Влияние модифицирующих огнеупорных и высокопрочных добавок<br>на физико-технические характеристики муллито-кордиеритовой<br>керамики..... | 889 |
| Суворова О. В.,<br>Манакова Н. К.                                                                                                       | Влияние технологических режимов на свойства<br>и структуру пеносиликатов .....                                                            | 894 |
| Тюкавкина В. В.,<br>Брыляков Ю. Е.,<br>Гуревич Б. И.                                                                                    | Строительная известь на основе карбонатного концентрата.....                                                                              | 897 |
| Федосеева В. И.,<br>Иванова М. И.,<br>Кременецкая И. П.                                                                                 | Адсорбционное сродство вермикулита и термообработанного<br>вермикулита к метиленовой сини.....                                            | 901 |
| Харитонов Г. Н.,<br>Иванова Л. В.                                                                                                       | Государственное управление использованием отходов<br>горнопромышленного производства: новый этап и инструменты.....                       | 905 |
| Шубабко О. Э.,<br>Владимирова Д. Д.,<br>Овсянникова Г. Е.,<br>Мин Хейн Хтет,<br>Вартанян М. А.                                          | Преимущества использования керамических матриц<br>для иммобилизации радиоактивных отходов.....                                            | 911 |

**1/2018 (9)**

Published since December 2010

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252

UDC 54

ISSN 2307-5252

*Russian Academy of Sciences*

**transactions**  
**Kola Science Centre**

Editor-in-Chief — S. V. Krivovichev,  
Corr. Member of the RAS, Prof.

Deputy Editors-in-Chief:  
V. A. Masloboev, Dr. Sc. (Engineering)

Editorial Council:

G. G. Matishov, Acad. of the RAS,  
N. N. Melnikov, Acad. of the RAS,  
V. K. Zhirov, Cor. Member of the RAS,  
A. N. Nikolaev, Cor. Member of the RAS,  
F. D. Larichkin, Dr. Sc. (Economics),  
V. P. Petrov, Dr. Sc. (Geology and Mineralogy),  
V. A. Putilov, Dr. Sc. (Engineering),  
E. D. Tereshchenko, Dr. Sc. (Physics and Mathematics),  
A. N. Vinogradov, PhD (Geology and Mineralogy) —  
Executive Secretary

Editorial board:

S. A. Kuznetsov, Dr. Sc. (Editor-in-Chief),  
P. B. Gromov, PhD (Deputy Editor-in-Chief),  
S. M. Masloboeva, PhD (Secretary),  
T. N. Vasileva, PhD (Secretary)

**CHEMISTRY  
AND MATERIALS**  
series 2

**The Third All-Russian Conference with  
International Participation Dedicated  
to the 60<sup>th</sup> Anniversary  
of the ICT the KSC the RAS**

**“RESEARCH AND DEVELOPMENT  
IN CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
OF FUNCTIONAL MATERIALS”**

**Part 1**

14, Fersman str., Apatity, Murmansk Region, 184209, Russia  
Tel. (81555) 79380. Fax: (81555) 76425  
E-mail: admin@admksk.apatity.ru, <http://www.kolasc.net.ru>

© «Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research  
Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”;  
Science Centre of Russian Academy of Sciences», 2018  
© Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian  
Academy of Sciences”, 2018

## CONTENTS

### PLENARY REPORTS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Page |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Gubanov A. I. Iridates are the materials with new exotic properties.....                                                                                                                                                                                                                                          | 33   |
| Ivanets A. I. Functional micro- and nanostructured materials based on natural silicates and carbonates: preparation, properties, application.....                                                                                                                                                                 | 35   |
| Ivanova E. V.,<br>Orekhova K. N.,<br>Kravets V. A.,<br>Trofimov A. N.,<br>Popova T. B.,<br>Zamoryanskaya M. V. Cathodoluminescence of oxide materials activated by rare earth ions.....                                                                                                                           | 40   |
| Kasikov A. G. The research of I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences" in the field of solvent extraction applied to the processing of copper-nickel raw materials | 45   |
| Knyazyan N. B. Effect of the precrystallization phase separation of aluminosilicate glasses on the properties of transparent glass ceramics.....                                                                                                                                                                  | 48   |
| Kuznetsov V. G.,<br>Kurbanov T. A.,<br>Prokofyev A. V. Plasma-chemical synthesis of functional carbon-composite materials on the basis of vacuum-arc discharge.....                                                                                                                                               | 53   |
| Masloboev V. A.,<br>Makarov D. V.,<br>Svetlov A. V.,<br>Fokina N. V.,<br>Yanishevskaya E. S.,<br>Goryachev A. A. Problems and perspectives of hydrometallurgical processing methods for poor sulfide ores and raw materials in the northern regions.....                                                          | 58   |
| Melkonyan R. G. Complex processing of amorphous rocks for glass raw "kanazite" and silicate materials.....                                                                                                                                                                                                        | 64   |
| Milyutin V. V.,<br>Nekrasova N. A.,<br>Kaptakov V. O. New sorption materials in the processes of extracting valuable components from solutions and wastewater treatment.....                                                                                                                                      | 67   |
| Mukhin V. M. Production of active carbons as an important direction of development of coal chemistry and their role in future .....                                                                                                                                                                               | 71   |
| Nechaev A. V.,<br>Polyakov E. G. The current state and prospects of rare earths recycling.....                                                                                                                                                                                                                    | 75   |
| Nikolaev A. I. Studies of I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the federal Research Centre "Kola Science Centre of The Russian Academy of Sciences" for the sustainable development of chemical industry in the Russian Arctic.....                 | 80   |
| Palatnikov M. N.,<br>Sidorov N. V.,<br>Birukova I. V.,<br>Makarova O. V. The influence of threshold effects on forming of structure and properties of strongly doped lithium niobate crystals.....                                                                                                                | 84   |
| Papynov E. K.,<br>Shichalin O. O.,<br>Tananaev I. G.,<br>Avramenko V. A.,<br>Sergienko V. I. Spark plasma sintering capabilities for synthesis of functional ceramics for practical application.....                                                                                                              | 90   |

|                                                                                              |                                                                                                                       |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Pechenyuk S. I.,<br>Domonov D. P.,<br>Gosteva A. N.,<br>Semushina Yu. P.,<br>Kuz'mich L. Ph. | Thermal decomposition of cationic, anionic and double complex compounds of 3d metals .....                            | 94  |
| Rebrov E. V.,<br>Gao P.                                                                      | Synthesis of one dimensional isolated Ni–Zn ferrite microtubes for induction heating applications.....                | 100 |
| Stolyarova V. L.,<br>Vorozhtcov V. A.,<br>Lopatin S. I.                                      | Peculiarities of thermodynamic description of systems based on hafnia and rare earth oxides at high temperatures..... | 104 |
| Shevchenko V. Ya.                                                                            | Topological forms of future of structural chemistry of new substances and materials.....                              | 109 |

## SESSION 1. OUTLOOKS FOR THE DEVELOPMENT AND PROCESSING OF COMPLEX RESOURCES IN MANUFACTURE OF FUNCTIONAL MATERIALS

|                                                                                                 |                                                                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Anufrieva S. I.,<br>Likhnikovich E. G.                                                          | Technological problems of complex processing of Tomtor ore field ores .....                                                               | 115 |
| Anufrieva S. I.,<br>Bykhovskiy L. Z.,<br>Likhnikovich E. G.,<br>Permyakova N. A.                | Natural and technogenic sources of receiving functional materials on the basis of rare-earth metals and scandium.....                     | 118 |
| Artemenkov A. G.,<br>Bychenya Y. G.,<br>Gerasimova L. G.,<br>Nikolaev A. I.                     | Sulfuric acid decomposition of perovskite in the presence of additives increasing the stability of titanium (IV) in the liquid phase..... | 121 |
| Arkhipova Yu. A.,<br>Kradnykh I. A.                                                             | Investment attractiveness of development of technogenic gold deposits .....                                                               | 125 |
| Barantseva S. E.,<br>Poznyak A. I.,<br>Sergievich O. A.                                         | Features and ways of rational use of mineral resources of the Republic of Belarus in obtaining silicate materials.....                    | 128 |
| Gerasimova L. G.,<br>Shchukina E. S.,<br>Maslova M. V.,<br>Nikolaev A. I.                       | The innovative developments are the basis for solving the problem of integrated use of mineral raw materials.....                         | 133 |
| Gusev V. Yu.,<br>Chekanova L. G.,<br>Baygacheva E. V.,<br>Manylova K. O.,<br>Gogolishvili V. O. | Heterocyclic and aromatic azocompounds are the new collectors for sulphidic ores.....                                                     | 137 |
| Drogobuzhskaya S.V.,<br>Novikov A. I.,<br>Bayanova T. B.                                        | Comprehensive study of ores, rocks and products of technological processing by mass spectrometry.....                                     | 142 |
| Krysenko G. F.,<br>Epov D. G.,<br>Sitnik P. V.,<br>Medkov M. A.                                 | Complex processing of loparite concentrate by fluoride technology.....                                                                    | 145 |
| Kryukov V. G.,<br>Konevtsov L. A.                                                               | The new approach to the problem of processing of mineral raw materials of the Far East of Russia.....                                     | 150 |
| Lokshin E. P.                                                                                   | Sorption conversion is a perspective method of processing of rare earth raw materials .....                                               | 154 |



|                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Lokshin E. P.,<br>Tareeva O. A.,<br>Elizarova I. R.                                             | Separation of rare-earth elements and thorium by sorption conversion of rare-earth phosphate concentrate.....                                                                                                     | 159 |
| Lokshin E. P.,<br>Tareeva O. A.,<br>Elizarova I. R.                                             | A novel technique for fluorine separation from rare-earth raw materials                                                                                                                                           | 165 |
| Lokshin E. P.,<br>Tareeva O. A.,<br>Elizarova I. R.                                             | On rare elements losses during acidic treatment of eudialyte concentrated product.....                                                                                                                            | 170 |
| Lokshin E. P.,<br>Tareeva O. A.,<br>Elizarova I. R.                                             | Processing of apatite concentrate by sorption conversion.....                                                                                                                                                     | 175 |
| Molchanov V. P.,<br>Medkov M. A.,<br>Dostovalov V. A.,<br>Molchanova N. N.                      | The foundations of extraction of valuable components (precious and rare earth metals, high purity graphite and nanodiamonds) of high-carbon rocks of the methods of hydrometallurgical and plasma chemistry ..... | 180 |
| Permyakova N. A.,<br>Likhnikievich E. G.,<br>Otrubyannikov F. I.                                | Technological features of pyrochlore-monazite-goethite ores and choice of processing technology .....                                                                                                             | 184 |
| Saharunyan S. A.,<br>Arustamyan A. G.,<br>Agamyan E. S.,<br>Nazaryan E. M.,<br>Saharunyan A. S. | Investigation of serpentinite complex processing.....                                                                                                                                                             | 187 |
| Smirnov A. A.,<br>Ikkonen P. V.,<br>Koznov A. V.,<br>Sokolov V. D.                              | Radiological assessment of the processing products of rare metal ore (Zashikhinsk ore deposit).....                                                                                                               | 191 |
| Khokhulya M. S.,<br>Gerasimova L. G.,<br>Nikolaev A. I.                                         | New technological solutions for preparing and processing perovskite....                                                                                                                                           | 196 |
| Tsukerman V. A.                                                                                 | Creation and implementation of innovation technologies for enterprises of the Arctic: challenges and potentialities.....                                                                                          | 200 |
| Shchelokova E. A.,<br>Kopkova E. K.,<br>Gromov P. B.                                            | Production of titanium dioxide in sulphuric acid decomposition of mechanically activated ilmenite concentrate.....                                                                                                | 203 |

## SESSION 2. METALLURGICAL AND HYDROMETALLURGICAL PROCESSES IN PRODUCTION OF ADVANCED MATERIALS

|                                                                                                 |                                                                                                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Areshina N. S.,<br>Kasikov A. G.                                                                | Sorption of noble metals and chalcogenes from leaching solutions of the sulphide nickel concentrate roasting dust .....                                             | 208 |
| Akinshin D. V.,<br>Paramonova N. D.,<br>Rossokhina L. A.,<br>Vartanyan M. A.,<br>Yarovaya O. V. | Rheological behaviour of alumina concentrated water dispersions.....                                                                                                | 212 |
| Afonin A. A.,<br>Nechaev A. V.,<br>Sibilev A. S.,<br>Smirnov A. V.                              | Data base and the REE and yttrium extraction mathematical model in HCl — NaCl — H <sub>2</sub> O — 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester system..... | 215 |

|                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Baghranyan V.V.,<br>Sargsyan A.A.,<br>Knyazyan N.B.,<br>Gerasimova L.G.,<br>Leonelli C.                                              | Synthesis of titaniumsilicate by microwave method.....                                                                                                                                                           | 219 |
| Belikov M. L.,<br>Lokshin E. P.                                                                                                      | Interactions in fluoride-sulfate solutions.....                                                                                                                                                                  | 223 |
| Belova E. V.,<br>Skvortsov S. V.,<br>Borisova N. E.,<br>Pavlov J. S.                                                                 | Products of radiation decomposition of extraction system based<br>on diamides of heterocyclic dicarbonic acids in dilutor FS-13.....                                                                             | 226 |
| Belova E. V.,<br>Skvortsov S. V.,<br>Dzhivanova Z. V.,<br>Nikitina J. V.                                                             | The influence of preliminary irradiation on dynamics of gas situation at<br>thermo-decomposition of extracent on basis of dicarbonic acid diamide<br>in fluorinated sulphones.....                               | 230 |
| Belyaev E. S.,<br>Blokhn A. A.,<br>Murashkin Yu. V.,<br>Mikhaylenko M. A.                                                            | Investigation of sorptive recovery of copper by several chelating resins<br>from sulfate solutions with increased acidity and bearing iron (III).....                                                            | 233 |
| Bogdanova E. A.,<br>Skachkova O. V.,<br>Skachkov V. M.,<br>Pasechnik L. A.,<br>Sabirzyanov N. A.                                     | Production of hardened hydroxyapatite as a perspective material<br>for biomedicine.....                                                                                                                          | 237 |
| Valeev S. M.-A.,<br>Gusev P. T.,<br>Levchenkova O. N.,<br>Leschinskaya A. G.,<br>Orlov V. M.,<br>Fedorova L. A.,<br>Yaroshenko V. V. | Zirconium powder technology: problems and solutions.....                                                                                                                                                         | 242 |
| Valiev R. I.,<br>Ovchinnikov G. A.,<br>Tukhvatshin V. S.,<br>Talipov R. F.                                                           | Influence of additives of carbon nanotubes on selectivity of formation of<br>4,4-dimethyldioxane-1,3 on the Prince reaction with the involvement<br>of the <i>t</i> -butanol.....                                | 247 |
| Vaulina V. N.,<br>Chekanova L. G.,<br>Radushev A. V.,<br>Haritonova A. V.                                                            | VERSATIC acid hydrazides as copper (II) extraction agents<br>from acid solutions.....                                                                                                                            | 251 |
| Volchek K. M.,<br>Basova I. A.,<br>Smirnov K. V.,<br>Arnatsky S. E.,<br>Maksimenko M. A.,<br>Ershov S. D.                            | Introduction of fractional crystallization technology (company<br>"EVATHERM", Switzerland) of sodium sulphate and sodium chloride from<br>Kola Mining Metallurgic Company waste solution of nickel refining..... | 256 |
| Golubev A. V.,<br>Malinina E. A.,<br>Buzanov G. A.,<br>Bykov A. Yu.,<br>Zhizhin K. Yu.,<br>Kuztetsov N. T.                           | $\text{CoL}_n\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ( $\text{L} = \text{N}_2\text{H}_4$ , $n = 2-3$ ; $\text{L} = \text{DMF}$ , $n = 6$ ) in the synthesis<br>of composite materials containing Co-B system phases.....     | 260 |
| Dzhivanova Z. V.,<br>Belova E. V.                                                                                                    | Application of ISOPAR-M diluent in extraction technology of spent nuclear<br>fuel reprocessing.....                                                                                                              | 262 |

|                                                                                                                |                                                                                                                                             |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Dyakova L. V.,<br>Kshumaneva E. S.,<br>Kasikov A. G.                                                           | Solvent extraction of silver from chloride solutions.....                                                                                   | 265 |
| Zhilina E. M.,<br>Krasikov S. A.,<br>Agafonov S. N.,<br>Zhidovinova S. V.,<br>Russkih A. S.,<br>Osinkina T. V. | Selection of refractory rare metals from waste of heat-resistant nickel alloys.....                                                         | 269 |
| Zhukov S. V,<br>Nechaev A. V,<br>Shestakov S. V,<br>Smirnov A. V.                                              | Extraction of niobium in hydrometallurgical processing of niobium-titanium concentrates from fluoride systems to produce niobium oxide..... | 271 |
| Kasikov A. G.,<br>Bagrova E. G.,<br>Petrova A. M.,<br>Shchelokova E. A.                                        | Sulfuric acid recovery by SX from mother liquor of Norilsk Nickel MMC.....                                                                  | 271 |
| Kitikova N. V.,<br>Ivanets A. I.,<br>Shashkova I. L.,<br>Radkevich A. V.,<br>Shemet L. V.,<br>Zarubo A. M.     | Phosphate sorbents based on dolomite for cobalt and strontium radionuclids removal from modeling seawater solutions.....                    | 279 |
| Kolosov V. N.,<br>Miroshnichenko M.<br>N., Prokhorova T. Yu.                                                   | Investigation of the obtaining of Mo–W alloy from complex oxides by magnesium vapours reduction.....                                        | 285 |
| Kolosov V. N.,<br>Miroshnichenko M.<br>N., Orlov V. M.                                                         | Reduction of tungsten and molybdenum complex oxides by magnesium and calcium vapours.....                                                   | 289 |
| Korotkov V. G.,<br>Voronchik S. I.,<br>Yakovleva N. A.,<br>Kuzmich Y. V.                                       | Study of Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> alloy casting and the physicochemical properties of the ingot                                      | 294 |
| Korotkov V. G.,<br>Voronchik S. I.,<br>Yakovleva N. A.,<br>Kuzmich Y. V.                                       | The resistive sistem alloy Si — Cr — Ni for the targets of magnetron sputtering.....                                                        | 298 |
| Kostyuk A. Yu.,<br>Zhukov S. V,<br>Smirnov A. V,<br>Sibilev A. S.                                              | Purification of productive solutions containing rare-earth metals from impurity elements by extraction method.....                          | 302 |
| Kotomin S. V.,<br>Shabeko A. F.,<br>Frenkin E. I.,<br>Korotchenko A. Yu.,<br>Tverskoi M. V.,<br>Hilkov D. E.   | Rheology of PIM-feedstocks .....                                                                                                            | 305 |
| Kryzhanov M. V.,<br>Orlov V. M.                                                                                | Reduction of oxides compounds of tantalum and niobium by magnesium in the combustion mode.....                                              | 310 |
| Kuzmich Yu. V.,<br>Gerasimova L. G.                                                                            | Grinding medium effect on transformation of anatase to rutil.....                                                                           | 315 |

|                                                                                                                 |                                                                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Kshumaneva E. S.,<br>Kasikov A. G.,<br>Dyakova L. V.,<br>Volchek K. M.,<br>Neradovsky Y. N.                     | Silver behavior features in hydrochloride leaching of materials of copper-nickel production based on nickel oxide.....                  | 319 |
| Mudruk N. V.,<br>Korovina Yu. V.,<br>Nikolaev A. I.,<br>Safonova L. A.                                          | Extraction of rare-earth elements from the solutions after perovskite concentrate decomposition by nitric acid.....                     | 323 |
| Muzhdabaeva M. A.,<br>Kopkova E. K.,<br>Serba N. V.,<br>Gromov P. B.                                            | Fluoride-sulfuric acid decomposition of bismuth tanthallite by mineral acids                                                            | 327 |
| Nemtsev A. S.,<br>Sibilev A. S.,<br>Smirnov A. V.,<br>Nechaev A. V.,<br>Shestakov S. V.                         | Features of extraction of scandium from the hydrolytic waste of titanium production.....                                                | 332 |
| Neradovsky Yu. N.,<br>Grishin N. N.,<br>Rakitina E. Yu.,<br>Kasikov A. G.                                       | Mineralogical analysis of chemical transformations at renewal of iron from titanomagnetite.....                                         | 336 |
| Orlov V. M.,<br>Miroshnichenko M. N.,<br>Makarova T. I.                                                         | Synthesis of complex oxides of molybdenum.....                                                                                          | 340 |
| Petrova A. M.,<br>Kasikov A. G.                                                                                 | Kinetic study of palladium solvent extraction with hydroxyoxime type extractant.....                                                    | 345 |
| Sedneva T. A.,<br>Ivanenko V. I.,<br>Belikov M. L.                                                              | Electromembrane recycling of technological solutions with reception of standard acids and alkalis.....                                  | 349 |
| Sedneva T. A.,<br>Tareyeva O. A.,<br>Lokshin E. P.                                                              | Electromembrane extraction of phosphoric acid from the fulfilled solutions                                                              | 352 |
| Smirnov A. V.,<br>Nechaev A. V.,<br>Shestakov S. V.,<br>Sibilev A. S.                                           | Extraction separation of niobium and tantalum while processing columbite-tantalite concentrates of different compositions.....          | 357 |
| Soloviev A. V.                                                                                                  | Automatic control of low-frequency oscillations in mass-exchange columns                                                                | 361 |
| Soloviev A. V.,<br>Matveev V. A.,<br>Mayorov D. V.,<br>Kondratenko T. V.                                        | Investigations on the extraction of zirconium from solvents of sulfuric acid of evdialite concentration.....                            | 366 |
| Fatov A. S.,<br>Likhnikovich E. G.                                                                              | Hydrochemical processing technology of enrichment of tails of Yaroslavl Mining Plant which are the real source of lithium products..... | 371 |
| Shajdulina A. A.,<br>Kondrasheva N. K.,<br>Georgieva E. Y.,<br>Ershova N. A.                                    | Synthesis of LTA-type zeolite powder using the silicon-aluminate solution of nepheline concentrate processing.....                      | 374 |
| Shirokaya A. A.,<br>Drogobuzhskaya S. V.                                                                        | Sorption extraction of platinum group metals by fibrous sorbents FIBAN A-5 and FIBAN AK-22 from solutions of complex composition.....   | 377 |
| Shchukina E. S.,<br>Kuzmich Yu. V.,<br>Kiselev Yu. G.,<br>Gerasimova L. G.,<br>Maslova M. V.,<br>Samburov G. O. | Non-traditional method in the technology of obtaining titanium-containing functional materials.....                                     | 380 |

### SESSION 3. SYNTHESIS OF FUNCTIONAL MATERIALS IN MOLTEN SALTS

|                                                                                                                           |                                                                                                                                                                              |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Arkhipov P. A.,<br>Kholkina A. S.,<br>Zaikov Y. P.                                                                        | Anode processes on liquid metal electrode from lead alloys.....                                                                                                              | 386 |
| Bushuyev A. N.,<br>Yel'kin O. V.,<br>Tolstobrov I. V.,<br>Kozulin D. A.,<br>Kondrat'yev D. A.                             | Obtaining an alloy-coating nickel–neodim in the equimol melt of sodium and potassium chlorides.....                                                                          | 389 |
| Vetrova D. A.,<br>Kuznetsov S. A.                                                                                         | The composition of outer-sphere cations and the standard rate constants of charge transfer for the redox couple Nb (V) / Nb (IV) in chloride-fluoride melt                   | 393 |
| Dolmatov V. S.,<br>Kuznetsov S. A.                                                                                        | Electrochemical synthesis of coatings of refractory metal carbides on different substrates and study of their properties.....                                                | 399 |
| Dubrovskii A. R.,<br>Okunev M. A.,<br>Makarova O. V.,<br>Makhaev E. A.,<br>Kuznetsov S. A.                                | Niobium electrolytic superconducting coatings for cryogyroscope.....                                                                                                         | 403 |
| Kataev A. A.,<br>Tkacheva O. Yu.,<br>Redkin A. A.,<br>Arkhipov P. A.,<br>Zaikov Yu. P.                                    | Physical and chemical properties of accretion and side ledge samples of active aluminum electrolyzers.....                                                                   | 406 |
| Kremenetsky V. G.,<br>Kuznetsov S. A.                                                                                     | The exact dependence for standard free energy of electrode reaction on overvoltage.....                                                                                      | 412 |
| Krotov V. E.                                                                                                              | Electrolytic syntesis and cathode $\text{UO}_2 - \text{ThO}_2$ deposits composition.....                                                                                     | 414 |
| Kubíková B.,<br>Mlynáriková J.,<br>Boča M.,<br>Šimurda M.,<br>Mikšíková E.,<br>Netriová Z.,<br>Macková I.,<br>Gurišová V. | Comparison of phase equilibrium and volume properties of selected fluoride molten systems based on lanthanides.....                                                          | 417 |
| Nikitina E. V.,<br>Kazakovtseva N. A.,<br>Nikonenko E. A.,<br>Molodih A. S.,<br>Filatov E. S.                             | Research of degradation processes of ceramics on the basis of magnesium oxide, aluminum oxide and silicon nitride in the melting of chlorides of lithium and potassium ..... | 421 |
| Popova A. V.,<br>Vetrova D. A.,<br>Kuznetsov S. A.                                                                        | Investigation of influence of strongly polarizing cations of barium and calcium on the behavior of Nb (V) / Nb (IV) redox couple in chloride-fluoride melts.....             | 425 |
| Potapov A. M.,<br>Karimov K. R.,<br>Shishkin V. Yu.,<br>Zaykov Yu. P.                                                     | $\text{UN} + \text{CdCl}_2$ interaction in molten $\text{LiCl-KCl}$ eutectic. Experiment and thermodynamic simulation.....                                                   | 431 |
| Rudenko A. V.,<br>Tkacheva O. Yu.                                                                                         | Solubility of transition metal oxides in molten potassium cryolite .....                                                                                                     | 434 |
| Rudnev V. S.,<br>Lukiyanchuk I. V.,<br>Vasilyeva M. S.,<br>Medkov M. A.                                                   | Application of plasma-electrolytic oxidation for formation of functional multicomponent coatings on metals and alloys .....                                                  | 439 |

|                                                                                                                  |                                                                                                                                             |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Skachkov V. M.,<br>Yatsenko S. P.,<br>Pasechnik L. A.,<br>Sabirzyanov N. A.                                      | The production of alloys Al–Sc, Al–Y, Al–Zr, Al–Hf in molten salts and their enrichment .....                                               | 443 |
| Smolenski V. V.,<br>Novoselova A. V.,<br>Bovet A. L.,<br>Dokutovich V. N.,<br>Mushnikov P. N.,<br>Karfidov E. A. | Thermodynamics of triple alloys and the separation factor of U / Nd in fused Me(Ga–In) / 3LiCl — 2KCl system.....                           | 448 |
| Stepanova K. V.,<br>Iakovleva N. M.,<br>Kokatev A. N.,<br>Pettersson H.                                          | Anodization of titanium aluminide.....                                                                                                      | 451 |
| Stulov Yu. V.,<br>Kuznetsov S. A.                                                                                | Influence of alkaline earth metal chlorides on charge transfer kinetic of the Cr (III) / Cr (II) redox couple in alkali chloride melts..... | 455 |
| Stulov Yu. V.,<br>Kremenetsky V. G.,<br>Kuznetsov S. A.                                                          | Investigation of the interactions in model system $M^{2+} \cdot [Ti(3)F_6]^{3-} + 12MCl_2$ by quantumchemical methods.....                  | 459 |
| Tolstobrov I. V.,<br>El'kin O. V.,<br>Bushuev A. N.,<br>Kondrat'yev D. A.,<br>Kozulin D. A.                      | Recovery of ytterbium ions on a nickel substrate in a NaCl–KCl melt.....                                                                    | 462 |
| Shevyrev N. A.,<br>Skachkov V. M.,<br>Pasechnik L. A.,<br>Yatsenko S. P.,<br>Sabirzyanov N. A.                   | Solid composite alloys based on gallium. Mechanical and thermal properties.....                                                             | 468 |
| Filatov E. S.,<br>Chernov Ya. B.,<br>Nikitina E. V.,<br>Kazakovtseva N. A.                                       | High-temperature synthesis of calcium hexaboride in soluble salts.....                                                                      | 471 |
| Kholkina A. S.,<br>Arkhipov P. A.,<br>Zaikov Y. P.                                                               | Purification coefficients during electrolysis of lead alloys with antimony and bismuth in chloride melt.....                                | 476 |
| Iakovleva N. M.,<br>Stepanova K. V.,<br>Kokatev A. N.,<br>Shulga A. M.,<br>Chupakhina E. A.,<br>Vasilyev S. G.   | Electrochemical anodizing of metals and alloys sintered powders .....                                                                       | 479 |

#### SESSION 4. RESEARCH INTO SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATION OF FUNCTIONAL MICRO- AND NANO-STRUCTURED MATERIALS

|                                                                       |                                                                                                                      |     |
|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abdullaev S. D.,<br>Kozlov A. A.,<br>Aksenov A. S.,<br>Ivanov A. V.   | Development of functional metamaterials from polymeric nano- and microspheres for photonics and radio photonics..... | 485 |
| Aksenova S. V.,<br>Ivanenko V. I.,<br>Lokshin E. P.,<br>Kasikov A. G. | Electrode materials based on double phosphates of transition metals for lithium-ion batteries .....                  | 489 |

|                                                                                                                              |                                                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Aleshina L. A.,<br>Kadetova A. V.,<br>Sidorova O. V.                                                                         | The structural characteristics of doped lithium niobate crystals.....                                                                      | 493 |
| Aleshina L. A.,<br>Sidorova O. V.,<br>Strunevskaya A. L.                                                                     | Full-profile analysis of X-Ray pattern of nano-dimensional aluminum oxide<br>obtained by hydrolysis.....                                   | 498 |
| Aleshina L. A.,<br>Kadetova A. V.                                                                                            | The effect of zinc concentration in the melt on the structural<br>characteristics of lithium niobate.....                                  | 502 |
| Aulov V. F.,<br>Rozhkov Y. N.,<br>Ishkov A. V.,<br>Krivotulov N. T.,<br>Iwanicki V. V.,<br>Novikov V. S.,<br>Konevtsov L. A. | Experimental study of wear resistance of samples from steel 65G and<br>samples coated with high-speed high-frequency current boriding..... | 507 |
| Barabanova E. V.,<br>Malyshkina O. V.,<br>Samsonova P. S.,<br>Vorob'eva Ya. V.                                               | The polymer composite films with ferroelectric excipient.....                                                                              | 511 |
| Beglaryan H. A.,<br>Melikyan S. A.,<br>Terzyan A. M.,<br>Hovsepyan T. H.,<br>Isahakyan A. R.,<br>Zulumyan N. H.              | The formation of strontium silicates from their hydrated forms.....                                                                        | 514 |
| Beglaryan H. A.,<br>Melikyan S. A.,<br>Terzyan A. M.,<br>Kazanchyan A. M.,<br>Isahakyan A. R.,<br>Zulumyan N. H.             | Barium silicates formation based on silicagel produced from serpentines...                                                                 | 518 |
| Vladimirova S. V.,<br>Aksenova S. V.,<br>Ivanenko D. V.,<br>Palatnikov M. N.,<br>Ivanenko V. I.                              | The production of powders of complex oxides of transition metals<br>in aqueous media using inorganic precursors.....                       | 522 |
| Grishchenko D. N.,<br>Medkov M. A.                                                                                           | Injectable radiopaque calcium-phosphate cements for bone tissue repair                                                                     | 526 |
| Bezdetnova A. E.,<br>Shashmurin Yu. G.,<br>Franz A. S.,<br>Markov V. F.,<br>Maskayeva L. N.                                  | The influence of alloying additive of cadmium iodidum on sensory<br>properties of PbS thin films to nitrogen dioxide.....                  | 531 |
| Belikov M. L.,<br>Sedneva T. A.,<br>Lokshin E. P.                                                                            | Electrical conductivity of photocatalytically active nanocomposites based<br>on titanium dioxide.....                                      | 534 |
| Belikov M. L.,<br>Sedneva T. A.,<br>Lokshin E. P.                                                                            | Photocatalytically active nanocomposites on the basis of titanium dioxide<br>in visible light.....                                         | 538 |
| Biryukova I. V.,<br>Efremov I. N.,<br>Palatnikov M. N.                                                                       | Peculiarities of growing nominally pure and heavily doped lithium niobate<br>single crystals by the Czochralski method.....                | 541 |

|                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Bobreva L. A.,<br>Sidorov N. V.,<br>Palatnikov M. N.                                            | Investigation of the fine features of the structure of $\text{LiNbO}_3$ :<br>$\text{ZnO}(0,04 \div 4,68 \text{ mol. \% ZnO})$ by IR absorption spectra in the valence<br>vibration range of hydrogen bonds..... | 547 |
| Bugaeva A. Yu.,<br>Loukhina I. V.,<br>Dudkin B. N.,<br>Beliy V. A.                              | Influence of stabilizing additives and armirating fibers on thermal<br>transformations of composite material based on zirconium dioxide<br>obtained by sol–gel method.....                                      | 551 |
| Buzanov G. A.,<br>Zhizhin K. Yu.,<br>Kuznetsov N. T.                                            | Hydride intercalation of lithium and magnesium in the synthesis of<br>overstoichiometric spinels of the $\text{Li} - \text{Mg} - \text{Mn} - \text{O}$ system.....                                              | 555 |
| Valtsifer V. A.,<br>Shamsutdinov A. Sh.,<br>Valtsifer I. V.,<br>Starostin A. S.                 | Functional filler based on hydrophobized silica to improve rheological<br>properties of powder composition.....                                                                                                 | 557 |
| Vartanyan M. A.,<br>Makarov N. A.,<br>Mararakin M. D.,<br>Nazarov E. E.,<br>Esin E. A.          | Obtaining of eutectic sintering additives for ceramics based on silicon<br>carbide by sol–gel process.....                                                                                                      | 562 |
| Vasiliev S. V.,<br>Svyrydova K. A.,<br>Mika T. M.,<br>Tkatch V. I.                              | Formation of the nanocomposite structure in the amorphous<br>$\text{Fe}_{70,8}\text{Co}_{10}\text{B}_{10}\text{Si}_{1,5}\text{P}_7\text{Cu}_{0,7}$ soft magnetic alloy under the heat treatment .....           | 565 |
| Vershinin D. I.,<br>Makarov N. A.                                                               | Low temperature ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{TiO}_2$ .....                                                                                                                  | 570 |
| Voskresensky V. M.,<br>Starodub O. R.,<br>Sidorov N. V.,<br>Palatnikov M. N.                    | Features of clustering of lithium niobate of different composition.....                                                                                                                                         | 575 |
| Godneva M. M.,<br>Boroznovskaya N. N.                                                           | Complex compounds of titanium subgroup elements with potassium.....                                                                                                                                             | 580 |
| Gorelik E. V.,<br>Ekimova T. A.                                                                 | The defect structure of lithium niobate crystals dopped with magnesium<br>studied by X-RAY diffraction .....                                                                                                    | 584 |
| Gromov O. G.,<br>Tikhomirova E. L.,<br>Saveliev Yu. A.,<br>Belyaevsky A. T.                     | Influence of microwave burning on the properties of varistor powders and<br>high-voltage ceramics.....                                                                                                          | 588 |
| Dabizha O. N.,<br>Pateyuk T. P.                                                                 | Development and investigation of nanostructural materials based<br>on clinoptilolite-containing rocks modified by ionic salts.....                                                                              | 593 |
| Elizarova I. R.,<br>Masloboeva S. M.                                                            | Optimization of operational parameters of ICP-MS laser ablation.....                                                                                                                                            | 598 |
| Elizarova I. R.,<br>Masloboeva S. M.                                                            | Analysis of compound and homogeneity of doped powder samples based<br>on niobium.....                                                                                                                           | 602 |
| Eremkin V. V.,<br>Smotrako V. G.                                                                | The PZT piezoceramics with the lowered sintering temperature.....                                                                                                                                               | 607 |
| Efremov V. V.,<br>Shcherbina O. B.,<br>Masloboeva S. M.,<br>Ivanenko D. V.,<br>Palatnikov M. N. | Investigations of structure and properties of lithium niobate ceramics<br>received from the shield of various dispersity.....                                                                                   | 612 |



|                                                                                                                     |                                                                                                                                                                            |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Efremov I. N.,<br>Biryukova I. V.,<br>Teplyakova N. A.,<br>Makarova O. V.,<br>Palatnikov M. N.                      | Production and photorefractive properties of highly doped $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ crystals grown from the melt of congruent composition.....                          | 618 |
| Zavjalov A. P.,<br>Zobov K. V.                                                                                      | The problem of determination of the particles disperse composition in nanoliquid.....                                                                                      | 623 |
| Zubarev J. Y.,<br>Nagaenko A. V.,<br>Shilkina L. A.,<br>Glazunova E. V.,<br>Andryushina I. N.,<br>Reznichenko L. A. | Features of the properties of superhigh-temperature materials synthesized with the use of mechanoactive procedures.....                                                    | 625 |
| Ivanenko V. I.,<br>Vladimirova S. V.,<br>Lokshin E. P.,<br>Kunshina G. B.,<br>Beliaevskii A. T.                     | Synthesis and electrochemical properties of anode material based on lithium titanate .....                                                                                 | 631 |
| Ivanov V. I.,<br>Gordienko P. S.,<br>Konevtsov L. A.                                                                | On the influence of the energy parameters of spark discharges on the dispersion of the structure of the surface layer of metallic material ...                             | 636 |
| Ivanov V. I.,<br>Kostyukov A. Yu.,<br>Gitlevich A. E.,<br>Konevtsov L. A.,<br>Velichko S. A.                        | The bases of the universality and efficiency of the ESA method and prospects for its development.....                                                                      | 641 |
| Kalinkin A. M.,<br>Usoltsev A. V.,<br>Kalinkina E. V.,<br>Nevedomskii V. N.                                         | Using of mechanical activation for synthesis of nanocrystalline $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$                                                                         | 646 |
| Korableva E. A.,<br>Mayzik M. A.,<br>Haritonov D. V.                                                                | Ceramic materials and products based on $\text{ZrO}_2$ for metallurgical industry                                                                                          | 651 |
| Kunshina G. B.,<br>Bocharova I. V.,<br>Raskovalov A. A.                                                             | Study of synthesis methods and electrochemical characteristics of lithium-conducting $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte..... | 654 |
| Loukhina I. V.,<br>Bugaeva A. Yu.,<br>Rocheva T. K.,<br>Nazarova L. Yu.,<br>Dudkin B. N.,<br>Belykh D. V.           | Modification of magnesium silicate with Zn-tetra( <i>mezo</i> -phenyl) porphine ....                                                                                       | 659 |
| Lugovskaya L. A.,<br>Osaulenko R. N.,<br>Semin D. E.                                                                | Short-range order in metallic glasses on the basis of FeCoPB.....                                                                                                          | 664 |
| Makarov N. A.,<br>Antonov D. A.,<br>Tkalenko D. M.,<br>Savelev E. S.                                                | Chemistry and technology of materials with controlled structure and assigned properties based on aluminum and zirconium oxides.....                                        | 668 |
| Manukovskaya D. V.                                                                                                  | Statistical separation of photoinduced light scattering layers excited in $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ crystals .....                                                      | 673 |

|                                                                                                  |                                                                                                                                                           |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Manukyan G. G.,<br>Kumkumajyan E. V.,<br>Gasparyan L. A.,<br>Matevosyan A. B.,<br>Knyazyan N. B. | The study of the process of crystallization of glasses and the properties of glass-ceramics based on zinc-aluminum boron fluorine-containing systems..... | 677 |
| Malinenko V. P.,<br>Spirin O. V.                                                                 | Excitation spectra of amorphous tantalum and niobium oxides.....                                                                                          | 681 |
| Masloboeva S. M.,<br>Arutyunyan L. G.,<br>Palatnikov M. N.                                       | Technical approaches to obtaining of lithium niobate double doped charge for growth of $\text{LiNbO}_3$ : Mg, Zn crystals .....                           | 685 |
| Maslova M. V.,<br>Gerasimova L. G.,<br>Ryzhuk N. L.                                              | A new method of preparation of titanium-containing ion-exchanger.....                                                                                     | 689 |
| Novikov A. I.,<br>Drogobuzhskaya S. V.                                                           | Investigation of functional materials by mass-spectrometry method with laser sampler.....                                                                 | 694 |
| Osaulenko R. N.,<br>Yakovlev O. A.,<br>Orlov V. M.                                               | Investigation of the structure of products of ammonolysis of mesoporic magnesiothermic tantalum powders.....                                              | 699 |
| Pechenyuk S. I.,<br>Domonov D. P.                                                                | Thermolysis products of complex compounds as catalyst of ammonium perchlorate decomposition .....                                                         | 704 |
| Prokopovich P. F.,<br>Kirillova E. S.                                                            | Perspectives of using cellulose matrix as a solid-state polymer electrolyte for photo- and electrochromic devices.....                                    | 707 |
| Pronin A. S.,<br>Semenov S. A.,<br>Tereshko I. G.,<br>Volchkova E. V.,<br>Dzhardimalieva G. I.   | Synthesis and thermal transformations of unsaturated iron (III) monocarboxylates as the precursors of metal-polymeric nanocomposites ...                  | 712 |
| Prokhorova T. Yu.,<br>Orlov V. M.                                                                | Possibilities of reducing the leakage current of tantalum capacitors.....                                                                                 | 717 |
| Rodimov O. I.,<br>Kiselev M. M.,<br>Setrakova E. S.,<br>Vartanyan M. A.                          | Non-bismuth varistor ceramics based on zinc oxide.....                                                                                                    | 721 |
| Ryumin M. A.,<br>Nikiforova G. E.,<br>Khoroshilov A. V.,<br>Gavrichiev K. S.                     | Study of phase formation in the $\text{Na}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2 - \text{Na}_3\text{La}(\text{VO}_4)_2$ system.....                                   | 725 |
| Senina M. O.,<br>Lemeshev D. O.,<br>Pedchenko M. S.,<br>Popova N. A.,<br>Lukin E. S.             | Ceramics based on aluminum magnesium spinel with boron oxide additive ....                                                                                | 729 |
| Skorikova N. S.,<br>Fofanov A. D.,<br>Krupyanskiy D. S.                                          | Design and analysis of metal-silicate composites structure models .....                                                                                   | 733 |
| Steblevskaya N. I.,<br>Belobeletskaya M. V.,<br>Medkov M. A.                                     | Nanocomposites based on niobium, tantalum, and rare-earth elements: low-temperature synthesis and properties.....                                         | 738 |

|                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                    |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tarasenko T. N.,<br>Linnik A. I.,<br>Valkov V. I.,<br>Burkhovetskii V. V.,<br>Kravchenko Z. F.,<br>Kamenev V. I.,<br>Mazur A. S.    | Features of microstructure and magnetic properties of $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ solid solutions with weak bismuth alloying ( $x = 0,025-0,1$ ).....                 | 743 |
| Teplyakova N. A.,<br>Gabain A. A.,<br>Yanichev A. A.,<br>Sidorov N. V.,<br>Palatnikov M. N.                                         | Photoinduced and raman scattering in $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ , $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ crystals ..                                                                       | 748 |
| Titov R. A.,<br>Sidorov N. V.,<br>Teplyakova N. A.,<br>Yanichev A. A.,<br>Palatnikov M. N.                                          | Optical uniformity and concentration rearrangement in structure of $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ crystals.....                                                                       | 753 |
| Titov S. V.,<br>Shilkina L. A.,<br>Verbenko I. A.,<br>Aleshin V. A.,<br>Shevtsova S. I.,<br>Khasbulatov S. V.,<br>Reznichenko L. A. | Changes in different scales in the structure of ceramics of bismuth ferrite during their modification by rare-earth elements.....                                                  | 758 |
| Tikhomirova E. L.,<br>Saveliev Yu. A.,<br>Gromov O. G.                                                                              | Synthesis of nanopowders of zinc oxide doped with gallium, indium and alumina .....                                                                                                | 764 |
| Fazlitdinova A. G.,<br>Tyumentsev V. A.                                                                                             | The influence of pretreatment on structural transformations of polyacrylonitrile fiber.....                                                                                        | 767 |
| Feoktistov A. V.,<br>Popova N. A.                                                                                                   | Materials from precursors of boron solid solutions in silicon carbide obtained by spark plasma sintering method.....                                                               | 772 |
| Kharitonov D. V.,<br>Anashkina A. A.,<br>Motornova M. S.,<br>Makarov N. A.                                                          | Research of "colloidal component" formation in the course of quartz glass slip preparation .....                                                                                   | 774 |
| Tsarevskaya O. O.,<br>Vartanyan M. A.,<br>Anokhin A. A.                                                                             | Superhard composites. Dependence of physico-mechanical properties on selected chemical composition.....                                                                            | 779 |
| Chuppina S. V.,<br>Larina M. V.                                                                                                     | Synthesis and properties of ceramic chromium phosphate pigment for pigmentation of organosilicate coatings.....                                                                    | 783 |
| Shcherbina O. B.,<br>Masloboeva S. M.,<br>Efremov V. V.,<br>Kuznetsov V. Y.,<br>Palatnikov M. N.                                    | Comparative research of structure and properties of $\text{Nb}_{2(1-y)}\text{Ta}_y\text{O}_5$ ceramics synthesized by liquid-phase method from solutions of different genesis..... | 788 |
| Shcherbina O. B.,<br>Aleshina L. A.,<br>Efremov V. V.,<br>Palatnikov M. N.,<br>Pasichnyj V. V.                                      | Structure and properties of ceramic solid solutions $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ after hyper-hardening.....                              | 792 |

## SESSION 5. TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS. RECOVERY OF MINERAL PROCESSING WASTES. ECONOMIC AND ENVIRONMENTAL ASPECTS OF NEW PROCESSES

|                                                                                                                                                                     |                                                                                                                  |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Agapova L. Ya.,<br>Abisheva Z. S.,<br>Kilibayeva S. K.,<br>Yakhiyaeva Zh. E.,<br>Altenova A. N.,<br>Ruzakhunova G. S.                                               | Obtaining nickel-cobalt concentrate from wastes of heat-resistant nickel alloys.....                             | 798 |
| Bastrygina S. V.,<br>Konokhov R. V.,<br>Zavertkin A. S.                                                                                                             | Development of heat-resistant concretes on the basis of the talc-chlorite shales.....                            | 803 |
| Belogurova O. A.,<br>Savarina M. A.,<br>Sharai T. V.                                                                                                                | Refractories from the foresterite concentrate of the Kovdorsky Mining and Processing Factory.....                | 808 |
| Belogurova T. P.,<br>Neradovsky Y. N.,<br>Mikhanoshina I. A.                                                                                                        | Influence of high-energy impact on properties of coal fuel and ash waste of its burning.....                     | 814 |
| Bibanaeva S. A.,<br>Pasechnik L. A.,<br>Skachkov V. M.,<br>Sabirzyanov N. A.,<br>Lebedeva E. M.,<br>Koryukov V. N.                                                  | Physico-chemical fundamentals of leaching of red mud of aluminous production.....                                | 818 |
| Denisova Yu. L.,<br>Svetlov A. V.                                                                                                                                   | Copper-nickel ore dressing tailings of Kolskaya MMC, JSC and possible using ways.....                            | 821 |
| Gurgenyan N. V.,<br>Khachanova I. B.                                                                                                                                | Influence of the rock properties on the specific surface of the expanded filler and materials on its basis.....  | 824 |
| Gurevich B. I.,<br>Kalinkin A. M.,<br>Kalinkina E. V.,<br>Tyukavkina V. V.                                                                                          | Blended mechanically activated binding material based on calcium sulfate dehydrate.....                          | 828 |
| Kalinkin A. M.,<br>Sanjay K.,<br>Gurevich B. I.,<br>Alex T. C.,<br>Kalinkina E. V.,<br>Nath S. K.,<br>Tyukavkina V. V.,<br>Rakesh K.                                | Influence of atmosphere of mechanical activation of non-ferrous metallurgy slags on their hydration .....        | 832 |
| Kalinkina E. V.,<br>Gurevich B. I.,<br>Kalinkin A. M.,<br>Tyukavkina V. V.,<br>Serova E. S.                                                                         | Mechanically activated blends based on Portland cement and mineral additives.....                                | 837 |
| Kishibayev K. K.,<br>Nechipurenko S. V.,<br>Tokpayev R. R.,<br>Atchabarova A. A.,<br>Umirbekova Zh. T.,<br>Tassibekov Kh. S.,<br>Efremov S. A.,<br>Akhmetova K. Sh. | Recycling carbon-mineral and vegetable raw materials waste of Kazakhstan for the process of gold extraction..... | 842 |

|                                                                                                                                             |                                                                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Korneikov R. I.,<br>Kesarev K. A.,<br>Zharov N. V.,<br>Ivanenko V. I.                                                                       | Industrial wastewater treatment from the cations of heavy metals and arsenic.....                                                           | 847 |
| Kremenetskaya I. P.,<br>Ivanova T. K.,<br>Zulumyan N. H.,<br>Isahakyan A. R.,<br>Beglaryan H. A.                                            | A study of the thermal decomposition of chrysotile from Khalilovskoe deposit.....                                                           | 852 |
| Lashchuk V. V.,                                                                                                                             | Classification of the devices of the Monchegorsk platinum group minerals as raw materials for the production of construction materials..... | 856 |
| Leonenko N. A.                                                                                                                              | Laser processing of technogenic dispersed mineral media and formation of ordered gold structures.....                                       | 862 |
| Mazuchina S. I.,<br>Masloboev V. A.,<br>Pozhilenko V. I.,<br>Sandimirov S. S.,<br>Gorbaveva T. T.,<br>Drogobuzhskaya S. V.,<br>Ivanov S. V. | The chemical composition of groundwater of Apatity-Kirovsk Region.....                                                                      | 867 |
| Melkonyan R. G.,<br>Manakova N. K.,<br>Suvorova O. V.,<br>Makarov D. V.                                                                     | Spanish glass materials from mineral rocks and technogenic raw materials.....                                                               | 873 |
| Pak A. A.,<br>Sukhorukova R. N.                                                                                                             | Autofretage in the technology of aerated concrete products.....                                                                             | 877 |
| Pak A. A.,<br>Sukhorukova R. N.                                                                                                             | Features of the traditional technology of concrete products: advantages and disadvantages.....                                              | 881 |
| Pasechnik L. A.,<br>Medyankina I. S.,<br>Skachkov V. M.,<br>Surikov V. T.,<br>Yatsenko S. P.                                                | Waste of alumina production is a promising resource for ferrous and nonferrous metallurgy .....                                             | 884 |
| Popov R. Yu.,<br>Dyatlova E. M.,<br>Sergieva O. A.,<br>Pogrebenkov V. M.                                                                    | Influence of modifying refractory and high-strength additives on physical and technical characteristics of mullite-cordierite ceramics..... | 889 |
| Suvorova O. V.,<br>Manakova N. K.                                                                                                           | Influence of technological regimes on properties and structure of foam silicates.....                                                       | 894 |
| Tyukavkina V. V.,<br>Brylyakov Yu. E.,<br>Gurevich B. I.                                                                                    | Building lime on the basis of carbonate concentrate.....                                                                                    | 897 |
| Fedoseeva V. I.,<br>Ivanova M. I.,<br>Kremenetskaya I. P.                                                                                   | Adsorption affinity of the vermiculite and thermomodulated vermiculite to methylene blue .....                                              | 901 |
| Kharitonova G. N.,<br>Ivanova L. V.                                                                                                         | State management of mining production wastes: the new stage and tools .....                                                                 | 905 |
| Shubabko O. E.,<br>Vladimirova D. D.,<br>Ovsyannikova G. E.,<br>Min Hein Htet,<br>Vartanyan M. A.                                           | Advantages of using ceramic matrixes for the immobilization of radioactive waste.....                                                       | 911 |

# ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.33-35

УДК: 546.93; 548.31; 54.03

## ИРИДАТЫ — МАТЕРИАЛЫ С НОВЫМИ ЭКЗОТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

**А. И. Губанов**

*ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия;  
Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия*

### Аннотация

В последнее время парамагнитные комплексы иридия (IV) рассматриваются в качестве перспективных строительных блоков для создания электронных и магнитных квантовых материалов. Последние теоретические предсказания «беспрецедентной близости» электронного основного состояния фторокомплексов иридия к состоянию симметрии SU (2) с  $j_{\text{eff}} = 1/2$ , имеющему значение для сверхпроводимости в иридатах, мотивировало ученых к исследованию электронных и магнитных свойств комплексных соединений иридия, также как их кристаллических и электронных структур. В настоящей работе представлены данные о кристаллической и электронной структуре одних и тех же галогеноиридат.

### Ключевые слова:

*координационные соединения, кристаллическая структура, иридий, электронные и магнитные квантовые материалы.*

## IRIDATES ARE THE MATERIALS WITH NEW EXOTIC PROPERTIES

**A. I. Gubanov**

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of the Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russia; Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia*

### Abstract

Nowadays paramagnetic complexes of iridium (IV) are considered as promising building blocks for design of electronic and magnetic quantum materials. Last theoretical predictions of “unprecedented proximity” of the electronic ground state of iridium fluorides to the SU (2) symmetric  $j_{\text{eff}} = 1/2$  limit, relevant for superconductivity in iridates, motivated the scientists to investigate electronic and magnetic properties of iridate complexes as well as their crystal and electronic structure. The present data on crystal and electronic structure of some halogenoiridates are given.

### Keywords:

*coordination compounds, crystal structure, iridium, electronic and magnetic quantum materials.*

В последнее время парамагнитные комплексы иридия (IV) рассматриваются в качестве перспективных строительных блоков для создания электронных и магнитных квантовых материалов [1]. Ранее исследования проводились в основном с использованием оксоиридат, где основным структурным фрагментом являлся  $\{\text{IrO}_6\}^{8-}$ , и для них был зафиксирован ряд интересных физических свойств. Они являются: спин-орбитальными изоляторами Мотта [2], сверхпроводниками [3–5], полупроводниками Вэйла [6–9], спиновыми жидкостями и льдами [10–12]. После предположения, что материалы, содержащие частицы  $[\text{IrF}_6]^{2-}$ , могут также обладать уникальными физическими свойствами [13], исследователи предприняли ряд экспериментов по изучению электронной и кристаллической структуры галогенокомплексов иридия (IV) [14, 15].

Таким образом, необходима ревизия данных о свойствах галогеноиридат (IV): о кристаллической структуре и электронной структуре, термической стабильности, тепло- и электропроводности. В ходе таких исследований синтезирован ряд галогеноиридат (IV) щелочных и щелочноземельных металлов и получены новые структурные данные, которые вместе с уже имеющимися представлены в таблице. Исследование электронной структуры проведено для некоторых фтороиридат. К сожалению, в настоящее время, несмотря на теоретические предпосылки, сверхпроводимость у галогеноиридат (IV) еще не найдена.

| Катион                        | Химическая формула                                                                                                     | Исследования методом порошковой дифракции                                                                                          | Исследование монокристаллов                                                                                               |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> | (H <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> [IrBr <sub>6</sub> ]                                                                   | –                                                                                                                                  | <i>Fm3m</i> ; <i>a</i> = 10,2738 (28) Å [16]                                                                              |
| Li <sup>+</sup>               | Li <sub>2</sub> [IrF <sub>6</sub> ]·2H <sub>2</sub> O                                                                  | <i>C2/m</i> ; <i>a</i> = 9,8 Å; <i>b</i> = 6,1 Å; <i>c</i> = 4,7 Å; β = 91°                                                        | –                                                                                                                         |
|                               | Li <sub>2</sub> [IrF <sub>6</sub> ]                                                                                    | <i>P2<sub>1</sub>/a</i> ; <i>a</i> = 10,2 Å; <i>b</i> = 4,7 Å; <i>c</i> = 4,7 Å; β = 117°                                          | Для Li <sub>2</sub> [RhF <sub>6</sub> ]: <i>P42/mnm</i> ; <i>a</i> = 4,63880 (8) Å; <i>c</i> = 9,0557 (2) Å [17]          |
|                               | [Li(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ][IrCl <sub>6</sub> ]                                                               | –                                                                                                                                  | <i>a</i> = 12,1569 (13) Å; <i>b</i> = 10,1116 (11) Å; <i>c</i> = 12,3301 (13) Å; β = 117,575(3)°                          |
| Na <sup>+</sup>               | α-Na <sub>2</sub> [IrF <sub>6</sub> ]                                                                                  | <i>P321</i> ; <i>a</i> = 9,32858(24) Å; <i>c</i> = 5,13417(19) Å [14]<br><i>P321</i> ; <i>a</i> = 9,332(4); <i>c</i> = 5,136(2) Å* | –                                                                                                                         |
|                               | β-Na <sub>2</sub> [IrF <sub>6</sub> ]                                                                                  | <i>P4<sub>2</sub>/mmn</i> ; <i>a</i> = 5,005(2) Å; <i>c</i> = 10,074(4) Å*                                                         | –                                                                                                                         |
|                               | Na <sub>2</sub> [IrF <sub>6</sub> ]·2H <sub>2</sub> O                                                                  | –                                                                                                                                  | <i>C2/m</i> ; <i>a</i> = 6,6327(4) Å; <i>b</i> = 10,0740 (6) Å; <i>c</i> = 5,9283 (5) Å; β = 122,3880 (10)°               |
|                               | Na <sub>2</sub> [IrCl <sub>6</sub> ]                                                                                   | Неизвестная система [18]                                                                                                           | <i>Fm3m</i> ; <i>a</i> = 9,857 Å*                                                                                         |
| K <sup>+</sup>                | K <sub>2</sub> [IrF <sub>6</sub> ]                                                                                     | –                                                                                                                                  | <i>Fm3m</i> ; <i>a</i> = 5,7888 (7) Å [17]                                                                                |
|                               | K <sub>2</sub> [IrCl <sub>6</sub> ]                                                                                    | <i>Fm3m</i> ; <i>a</i> = 9,761 Å [19]                                                                                              | <i>Fm3m</i> ; <i>a</i> = 9,760 (2) Å*                                                                                     |
|                               | K <sub>2</sub> [IrBr <sub>6</sub> ]                                                                                    | –                                                                                                                                  | <i>Fm3m</i> ; <i>a</i> = 10,220 (5) Å*                                                                                    |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [IrCl <sub>6</sub> ]                                                                   | <i>Fm3m</i> ; <i>a</i> = 9,862 Å [19]                                                                                              | <i>Fm3m</i> ; <i>a</i> = 9,87 Å [20]<br><i>Fm3m</i> ; <i>a</i> = 9,87 Å [21]<br><i>Fm3m</i> ; <i>a</i> = 10,1807(12) Å*   |
|                               | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [IrBr <sub>6</sub> ]                                                                   | –                                                                                                                                  | <i>Fm3m</i> ; <i>a</i> = 10,3557(16) Å                                                                                    |
| Rb <sup>+</sup>               | Rb <sub>2</sub> [IrF <sub>6</sub> ]                                                                                    | <i>P<sup>-</sup>3m1</i> ; <i>a</i> = 5,9777 (0) Å; <i>c</i> = 4,7986 (5) Å [15]                                                    | <i>P<sup>-</sup>3m1</i> ; <i>a</i> = 5,9718 (2) Å; <i>c</i> = 4,7939 (2) Å [22]                                           |
|                               | Rb <sub>2</sub> [IrCl <sub>6</sub> ]                                                                                   | <i>Fm3m</i> ; <i>a</i> = 9,916 Å [19]                                                                                              | <i>Fm3m</i> ; <i>a</i> = 9,9130 (4) Å*                                                                                    |
| Cs <sup>+</sup>               | Cs <sub>2</sub> [IrF <sub>6</sub> ]                                                                                    | –                                                                                                                                  | <i>P<sup>-</sup>3m1</i> ; <i>a</i> = 6,2421 (3) Å; <i>c</i> = 5,0084 (5) Å [23]*                                          |
|                               | Cs <sub>2</sub> [IrCl <sub>6</sub> ]                                                                                   | <i>Fm3m</i> ; <i>a</i> = 10,305 Å [19]                                                                                             | <i>Fm3m</i> ; <i>a</i> = 10,212 Å [16]<br><i>Fm3m</i> ; <i>a</i> = 10,2126 (7) Å*                                         |
| Mg <sup>2+</sup>              | [Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ][IrCl <sub>6</sub> ]                                                               | –                                                                                                                                  | <i>a</i> = 10,4698 (5) Å; <i>c</i> = 10,8529 (6) Å; γ = 120°                                                              |
| Ca <sup>2+</sup>              | Ca[IrF <sub>6</sub> ]·2H <sub>2</sub> O                                                                                | –                                                                                                                                  | <i>P2<sub>1</sub>/n</i> ; <i>a</i> = 5,9055 (2) Å; <i>b</i> = 9,5369 (3) Å; <i>c</i> = 11,0140 (3) Å; β = 99,262 (1) [24] |
|                               | [Ca(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ][IrCl <sub>6</sub> ]                                                               | –                                                                                                                                  | <i>a</i> = 10,5466 (5) Å; <i>c</i> = 11,3424 (5) Å; γ = 120°                                                              |
| Sr <sup>2+</sup>              | Sr[IrF <sub>6</sub> ]·2H <sub>2</sub> O                                                                                | –                                                                                                                                  | <i>P2<sub>1</sub>/n</i> ; <i>a</i> = 5,9055 (2) Å; <i>b</i> = 9,5369 (3) Å; <i>c</i> = 11,0140 (3) Å; β = 99,262 (1) [24] |
| Ba <sup>2+</sup>              | Ba[IrF <sub>6</sub> ]                                                                                                  | –                                                                                                                                  | <i>R-3</i> ; <i>a</i> = 7,3965 (5) Å; <i>c</i> = 7,2826 (7) Å [24]                                                        |
| Y <sup>3+</sup>               | H <sub>3</sub> O[Y(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> [IrCl <sub>6</sub> ] <sub>5</sub> ·11H <sub>2</sub> O | –                                                                                                                                  | <i>a</i> = 17,4955(6) Å; <i>c</i> = 39,2225(14) Å; γ = 120°                                                               |

\* Настоящее сообщение.

**Литература**

1. Rau Jeffrey G., Kin-Ho Lee Eric and Kee Hae-Young. Spin-orbit physics giving rise to novel phases in correlated systems: Iridates and related materials // *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 2016. 7 : 2.1–2.27.
2. Phase-sensitive observation of a spin-orbital Mott state in Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub> / B. J. Kim et al. // *Science*. 2009. Vol. 323. P. 1329–1332.
3. Fermi arcs in a doped pseudospin-1/2 Heisenberg antiferromagnet / Y. K. Kim et al // *Science*. 2014. Vol. 345. P. 187–190.
4. Kim Y. K., Sung N. H., Kim B. J. Observation of a d-wave gap in electron-doped Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub> // *Nat. Phys.* 2016. Vol. 12. P. 37–41.
5. Evidence of an odd-parity hidden order in a spin-orbit coupled correlated iridate / L. Zhao et al. // *Nat. Phys.* 2016. Vol. 12. P. 32–37.

6. Yang B.-J., Kim Y. B. Topological insulators and metal-insulator transition in the pyrochlore iridates // *Phys. Rev.* 2010. B 82. P. 085111.
7. Topological semimetal and Fermi-arc surface states in the electronic structure of pyrochlore iridates / X. Wan et al. // *Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys.* 2011. Vol. 83. P. 205101.
8. Witczak-Krempa W., Kim Y. B. Topological and magnetic phases of interacting electrons in the pyrochlore iridates // *Phys. Rev.* 2012. B 85. P. 045124.
9. All-in-all-out magnetic order and propagating spin waves in  $\text{Sm}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  / C. Donnerer et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2016. Vol. 117. P. 037201.
10. Time-reversal symmetry breaking and spontaneous Hall effect without magnetic dipole order / Y. Machida et al. // *Nature.* 2010. Vol. 463. P. 210–213.
11. Realization of a three-dimensional spin-anisotropic harmonic honeycomb iridate / K. A. Modic et al. // *Nat. Commun.* 2014. Vol. 5. P. 4203.
12. Strongly frustrated triangular spin lattice emerging from triplet dimer formation in honeycomb  $\text{Li}_2\text{IrO}_3$  / S. Nishimoto et al. // *Nat. Commun.* 2016. Vol. 7. P. 10273.
13. Birol T., Haule K. Jeff  $\frac{1}{4}$   $\frac{1}{2}$  Mott-insulating state in Rh and Ir fluorides // *Phys. Rev. Lett.* 2015. Vol. 114. P. 096403.
14. Iridates from the molecular side / K. S. Pedersen et al. // *Nat. Commun.* 2016. Vol. 7. P. 12195.
15. Possibility to realize spin-orbit-induced correlated physics in iridium fluorides / M. Rossi et al. // *Phys. Rev.* 2017. B 95. P. 235161.
16. The preparative and structural chemistries of hexahalogeno and trichlorostannato complexes of iridium / R. K. Coll et al. // *Inorganica Chimica Acta.* 1990. Vol. 177. P. 107–114.
17. Einkristalluntersuchungen an  $\text{LiMF}_6$  ( $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ ),  $\text{Li}_2\text{RhF}_6$  und  $\text{K}_2\text{IrF}_6$  / H. Fitz et. al. // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie (DE)* 2002, 628, 1950. \* 133 137 ZAACAB.
18. Krylov V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*. 1988. Vol. 33. P. 1193.
19. Pannetier G., Macarovic D. Les complexes halogenes d'iridium — II. Les hexachloroiridates de potassium, ammonium, rubidium et césium // *J. Therm. Anal.* 1972. 4. P. 193.
20. *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ.* 539, 8, 1959. 6.
21. Bokii G. B. Ussikov P. I. Roentgenographische Untersuchung der Struktur des Ammonium-Chlor-Iridats  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$  // *Doklady Akademii Nauk SSSR.* 1940. 26. P. 782–784.
22. Rubidium hexafluoridoiridate (IV) / A. I. Smolentsev et al. // *Acta Cryst.* 2007. E 63. i200.
23. Caesium hexafluoridoiridate (IV) / A. I. Smolentsev et al. // *Acta Cryst.* 2007. E 63. i201.
24. Smolentsev A. I., Gubanov A. I., Danilenko A. M. Three hexafluoridoiridates (IV),  $\text{Ca}[\text{IrF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}[\text{IrF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ba}[\text{IrF}_6]$  // *Acta Cryst.* 2007. C 63. i99-i101.

#### *Сведения об авторе*

##### **Губанов Александр Иридиевич**

кандидат химических наук, ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,  
г. Новосибирск, Россия; Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия  
gubanov@niic.nsc.ru

##### **Gubanov Alexandr Iridievich**

PhD (Chemistry), Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of the SB of the RAS, Novosibirsk, Russia;  
Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia  
gubanov@niic.nsc.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.35-40

УДК 541.183 : 544.723 : 66.067.12

### **ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТОВ И КАРБОНАТОВ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

#### **А. И. Иванец**

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь*

#### **Аннотация**

Представлены результаты исследований по разработке мембранных, сорбционных и каталитически активных материалов из природных силикатов и карбонатов. Предложены оригинальные методы получения функциональных микро- и наноструктурированных материалов, описаны подходы к регулированию их физико-химических свойств, экспериментально обоснована их эффективность в процессах очистки природных и технологических водных сред от ионов токсичных металлов, радионуклидов и коллоидных примесей.



**Ключевые слова:**

сорбенты, нанесенные катализаторы, керамические мембраны, доломит, диоксид кремния, очистка воды.

**FUNCTIONAL MICRO- AND NANOSTRUCTURED MATERIALS BASED ON NATURAL SILICATES AND CARBONATES: PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATION**

**A. I. Ivanets**

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

**Abstract**

This paper presents the results of research on the development of membrane, sorption and catalytically active materials from natural silicates and carbonates. The original methods of obtaining functional micro- and nanostructured materials have been proposed and the approaches of regulatory of their physico-chemical properties were described, their efficiency in the processes of purification of natural and process waters from ions of toxic metals, radionuclides and colloidal impurities, have been experimentally proved.

**Keywords:**

*sorbents, supported catalysts, ceramic membranes, dolomite, silica, water purification.*

По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) ежегодно в мире из-за низкого качества воды умирает около 3 млн человек [1]. Повышенное содержание ионов тяжелых металлов, долгоживущих радионуклидов техногенного происхождения, мелкодисперсных взвешенных и коллоидных примесей являются одними из основных проблем, возникающих при очистке природных и технологических водных сред. Общемировые тенденции в области очистки воды показывают, что наиболее востребованными являются безреагентные технологии, основанные на применении мембранных, сорбционных и каталитически активных материалов [2]. Особое внимание уделяется использованию природного минерального сырья для их получения, что обуславливает актуальность проведения исследований по установлению физико-химических закономерностей получения мембранных, сорбционных и каталитически активных материалов на основе широко распространенных природных кварцевых песков и доломита.

Природный доломит и кристаллический оксид кремния характеризуются низкой пористостью, невысокими сорбционными свойствами по отношению к ионам многовалентных металлов и каталитической активностью в жидкофазных окислительно-восстановительных реакциях. Получение на их основе функциональных микро- и наноструктурированных материалов различного назначения (сорбенты, катализаторы, мембраны) может быть реализовано с использованием коллоидно-химических подходов, позволяющих формировать пористые тела из непористых частиц, а также придавать новые свойства материалу путем формирования на его поверхности покрытий с развитой удельной поверхностью и заданным составом функциональных групп [3].

Так, например, варьируя дисперсность оксида кремния, можно получать керамические мембраны с иерархической пористой структурой, когда размер пор уменьшается при переходе от слоя к слою материала. При этом использование сочетания методов прессования порошков, капиллярного нанесения суспензий мелкодисперсных частиц и золь-гель синтеза позволяет формировать макропористую керамику с нанесенными на ее поверхность микрофильтрационными и мезопористыми мембранными слоями. Если крупнопористая керамика выполняет роль механически прочной подложки, то микрофильтрационный слой позволяет задерживать частицы размером до 1 мкм, а мезопористый слой, в том числе с привитыми функциональными группами, обуславливает сорбционные свойства по отношению к извлекаемым соединениям.

Одним из примеров реализации такого подхода являются мембранно-сорбционные материалы, полученные формированием золь-гель методом на поверхности микрофильтрационных керамических мембран мезопористых кремнеземных покрытий с аминогруппами ( $-NH_2$ ) — рис. 1. Полученные материалы демонстрируют высокие транспортные характеристики и сорбционные свойства по отношению к ионам  $Ni^{2+}$ . Показана возможность регенерации мембранно-сорбционных материалов разбавленными растворами HCl [4].

В случае доломита, представляющего собой двойной карбонат кальция и магния, получение сорбционных и каталитически активных материалов может быть реализовано как путем его непосредственной химической модификации (термоактивация, кислотное и бескислотное фосфатирование), так и формированием на его поверхности металлоксидных покрытий различного состава ( $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $CuO$ ,  $CuMn_2O_4$ ,  $MgMn_2O_4$  и др.), характеризующихся высокой каталитической активностью в целевых реакциях. В первом случае доломит выполняет фактически роль исходного сырья — доступного и реакционноспособного источника кальция, магния, их оксидно-карбонатных и фосфатных соединений. При этом условия термообработки доломита, природа и концентрация фосфатирующих реагентов оказывают определяющее влияние на сорбционные и сорбционно-селективные характеристики получаемых материалов. Например, полученные бескислотным фосфатированием

термически активированного доломита материалы в зависимости от природы фосфатирующих реагентов ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) характеризуются различным фазовым составом: в случае  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  это преимущественно смесь средних фосфатов кальция и магния, а для  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  — оксидно-карбонатный материал с незначительным содержанием фосфатных соединений (рис. 2). Это обуславливает их различные сорбционно-селективные свойства, так, по эффективности поглощения данными образцами ионов многовалентных металлов образуются различные ряды:  $\text{Zn}^{2+} > (\text{Cd}^{2+} \approx \text{Sr}^{2+}) \gg (\text{Cu}^{2+} \approx \text{Pb}^{2+}) > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$  и  $(\text{Zn}^{2+} \approx \text{Cu}^{2+} \approx \text{Pb}^{2+}) > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$  для фосфатирующих реагентов  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  соответственно [5].

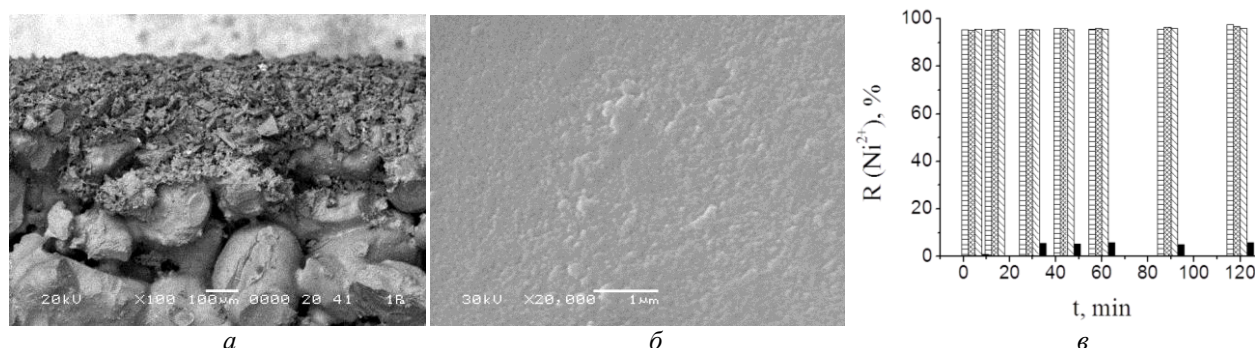


Рис. 1. СЭМ-изображения излома керамической мембраны  $\times 100$  (а) и поверхности с амино-функционализированным кремнеземным слоем  $\times 20\,000$  (б), задерживающая способность ионов  $\text{Ni}^{2+}$  мембраной (в)

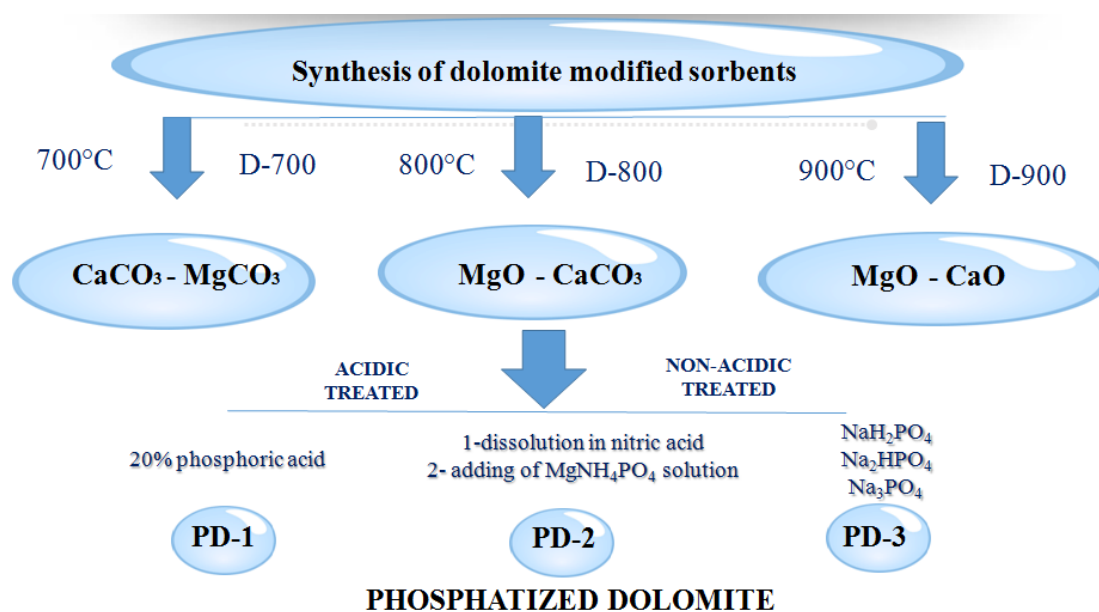


Рис. 2. Схема термической активации доломита и получения Ca-, Mg-фосфатных сорбентов

Фосфаты кальция, особенно магния неапатитовой структуры, могут оказаться перспективными и в процессах извлечения радионуклидов  $^{85,90}\text{Sr}$  из растворов. Тем не менее фосфаты магния вообще не изучались в этих процессах. Результаты, полученные при исследовании поглощения ионов стабильного стронция, в целом коррелируют с результатами исследования поглощения радиоизотопа  $^{90}\text{Sr}$  различными фосфатами. Сравнение сорбционных свойств фосфатов кальция и магния различного состава по отношению к  $^{90}\text{Sr}$  свидетельствует о том, что их активность закономерно возрастает по мере увеличения основных свойств сорбента и снижения растворимости образующихся фосфатов стронция. В ряду изученных фосфатов резко выделяются по эффективности извлечения изотопов стронция фосфатные сорбенты PD-1 и PD-2, полученные на основе природного доломита. Так, для кислых фосфатов на основе доломита (PD-1), содержащих гидрофосфат магния, коэффициент распределения по сравнению с фосфатами кальция увеличивается почти в 10 раз, а для средних фосфатов с тримагнийфосфатом (PD-2) — в 6 раз и составляет  $4,7 \times 10^3$  и  $5,4 \times 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно (табл.) [6].

Степень извлечения ( $S$ ) и коэффициенты распределения ( $K_d$ ) радионуклида  $^{90}\text{Sr}$  на Ca- и Mg-фосфатных сорбентах ( $V/m = 1000$  мл/г)

| Сорбент | $A_{\text{исх}} \times 10^{-3}$ , Бк/см <sup>3</sup> | $A_{\text{равн}} \times 10^{-3}$ , Бк/см <sup>3</sup> | $S$ , % | $K_d \times 10^{-3}$ , см <sup>3</sup> /г |
|---------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------|-------------------------------------------|
| ГФК     | 5,03                                                 | 3,00                                                  | 40,3    | 0,7                                       |
| ТКФ     | 5,03                                                 | 2,56                                                  | 49,1    | 1,0                                       |
| ГА      | 5,03                                                 | 1,18                                                  | 76,4    | 3,2                                       |
| ФД-1    | 51,4                                                 | 8,97                                                  | 82,6    | 4,7                                       |
| ФД-2    | 51,7                                                 | 8,43                                                  | 83,7    | 5,4                                       |

Каталитические материалы все более широко используются в процессах водоочистки: окисление двухвалентных железа, марганца, сероводорода, деструкция озона и окисление токсичных органических соединений (красители, фармацевтические препараты, тригалометаны и др.). При выборе каталитической системы и подложки помимо эффективности к катализаторам предъявляется ряд требований: безопасность для человека, гидролитическая устойчивость, отсутствие необходимости использования токсичных соединений для регенерации катализаторов в процессе их эксплуатации [7]. Вышеуказанным требованиям в полной мере удовлетворяет природный доломит, который можно использовать в качестве носителя металлооксидных катализаторов. Одним из его преимуществ является и основная природа поверхности, особенно после его термической активации, что позволяет формировать на его поверхности методом импрегнирования широкий спектр гидроксидов металлов с рН осаждения менее 11–12. В ходе последующей термообработки образуются оксиды металлов, при этом химическое взаимодействие с подложкой обеспечивает хорошую адгезию катализатора с носителем (рис. 3).

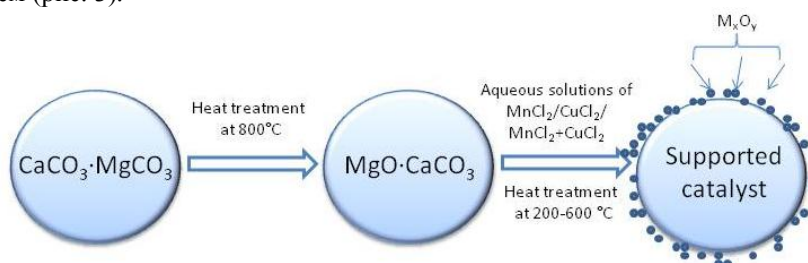


Рис. 3. Схема получения нанесенных на доломит металлооксидных катализаторов

Проведенные нами исследования позволили установить влияние условий термической активации природного доломита, природы и концентрации пропиточных растворов металлооксидных прекурсоров и температуры обработки на физико-химические свойства нанесенных Mn- и Cu-оксидных катализаторов. Установлено, что на стадии пропитки доломитового носителя водным раствором  $\text{MnCl}_2$  происходит осаждение основного хлорида марганца, далее при термической обработке в диапазоне температур 200–600 °C формируются индивидуальные ( $\text{MnO}_2$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) и двойные ( $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  и  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$ ) оксиды марганца (рис. 4, а). В случае Cu-оксидного катализатора, нанесенного на доломитовую подложку, использование «хлоридного» прекурсора приводит к формированию  $\text{CuO}$  на поверхности доломита при 400 °C в результате разложения интермедиата (основного хлорида меди), образующегося на стадии пропитки, а в случае «аммиакатного» — в том же температурном диапазоне формируется рентгеноаморфный оксид меди (рис. 4, б). Интересно отметить, что повышенная каталитическая активность Cu-оксидных катализаторов по сравнению с Mn-оксидными во многом обусловлена присутствием в их составе кластеров металлической меди (рис. 4, в), которые являются наиболее активными каталитическими центрами. Об этом свидетельствуют данные EDX-анализа — высокое содержание Cu около 80 ат. % и низкое содержание кислорода — менее 7 ат. % [8].

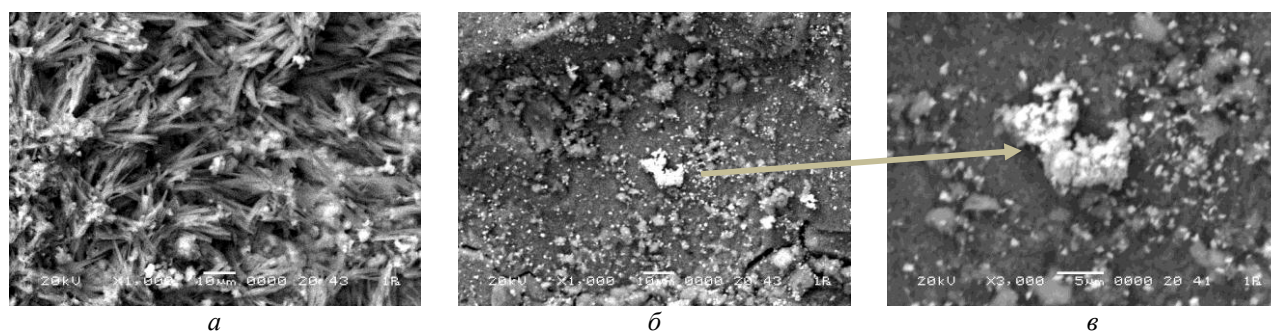


Рис. 4. СЭМ-изображения Мп-оксидного  $\times 1\,000$  (а) и Cu-оксидного катализатора  $\times 1\,000$  (б),  $\times 3\,000$  (в)

Помимо индивидуальных Mn- и Cu-оксидных катализаторов нами впервые предложено использование Mn-, Cu-оксидных систем для получения катализаторов окисления двухвалентного железа в водных средах. Полученные катализаторы по степени перевода Fe (II) в Fe (III) превосходят широко применяемый в этих целях материал Руголох (США), для которого в условиях эксперимента  $\alpha$  равно 42 %. Наиболее высокое значение  $\alpha$  (75 %) имеет образец, полученный с использованием (0,2 М CuCl<sub>2</sub>, 0,2 М MnCl<sub>2</sub>) раствора (термообработаны при 600 °С). Это обусловлено присутствием в его составе двойного оксида Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> со структурой шпинели, а также мономодальным распределением объема мезопор с преобладающим диаметром 26,0 нм [8].

Важно отметить, что разработанные материалы и устройства очистки воды на их основе используются на ряде предприятий страны и за рубежом. В ИОНХ НАН Беларуси организовано опытное производство, на котором осуществляется выпуск разработанных каталитически активных материалов на основе оксидов Mn (III, IV) и Cu (II), а также модульных и микрофильтрационных установок очистки воды (рис. 5).



Рис. 5. Установки обезжелезивания  $Q = 350 \text{ м}^3/\text{ч}$  (а) и микрофильтрационной очистки воды  $Q = 1 \text{ м}^3/\text{ч}$  (б)

### Заключение

Представленные в статье результаты свидетельствуют о перспективности создания функциональных микро- и наноструктурированных материалов различного назначения на основе природных силикатов и карбонатов. Получение сорбентов, нанесенных катализаторов и керамических мембран на основе доступного природного минерального сырья — доломита и кристаллического оксида кремния — значительно расширяет область их практического использования и открывает новые возможности для создания высокоэффективных материалов и устройств на их основе для процессов очистки природных и технологических водных сред от ионов токсичных металлов, радионуклидов и коллоидных примесей.

### Литература

1. Water, sanitation and hygiene links to health: Facts and figures updated November 2004 [Electronic resource] / World Health Organization: site. URL: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/facts2004/en/index.html](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/facts2004/en/index.html) (accessed: 27.06.2017).
2. Рябчиков Б. Е. Современная водоподготовка. М.: ДеЛи, 2008. 516 с.
3. Иванец А. И. Сорбционные и каталитически активные материалы на основе природного доломита: получение, свойства, применение. Мн.: Беларуская навука, 2016. 212 с.
4. Synthesis and properties of composite sorbents based on porous ceramic substrate and hybrid amino- and mercapto-silica materials for Ni (II) and Pb (II) ions removal / V. V. Tomina et al. // Separation and Purification Technology. 2017. Vol. 175. P. 391–398.
5. Non-acidic synthesis of phosphatized dolomite and its sorption behaviour towards Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> ions in multicomponent aqueous solution / A. Ivanets et al. // Environmental Technology & Innovation. 2016. Vol. 6. P. 152–164.
6. Сорбционная очистка растворов от ионов стронция фосфатами кальция и магния / А. И. Иванец и др. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 1. С. 30–34.
7. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds / C. Min et al. // Chem. Eng. J. 2016. Vol. 284. P. 582–598.



8. Ivanets A. I., Kuznetsova T. F., Voronets E. A. Manganese and copper oxide catalysts deposited on dolomite substrate for groundwater purification // Dolomite: Formation, Characteristics and Environmental Impact. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2017. P. 159–186.

#### Сведения об авторе

##### Иванец Андрей Иванович

доктор химических наук, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь  
Andreiivanets@yandex.ru

##### Ivanets Andrey Ivanivich

Dr. Sc. (Chemistry), Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus  
Andreiivanets@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.40-45

УДК 538.9

### КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ

**Е. В. Иванова, К. Н. Орехова, В. А. Кравец, А. Н. Трофимов, Т. Б. Попова, М. В. Заморянская**

*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург, Россия*

#### Аннотация

Метод локальной катодолюминесценции является крайне информативным при изучении широкозонных материалов активированных редкоземельными и переходными ионами. Этот метод позволяет возбуждать высокоэнергетические переходы, исследовать и визуализировать однородность распределения дефектов и примесей в образце по глубине и в латеральном направлении, а также изучать неленные процессы при высокой плотности возбуждения.

#### Ключевые слова:

*катодолюминесценция, редкоземельные ионы, широкозонные материалы.*

### CATHODOLUMINESCENCE OF OXIDE MATERIALS ACTIVATED BY RARE EARTH IONS

**E. V. Ivanova, K. N. Orekhova, V. A. Kravets, A. N. Trofimov, T. B. Popova, M. V. Zamoryanskaya**

*Ioffe Physical and Technical Institute, Saint Petersburg, Russia*

#### Abstract

The local cathodoluminescence technique is extremely informative in studying the wideband materials activated by rare earth ions. Such technique allows to excite high energy transitions, investigate and visualize the homogeneity of defect distribution in the material in depth and in lateral direction as well as to study nonlinear processes at high excitation density.

#### Keywords:

*cathodoluminescence, rare earth ions, widegap materials.*

Метод катодолюминесценции выделяется среди других люминесцентных методов способом возбуждения люминесцентных центров, в этом случае используется электронный пучок с энергиями от 0,5 до 30 кэВ. Основная доля энергии электронов первичного пучка при торможении в твердом теле расходуется на образование плазмонов, вторичных электронов с энергией 10–30 эВ. Энергетический спектр плазмонов и вторичных электронов практически не зависит от энергии первичного электронного пучка и от материала. Возбуждение оптических центров происходит при передаче энергии плазмонов и вторичных электронов.

Важно отметить, что при возбуждении люминесценции электронным пучком энергия возбуждения существенно превышает ширину запрещенной зоны любого материала. Это приводит к тому, что такого рода возбуждение по своей природе похоже на оптическое возбуждение в области фундаментального поглощения. Например, возбуждение центров люминесценции, связанных с внутрицентровыми переходами, может происходить не только при прямом возбуждении центра, но и в результате излучательных или безизлучательных переходов с более высокоэнергетических состояний. В результате в спектрах катодолюминесценции часто наблюдается больше полос излучения по сравнению со спектрами фотолюминесценции, особенно в коротковолновой части спектра. Такой механизм возбуждения люминесценции с одной стороны позволяет возбуждать полосы излучения, которые могут быть возбуждены только в области фундаментального

поглощения. Это свойство существенно при исследовании широкозонных материалов с шириной зоны более 6 эВ (вакуумный ультрафиолет) — диэлектриков. С другой стороны при катодолюминесценции невозможно селективно возбуждать полосы излучения, что бывает очень важно при исследовании их природы. Изменение энергии электронов, возбуждающих катодолюминесценцию, влияет на плотность возбуждения и на размер области генерации катодолюминесценции. Механизм возбуждения катодолюминесценции не меняется, поскольку даже если энергия электронов равна 1 кэВ, она все равно на два порядка превышает ширину запрещенной зоны любого твердого тела.

В нашей лаборатории катодолюминесцентные исследования проводятся на электронно-зондовом микроанализаторе “САМЕВАХ”, оснащённом оптическими спектрометрами. Также данный прибор оснащён четырьмя рентгеновскими спектрометрами, что значительно расширяет его возможности. Рассмотрим ряд преимуществ данной методики.

1. Возможность исследования оптических переходов, для возбуждения которых необходима энергия выше 6 эВ (область вакуумного ультрафиолета). Как правило, это существенно для широкозонных материалов (диэлектриков), у которых собственное излучение имеет очень большой стоксовый сдвиг и проявляется в ближнем ультрафиолете и видимой области, но возбуждается только в полосе собственного поглощения. Это излучение, как правило, связано с автолокализованными экситонами или дырками. Это касается и ряда собственных дефектов и примесей, энергетические уровни которых находятся в верхней части запрещенной зоны и для возбуждения которых требуется энергия более 6 эВ. Например, в иттрий-алюминиевом гранате, активированном неодимом, при возбуждении электронным пучком возможно наблюдать переходы с  $^2F_{5/2}$  уровня в синем и ультрафиолетовом диапазоне (рис. 1) [1].

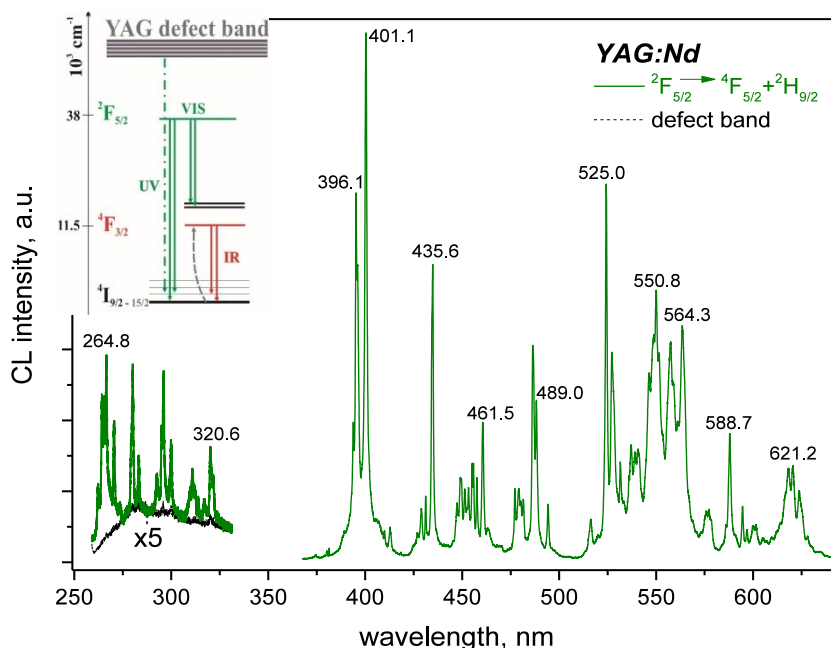


Рис. 1. КЛ спектр иттрий-алюминиевого граната с примесью  $\text{Nd}^{3+}$ .  
На вставке указана схема энергетических переходов

2. В используемом электронно-зондовом микроанализаторе имеется возможность изменять удельную мощность возбуждения образца на несколько порядков за счет изменения тока электронного пучка и его диаметра. Это позволяет изучать нелинейные эффекты, связанные с высокой плотностью заселения возбужденных уровней.

В случае, когда время затухания люминесцентного уровня порядка 0,1 мс превышает это значение, возможно наблюдать насыщение интенсивности катодолюминесценции при увеличении плотности мощности возбуждения. Зная интенсивность люминесценции уровня при насыщении и его время жизни, можно определить содержание люминесцирующих центров в образце. Такие исследования были проведены для иттрий-алюминиевого граната с примесью  $\text{Eu}^{3+}$  [2], ортосиликата иттрия  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  с примесью  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  [3]. Также данная методика применима для определения содержания люминесцентных центров, связанных с точечными дефектами, в широкозонных материалах, таких как нитрид галлия и диоксид кремния [4, 5]. На рис. 2 приведены зависимости интенсивности полос катодолюминесценции от плотности тока электронного пучка. Видно, что для уровней тербия наблюдается насыщение интенсивности люминесценции при увеличении плотности тока электронного пучка, тогда как для уровня церия насыщение не наблюдается из-за времени жизни порядка 60 нс.

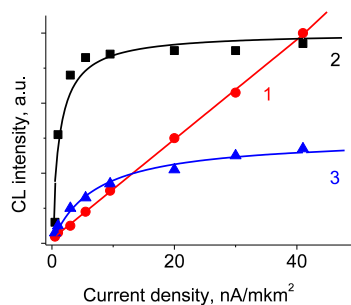


Рис. 2. Зависимость интенсивности полос КЛ от плотности тока первичного электронного пучка для полос с максимумом интенсивности: 1 — 420 нм ( $\text{Ce}^{3+}$ ); 2 — 560 нм ( $\text{Tb}^{3+}$ ,  $^5\text{D}_3$ – $^7\text{F}_3$ ); 3 — 430 нм ( $\text{Tb}^{3+}$ ,  $^5\text{D}_4$ – $^7\text{F}_3$ )

3. Вариация энергии первичного электронного пучка позволяет менять глубину проникновения электронов в образец и, соответственно, глубину генерации люминесценции. Эта особенность метода позволяет проводить послойные исследования образцов от 5–20 нм до целых микрон в зависимости от энергии возбуждающих электронов (от 0,5 до 40 кэВ). Это дает возможность исследовать люминесцентные свойства образца с различной глубины без специальной пробоподготовки. Послойные исследования широко применяются для изучения люминесцентных и транспортных свойств наногетероструктур, но они применимы и для объемных образцов. Также имеющееся у нас оборудование позволяет проводить исследования образцов с пространственным разрешением от 1 мкм и получение пространственного распределения дефектов в образце. Например, были исследованы спектры кристалла лейкосапфира с примесью титана, выращенные методом Степанова. Образцы были исследованы как при использовании метода вариации энергии электронного пучка, так и при постоянной энергии электронного пучка на подготовленном шлифе. На рис. 3 приведены спектры катодолуминесценции, полученные с ростовой поверхности при вариации энергии электронного пучка и спектры, полученные со шлифа. В обоих случаях на спектрах наблюдается увеличение интенсивности полосы 1,8 эВ на поверхности образца. Эта полоса связана с люминесценцией примесного иона  $\text{Ti}^{3+}$ . Таким образом, видно, что на ростовой поверхности кристалла лейкосапфира наблюдается увеличение концентрации титана [6]. Послойное исследование образцов может продемонстрировать распределение люминесцентных центров (примесей и собственных дефектов) по глубине.

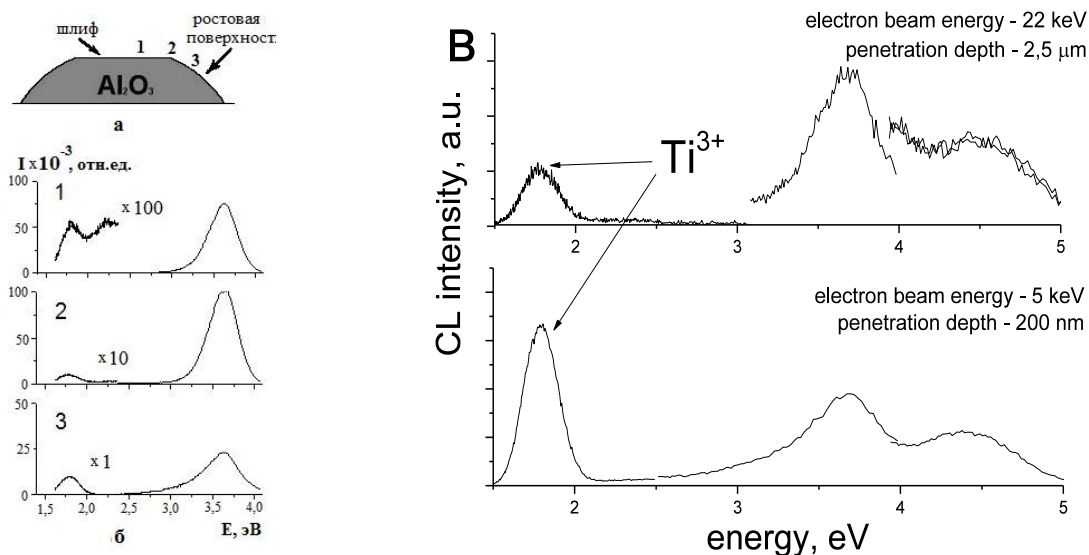


Рис. 4. Схема подготовки образца (а), спектры КЛ, полученные со шлифа при постоянной энергии электронного пучка (б) и спектры КЛ, полученные при вариации энергии электронного пучка (в)

4. Совмещение методов локальной катодолуминесценции с рентгеноспектральным микроанализом и растровой электронной микроскопией позволяет определять микропримеси, являющиеся центрами люминесценции, на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-7}$  % вес., что на несколько порядков превышает возможности рентгеноспектрального микроанализа, а также визуализировать их распределение по образцу. На рис. 5 приведены КЛ-изображения сапфировой керамики. Собственные дефекты в сапфире обладают синей люминесценцией, красная люминесценция связана с примесью ионов  $\text{Ti}^{3+}$ . В некоторых областях наблюдается падение интенсивности красной люминесценции, связанное с концентрационным тушением [2].

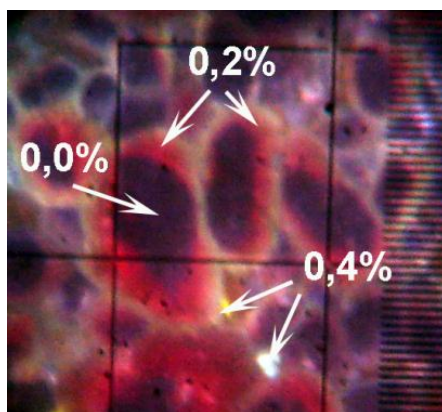


Рис. 5. КЛ-изображение сапфировой керамики, легированной титаном

5. Метод катодолуминесценции позволяет исследовать высокоэнергетические ловушечные состояния, которые могут быть обусловлены различного рода дефектами и интерфейсами в материале. В работе [7] методом катодолуминесценции была исследована оксидная керамика на основе YAG : Nd, а именно влияние интерфейсов в материале на его люминесцентные свойства. Было показано, что высокоэнергетические ловушечные состояния служат дополнительным каналом безызлучательной рекомбинации в материале, и при непрерывном облучении электронным пучком эти ловушечные состояния заполняются, тем самым увеличивая люминесценцию с излучательного уровня, отвечающую за переходы в видимом и УФ-диапазонах. Ранее этот эффект не был исследован, поскольку уровни, обусловленные наличием интерфейсов в материале, обычно являются высокоэнергетическими и располагаются внутри запрещенной зоны материала, вблизи зоны проводимости, и для их исследования необходима высокая энергия возбуждения.

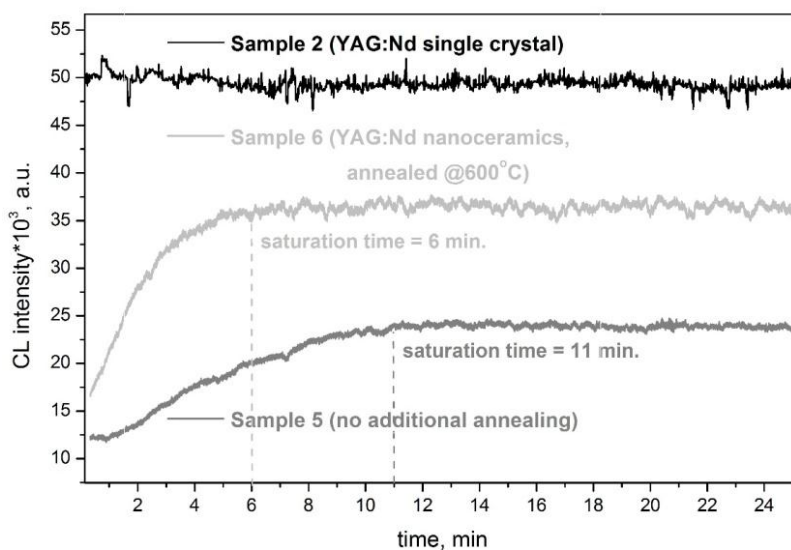


Рис. 6. Изменение интенсивности КЛ полос  $\text{Nd}^{3+}$  в нанокерамике на основе иттрий-алюминиевого граната и в объемном кристалле иттрий-алюминиевого граната при длительном облучении электронным пучком

6. Люминесцентные методы позволяют определять валентное состояние иона, являющегося центром люминесценции. Например, в иттрий-алюминиевом гранате, активированном европием, по спектрам люминесценции можно говорить о валентном состоянии европия ( $\text{Eu}^{2+}$  или  $\text{Eu}^{3+}$ ) и о соотношении содержания этих ионов. Также люминесцентные методы позволяют исследовать локальную симметрию кристаллического поля центра люминесценции по штарковскому расщеплению излучательных полос и интенсивности различных переходов в спектре. Так, например, интегральная интенсивность электродипольного (ЭД) перехода  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$  сильно зависит от окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$ , тогда как интенсивность магнитодипольного (МД) перехода  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$  слабо зависит от его локального окружения (рис. 7). Это происходит вследствие различий действующих правил отбора для данных переходов [8, 9]. По изменению соотношения интенсивностей этих двух переходов (коэффициенту асимметрии — интегральное отношение  $I(\text{ЭД}) / I(\text{МД})$ ) можно судить об изменении локальной симметрии иона  $\text{Eu}^{3+}$  [10], что позволяет исследовать структурные свойства аморфных материалов. Данный метод был применен и к наноматериалам, активированным  $\text{Eu}^{3+}$ .



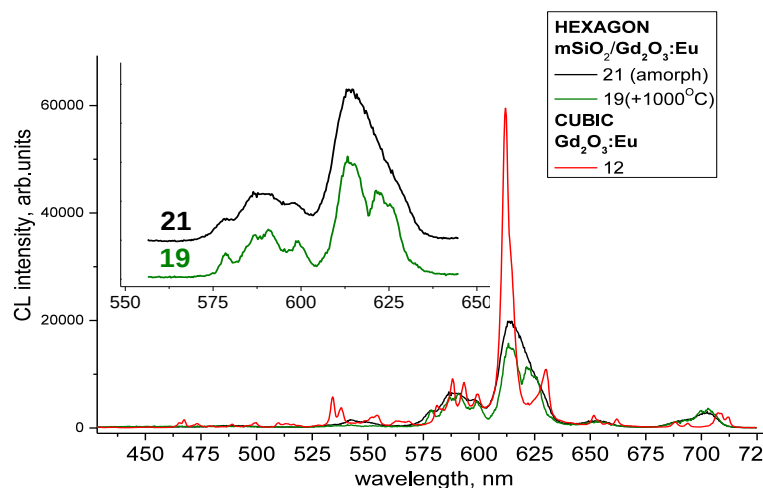


Рис. 7. Спектры КЛ оксида гадолиния с различной кристаллической структурой, активированного европием

Метод катодолуминесценции позволяет комплексно исследовать широкозонные материалы, активированные редкоземельными и переходными ионами. Данный метод полезен также при отработке методов роста таких материалов. Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-32-00804 мол\_а.

### Литература

1. Гуляева К. Н., Трофимов А. Н., Заморянская М. В. Исследование катодолуминесцентных характеристик  $\text{YAG} : \text{Nd}^{3+}$  // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 114, № 5. С. 773–776.
2. Трофимов А. Н., Заморянская М. В. Характеризация излучающих центров в широкозонных материалах методом локальной катодолуминесценции на примере активированного европием иттрий-алюминиевого граната // Поверхность. 2009. Т. 1. С. 18–24.
3. Заморянская М. В., Петрова М. А., Семенова Т. С. // Неорганические материалы. 1998. Т. 34, № 6. С. 752.
4. Ivanova E. V., Zamoryanskaya M. V. Investigation of point defects modification in silicon dioxide by cathodoluminescence // Solid State Phenom. Vol. 205–206. P. 457–461.
5. Иванова Е. В., Заморянская М. В. Трансформация точечных дефектов в диоксиде кремния в процессе отжига // ФТТ. 2016. Т. 58, № 10. С. 1895–1898.
6. Тонкая структура граней и дефектность приповерхностных слоев профилированных кристаллов сапфира / Ю. Г. Носов и др. // Изв. РАН, сер. Физ. Т. 73, 10. С. 1429–1435.
7. Эффект памяти и катодолуминесцентные свойства нанокерамики на основе  $\text{YAG} : \text{Nd}^{3+}$  / К. Н. Орехова и др. // Оптика спектроскопия. 2016. Т. 120, № 6. С. 62–68.
8. Гайдук М. И., Золин В. Ф., Гайгерова Л. С. Спектры люминесценции европия. М.: Наука, 1974.
9. Ельяшевич М. А. Спектры редких земель. М.: ГИТТЛ, 1953. 456 с.
10. Tanner P. A. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium // Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry. 2013. Vol. 42, no. 12. P. 5090–5101.

### Сведения об авторах

#### Иванова Екатерина Владимировна

кандидат физико-математических наук, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург, Россия  
ivanova@mail.ioffe.ru

#### Орехова Ксения Николаевна

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург, Россия  
orekhova.kseniia@gmail.com

#### Кравец Влад Андреевич

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург, Россия  
vladislav2033@yandex.ru

#### Трофимов Александр Никитович

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург, Россия  
trofimov@mail.ioffe.ru

#### Попова Татьяна Борисовна

кандидат физико-математических наук, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург, Россия  
tb\_porova@mail.ru

#### Заморянская Мария Владимировна

доктор физико-математических наук  
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург, Россия  
zam@mail.ioffe.ru

**Ivanova Ekaterina Vladimirovna**

PhD (Physics & Mathematics), Ioffe Physical and Technical Institute, Saint Petersburg, Russia  
ivanova@mail.ioffe.ru

**Orekhova Ksenia Nikolaevna**

Ioffe Physical and Technical Institute, Saint Petersburg, Russia  
orekhova.kseniia@gmail.com

**Kravets Vlad Andreevich**

Ioffe Physical and Technical Institute, Saint Petersburg, Russia  
vladislav2033@yandex.ru

**Trofimov Aleksander Nikitovich**

Ioffe Physical and Technical Institute, Saint Petersburg, Russia  
trofimov@mail.ioffe.ru

**Popova Tatiana Borisovna**

PhD (Physics & Mathematics), Ioffe Physical and Technical Institute, Saint Petersburg, Russia  
tb\_popova@mail.ru

**Zamoryanskaya Marya Vladimirovna**

Dr. Sc. (Physics & Mathematics), Ioffe Physical and Technical Institute, Saint Petersburg, Russia  
zam@mail.ioffe.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.45-48

УДК 542.61

## **ИССЛЕДОВАНИЯ ИНСТИТУТА ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И. В. ТАНАНАЕВА ФИЦ КНЦ РАН В ОБЛАСТИ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПЕРЕРАБОТКЕ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО СЫРЬЯ**

**А. Г. Касиков**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

### **Аннотация**

Представлен краткий обзор исследований, выполненных сотрудниками Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН (ИХТРЭМС) в области химии и технологии экстракционных процессов регенерации серной кислоты и извлечения цветных, редких и благородных металлов из растворов выщелачивания промежуточных продуктов и отходов медно-никелевого производства. Приведены примеры разработок, которые внедрены в производство и используются в настоящее время в АО «Кольская ГМК».

### **Ключевые слова:**

*экстракция, цветные металлы, медно-никелевое сырье, серная кислота, третичный амин, спирты.*

## **THE RESEARCH OF I. V. TANANAEV INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF RARE ELEMENTS AND MINERAL RAW MATERIALS OF THE FEDERAL RESEARCH CENTRE "KOLA SCIENCE CENTRE OF THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES" IN THE FIELD OF SOLVENT EXTRACTION APPLIED TO THE PROCESSING OF COPPER-NICKEL RAW MATERIALS**

**A. G. Kasikov**

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the  
Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*

### **Abstract**

A brief overview on the research done by the of the colleagues from I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS in the field of chemistry and technology of extraction and regeneration processes of sulphuric acid and extraction of nonferrous, rare and noble metals from solutions of leaching of intermediate products and copper-Nickel production wastes. The examples of developments that are implemented in production and currently in use at JSC "Kola MMC" are given.

### **Keywords:**

*extraction, non-ferrous metals, copper and Nickel raw materials, sulphuric acid, tertiary amine, alcohols.*

Процесс жидкостной экстракции в технологии медно-никелевого сырья впервые нашел практическое применение в Норильске почти 60 лет назад при очистке кобальтовых растворов от примесей никеля, меди и железа [1]. В этот период жидкостная экстракция за рубежом еще не получила распространения и лишь позднее данный процесс стали широко применять на многих предприятиях, перерабатывающих медное и кобальтовое сырье [2, 3].

Несмотря на многочисленные исследования советских ученых, метод жидкостной экстракции на комбинате «Североникель» в промышленном масштабе в 1960–1970-х гг. освоен не был, а в 1980-х гг. перестала функционировать и экстракционная установка в Норильске.

Вопросами жидкостной экстракции в ИХТРЭМС начали заниматься почти с момента его образования, однако данный метод применительно к медно-никелевому сырью впервые опробован только в 1980-е гг. при переработке железистых кеков и металлургических шлаков комбината «Североникель».

Железистые кеки являлись оборотным продуктом или вывозились в отвал, что приводило к значительным потерям цветных и благородных металлов. Для переработки железистых кеков было предложено проводить их солянокислотное растворение с последующей экстракцией железа (III) трибутилфосфатом (ТБФ). По результатам укрупненных испытаний сотрудниками лабораторий № 24 и 34 было разработано техническое задание на создание опытно-промышленной установки по переработке железистых кеков, и по чертежам ИХТРЭМС изготовлен экстракционный каскад.

В дальнейшем экстракционная технология переработки железистых кеков была усовершенствована за счет использования на стадии растворения вместо соляной кислоты сернокислых растворов промывного отделения сернокислотного цеха, а вместо ТБФ применяли бинарную смесь третичных аминов и октилового спирта [4].

В 1990-е гг. работы по использованию жидкостной экстракции для переработки промпродуктов и концентратов комбината «Североникель» в ИХТРЭМС продолжались. В частности, экстракцию применяли для переработки растворов солянокислотного выщелачивания остатков синтеза карбонильного никеля. Была разработана технологическая схема, включающая экстракцию из солянокислого раствора железа 100 %-м ТБФ с последующей промывкой экстракта от меди соляной кислотой и экстракцию кобальта из рафината с помощью 30 %-го раствора триалкиламина (ТАА). В соответствии с данной схемой из растворов выщелачивания получены чистые растворы, пригодные для производства хлоридов цветных металлов и железа (III) марки «ч.».

Выщелачивание остатков синтеза в оборотном медьсодержащем хлоридном растворе в присутствии газообразного хлора при контролировании ОВП раствора и поддержании высокого хлоридного фона позволило провести селективное извлечение меди и железа и сконцентрировать платиновые металлы в твердом остатке. В результате выщелачивания получали растворы, содержащие кроме никеля, в г/л: Cu — 60–70, Fe — 5–10, Co — 1–3. Необходимый оборотный раствор получали после операции жидкостной экстракции хлорокомплексов меди (I) и железа (III) из фильтратов гидрохлоридного выщелачивания остатков синтеза с помощью 30 %-го раствора триизооктиламина в инертном разбавителе с добавкой модификатора. Полученный экстракт отмывали от Co и проводили реэкстракцию меди хлоридным раствором в присутствии окислителя, а далее из органической фазы рекстрагировали железо [5].

Процесс жидкостной экстракции использовали также для переработки растворов сернокислотного выщелачивания дополнительных концентратов. Исследования по переработке концентратов выполнялись сотрудниками ИХТРЭМС совместно со специалистами Геологического и Горного институтов, а также финской фирмы “Outocumpu”. В результате была разработана технология обогащения бедных медно-никелевых руд с получением двух концентратов: богатого для пирометаллургии и бедного (дополнительного) для гидрометаллургической переработки. Дополнительный концентрат подвергали двухстадийной сернокислотной переработке. Для извлечения из полученных растворов цветных металлов разработаны две схемы экстракционной переработки. Согласно первой схеме сначала проводили экстракцию железа раствором Д2ЭГФК в керосине, а затем при pH = 2 осуществляли экстракцию меди 2-окси-4-алкилоксибензофеноксимом (АБФ). Из полученного рафината с помощью 10 %-го АБФ в солевой форме извлекали никель и кобальт. По другому варианту разделение осуществляли с использованием только одного экстрагента — LIX-64 [6]. После извлечения железа и цветных металлов получали чистый раствор сульфата магния, из которого выделяли товарную соль.

Позднее предложена экстракционная схема переработки многокомпонентных растворов с использованием экстракционной смеси Д2ЭГФК и Kelex-100, обеспечивающей эффективное отделение кобальта и никеля от магния [7].

В лаборатории разработки и внедрения процессов химической технологии под руководством Л. И. Склокина в начале 1990-х гг. проводились исследования по применению жидкостной экстракции для переработки пыли медного производства и регенерации серной кислоты из маточных растворов. Результатом работы стала разработка технологического регламента на переработку медных пылей, на базе которого корпорацией “MINPROC ENGINEERS INC” (Канада, США) выполнен проект на производство 15 тыс. т электролитной меди, который включал передел экстракции меди и серной кислоты. Однако из-за финансовых трудностей проект не был реализован. Пуск нового производства в усеченном виде без экстракционных переделов состоялся лишь много лет позднее.

Для переработки растворов выщелачивания легких конвертерных пылей, обогащенных примесями, процесс электроэкстракции меди без предварительной экстракционной очистки малоэффективен. Для отделения меди от примесей в 2000-е гг. в ИХТРЭМС разработан комбинированный способ отделения меди от железа. На первом этапе проводили кристаллизацию меди из концентрированного раствора выщелачивания тонкой конвертерной пыли, а затем

из маточного раствора экстрагировали медь. Способ позволяет минимизировать поток на экстракцию и обеспечивает получение медного купороса, пригодного для флотации сульфидных медно-никелевых руд [8].

В этот период жидкостную экстракцию использовали также для переработки конвертерных шлаков медного производства [9–11], причем для интенсификации разложения шлаков впервые был применен сольвометаллургический способ вскрытия [11].

Одним из проблемных видов отходов медно-никелевого производства являются некондиционные сернокислые растворы, образующиеся в медном производстве и при получении товарной серной кислоты. Частично данные растворы используются для нужд производства, однако их значительная часть без предварительной очистки не пригодна для повторного использования и поэтому кислые растворы вынуждены вывозить на глубокую нейтрализацию. С целью регенерации серной кислоты и очистки ее от примесей разработан ряд способов переработки некондиционных сернокислых растворов [12–16].

Первые работы по регенерации серной кислоты из маточных растворов медного производства комбината «Североникель» выполнены при активном участии С. М. Маслובоевой и О. А. Хомченко. Для экстракции серной кислоты использовали ТБФ и ФОР. С учетом растворимости и низкой стойкости ТБФ в кислотах в дальнейшем для экстракции серной кислоты использовали октиловые спирты [13] или их смеси с третичными аминами. Смесь третичных аминов в спиртах использовалась некоторое время Кольской ГМК для регенерации серной кислоты из маточных растворов после выделения медного купороса. В дальнейшем было предложено отказаться от экстракции кислоты и после экстракционной очистки от цинка использовать растворы в никелевом производстве. После проведения лабораторных испытаний процесс цинкоочистки в 2002 г. внедрен Кольской ГМК. В настоящее время экстракция цинка проводится из отсечного медного электролита с помощью 10 %-го раствора ТАА в инертном разбавителе.

В последние годы проблема утилизации маточных растворов стала наиболее острой в Заполярном филиале НГМК, что связано с закрытием Никелевого завода, где раньше использовали некондиционные сернокислые растворы. Для глубокой регенерации серной кислоты разработаны 2 варианта переработки маточных растворов. В соответствии с первым вариантом экстракция серной кислоты производилась смесью высокомолекулярных алифатических спиртов с добавкой третичного амина, а полученный рафинат частично возвращался на выпарку и затем снова подавался на экстракцию совместно с маточным раствором, образующимся после отделения никелевого купороса [14].

Из-за проблем с расширением выпарки и ее высокой энергозатратностью в ИХТРЭМС разработан и проверен в лабораторном масштабе двухкаскадный способ экстракции кислоты [15]. На первом каскаде с целью получения концентрированных реэкстрактов производили экстракцию кислоты жирными спиртами, а на втором каскаде доизвлекали из раствора серную кислоту смесью на основе третичных аминов. Полученный на втором экстракционном каскаде сернокислый реэкстракт использовали в качестве реэкстрагента на первом экстракционном каскаде. Таким образом, обеспечивалось как глубокое извлечение серной кислоты, так и получение концентрированных реэкстрактов.

Для промывной серной кислоты Кольской ГМК также разработано несколько способов ее утилизации, включая экстракционную очистку от цинка [2], а также способ комплексной переработки с одновременной регенерацией серной кислоты и извлечением осмия и рения [16].

Наибольшая часть экстракционных исследований, выполненных в ИХТРЭМС, связана с проблемой получения из гидратных кобальтовых концентратов Кольской ГМК солей кобальта и электролитного кобальта. Результатом явилась разработка и внедрение на комбинате «Североникель» экстракционной гидрохлоридной технологии получения из кобальтовых концентратов основного карбоната кобальта [14]. Во многом это стало возможным благодаря тому, что в тот период занимались не только изучением процессов экстракции, но и изготовлением экстракционного оборудования, которое проводилось при активном участии сотрудников ИХТРЭМС В. Э. Лейфа, Б. М. Стефановича и В. Н. Шадрина, а позднее и Н. Н. Гришина [17]. Как отмечал в своем выступлении на открытии опытно-промышленной установки бывший директор комбината «Североникель» Г. П. Мироевский: «Это — отечественная технология, отечественное оборудование». Во внедрении данной технологии немалую роль сыграл и академик В. Т. Калинин, который всегда уделял большое внимание решению практических задач.

В дальнейшем при непосредственном участии сотрудников лаборатории №3 4 ИХТРЭМС КНЦ РАН проводилось совершенствование технологии кобальта, и с 2015 г. в Мончегорске стало функционировать одно из крупнейших в мире производств электролитного кобальта [18].

В настоящее время в ИХТРЭМС продолжают исследования, направленные на повышение качества кобальта, увеличение объемов производства кобальтовой продукции и расширения ее ассортимента.

Кроме того, стоят задачи по экстракционной очистке никелевых растворов от цинка и железа, а также получению чистого сульфата никеля с использованием метода экстракционной конверсии.

## Литература

1. Разработка и освоение экстракционных процессов на Норильском горно-металлургическом комбинате / Г. Л. Пашков и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Т. 18. С. 355–364.
2. Ритчи Г. М., Эшбрук А. В. Экстракция. Принципы и применение в металлургии. М. Металлургия, 1983. 407 с.
3. Резник Д. И., Соболев С. И., Худяков В. М. Кобальт. М., 1995. Т. 2. 469 с.

4. Касиков А. Г. Применение и перспективы использования экстракционных процессов в отечественной технологии медно-никелевого сырья // Хим. технология. 2002. № 4. С. 29–36.
5. Касиков А. Г., Кшуманева Е. С. Гидрохлоридная переработка остатков синтеза карбонилирования никеля с применением жидкостной экстракции // Материалы I научно-практической конференции «Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции». СПб. 2009 С. 90–92.
6. Способ переработки бедных медно-никелевых руд Печенгского месторождения / А. И. Косяков и др. // Цветные металлы. 1996. № 3. С. 17–19.
7. Дьякова Л. В., Касиков А. Г., Громов П. Б. Экстракционная переработка многокомпонентных сульфатных растворов с помощью органических смесей на основе ди-2-этилгексилфосфорной кислоты // Новые процессы в металлургии цветных, редких и благородных металлов: сб. тр. Апатиты, 2001. С. 21–27.
8. Пат. 2348714 Рос. Федерация, МПК С 22 В 15/00, 7/02, 3/04 (2006.01). Способ извлечения меди из сульфатсодержащей пыли медного производства / Касиков А. Г., Арешина Н. С., Багрова Е. Г.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2007121965/02; заявл. 13.06.2007; опубл. 10.03.2009, Бюл. № 7.
9. Копкова Е. К., Громов П. Б., Щелокова Е. А. Гидрохлоридная экстракционная технология переработки медно-никелевого конвертерного шлака // Цветная металлургия. 2009. № 2. С. 37–43.
10. Копкова Е. К., Громов П. Б., Щелокова Е. А. Гидрометаллургическая сернокислотная переработка конвертерного шлака с применением метода жидкостной экстракции // Химическая технология. 2009. № 7. С. 407–413.
11. Копкова Е. К., Громов П. Б., Щелокова Е. А. Сольвометаллургическая переработка медно-никелевого конвертерного шлака // Химическая технология. 2010. № 5. С. 272–281.
12. Регенерация серной кислоты из маточников медеплавильного цеха комбината «Североникель» / Л. И. Склокин и др. // Цветные металлы. 1996. № 8. С. 17–19.
13. Склокин Л. И., Тюремнов А. В., Калинин В. Т. Регенерация серной кислоты из производственных растворов // Хим. технология. 2002. № 8. С. 25–31.
14. Regeneration of sulfuric acid from electrolyte waste of the copper-smelting plant using solvent extraction P. B. Gromov et al. // Hydrometallurgy. 2018. Vol. 175. P. 187–192.
15. Пат. 2630988 Рос. Федерация МПК С 01 В 17/90, С 22 В 15/00, 23/00, 3/26 (2006.1). Способ переработки сернокислого раствора, содержащего примесные элементы / Касиков А. Г., Петрова А. М., Багрова Е. Г.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2016150231; заявл. 20.12.2016; опубл. 15.09.2017, Бюл. № 26.
16. Комплексная переработка промывной серной кислоты медно-никелевого производства экстракционным способом / А. Г. Касиков и др. // Хим. технология. 2004. № 6. С. 25–31.
17. Разработка экстракторов повышенной производительности и внедрение их в кобальтовом производстве комбината «Североникель» / А. Г. Касиков и др. // Сб. тезисов докладов XIII Российской конф. по экстракции. М., 2004. Т. 2. С. 148–149.
18. Касиков А. Г., Дьякова Л. В., Хомченко О. А. Освоение экстракционной технологии нового кобальтового производства в АО «Кольская ГМК» // Цветные металлы. 2018. № 1. С. 14–19.

#### *Сведения об авторе*

**Касиков Александр Георгиевич**

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
kasikov@chemistry.kolasc.net.ru

**Kasikov Alexandr Georgievich**

PhD (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
Kasikov@chemistry.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.48-53

УДК 666.112.6

## **ВЛИЯНИЕ ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ НА СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ**

**Н. Б. Князян**

*Институт общей и неорганической химии им. М. Г. Манвеляна НАН РА, г. Ереван, Армения*

#### **Аннотация**

Исследованы диаграммы плавкости псевдобинарных систем  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  —  $2(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  —  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  с метастабильной областью расслаивания. Исследованы процессы кристаллизации стекол для получения прозрачных кордиеритовых и

мелилитовых ситаллов. Выявлено, что процесс кристаллизации кордиеритовых стекол, содержащих  $B_2O_3$ , проходит ступенчато и последовательность выделения фаз и фазовых переходов для всех стекол одинакова. Сложный процесс фазовых переходов характеризуется образованием стабильных и метастабильных фаз, отличающихся разными значениями ТКЛР и микротвердости. Сложность получения прозрачных ситаллов с предкристаллизационной термообработкой магневоалюмосиликатных стекол связывается с флуктуационным механизмом зарождения зародышей. Процесс ситаллизации стекол системы  $MgO \cdot CaO \cdot 2SiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ , содержащих в качестве катализатора кристаллизации  $P_2O_5$ ,  $CaF_2$ , отличается выделением соединений  $Ca_2Al(AlSiO_7)$  и  $Ca_2Mg(Si_2O_7)$  со сдвоенными тетраэдрами, образующих непрерывный ряд твердых растворов, возрастанием коэффициента термического расширения и микротвердости ситаллов. Показано, что изменением содержания  $KPO_3$  в стекле возможно менять оптическую плотность, значения ТКЛР и  $H_v$  ситаллов без изменения состава основных кристаллических фаз. Выявлено, что прозрачные ситаллы с высокими техническими параметрами следует синтезировать на основе стекол с метастабильной ликвацией.

**Ключевые слова:**

*стекло, температура ликвидуса, метастабильная ликвация, кристаллизация, ситалл, кордиерит, мелилит.*

**EFFECT OF THE PRECRYSTALLIZATION PHASE SEPARATION OF ALUMINOSILICATE GLASSES ON THE PROPERTIES OF TRANSPARENT GLASS CERAMICS**

**N. B. Knyazyan**

*M. G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS RA, Yerevan, Armenia*

**Abstract**

The fusibility diagrams of the pseudobinary systems  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 - 2(MgOAl_2O_3)5B_2O_3$  and  $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 - 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  with a metastable delamination of bundling ppmu иуут studied. The processes of crystallization of the glasses for the production of transparent cordierite and mellitic glass ceramics have been studied. It was found that the process of crystallization of cordierite glasses containing  $B_2O_3$  passes stepwise, and the sequence of phase separation and phase transitions for all glasses is the same. The complex process of phase transitions is characterized by the formation of stable and metastable phases, differing by different values of TCLE and micro hardness. The complexity of obtaining transparent glass ceramics with pre-crystallization heat treatment of magnesium-aluminum-silicate glasses is associated with the fluctuation mechanism of nucleation of origins. The process of glass saturation of  $MgO \cdot CaO \cdot 2SiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$  systems containing  $P_2O_5$ ,  $CaF_2$  as a catalyst for crystallization is characterized by the separation of  $Ca_2Al(AlSiO_7)$  and  $Ca_2Mg(Si_2O_7)$  compounds with twin tetrahedrals forming a continuous series of solid solutions, an increase in the coefficient of thermal expansion and micro hardness of the glass ceramics. It was shown that by changing the  $KPO_3$  content in the glass it is possible to change the optical density, values of TCLE and  $H_v$  of the glass ceramics without changing the composition of the main crystalline phases. It has been revealed that transparent glass ceramics with high technical parameters should be synthesized on the basis of glasses with metastable segregation.

**Keywords:**

*glass, liquidus temperature, metastable phase separation, crystallization, glass-ceramics, cordierite, melilite.*

Создание приборов нового поколения, устойчивых материалов для конструкционной оптики и медицины способствовало широкому применению прозрачных стеклокерамических материалов, отличающихся высокой дисперсностью наноразмерных кристаллов, малым рассеянием света и высокой термической и химической стойкостью [1].

Преимущественная часть технических ситаллов синтезируется на основе стекол алюмосиликатных систем  $Me_2O(MeO) - Al_2O_3 - SiO_2$ , в состав которых можно ввести другие компоненты для модификации состава и управления фазовых превращений, получения ситалла с необходимой структурой и свойствами. Для получения однородной мелкокристаллической структуры ситалла необходимо в стекле создать высокую концентрацию по объему равномерно распределенных кристаллических зародышей —  $(10^{12} - 10^{15}) / \text{см}^3$ . Очевидно, что предкристаллизационное метастабильное фазовое разделение переохлажденного расплава (стекла) с образованием границ раздела фаз инициирует образование зародышей. Метастабильная ликвация стекла является особым состоянием неравновесной системы с разделенными стеклообразными фазами (капельная и матричная), их составы близки кристаллическим фазам или эвтектике, в полях кристаллизации которых происходит ликвация. Равномерность распределения зародышей, их количество и размеры в стекле зависят от скорости охлаждения расплава и скорости диффузии ионов. При низких температурах высокая вязкость расплава

и недостаточно интенсивное перемещение ионов приводят к уменьшению размеров ликвационных областей и увеличению их количества [2].

Исследованы последовательность и характер кристаллизации стекол систем  $(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и  $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , составы которых находились в области метастабильной ликвации по разрезам  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 - 2(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)5\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 - 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и их влияние на свойства синтезированных ситаллов.

Синтез стекол производился в платиновом тигле в электрической печи в атмосфере воздуха при температурах на  $\sim 200\text{--}250^\circ\text{C}$  выше температуры ликвидуса систем в течение 60 мин из химически чистых реактивов  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . В качестве плавней в состав стекол вводили  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  и  $\text{KPO}_3 \sim 5,0\%$  сверх 100 %. Расплав выливался на холодную стальную плиту. Область метастабильной ликвации определялась по значению температур образования опалесценции. При вязкости стекол порядка  $10^7$  Па·с появлением опалесценции и разделение фаз происходят при  $\sim 30$ -минутной выдержке.

Исследованные псевдотройные системы отличаются тем, что в бинарных системах  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  и  $\text{MgO} - \text{SiO}_2$  существуют широкие температурные области двух жидких фаз (выше  $\sim 1700^\circ\text{C}$ ), которые переходят в метастабильную область при переохлаждении жидкости. Несмотря на широкие области метастабильной ликвации в указанных бинарных системах, псевдотройные исследованные системы отличаются относительно широкой областью стеклообразования при скоростях охлаждения расплава до  $\sim 10\text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$  (прозрачные стекла образуются при содержании до 55 мол. %  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и 40 мол. %  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ).

На рисунке 1 представлены зависимости температуры ликвидуса ( $T_L$ ) псевдотройных систем  $(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и  $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и температуры метастабильной ликвации ( $T_{\text{лик}}$ ) стекол от состава с постоянным содержанием  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  28,6 мол. % и по разрезу  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 - 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

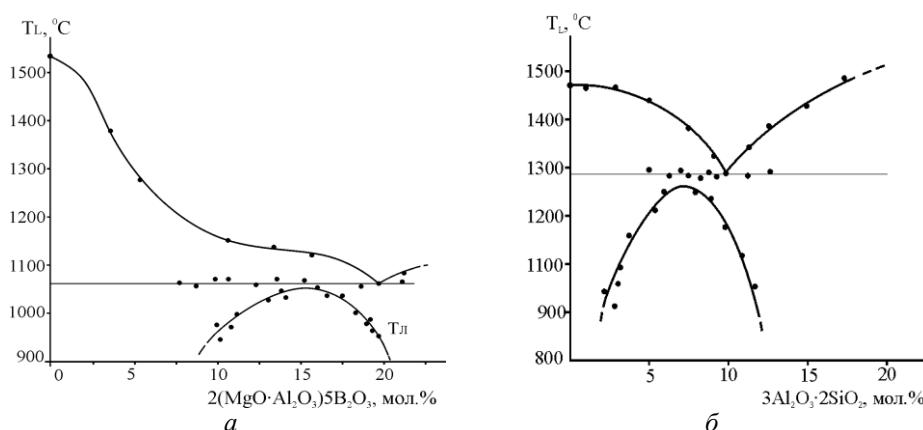


Рис. 1. Диаграммы плавокости псевдобинарных систем:  
 а —  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 - 2(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)5\text{B}_2\text{O}_3$ ; б —  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 - 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$   
 с метастабильной областью расслаивания

Прежде всего, следует обратить внимание на то, что на линии температуры ликвидуса в обеих системах отсутствует выраженная выпуклость, характерная для ликвирующих систем с несмешивающимися расплавами, но проявляются метастабильные области расслаивания в подсолидусных областях систем, свидетельством которых является S-форма кривых ликвидуса. Метастабильное вязкотекучее состояние сохраняется до низких температур, и, как видно из рис. 1, а и б, области сосуществования двух аморфных фаз расширяются от области, богатой тугоплавким компонентом системы, в область эвтектического состава. Формы бинодальных кривых ликвации систем практически идентичны до низких температур, а повышенные значения вязкости расплавов способствуют расширению границ прозрачных щелочноземельных стекол до 40 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Асимметричность купола ликвации в системе  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 - 2(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)5\text{B}_2\text{O}_3$ , по-видимому, свидетельствует о неодинаковой температурной зависимости взаимной растворимости сосуществующих фаз, хотя купол метастабильной ликвации системы  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$  характеризуется высокой симметричностью, указывающей на отсутствие вторичного расслаивания основных стеклообразующих оксидов [3].

Изучение микроструктуры закаленных стекол ( $q \leq 10\text{ K/с}$ ) в областях метастабильной ликвации систем и химический анализ различных участков образцов с помощью электронного микроспектрального анализа показали, что каплеобразная фаза с размерами капель 30–40 нм равномерно распределена в матричной фазе стекла, а концентрации элементов в различных точках двухфазного стекла значительно отличаются (ат. %): Si — 2,62, B — 1,81, Al — 1,24.

Соединение  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  (кордиерит) расположено в области стеклообразования бинарной системы  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , плавящееся инконгруэнтно с образованием муллита и расплава, что осложняет получение стекла стехиометрического состава  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  ввиду протекания перитектической реакции и с вероятностью образования муллита. В структуре кордиерита три атома алюминия находятся в октаэдрической

координации, а четвертый замещает один атом кремния в кольцевой структуре, образуя  $\text{AlSi}_3\text{O}_8$ -группы. Исследование свойств бороалюминатных и бороалюмосиликатных стекол, содержащих щелочноземельный катион, показывает, что, помимо алюминатных комплексов  $[\text{AlO}_{4/2}]_2\text{Mg}^{2+}$ , в структуре стекол могут образоваться боратные  $[\text{BO}_{4/2}]_2\text{Mg}^{2+}$ -группы, где связь между  $\text{Me}^{2+}$  и бором имеет высокую прочность и вместе с алюминатными группами может образовать единый алюмоборосиликатный пространственный каркас.

Для получения стеклокристаллических материалов с определенными свойствами исходные стекла были подвергнуты тепловой обработке при температуре стеклования, определенной методом дифференциально-термического анализа (ДТА), в интервале температур 750–600 °С в течение 60 мин. Выявлено, что процесс кристаллизации кордиеритовых стекол, содержащих  $\text{B}_2\text{O}_3$ , проходит ступенчато и последовательность выделения фаз и фазовых переходов для всех стекол одинакова [4, 5]. Для стекол, содержащих  $2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  до 10,5 мол. %, первичной кристаллической фазой является  $\mu$ -кордиерит ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ) со структурой высокотемпературного кварца, и с повышением температуры концентрация  $\text{SiO}_2$  в твердом растворе увеличивается. Увеличение содержания алюмомагниевого составляющей в остаточной стеклофазе инициирует выделение шпинели  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и сапфирина  $4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . До 1100 °С соотношение количества образующихся фаз практически сохраняется, а выше 1100 °С интенсивность выделения  $\alpha$ -кордиерита резко увеличивается, и в продуктах кристаллизации стекла при 1200 °С количество метастабильной фазы  $\mu$ -кордиерита и  $\alpha$ -кордиерита соизмеримо. Следует отметить, что предкристаллизационная термообработка при 650–700 °С существенно уменьшает количество выделившегося твердого раствора при кристаллизации по сравнению с нетермообработанными стеклами. При ситаллизации стекол, расположенных в указанной области системы, монотонное изменение зависимостей свойств от состава связано со встраиванием бора в алюмоокислородную сетку в виде комплексов  $[\text{BO}_{4/2}]_2\text{Mg}^{2+}$  (в ограниченных пределах ввиду высокой силы поля  $\text{Mg}^{2+}$ ) [6]. При предкристаллизационной термообработке этих стекол трудности получения прозрачных ситаллов связываются с флуктуационным механизмом зарождения зародышей, отличающихся размерами и разной скоростью роста кристаллов. В продуктах кристаллизации стекол, содержащих до 20 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  и расположенных в области метастабильной ликвации системы, появляется новая X-фаза, интенсивное выделение которой происходит выше 900 °С. Учитывая положение состава стекла на диаграмме плавокости изученной системы, можно предположить образование нового твердого раствора, содержащего боратные комплексы при изоморфном замещении  $2\text{Si}^{4+} \rightarrow 2\text{B}^{3+} + \text{Mg}^{2+}$ . Согласно [7], такой гетеровалентный изоморфизм в структуре  $\mu$ -кордиерита может вызвать сжатие решетки параллельно  $c$ -оси, расширение ее в перпендикулярном направлении и увеличение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) кристалла. Дополнительное введение в стеклообразующую систему  $\text{MgF}_2$  способствует снижению температуры ликвидуса системы, а изменению структурного положения четырехкоординированного бора и образованию концевых связей в структуре стекла способствуют координационные переходы бора.

Рентгенофазовым анализом (РФА) продуктов кристаллизации стекол системы  $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  выявлено, что в основном выделяется силикат из группы мелилита: геленит  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$  и акерманит  $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$  со сдвоенными тетраэдрами, образующие непрерывный ряд твердых растворов, в структуре которых щелочные металлы могут замещать щелочноземельные, а алюминий — кремний. Начальная стадия процесса кристаллизации стекла проявляется в области 905–925 °С слабым экзотермическим эффектом на кривой ДТА, что, по данным РФА, связано с выделением волластонита  $\beta\text{-CaSiO}_3$ . Интенсивный экзотермический эффект и максимальная кристаллизация стекла при 1005 °С соответствуют выделению твердых растворов вышеуказанных тройных силикатов. Температурный интервал между первичной и основной кристаллическими фазами составляет ~ 95–100 °С, что говорит в пользу двухступенчатой термообработки стекол для получения высококачественного ситалла. Спонтанной кристаллизации стекол противодействует введение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 8,0 12,0 мол. %, что снижает также температуру ликвидуса системы, а увеличение соотношения  $(\text{MgO} + \text{CaO}) / \text{Al}_2\text{O}_3 > 1$  смещает максимальную скорость кристаллизации стекол в высокотемпературную область и способствует длительному времени нахождения стекла в опасной температурной зоне кристаллизации. Предкристаллизационная термообработка увеличивает число центров кристаллизации в стекле, значительно снижает температуру выделения основной кристаллической фазы — твердый раствор мелилита — и способствует получению тонкодисперсной структуры ситалла [8]. Длительная низкотемпературная обработка (изначально выделяется  $\beta\text{-CaSiO}_3$ ) инициирует образование форстерита, ухудшающего качество ситалла ввиду образования микротрещин. При анализе влияния состава стекла и кристаллической фазы на свойства ситалла в большинстве случаев считается, что значения свойств аддитивны и зависят от свойств фаз, составляющих ситалл. Что касается твердости, то считается, что в области низких температур стекла и ситаллы являются хрупкими материалами, для которых отсутствует пластическая деформация в зоне разрушения.

На рисунке 2 представлены зависимости ТКЛР и микротвердости ( $H_v$ ) стекол и ситаллов, полученных при двухступенчатой термической обработке исходных стекол. Как видно из приведенных зависимостей (рис. 2, а), совместное введение  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и  $\text{KPO}_3$  и увеличение их концентрации приводят к уменьшению микротвердости как стекол, так и ситаллов. В целом и стекла, и ситаллы на их основе отличаются относительно высокими значениями микротвердости ( $H_v = 600\text{--}675 \text{ кг/мм}^2$ ), что характерно для материалов алюмосиликатных систем, содержащих щелочноземельные катионы и отличающихся более высокой степенью связности трехмерного каркаса. Недостатком многих ситаллов на основе алюмосиликатных систем для стоматологии



являются повышенные значения их микротвердости, приводящие к преждевременному изнашиванию зуб-антагониста. Введение  $KPO_3$  дало возможность не только регулировать процесс направленной кристаллизации, но и снизить значения микротвердости разработанных ситаллов на 50 кгс/мм<sup>2</sup> и более.

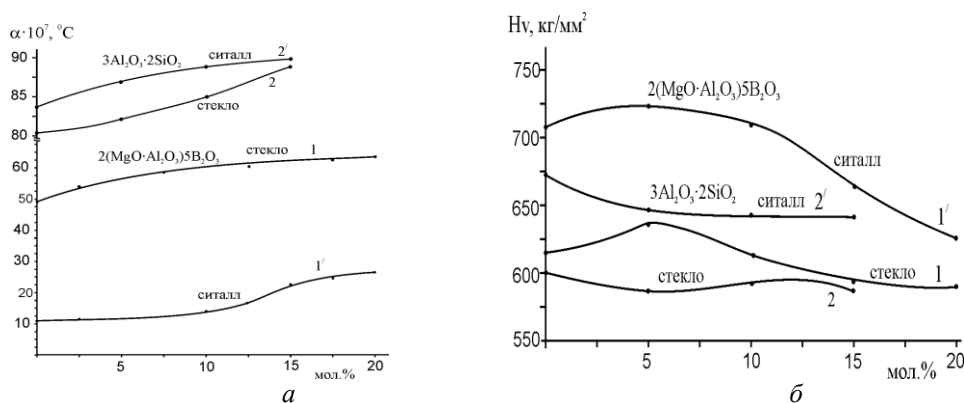


Рис. 2. Зависимости ТКЛР (а) и микротвердости (б) стекол и ситаллов от состава. Предварительная термообработка 600–750 °С 1 ч, вторая термообработка при 1000–1200 °С 3 ч

Термическое расширение стеклокристаллических материалов рассматривается как аддитивная величина, значение которой складывается из термического расширения составляющих фаз: кристаллических, образующихся при кристаллизации исходного стекла, и остаточной стеклофазы. Изучение ТКЛР одностадийно закристаллизованных стекол в течение 3 ч при максимумах экзотермических эффектов на кривых ДТА показало, что по мере увеличения содержания  $KPO_3$  ТКЛР стекол и закристаллизованных стекол увеличиваются практически линейно (рис. 2, а). Близость разницы величин ТКЛР ( $\Delta\alpha$ ) и  $\Delta Hv$  стекол и закристаллизованных стекол эквимолекулярных составов до 4,0 мол. %  $KPO_3$ , по-видимому, обусловлена идентичностью структурных единиц кристаллической и стеклообразной (связующей) фаз, что обеспечивает их хорошее сцепление и повышенные значения микротвердости. Высокие значения микротвердости ситаллов при содержании в исходном стекле  $KPO_3 > 4,0$  мол. % связываются с увеличением эффективности катализатора кристаллизации и количества кристаллической фазы при тех же условиях термообработки стекла. Отличительной особенностью ситаллизации стекла состава  $2MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  является выделение метастабильной фазы — структуры высокотемпературного кварца ( $\mu$ -кордьерит) из стехиометрического состава, что является причиной усложнения технологии кордьеритовых ситаллов. Для изменения состава кристаллических фаз и температурного интервала их устойчивости в системе  $SiO_2$  частично замещен на  $B_2O_3$ . Как видно из кривых рис. 2, а, введение  $B_2O_3$  взамен  $SiO_2$  приводит к увеличению ТКЛР стекол, и совместное присутствие  $Al_2O_3$  и  $B_2O_3$  в стеклах вызывает на кривых эффект алюмооборной аномалии. Значения ТКЛР ситаллов с повышением содержания в их составе  $B_2O_3$  увеличиваются, но по отношению к ТКЛР исходных стекол они значительно низки. Исходный ситалл состава кордьерита  $2MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  (без стеклообразной фазы) имеет низкий коэффициент расширения  $\sim 9,5 \cdot 10^{-7} 1/^\circ C$  [9]. Ситаллы, содержащие  $B_2O_3$ , имеют сравнительно высокие значения ТКЛР, что связано с высоким содержанием шпинели и сапфирина в стеклокристаллическом материале как основных фаз.

## Заключение

На основе анализа процесса кристаллизации стекол кордьеритового состава, содержащего  $B_2O_3$ , можно констатировать сложный процесс фазовых переходов с образованием стабильных и метастабильных фаз, отличающихся разными значениями ТКЛР. Результаты исследования дают возможность синтезировать ситаллы с определенными теплофизическими параметрами путем прекращения дальнейшей кристаллизации стекла на стадии образования определенного количества и соотношения необходимых кристаллических фаз. Исследование процесса ситаллизации стекол системы  $MgO \cdot CaO \cdot 2SiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ , содержащих в качестве катализатора кристаллизации  $P_2O_5$ ,  $CaF_2$ , а также  $Al_2O_3$  показало, что выделение основных кристаллических фаз  $Ca_2Al(AlSiO_7)$  и  $Ca_2Mg(Si_2O_7)$  со двоянными тетраэдрами, образующих непрерывный ряд твердых растворов, способствует возрастанию коэффициента термического расширения и микротвердости ситаллов. Показано, что изменением содержания  $KPO_3$  в стекле возможно менять оптическую плотность, значения ТКЛР и  $Hv$  ситаллов без изменения состава основных кристаллических фаз. Выявлено, что прозрачные ситаллы с высокими техническими параметрами следует синтезировать на основе стекол с метастабильной ликвацией.

## Литература

1. Саркисов П. Дж. Последние достижения в области стеклокристаллических материалов // Труды Межд. конф. "Наука и технология силикатных материалов". М.: ЦПО, 2003. Т.1. С. 54–71.
2. Кинетические закономерности зарождения кристаллов в объеме и на поверхности силикатных стекол / В. Н. Филипович и др. // Неорганические материалы, 1999. Т. 35 № 8. С. 990–995.

3. Kim S. S., Sanders T. H. // Jr. Ceram. Int. 2000. 26 (7). P. 769–778.
4. Исследование процесса кристаллизации стекол системы  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  для синтеза кордиеритовых ситаллов / Л. Е. Меликсетян и др. // Труды Кольского научного центра. 2015. № 5 (31). С. 112–116.
5. Меликсетян Л. Е., Кумкумаджян Е. В., Князян Н. Б. Синтез кордиеритовых ситаллов на основе стекол системы  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  // Вестник НПУА. «Химические и природоохранные технологии». 2016. № 2. С. 20–27.
6. Князян Н. Б. Неорганические оксифторидные стекла // Хим. ж. Армении. 2017. Т. 70, № 3–4. С. 40–67.
7. Mora N. D., Ziemath E. C., Zanolto E. D. Heterogeneous crystallization in cordierite // XVI Intern. Congress in Glass, Madrid. 1992. Vol. 5. P. 117–119.
8. Оганесян М. Р., Оганесян Р. М., Князян Н. Б. Разработка стоматологического ситалла на основе фосфорсодержащей алюмосиликатной системы // Вестник НПУА. «Химические и природоохранные технологии». 2017. № 2. С. 14–21.
9. Preparation and properties of transparent cordierite-based glass-ceramics with high crystallinity / Xiaojun Hao et al. // Ceramics International. 2015. Vol. 41, Issue 10, Part B. P. 14130–14136.

#### **Сведения об авторе**

**Князян Николай Бабкенович**

доктор технических наук, профессор, Институт общей и неорганической химии НАН РА, г.Ереван, Армения  
knigo51@mail.ru, ionx@sci.am

**Knyazyan Nikolay Babkenovich**

Dr. Sc. (Engineering), Professor, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia  
knigo51@mail.ru, ionx@sci.am

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.53-58

УДК 661.66

## **ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО РАЗРЯДА**

**В. Г. Кузнецов, Т. А. Курбанов, А. В. Прокофьев**

*Институт проблем машиноведения РАН, г. Санкт-Петербург, Россия*

#### **Аннотация**

Рассматривается возможность получения углеродных наноматериалов методом разложения углеводородов низкотемпературной плазмой вакуумно-дугового разряда. В качестве низкотемпературной плазмы используется разряд в вакууме, горящий в парах графитового катода. Показана возможность получения как композитных углеродных порошков, так и функциональных покрытий специального назначения. Исследованы свойства полученных углеродных материалов.

#### **Ключевые слова:**

плазмохимия, углерод, композиты, покрытия, пироуглерод, сорбенты, вакуумная дуга, катодное пятно.

## **PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS OF FUNCTIONAL CARBON-COMPOSITE MATERIALS ON THE BASIS OF VACUUM-ARC DISCHARGE**

**V. G. Kuznetsov, T. A. Kurbanov, A. V. Prokofyev**

*Institute of Problems in Mechanical Engineering of the RAS, Saint Petersburg, Russia*

#### **Abstract**

We consider the possibility of obtaining carbon nanomaterials by decomposition of hydrocarbons in low-temperature plasma of vacuum arc discharge. As a low-temperature plasma discharge in vacuum is used, burning from graphite cathode. The possibility of obtaining carbon composite powders and functional coatings of special purpose, was shown. The properties of the obtained carbon materials were investigated.

#### **Keywords:**

plasma-chemistry, carbon, composites, coatings, pyrolytic carbon, sorbents, vacuum arc, cathode spots.

Нанокarbonные пленочные и композитные материалы представляют значительный интерес для различных областей науки и техники. Для получения таких материалов используются разнообразные методы. В частности, одним из наиболее эффективных является метод получения композитных структур и пленок путем осаждения углерода на подложки из газовой среды, активированной плазмой вакуумно-дугового разряда. В данной работе рассматривается возможность получения углеродных наноматериалов методом плазменно-стимулированного осаждения, когда в зону осаждения поступает поток возбужденного и ионизированного низкотемпературной плазмой углеродосодержащего газа. При этом в качестве низкотемпературной плазмы используется плазма вакуумно-дугового разряда, горящего в парах графитового катода. Технология отработывалась на модернизированной вакуумной установке «ВУ-1Б». В качестве углеродосодержащего газа использовался ацетилен. Сформировав поток углеродной плазмы с графитового катода и используя его для разложения углеводородов, в различных режимах можно получать различные комбинации углеродных наноструктур, в том числе и пироуглерода, при значительно более низких температурах разложения и при более высоких скоростях конденсации. В качестве варьируемых параметров использовались температура подложки, давление газа в камере, ток вакуумной дуги, напряжение смещения на подложке и др. В качестве практического применения результаты исследований были использованы для получения углеродных сорбентов для очистки воды от тяжелых металлов и радионуклидов и для нанесения пироуглерода в качестве антиэмиссионного покрытия на сетки мощных генераторных ламп.

Структура формируемых углеродных композитов зависит от природы углеводорода. Следует отметить, например, существенное различие процесса образования композитов из метана и ацетилена. Для метана энергия активации образования зародышей (317,2 кДж/моль) значительно больше энергии активации роста кристаллитов (226,8 кДж/моль), в результате чего средние размеры кристаллитов с повышением температуры быстро уменьшаются. Для ацетилена эти энергии (143,4 и 132,6 кДж/моль) незначительно различаются, что соответствует малой зависимости средних размеров кристаллитов от температуры.

Зависимость среднего размера кристаллита для метана и ацетилена в интервале температур 600–1300 °С выражается формулами (1) и (2) соответственно [1]:

$$L_a = 7,7 \cdot 10^{-8} \exp(45200 / RT), \quad (1)$$

$$L_a = 29 \cdot 10^{-8} \exp(5450 / RT), \quad (2)$$

где  $L_a$  — средний размер кристаллита, см;  $T$  — температура, К;  $R$  — универсальная газовая постоянная — 8,31 Дж/(моль·К).

Специфика графита такова, что конденсат, в зависимости от условий его получения, может различаться по структуре и свойствам. Электронно-микроскопические исследования конденсата позволили установить, что материал представляет собой смесь нанотрубок, графита и пироуглерода.

На рисунке 1 представлена фотография микроструктуры нанотрубок ( $\times 90000$ ), полученная на просвечивающем электронном микроскопе “JEM-100CX”, и соответствующая им микродифракционная электронограмма, снятая с нескольких нанотрубок, поэтому кольцо (002) представлено в виде дужек. Отсюда межслоевое расстояние нанотрубок  $d_{002} = 0,3354$  нм, что соответствует кристаллическому графиту. Диаметр нанотрубок находился в пределах от 10 нм до 100 нм. Кроме того, на рис. 1 помимо нанотрубок видны отдельные полиэдрические частицы размером 70 нм и меньше.

На рисунке 2 представлена фотография микроструктуры полиэдрических микродисперсных частиц ( $\times 90000$ ) и соответствующая им микродифракционная электронограмма. Межслоевое расстояние полиэдрических частиц  $d_{002} = 0,344$ – $0,346$  нм. Диаметр частиц лежит в пределах от 10 до 40 нм.

Количественные оценки показали, что в общем объеме исследуемого материала содержится приблизительно 20 % нанотрубок, остальное — мелкодисперсные полиэдрические частицы углерода с турбоэпитакциальной структурой.

На рисунке 3 Представлена фотография структуры частицы ( $\times 18000$ ) и микродифракционная электронограмма, снятая с более светлой частицы в середине фото. Материал представляет собой частицы и агрегаты частиц диаметром от 0,1 до 2,0 мкм. Межслоевое расстояние у снятой частицы  $d_{002} = 0,346$  нм, что может соответствовать структуре пироуглерода, обнаруженного и на сканирующем электронном микроскопе.

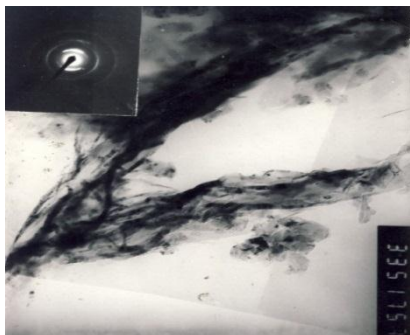


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение нанотрубки

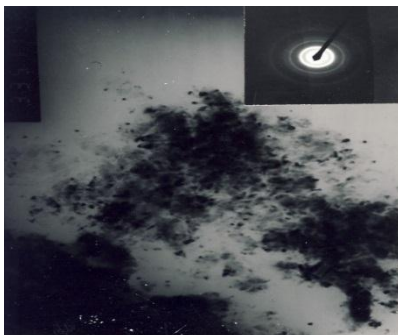


Рис. 2. Фотография микроструктуры полиэдрических частиц

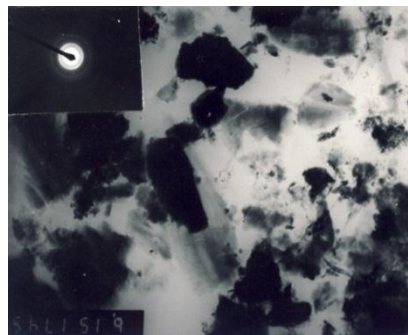


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение пироуглерода

После осаждения на различных подложках в вакуумной камере конденсат из пироуглерода, нанотрубок и графита собирался и перетирался либо в ступках, либо в лабораторном дисковом истирателе, либо в шаровой мельнице тонкого помола, что позволяло использовать полученный порошок в качестве сорбента. Кроме того, была разработана технология нанесения указанного выше углеродного сорбционного материала на вермикулит, который и сам является хорошим сорбентом.

Для экспериментальных исследований сорбционных свойств фильтрующих материалов разработана модель фильтрующей установки, в которой в качестве корпуса для загрузки фильтрующего состава используется вертикальная стеклянная колонка объемом около 0,2 дм<sup>3</sup>. В качестве модельной жидкости использовалась дистиллированная или природная вода из артезианских скважин с различным содержанием природных радионуклидов. Модельная жидкость подается в колонку снизу вверх, а скорость ее фильтрации регулируется краниками и изменением по высоте взаимного положения емкости с модельной жидкостью и фильтрующей установки.

Важнейшими характеристиками фильтрующих материалов, используемых в системах водоподготовки, являются их сорбционная активность и емкость, а также прочность сорбционных связей. Сорбционная активность фильтрующих материалов определялась как отношение удельной активности радионуклида в исходной модельной жидкости до ее фильтрации и в отфильтрованной среде после фильтрации заданного объема жидкости. Сорбционная емкость материалов определялась как максимальная активность радионуклида, которая может быть адсорбирована зернами фильтрующего материала. Величина сорбционной активности определяет эффективность осаждения радионуклидов при фильтрации воды, а ее емкость — максимальную активность, которая может быть осаждена в единице массы или объема фильтрующего материала. Прочность сорбционных связей важна в плане технологии очистки воды: если она высока, то фильтрующий материал может использоваться однократно. При слабых связях осевших радионуклидов материал можно промыть чистой водой, и он может использоваться для осаждения радионуклидов повторно.

Ниже, в табл. 1, представлена сравнительная оценка эффективности применения полученного углеродного сорбционного состава и активированного угля для очистки питьевой воды, загрязненной ионами металлов.

Проведены экспериментальные исследования сорбционной активности плазменно-стимулированного углеродного материала по отношению к природному радионуклиду <sup>226</sup>Ra в дистиллированной воде. При фильтрации дистиллированной воды с растворенным в ней <sup>226</sup>Ra через данный материал наблюдается снижение удельной активности радионуклида в воде не менее чем в 100 раз.

Таблица 1

Сравнительная оценка эффективности применения полученного углеродного сорбционного состава и активированного угля для очистки питьевой воды, загрязненной ионами металлов

| Компонент | ПДК, мг/дм <sup>3</sup> | Концентрация мг/дм <sup>3</sup> (сорбция, %) |                      |                    |
|-----------|-------------------------|----------------------------------------------|----------------------|--------------------|
|           |                         | Исходный раствор                             | Активированный уголь | Углеродный сорбент |
| Al        | 0,5                     | 5                                            | 4,16 (16,8)          | 0,15 (97)          |
| Cd        | 0,001                   | 0,0097                                       | 0,00094 (90,3)       | 0,00003 (99,7)     |
| Co        | 0,1                     | 1                                            | 0,03 (97)            | 0,078 (92,2)       |
| Cu        | 1,0                     | 10                                           | 7,0 (30)             | 0,2 (98)           |
| Fe        | 0,3                     | 3                                            | Сорбции нет          | 0,086 (97,1)       |
| Mn        | 0,1                     | 1                                            | 0,27 (73)            | 0,27 (73)          |
| Ni        | 0,1                     | 1                                            | 0,37 (63)            | 0,16 (84)          |
| Pb        | 0,03                    | 0,313                                        | 0,29 (7,3)           | 0,00202 (99,4)     |
| Zn        | 5,0                     | 50                                           | 47,5 (5)             | 18,3 (63,4)        |

Как видно из табл. 1, разработанный сорбционный состав особенно эффективен для сорбции таких элементов, как Cd, Pb, Cu, Fe, Al.

Исследования показали, что разработанный углеродный порошковый сорбционный состав не оказывает острого токсического действия на гидробионтов *Daphnia magna* Stratus. Обработка сорбентом предотвращает токсическое действие свежееотобранной неотстоянной водопроводной воды на дафний, что может свидетельствовать о его безвредности для живых организмов.

Ниже, в табл. 2, приведены значения базовых сорбционных характеристик разработанного углеродного сорбента, нанесенного на вермикулит, по отношению к отдельным природным и техногенным радионуклидам при фильтрации природной воды.

Таблица 2

Сорбционные свойства разработанного углеродного сорбента в комбинации с вермикулитом

| Характеристика             | Контролируемый радионуклид |                  |                   |                   |                   |                  |                  |
|----------------------------|----------------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|
|                            | <sup>226</sup> Ra          | <sup>238</sup> U | <sup>210</sup> Po | <sup>210</sup> Pb | <sup>137</sup> Cs | <sup>131</sup> I | <sup>90</sup> Sr |
| Сорбционная активность, %  | 67,5                       | 87,8             | 57,5              | 66,4              | 72,7              | ≈ 100            | 16,3             |
| Сорбционная емкость, Бк/кг | 3500                       | > 700            | 800               | 900               | > 100             | > 1500           | ~ 960            |

Сорбционная активность фильтрующего материала с вермикулитом по отношению к техногенному радионуклиду <sup>131</sup>I в природной минеральной воде близка к 100 %. Причем, в процессе фильтрации природной воды через фильтрующий материал его сорбционная активность по отношению к данному радионуклиду практически не снижается.

Фильтрующий материал в комбинации с вермикулитом обладает высокой сорбционной активностью по отношению к ряду техногенных радионуклидов  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  и изотопам йода, в том числе  $^{131}\text{I}$ , а также по отношению к основным наиболее распространенным в подземных водах природным радионуклидам  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$ , которая обеспечивает снижение их удельной активности до 80 %.

Поскольку сорбционные свойства фильтрующих материалов определяются, кроме прочего, условиями (температура процесса фильтрации и перепад давления жидкости на входе и выходе из колонки) и режимом фильтрации (линейной скоростью фильтрации и высотой столба фильтрующего материала, которые в конечном итоге определяют время контакта жидкости с его зернами), все экспериментальные исследования были проведены при комнатной температуре и постоянном расходе модельной жидкости.

Учитывая одновременно достаточно высокую сорбционную емкость по отношению к указанным природным и техногенным радионуклидам, данный фильтрующий материал может использоваться для эффективной очистки питьевой воды.

Уникальные возможности метода плазменно-стимулированного разложения углеводородов под действием плазмы вакуумной дуги открываются для формирования пироуглеродных покрытий при относительно низких температурах и высоких скоростях нанесения. Суть плазменной стимуляции процесса осаждения покрытий из газовой фазы состоит в том, что плазма создает на поверхности подложки условия, эквивалентные очень высокой температуре, а также ускоряет процессы химического взаимодействия компонентов газовой смеси на поверхности подложки. В силу высокой «энергетики» процесса плазменной стимуляции удастся получать соединения из не взаимодействующих в нормальных условиях газовых компонентов.

Пироуглерод используется в качестве конструкционного и тигельного материала в производстве полупроводников, стекла, монокристаллов и чистых металлов, применяется как антифрикционный уплотнительный материал и эрозионно устойчивый материал, применяется для объемного уплотнения тормозных колодок из композитов углерод–углерод, электродов для химического и спектрального анализа, для получения материала анодов химических источников тока, в том числе анодов литий-ионных аккумуляторов, наносится на носовые части ракет, камеры сгорания ракетных двигателей и т. д.

В данной работе рассматривается возможность получения пироуглеродных покрытий на металлических сетках мощных генераторных ламп новым методом плазменно-стимулированного осаждения. Пиролитический углерод — высокопрочный материал с хорошей теплопроводностью, высокой излучательной способностью ( $\epsilon \approx 0,8\text{--}0,85$ ), низкой вторичной электронной эмиссией (ВЭЭ) — лучший из существующих материалов для изготовления управляющих сеток электронных приборов или для нанесения покрытий на сетки металлической конструкции.

Процесс образования пироуглерода можно рассматривать как кристаллизацию из газовой фазы [1] на твердой поверхности. Элементарные стадии процесса — образование зародышей на поверхности и их рост. В процессе роста атомы углерода из газовой фазы взаимодействуют с углеродом зародышей, образуя плотную массу. Этот процесс осуществляется через так называемый конус роста (рис. 4), вершина которого расположена на подложке, а ось направлена перпендикулярно ее поверхности. Постепенно расширяясь, основания конусов заполняют всю поверхность подложки. В дальнейшем конусы превращаются в цилиндры (рис. 5) столбчатой структуры. В результате формируется сплошная беспористая структура пироуглеродного покрытия (рис. 6). Внутри таких кристаллитов слои углеродных атомов могут образовывать либо турбостратную, либо графитоподобную структуру в зависимости от температуры процесса. Электронно-микроскопическое изображение структуры скола пироуглеродного покрытия при различном увеличении позволяет судить о механизме формирования покрытия. При более детальном рассмотрении шлифа пироуглерода видно, что его структура преимущественно состоит из своеобразных конусов (рис. 7), напоминающих графитовые вис커еры.

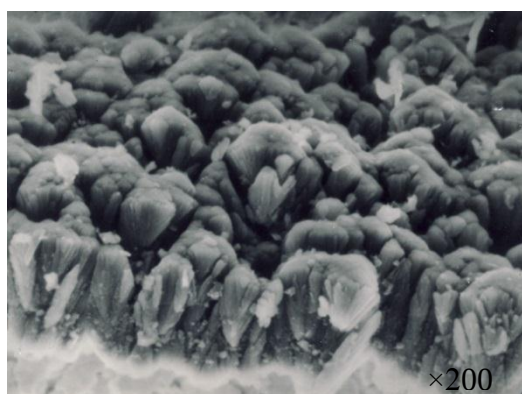


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры пироуглеродного покрытия на начальной стадии роста

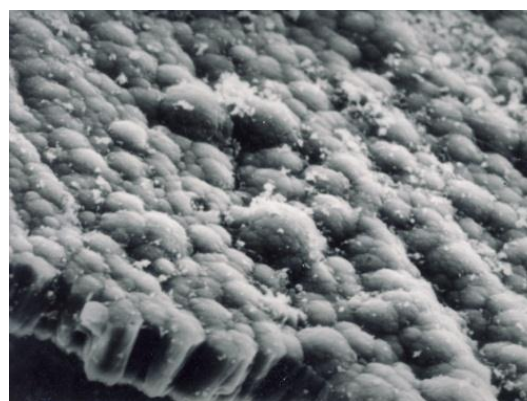


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение столбчатой структуры пироуглеродного покрытия



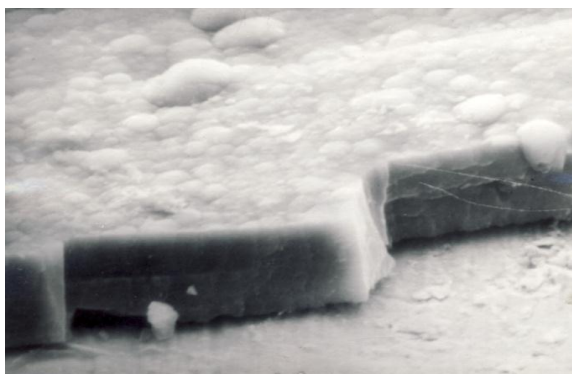


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение структуры скола пироуглеродного покрытия



Рис. 7. Конусообразная структура пироуглерода

Процесс осаждения пироуглерода определяется скоростью диффузии реакционного газа, а также скоростью его разложения на нагретой поверхности с образованием пиролитического углерода.

Скорость осаждения пироуглерода определяется соотношением [2]:

$$V_{\text{ос}} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot C, \quad (3)$$

где  $T$  — температура процесса пиролитического осаждения, К;  $C$  — концентрация газа;  $E$  — энергия активации;  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель в уравнении для  $k$  — константа скорости образования пиролитического углерода:  $k = k_0 \cdot \exp[-E/(R \cdot T)]$ .

При этом относительная массовая скорость осаждения пироуглерода рассчитывалась по формуле:

$$\frac{da}{d\tau} = 1,96 \exp(0,0075\tau), \quad (4)$$

где  $\alpha = (\Delta m / m_i) \cdot 100 \%$ ;  $\tau$  — длительность процесса, ч.;  $\Delta m$  — увеличение массы образца за счет осаждения пироуглерода, г;  $m_i$  — начальная масса образца, г.

На основании выполненных исследований разработана технология нанесения пироуглеродных покрытий путем разложения ацетилена в плазме вакуумно-дугового разряда и впервые реализована для формирования антиэмиссионных покрытий на сетках мощных генераторных ламп. Разработка технологии осуществлялась применительно ко второй сетке (рис. 8) серийно выпускаемой генераторной лампы ГУ–138Б (рис. 9).



Рис. 8. Вторая сетка генераторной лампы ГУ–138Б



Рис. 9. Генераторная лампа ГУ–138Б

Термоэмиссионные свойства пироуглеродных покрытий на сетках исследовали непосредственно в изготовленных лампах ГУ–138Б с данными сетками. Как показали исследования, величина термотока с сетки с пироуглеродным покрытием не превышала 10 мА, что приблизительно в три раза меньше среднестатистических значений термотока сеток с традиционным покрытием гидроксида титана, нанесенным катодным методом. Скорость нанесения пироуглеродного покрытия составляла около 3 мкм/мин.

#### Литература

1. Носители катализаторов на основе углеродосодержащего сырья / М. А. Глинкин и др. // Катализ и нефтехимия (Украина). 2000. № 5–6. С. 88–90.
2. Скачков В. А. Анализ методов газовой фазы уплотнения пористых углерод-углеродных композиционных материалов // Металлургия (Труды ЗГИА). Запорожье: ЗГИА. 2003. Вып. 7. С. 70–77.

#### **Сведения об авторах**

**Кузнецов Вячеслав Геннадьевич**

доктор технических наук, Институт проблем машиноведения РАН, г. Санкт-Петербург, Россия  
kvgipme@gmail.com

**Курбанов Тельман Айдабекович**

Институт проблем машиноведения РАН, г. Санкт-Петербург, Россия  
9533832@mail.ru

**Прокофьев Антон Владимирович**

Институт проблем машиноведения РАН, г. Санкт-Петербург, Россия  
aprokofyev@rtc.ru

**Kuznetsov Viacheslav Gennadievich**

Dr. Sc. (Engineering), Institute of Problems in Mechanical Engineering of the RAS, Saint Petersburg, Russia  
kvgipme@gmail.com

**Kurbanov Telman Aidabekovich**

Institute of Problems in Mechanical Engineering of the RAS, Saint Petersburg, Russia  
9533832@mail.ru

**Prokofyev Anton Vladimirovich**

Institute of Problems in Mechanical Engineering of the RAS, Saint Petersburg, Russia  
aprokofyev@rtc.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.58-64

УДК 622.7

## **ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ МЕТОДОВ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БЕДНЫХ СУЛЬФИДНЫХ РУД И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ В СЕВЕРНЫХ РЕГИОНАХ**

**В. А. Маслобоев<sup>1</sup>, Д. В. Макаров<sup>2</sup>, А. В. Светлов<sup>2</sup>, Н. В. Фокина<sup>2</sup>, Е. С. Янишевская<sup>2</sup>, А. А. Горячев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ФИЦ Кольский научный центр РАН, г. Апатиты, Россия

<sup>2</sup> Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

### **Аннотация**

Рассмотрены особенности и технологические приемы для интенсификации кучного выщелачивания металлов сульфидных руд и техногенных отходов в суровых климатических условиях.

### **Ключевые слова:**

кучное и бактериальное выщелачивание, зоны с арктическим и субарктическим климатом, сульфидные руды и техногенные отходы.

## **PROBLEMS AND PERSPECTIVES OF HYDROMETALLURGICAL PROCESSING METHODS FOR POOR SULFIDE ORES AND RAW MATERIALS IN THE NORTHERN REGIONS**

**V. A. Masloboev<sup>1</sup>, D. V. Makarov<sup>2</sup>, A. V. Svetlov<sup>2</sup>, N. V. Fokina<sup>2</sup>, E. S. Yanishevskaya<sup>2</sup>, A. A. Goryachev<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

<sup>2</sup> Institute of Industrial North Ecology Problems of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the RAS", Apatity, Russia

### **Abstract**

Features and technological methods for intensifying heap leaching of sulphide ores metals and raw materials under severe climatic conditions have been considered.

### **Keywords:**

heap and bacterial leaching, zones of arctic and subarctic climate, sulfide ores, mining waste.

### **Введение**

Забалансовые сульфидные руды на отработанных и разрабатываемых месторождениях, вскрышные породы, хвосты обогатительных фабрик и шлаки цветной металлургии, с одной стороны, являются одним из крупных источников цветных металлов, а с другой — объектами чрезвычайной экологической опасности. Поэтому использование отвалов, хвостов и оставшихся в недрах руд как сырьевых источников с попутным снижением нагрузки на окружающую среду является актуальной эколого-экономической задачей. Для переработки подобного бедного и техногенного сырья перспективны методы кучного и бактериального выщелачивания [1].

Технология кучного выщелачивания состоит в следующем. На поверхность кучи (рудного штабеля) или внутрь нее подается раствор, содержащий серную кислоту, окислитель (кислород, ионы железа (III) и др.), а также микроорганизмы (например, *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans* и др.). Раствор распределяется равномерно по поверхности и массе отвала посредством бассейнов, дренажных канав, сети перфорированных труб или разбрызгиванием. Выходящий из-под кучи обогащенный цветными металлами раствор собирается по канавам или трубам и направляется на дальнейшую переработку [1, 2 и др.]. Зарубежная гидрометаллургическая практика свидетельствует о перспективности применения кучного выщелачивания, прежде всего, золота, меди и урана из бедных руд и отходов горного и обогащательного производств [1, 2 и др.]. Мировой объем производства меди по технологии кучного выщелачивания руд и отвалов горнодобывающих производств с последующей экстракцией и электролизом — Solvent Extraction Electrowinning (SX/EW) — в настоящее время составляет 20 % от общего [3]. В последнее десятилетие начаты опытно-промышленные работы по кучному выщелачиванию бедных медно-никелевых сульфидных руд [4].

При использовании кучного выщелачивания содержание полезных компонентов может быть существенно ниже, чем для традиционных металлургических технологий. Так, в технологии кучного выщелачивания, применяемой финской компанией “Talvivaara Mining Company Plc” на никелевом руднике месторождения полиметаллических руд, расположенном в субарктической зоне на северо-востоке Финляндии, среднее содержание никеля в руде составляет 0,27, меди 0,14, кобальта 0,02 и цинка 0,56 % [5]. В случаях переработки техногенного сырья кондиционное содержание может быть еще ниже.

Для широкого применения способа извлечения металлов методом кучного выщелачивания в нашей стране имеются все необходимые предпосылки. Определенным препятствием, несомненно, является неблагоприятные климатические условия горнодобывающих регионов России. Большая часть зарубежных предприятий расположено в районах с теплым климатом, где даже в холодное время года самая низкая температура выше нуля. В этой связи рассмотрим особенности организации процесса кучного выщелачивания металлов в зонах с арктическим и субарктическим климатом.

#### **Особенности кучного выщелачивания металлов в суровых климатических условиях**

В настоящее время в мире эксплуатируется свыше 300 объектов кучного выщелачивания металлов. Около 70 проектов (примерно 25 %) из этого числа работают в зонах с арктическим и субарктическим климатом с отрицательными среднегодовыми температурами. Эти объекты находятся в Северной Европе, Азии, Северной Америке, а также в высокогорных регионах Южной Америки. Крупнейшие предприятия в Арктической зоне — золотодобывающие. Это проекты «Форт Нокс» (Фэрбэнкс, Аляска, США), «Игл и Кофи-Голд» (Юкон, Канада), а также «Казино» (Юкон, Канада), перерабатывающее сульфидные и окисленные медные золотосодержащие руды [6].

Низкие температуры и наличие многолетнемерзлого грунта осложняют и значительно удорожают работы по созданию и эксплуатации установок кучного выщелачивания. Для сбережения тепла в отработываемых кучах осуществляют следующие мероприятия [6, 7]: сооружение рудного штабеля в кюветах; применение системы капельного орошения, состоящей из напорных эмиттеров-капельниц лабиринтного типа; использование снежного покрова как естественного теплоизолирующего верхнего слоя рудного штабеля; намораживание «ледяной глазури» на поверхности рудного штабеля; укрытие кучи на холодный период теплоизолирующими материалами (полимерными тканями, полиэтиленовыми пленками с подачей подогретого воздуха под покрытие, горнорудными массами слоем до 1 м); подогрев технологических растворов. Кроме этого, рекомендуется размещать площадку выщелачивания и рудный штабель с учетом максимально возможного использования солнечной энергии и наименьшего воздействия ветра, не формировать штабель на участках многолетней мерзлоты, не укладывать в штабель смерзшуюся руду.

Российскими специалистами был разработан метод выщелачивания благородных металлов из минерального сырья при низких температурах (до -40 °C), не требующий движения растворителя относительно кусков руды [7]. Метод был назван пассивным выщелачиванием. Сущность метода: руду подвергают крупному дроблению, смешивают со щелочным цианистым раствором до полной пропитки рудной массы и выдерживают в течение определенного времени, пока все свободное золото не перейдет в водорастворимое состояние. По окончании процесса рудную массу подвергают водному выщелачиванию.

Рассмотрим имеющиеся примеры реализации и перспективные проекты извлечения цветных металлов из сульфидных и смешанных руд методом кучного выщелачивания в северных регионах нашей страны и за рубежом.

#### **Геотехнологическая переработка руд Удоканского месторождения**

Удоканское месторождение (север Забайкальского края) — одно из крупнейших месторождений меди в мире, находится в 30 километрах южнее железнодорожной станции Новая Чара на хребте Удокан. Территория месторождения приравнена к районам Крайнего Севера. Б. Д. Халезовым предлагается осуществлять переработку руды пирометаллургическими способами. При этом окисленные, окислено-сульфидные и бедные смешанные руды Удоканского месторождения рекомендуется перерабатывать геотехнологией — кучным выщелачиванием [8]. Медные минералы содержатся в следующем количестве, %: 68,5 малахита и брошантита; 29,6 халькозина, ковеллина, борнита; 1,9 халькопирита. Руда имеет прожилковое тонковкрапленное оруднение. Породообразующие минералы руды (кварц, полевошпат, серицит), на долю которых приходится до 90 %, являются кислотоупорными, что предопределяет пониженный расход серной кислоты. Пирометаллургическое



производство будет являться донором серной кислоты и тепла для подогрева растворов кучного выщелачивания. Это даст технико-экономический эффект, позволит повысить полноту использования сырья. Если в условиях Удокана выщелачивать только в теплое время (140 суток в году), то продолжительность выщелачивания руды крупностью -400 мм составит 5–7 лет. Круглогодичная эксплуатация при подогреве растворов составит 2–3 года. Наиболее приемлемым способом извлечения меди является SX/EW-процесс. При осуществлении технологии с замкнутым водооборотом имеется возможность извлекать из руды сопутствующие элементы, включая редкие и благородные металлы [8]. Твердые остатки после обезмеживания руды пригодны для рекультивации и использования в строительной индустрии.

#### **Кучное выщелачивание руд месторождения полиметаллических руд Талвиваара, Финляндия**

Крупнейшее сульфидное месторождение полиметаллических руд в Европе [9] Талвиваара находится на севере Финляндии в зоне с субарктическим климатом. Рудные минералы представлены пирротином ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), пиритом ( $\text{FeS}_2$ ), сфалеритом ( $\text{ZnS}$ ), пентландитом ( $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ ), виоларитом ( $(\text{Fe,Ni})_3\text{S}_4$ ), халькопиритом ( $\text{CuFeS}_2$ ) и графитом (C). 70 % никеля находится в составе пентландита, 30 % распределяется между пиритом (8 %) и пирротином (21 %). Силикатные минералы включают кварц, слюду, анортит и микроклин.

Рудные тела пригодны для отработки открытым способом (экскаваторные работы) благодаря низкому коэффициенту вскрыши (примерно 1 : 1). Предусмотренная проектом технолого-аппаратурная схема включала в себя 4 стадии: горные работы, дробление, кучное биовыщелачивание и извлечение металлов из растворов с получением соответствующей товарной продукции [5]. Дробление руды осуществляли в 3 стадии. Дробленую руду подвергали агломерации. Затем руду с помощью конвейера укладывали в кучи, снабженные трубами для аэрации, высотой 8 м на соответствующие «подушки» для проведения первичного биовыщелачивания металлов, рассчитанного на период до 1,5 лет. Кучи орошали выщелачивающими растворами, рециркулирующими в обороте до тех пор, пока концентрация металлов в растворах не достигалась необходимого уровня. После 1,5-годового биовыщелачивания руду убирали с первичных оснований с укладкой ее на новые основания, где руда выщелачивалась повторно для доизвлечения металлов. В цикле извлечения металлов никель, медь, цинк и кобальт осаждали из растворов сероводородом [5]. Микроорганизмы для технологического процесса присутствуют и развиваются в исходной руде, являются эндемическими и хорошо приспособленными к условиям окружающей среды. Это известные ацидофилы *At. Ferrooxidans*, *At. Thiooxidans*, *L. Ferrooxidans*, *At. Calvus* и термоустойчивые *Sulfolobus* [9].

#### **Природные и техногенные объекты Мурманской области**

Первые исследования возможности геотехнологических методов для переработки медно-никелевых руд месторождений Мурманской области начаты в 1970-е гг. [10]. В качестве объектов были выбраны главные типы вкрапленных руд месторождений Ждановское, Каула, Сопчинский пласт и Ловноозерское. Содержания металлов варьировали, %: никель 0,46–1,49, медь 0,01–0,62. В качестве выщелачивающего реагента в первых опытах использован раствор, содержащий 150 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 135 г/л NaCl. Проведенными лабораторными и последующими укрупненными испытаниями обоснована возможность подземного выщелачивания металлов из руд Ловноозерского месторождения.

В настоящее время исследования обоснования выщелачивания цветных металлов из сульфидсодержащих природных и техногенных объектов Мурманской области продолжены [11, 12].

**Перспективы биологического выщелачивания сульфидных медно-никелевых руд техногенного объекта «Отвалы Аллареченского месторождения».** Техногенное месторождение «Отвалы Аллареченского месторождения» расположено в северо-западной части Мурманской области в 45 км южнее поселка Никель Печенгского района. Месторождение представляет собой плоско террасированный отвал, образованный отходами добычи медно-никелевых руд коренного Аллареченского месторождения, разработка которого осуществлялась открытым способом и была завершена в 1971 г. [11]. Руды месторождений представлены двумя морфологическими типами: массивные, с содержанием, %: Ni 5–18, Cu 0,15–8, Co до 0,3; вкрапленные: Ni 0,2–7,9, Cu 0,12–4,9, Co до 0,12. В процессе изучения руд были определены два основных свойства, которые могли бы успешно использоваться при их обогащении: гравитационная и магнитная контрастность. Промышленные испытания показали, что применение магнитной сепарации позволяет уверенно обогащать как рядовые, так и богатые руды во фракционном диапазоне -60 + 5 мм и получать качественный концентрат с совокупными содержаниями Ni 2,0–3,7 % и Cu 1,5–2,2 % и Co 0,03–0,08 % [11].

Для переработки мелкозернистой фракции, составляющей 10–15 % всех объемов месторождения, изучена возможность извлечения цветных металлов с помощью биотехнологии. ОАО «Иргиредмет» проведены укрупненные лабораторные испытания и технико-экономические расчеты по целесообразности применения технологии кучного бактериального выщелачивания цветных металлов из продуктов магнитной сепарации отвалов [11]. Инвестиционный проект является экономически привлекательным, обладающим низким риском.

**Хвосты обогащения медно-никелевых руд.** Хвосты обогащения медно-никелевых руд комбината «Печенганикель» АО «Кольская ГМК» в г. Заполярный Мурманской области являются одним из крупнейших техногенных объектов России. Для них характерно преобладание фракции с размером зерен -0,1 мм. В составе хвостов обогащения преобладают серпентины (~ 60 %). В заметных количествах присутствуют пироксены, амфиболы, тальк, хлориты, кварц, полевые шпаты. Основными рудными минералами являются магнетит,

пирротин, пентландит, халькопирит. Общее содержание сульфидных минералов составляет 1–3 %. При переработке тонкодисперсных техногенных продуктов возникают проблемы коагуляции, приводящие к ухудшению проницаемости штабеля [12]. Одним из путей решения этой проблемы является агломерация материала с использованием серной кислоты. Проведены эксперименты с получением окатышей, максимальная прочность при сжатии составила 2,8–3 МПа. Хвосты содержали, %: Ni 0,17, Cu 0,07, Co 0,01, Перколяционное выщелачивание вели 1 %-й серной кислотой в колонках диаметром 45 мм в течение 110 суток. Предварительно проводили влагонасыщение окатышей водой. Загрузка окатышей составляла 150 г. Пауза между орошениями составляла 2–3 суток, объем подаваемой кислоты — 25 мл. Растворы анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии, твердую фазу — методом рентгенофазового анализа (РФА).

Динамика выщелачивания металлов в эксперименте представлена на рис. 1. Как видно, концентрации никеля в растворе стабильны и находятся в диапазоне 0,1–0,35 г/л, что приемлемо для промышленной реализации метода при условии оборота растворов [12]. На рисунке 2 показана кинетика выщелачивания металлов. Наиболее интенсивно, как и следовало ожидать, выщелачивается никель. За 110 суток в раствор перешло около 60 % содержащегося в хвостах металла. Более низкие показатели для меди (~ 44 %) объясняются тем, что металл присутствует в составе халькопирита [2]. Относительно низкие показатели для кобальта (~ 41 %) связаны, вероятно, с нахождением части металла в виде изоморфной примеси в магнетите. Интенсивности выщелачивания металлов в сутки составили, %: никель 0,55, кобальт 0,37, медь 0,4,

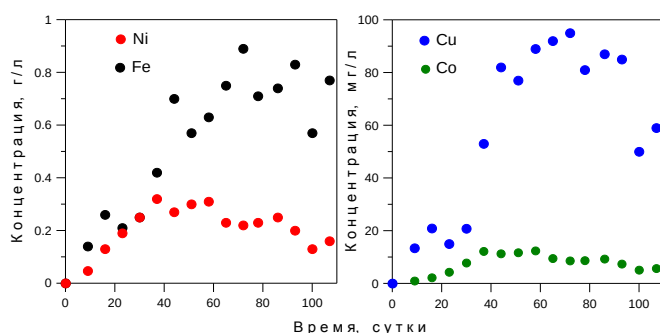


Рис. 1. Концентрации металлов в растворах выщелачивания хвостов обогащения

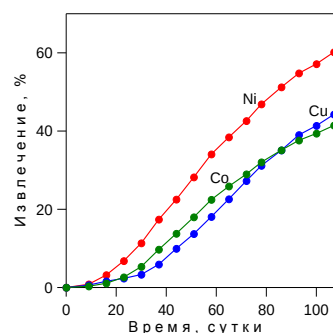


Рис. 2. Кинетика выщелачивания металлов из хвостов обогащения

**Некондиционные медно-никелевые руды Мончеплутона.** Выполненные ранее минералогическо-технологические исследования забалансовых медно-никелевых руд Мончеплутона показали принципиальную возможность их переработки гидрометаллургическими методами [12]. Был признан необходимым поиск технологических решений, обеспечивающих интенсификацию процессов растворения сульфидных минералов. Для исследований использовали образцы бедных медно-никелевых руд трех месторождений: Морошковое Озеро, Нюд Терраса и Ниттис-Кумужья-Травяная (НКТ). Содержания никеля и меди в образцах приведены в таблице. Для интенсификации кучного выщелачивания проведены измельчение и последующая сернокислотная агломерация. Агломерацию вели с раствором  $H_2SO_4$  концентрацией 10 %. Использовали соотношение Т : Ж, равное 3 : 1. Измельчение руд вели до классов  $-1 + 0,05$  мм. Полученные окатыши загружали в колонки диаметром 40 мм, масса загрузки составляла 150 г. В течение суток вели влагонасыщение. Затем начинали сернокислотное выщелачивание 2 %-м раствором кислоты. Общая продолжительность опытов составляла 32 суток. Растворы на выходе из колонок анализировали на никель и медь методами вольтамперометрии и спектрофотометрии. Твердую фазу исследовали методом РФА. Наибольшую устойчивость в процессе водного и последующего кислотного выщелачивания показали окатыши из фракции  $-0,1$  мм.

Содержания никеля и меди в рудах

| Содержание, %    |       |             |                  |       |             |
|------------------|-------|-------------|------------------|-------|-------------|
| Никель           |       |             | Медь             |       |             |
| Морошковое Озеро | НКТ   | Нюд Терраса | Морошковое Озеро | НКТ   | Нюд Терраса |
| 0,547            | 0,567 | 0,465       | 0,036            | 0,363 | 0,044       |

В качестве примера на рис. 3 приведены концентрации никеля в продуктивных растворах выщелачивания руды месторождения Морошковое Озеро. Как видно, концентрации как никеля, так и меди достаточно высокие (за исключением второго этапа водного выщелачивания). Вместе с тем концентрация никеля после максимума на седьмые сутки несколько снижается, находясь, в то же время, в области приемлемых для промышленной практики значений. Наиболее интенсивно никель выщелачивается из руды месторождения Морошковое Озеро. За 32 суток извлечение составило более 60 %, при этом почти 20 % никеля перешло в раствор на стадии водного выщелачивания в течение 1 суток (рис. 4, а). Существенно хуже никель выщелачивался из руды месторождения

Нюд Терраса. Извлечение Ni за тот же период составило всего около 10 %. Очевидно, это связано с тем, что для данной руды преобладает пылевидная вкрапленность сульфидов. Поэтому после растворения более крупных минералов на стадии водного выщелачивания последующий прирост извлечения никеля до окончания эксперимента составил менее 2 % (рис. 4, а). Как и ожидалось, медь выщелачивается значительно медленнее никеля, что связано с ее нахождением в составе «упорного» халькопирита [2]. Наилучшие показатели по извлечению меди достигнуты в экспериментах с рудой месторождения НКТ — около 8 % (рис. 4, б). Самые низкие извлечения Cu, как и в случае никеля, у руды месторождения Нюд Терраса — 1,95 %. Интенсивности выщелачивания цветных металлов в сутки составили, %: руда месторождения Морошковое Озеро: никель 1,87, медь 0,13; руда месторождения НКТ: никель 0,97, медь 0,24; руда месторождения Нюд Терраса: никель 0,32, медь 0,06.

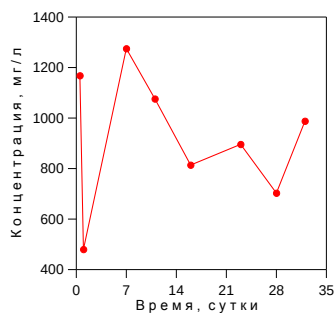


Рис. 3. Концентрации никеля в продуктивных растворах

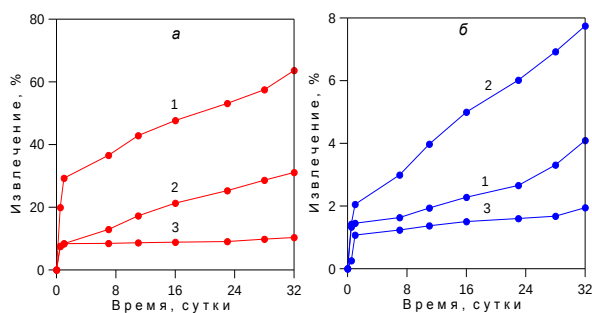


Рис. 4. Извлечение никеля (а) и меди (б) в раствор при выщелачивании руд месторождений Морошковое Озеро (1), НКТ (2) и Нюд Терраса (3)

Таким образом, сернокислотная агломерация измельченных руд приводит к существенному улучшению показателей выщелачивания. Так, при выщелачивании руды месторождения Морошковое Озеро крупностью -3 + 2 мм интенсивности извлечения в раствор составили для никеля 0,48, для меди 0,08 % в сутки, что ниже показателей для руды в окатышах в 3,9 и 1,6 раз соответственно. Необходима оптимизация режимов и параметров агломерации, с тем чтобы повысить крупность руды, используемой для получения окатышей. При увеличении концентрации кислоты, применяемой в процессе окомкования, возможно последующее водное выщелачивание с оборотом растворов.

#### *Перколяционное биовыщелачивание цветных металлов из бедной медно-никелевой руды.*

Из сульфидов и подотвальной воды отвалов Аллареченского месторождения медно-никелевых руд были выделены тионовые бактерии. В биостате при температуре 27 °С и постоянной аэрации была получена биомасса бактерий с численностью  $10^9$  кл/мл. Нарастивание биомассы проводили в течение 10–12 суток на минеральной среде, содержащей двухвалентное железо. Выполнены эксперименты по выщелачиванию руды месторождения Нюд Терраса крупностью -3 + 1 мм, содержащей, %: Ni 0,42, Cu 0,15. Бактериальное выщелачивание вели с оборотом части раствора.

Соотношение концентраций двух- и трехвалентного железа в растворах после фильтрации в перколяторе свидетельствует о протекающем окислении ионов  $Fe^{2+}$  (рис. 5, а). На рис. 5, б представлены концентрации цветных металлов в продуктивных растворах. Как видно, концентрации никеля достаточно высокие. Концентрации меди закономерно значительно ниже. В целом растворы приемлемы для дальнейшей переработки. На рис. 5, в показаны зависимости извлечения никеля и меди от длительности процесса. Применение биовыщелачивания позволило достичь приемлемых показателей извлечения цветных металлов.

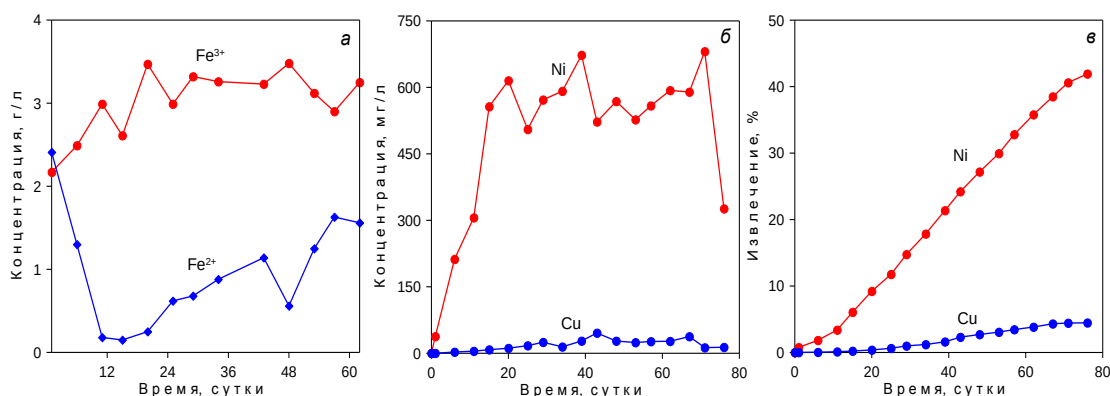


Рис. 5. Концентрации двух- и трехвалентного железа в растворах (а), концентрации цветных металлов в продуктивных растворах (б) и их извлечения (в)

## Заключение

Опыт эксплуатации объектов кучного выщелачивания благородных металлов в районах с арктическим и субарктическим климатом с отрицательными среднегодовыми температурами показывает возможности применения этих приемов при организации геотехнологической переработки сульфидных руд цветных металлов. Проанализирован опыт финской компании "Talvivaara Mining Company Plc" по эксплуатации никелевого рудника на месторождении полиметаллических руд Талвиваара, расположенного в субарктической зоне на северо-востоке Финляндии. На примере техногенного объекта «Отвалы Аллареченского месторождения» рассмотрено оптимальное сочетание магнитной сепарации и биологического выщелачивания сульфидных медно-никелевых руд, обеспечивающих рентабельную эксплуатацию и инвестиционную привлекательность техногенных образований. На уровне лабораторных исследований показаны возможности и намечены направления интенсификации процессов выщелачивания цветных металлов из некондиционных медно-никелевых руд и отходов горно-металлургического комплекса Мурманской области.

## Литература

1. Petersen J. Heap leaching as a key technology for recovery of values from low-grade ores — A brief overview // Hydrometallurgy. 2016. Vol. 165. P. 206–212.
2. Халезов Б. Д. Кучное выщелачивание медных и медно-цинковых руд (отечественный опыт). Екатеринбург: УрО РАН, 2013. 348 с.
3. Watling H. R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides — A review // Hydrometallurgy. 2006. Vol. 84, no. 1–2. P. 81–100.
4. Watling H. R. The bioleaching of nickel sulphides // Hydrometallurgy. 2008. Vol. 91, no. 1–4. P. 70–88.
5. Лодейщиков В. В. Переработка никелесодержащих руд методом кучного бактериального выщелачивания. Опыт финской фирмы Talvivaara // Золотодобыча. 2009. № 132. С. 12–14.
6. Sinha K. P., Smith M. E. Cold climate heap leaching // Proceedings of the 3rd International Conference on Heap Leach Solutions. InfoMine Inc., 2015. P. 409–425.
7. Дементьев В. Е., Дружина Г. Я., Гудков С. С. Кучное выщелачивание золота и серебра. Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 2004. 352 с.
8. Халезов Б. Д. К вопросу о переработке руд Удоканского месторождения // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2014. № 8. С. 103–108.
9. Annual Report TALVIVAARA. 2013. 178 p.
10. Химическое и бактериальное выщелачивание медно-никелевых руд / Э. А. Головкин и др. Л.: Наука, 1978. 199 с.
11. Болтыров В. Б., Селезнев С. Г., Стороженко Л. А. Оптимальное сочетание способов обогащения сульфидных медно-никелевых руд техногенного объекта «Отвалы Аллареченского месторождения» // Международный научно-исследовательский журнал. 2015. № 11 (42), ч. 3. С. 113–117.
12. Исследование возможности кучного выщелачивания цветных металлов из сульфидного сырья природных и техногенных объектов Мурманской области / А. В. Светлов и др. // Экология промышленного производства. 2015. № 3. С. 65–70.

## Сведения об авторах

### Маслобоев Владимир Алексеевич

доктор технических наук, ФИЦ Кольский научный центр РАН, г. Апатиты, Россия  
masloboev@admssc.apatity.ru

### Макаров Дмитрий Викторович

доктор технических наук, Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
makarov@inep.ksc.ru

### Светлов Антон Викторович

Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
svetlov@inep.ksc.ru

### Фокина Надежда Викторовна

кандидат технических наук, Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
voronina@inep.ksc.ru

### Янишевская Елена Сергеевна

Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
drygina\_es@mail.ru

### Горячев Андрей Александрович

Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
andrey.goria4ev@yandex.ru

### Masloboev Vladimir Alekseevich

Dr. Sc. (Engineering), Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia  
masloboev@admssc.apatity.ru

### Makarov Dmitry Viktorovich

Dr. Sc. (Engineering), Institute of Industrial North Ecology Problems of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the RAS", Apatity, Russia  
makarov@inep.ksc.ru

**Svetlov Anton Viktorovich**

Institute of Industrial North Ecology Problems of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the RAS", Apatity, Russia  
svetlov@inep.ksc.ru

**Fokina Nadezhda Viktorovna**

PhD (Engineering), Institute of Industrial North Ecology Problems of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the RAS", Apatity, Russia  
voronina@inep.ksc.ru

**Yanishevskaya Elena Sergeevna**

Institute of Industrial North Ecology Problems of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the RAS", Apatity, Russia  
drygina\_es@mail.ru

**Goryachev Andrey Aleksandrovich**

Institute of Industrial North Ecology Problems of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the RAS", Apatity, Russia  
andrey.goria4ev@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.64-67

УДК 666.1 + 622:502.7

## **КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА АМОРФНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД НА СТЕКОЛЬНОЕ СЫРЬЕ «КАНАЗИТ» И РЯД СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Р. Г. Мелконян**

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (Горный институт),  
г. Москва, Россия*

### **Аннотация**

Рассмотрены особенности и перспективы комплексной переработки аморфных пород на стекольное сырьё «каназит».

### **Ключевые слова:**

*стекольное сырьё «каназит», аморфные горные породы, гидротермальный способ.*

## **COMPLEX PROCESSING OF AMORPHOUS ROCKS FOR GLASS RAW "KANAZITE" AND SILICATE MATERIALS**

**R. G. Melkonyan**

*National Research Technological University "Moscow Institute of Steel and Alloys" (Mining Institute), Moscow,  
Russia*

### **Abstract**

Peculiarities and perspectives of complex processing of amorphous rocks for glass raw materials "kanazit" were considered.

### **Keywords:**

*glass raw materials "kanazit", amorphous rocks, hydrothermal method.*

Анализ обеспеченности стекольных заводов кремнеземсодержащим сырьём — основным компонентом большинства промышленных стёкол — свидетельствует о том, что кварцевые пески большинства месторождений по качеству не соответствуют возросшим современным требованиям и без обогащения не могут быть использованы при производстве большинства видов стеклоизделий. Особенно напряжённым является состояние обеспеченности высококачественным кварцевым песком производства полированного, оптического, увиолевого и других специальных стекол, а также сортовой посуды и хрусталя. Кроме того, ещё в 1999 г. Международное агентство по изучению рака (International Agency for Research on Cancer) включило кристаллический SiO<sub>2</sub> в группу канцерогенных веществ.

Вследствие ограниченности запасов высококачественных кварцевых песков, неравномерного их размещения по экономическим районам страны и больших транспортных затрат на перевозку, а также из-за канцерогенности и тугоплавкости кварца, встаёт проблема вовлечения в хозяйственный оборот новых видов недефицитного и кремнеземсодержащего стекольного сырья, в том числе аморфных горных пород — перлитов, пемз, диатомитов, опок, трепелов и др. Россия располагает крупнейшей сырьевой базой различных по составу и свойствам кремнеземсодержащих аморфных горных пород как вулканического, так и осадочного происхождения. Только разведанные запасы названных пород превышают 1,1 млрд т. В этом отношении Россия занимает ведущее место в мире. Большие запасы горных пород в мире, в частности перлитов, имеются в таких странах, как Аргентина, Армения, Австралия, Греция, Грузия, Венгрия, Иран, Мексика, Новая Зеландия, Филиппины, Словакия, Турция, США, Украина, ЮАР, Япония и др.

Целью нового стекольного проекта, разработанного в ереванском НПО «Камень и силикаты» и в ООО «НПФ КАНАЗИТ», является научное и технологическое обоснование расширения и улучшения структуры сырьевой, экологически чистой базы для стройиндустрии, в том числе стекольного производства, повышение технологической и экономической эффективности. Основная идея данного проекта заключается в использовании аморфных кремнезёмсодержащих горных пород с заменой сухого способа приготовления стекольной шихты на мокрый способ, основанный на перемешивании растворов или суспензий стеклообразующих компонентов на уровне наночастиц в коллоидном растворе каназитообразующих компонентов, путём вовлечения аморфных разновидностей кремнезёма в стекольное производство.

Суть проекта заключается в гидротермальном способе получения стекольного сырья «каназит», названного автором, заслуженным изобретателем Республики Армения Г. С. Мелконяном (1914–2003 гг.), в честь Канакерского алюминиевого завода «КанАЗ», где оно было получено, на основе аморфных горных пород [1, 2]. При этом впервые предложен: научно-обоснованный способ получения стёкол «минуя жидкую фазу», т. е. получение стекла «снизу» при гидротермальном способе приготовления шихты; замена сырьевых материалов для производства стекла, имеющих кристаллическую структуру, аморфными сырьевыми материалами и продуктами их переработки; при производстве хрусталя сырьевые материалы, такие как кварцевый песок, свинцовый глёт или сурик, поташ, оксид цинка, заменить аморфными кремнезёмсодержащими горными породами, калиевым и натриевым жидкими стёклами, силикатом свинца и силикатом цинка, аморфным кремнезёмом и др.; замена в стекольной промышленности сухого способа приготовления шихты на «мокрый способ», т. е. на перемешивание растворов или суспензий стеклообразующих компонентов на уровне наночастиц в коллоидном растворе; экологически более эффективная замена основного ингредиента в стекловарении — кварцевого песка, являющегося канцерогенным материалом 1-й группы, на новые виды сырья, имеющие аморфную структуру (перлиты, пемзы, диатомиты, опоки, трепела и др.); варка стекла любого состава на основе каназита без добавления извне стеклобоя.

Нами была разработана новая концепция получения стекольного сырья «каназит» и были изучены физико-химические свойства по сравнению с обычной шихтой аналогичного состава [3].

Сравнительная оценка однородности «каназит» и обычной шихты с учетом естественной радиоактивности содержащегося в сырье изотопа  $K_{40}$  показала, что однородность приготовленной гидротермальным способом шихты в 5,6 раза выше, чем у обычной шихты.

Физико-химические свойства хрустальных стекол, полученных на основе каназита (показатель преломления, светопропускание, химическая устойчивость, вязкость, удельное электрическое сопротивление, термостойкость, коэффициент термического расширения, микротвердость и др.), удовлетворяют требованиям и свойствам высококачественных хрусталей с содержанием  $Fe_2O_3 < 0,02 \%$ .

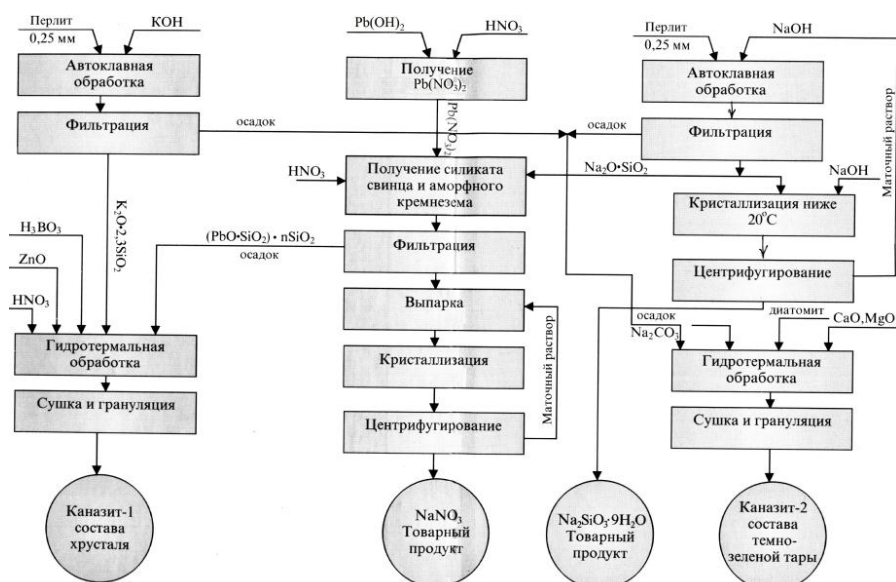
Был выбран подбор технологического оборудования для производства каназита и обычной шихты: оборудование шихты: шихты:ского оборудования для производства каназ«каназит»а бункер → элеватор → дробилка → автоклав → насосы → барабанные фильтры → бак-мешалка → гранулятор → сушильные камеры → ленточный конвейер → весы – автоматы → бункер загрузчика шихты → стекловаренная печь; оборудование, используемое при подготовке шихты обычным способом: бункер → элеватор → ленточный конвейер → сушильные барабаны → вибросито → магнитные сепараторы → весы-автоматы → смесительный шнек → дробилки → бегуны → дезинтеграторы → мельницы → грохоты → флотооттирочные машины → циклоны → фильтры → питатели → дозаторы → смесители шихты → весы-автоматы → бункер загрузчика шихты → стекловаренная печь.

Нами были подобраны необходимые сырьевые материалы для получения шихты состава хрусталя: аморфные горные породы (в частности, перлиты) — гидраты оксидов калия и натрия — гидроксид свинца — азотная кислота — борная кислота — оксид цинка.

В результате комплексной переработки аморфных горных пород (перлитов, пемз, трепелов, диатомитов, опок и т. д.) получается очень ценный для народного хозяйства силикатный материал «каназит». На рисунке приведена технологическая схема получения «каназита-1» для производства хрусталя и «каназита-2» состава темно-зеленой тары. По разработанной нами технологии возможно получение 25 новых силикатных продуктов. Это каназит десяти различных химических составов, каназит для производства стекловолокна и супертонкой стекловаты, калиевое и жидкое стекло, четыре типа цеолитов, аморфный кремнезём, наполнитель для производства бумаги (карбосиликат кальция), метасиликаты натрия, кальция и магния, фильтрующие порошки, глинозём, ситаллы, пеностекло, пенотуф, декоративно-облицовочные материалы (перлитокремнезит, пенокремнезит и т. д.) и др.

Заводские промышленные варки хрусталя на основе каназита были осуществлены на ведущих хрустальных заводах СССР, а затем России и стран СНГ, таких как на Гусевском хрустальном заводе, Ленинградском заводе художественного стекла, Киевском заводе художественного стекла (Республика Украина) и Арзниномском хрустальном заводе (Республика Армения), Гродненском стекольном заводе (Республика Беларусь). В результате этих варок выпущена товарная продукция хрустальных изделий разных ассортиментов.

Разработанный новый энергосберегающий способ варки стекла на основе каназита позволяет снизить температуру варки на 250–300 °С по сравнению с обычной шихтой. Выполненный ориентировочный сравнительный тепловой баланс стеклообразования позволяет достигнуть экономии топлива на каназитовом сырье, равной 665,7 кДж на 1 кг стекломассы. Применение каназита позволит снизить расход тепла на варку стекломассы на 20–25 %. Принимая для стекловаренных ванн печей тепловой КПД в среднем равным 20 % и учитывая, что варочная способность печей возрастает вследствие высокой реакционной способности шихты «каназит», прошедших в шихте реакций силикатообразования, присутствия в ней гидратированной воды и ее высокой химической однородности, можно принять, что расход топлива уменьшится на 6–10 %.



Технологическая схема получения «каназита-1» и «каназита-2»

Введение модификаторов  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  в состав каназита приводит к снижению температуры его варки из-за разрыва связей между тетраэдрами  $\text{SiO}_2$ , что приводит к экономии энергии, а также к увеличению срока службы огнеупоров и продлению компании стекловаренных печей.

Нами также установлена экологическая эффективность технологии получения каназита. Гидротермальный способ приготовления стекольной шихты позволит свести к минимуму выбросы вредных компонентов в окружающую среду в процессе варки стекла на его основе, в частности оксида свинца.

Разработана и предложена технология уплотнения стекольной шихты «каназит», позволяющая резко уменьшить выбросы его пылевидных компонентов и получить не расслаивающую однородную шихту, позволяющую в дальнейшем сварить стекло более высокого качества на его основе [4].

Новые методы и средства безопасной утилизации отходов стекла и различных промышленных отходов с получением различных декоративно-облицовочных материалов широкой гаммы цветов без применения дорогостоящих красителей позволят уменьшить их воздействие на окружающую среду [3].

Использование каназита в стеклоделии позволит повысить также экономическую эффективность предлагаемой технологии при варке стекла. Калужским филиалом Всероссийского института экономики минерального сырья и недропользования (КФ ВИЭМС) в 2008 г. было подготовлено инвестиционное предложение по внедрению технологической линии производства стекольной шихты из местного недефицитного сырья аморфных горных пород (таблица). Оценка экономической и социально-экономической эффективности подтверждает инвестиционную привлекательность данного проекта, а также необходимость проведения первоочередных мероприятий по его реализации.

Показатели экономической эффективности проекта (в ценах 2008 г.)

| Показатель                                | Значение |
|-------------------------------------------|----------|
| Ставка дисконтирования, %                 | 12       |
| Период окупаемости, мес.                  | 44       |
| Дисконтированный период окупаемости, мес. | 48       |
| Чистый приведенный доход, тыс. руб.       | 563501   |
| Индекс прибыльности                       | 3,28     |
| Внутренняя норма рентабельности, %        | 61,24    |

## Выводы

Компанией ООО НПФ «Каназит» разработан новый гидротермальный способ получения стекольного сырья «каназит». Реализация проекта даст научно и технологически обоснованность расширения и улучшения структуры сырьевой, экологически чистой базы для стройиндустрии, в том числе стекольного производства для повышения технологической и экономической эффективности, а также экологической безопасности. Регионы Российской Федерации, предлагаемые для внедрения данной технологии по проекту «Каназит», где имеются месторождения аморфных горных пород (перлитов, пемз, диатомитов, трепелов, опок и др.): Республика Бурятия, Амурская область, Кабардино-Балкарская Республика, Республика Коми, Республика Мордовия, Республика Татарстан, Краснодарский край, Приморский край, Калужская область и др.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 17-43-510364 p\_a).



## Литература

1. Мелконян Г.С. Гидротермальный способ приготовления комплексного стекольного сырья «Каназит» на основе горных пород и продуктов их переработки. Ереван: Айастан, 1977. 240 с.
2. Мелконян Г. С. Каназиты и стёкла на их основе (обзор). Ереван: Армниити, 1979. 59 с.
3. Мелконян Р. Г. Аморфные горные породы и стекловарение. М.: НИА Природа, 2002. 266 с.
4. Назаров В. И., Мелконян Р. Г., Калыгин В. Г. Техника уплотнения стекольных шихт. М.: Легпромбытиздат, 1985. 128 с.

## Сведения об авторе

### Мелконян Рубен Гарегинович

доктор технических наук, профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (Горный институт), г. Москва, Россия  
mrg-kanazit@mail.ru

### Melkonyan Ruben Gareginovich

Dr. Sc. (Engineering), Professor, National Research Technological University "Moscow Institute of Steel and Alloys" (Mining Institute), Moscow, Russia  
mrg-kanazit@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.67-71

УДК 546.15

## НОВЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ПРОЦЕССАХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ РАСТВОРОВ И ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

**В. В. Милютин, Н. А. Некрасова, В. О. Каптак**

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия

## Аннотация

Обобщены сведения о сорбционных характеристиках различных материалов, используемых в настоящее время для извлечения ценных компонентов из растворов, а также очистки сточных вод от токсичных примесей. Рассматриваются сорбционные свойства органических ионообменных смол (сульфокатионитов, фосфорнокислых, карбоксильных и фенольных катионитов), хелатных ионитов с различными функциональными группами, экстракционно-хроматографических материалов (импрегнатов и твердых экстрагентов). Приведены результаты исследований по изучению сорбционных характеристик различных неорганических материалов по отношению к ионам цезия и стронция, определен круг сорбентов, обладающих повышенной селективностью к данным ионам. Приведены примеры практического использования селективных неорганических сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов различного состава от радионуклидов цезия и стронция.

## Ключевые слова:

ионообменные смолы, хелатные иониты, твердые экстрагенты, неорганические сорбенты, токсичные примеси, извлечение.

## NEW SORPTION MATERIALS IN THE PROCESSES OF EXTRACTING VALUABLE COMPONENTS FROM SOLUTIONS AND IN THE PROCESSES OF WASTEWATER TREATMENT

**V. V. Milyutin, N. A. Nekrasova, V. O. Kapnikov**

Russian Academy of Sciences A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia

## Abstract

The work summarizes information on the sorption characteristics of various materials, currently used to extract valuable components from solutions, as well as to treat sewage from toxic impurities. Sorption properties of organic ion-exchange resins (sulphocathionites, phosphoric-, carboxyl- and phenolic cation exchangers), chelating ion exchangers with different functional groups, extraction chromatography materials (impregnates and solid extractants) have been considered. The results of studies on the sorption characteristics of various inorganic materials with respect to cesium and strontium ions are presented, a range of sorbents, with enhanced selectivity to these ions has been determined. Examples



of the practical use of selective inorganic sorbents for the purification of liquid radioactive wastes of various composition from radionuclides of cesium and strontium, are given.

**Keywords:**

*ion-exchange resins, chelated ion exchangers, solid extractants, inorganic sorbents, toxic impurities, recovery.*

В настоящее время сорбционные процессы широко используются в различных отраслях промышленности для извлечения ценных компонентов из растворов сложного состава, а также для очистки сточных вод от токсичных примесей [1]. С этой целью используется широкий круг сорбционных материалов: органические иониты, а также неорганические сорбенты как природного, так и искусственного происхождения.

В настоящей работе предпринята попытка обобщения имеющейся к настоящему времени научно-технической информации относительно физико-химических характеристик различных сорбционных материалов, использующихся для извлечения ценных и токсичных компонентов из растворов сложного солевого состава, а также приведены примеры практического применения сорбционных технологий для решения ряда прикладных задач.

### **Органические ионообменные смолы**

Органические ионообменные смолы по типу ионообменных групп разделяются на катиониты, аниониты и селективные (хелатные) иониты.

*Органические катиониты* по степени ионизации функциональных групп разделяются на сильно-, средне- и слабокислотные. К сильнокислотным катионитам относятся сульфокатиониты; к среднекислотным — фосфорнокислые катиониты; к слабокислотным — карбоксильные и фенольные катиониты.

Наибольшее распространение на практике получили сильнокислотные сульфокатиониты. Для данного вида ионитов характерно увеличение сродства при увеличении заряда сорбируемого иона:  $\text{Th}^{4+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ . Для ионов одного заряда сродство возрастает с увеличением размера иона:  $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{H}^+$ .

*Среднекислотные фосфорнокислые катиониты* (Purolite D5041, CH-96, Duolite C-61, ES-463; КФ-11, КФП) и *слабокислотные карбоксильные катиониты* (Dowex MAC-3, MAC-3 XP; Amberlite IRC-86; Purolite C104; Lewatite CNP 80; Granion CWP-1; Tulsion CXO-12) используются в основном для извлечения из растворов ионов цветных металлов. Ряды селективности для данных видов катионитов:

- фосфорнокислые катиониты:  $\text{Th}^{4+} \sim \text{U}^{4+} > \text{Fe}^{3+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{La}^{3+} > \text{H}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} \sim \text{Ca}^{2+} \sim \text{Sr}^{2+} \sim \text{Ba}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ ;
- карбоксильные катиониты:  $\text{UO}_2^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} \gg \text{Ba}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ .

*Слабокислотные фенольные катиониты* (Duolite CS-100, Amberlite XAD 761, Microbeads AS, AXIONIT RCs) на основе фенол-формальдегидных (ФФС) и резорцин-формальдегидных смол (РФС) обладают высокой селективностью по отношению к ионам тяжелых щелочных металлов. Ряд селективности фенольных катионитов по отношению к ионам щелочных металлов выглядит следующим образом:  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ \gg \text{K}^+ \gg \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ . Эффективная сорбция щелочных металлов на фенольных катионитах протекает в сильнощелочных средах при pH выше 10 [2].

В настоящее время по специальным технологиям выпускают иониты моносферного типа, имеющие частицы с очень малым разбросом размеров:  $0,35 \pm 0,05$ ;  $0,50 \pm 0,05$ ;  $0,60 \pm 0,05$  мм. Такие иониты имеют более высокую обменную емкость, осмотическую и механическую стабильность. Слои моносферных ионитов имеют меньшее гидравлическое сопротивление, смешанные слои таких катионита и анионита значительно лучше разделяются.

### **Комплексообразующие (хелатные) иониты**

Сорбция на комплексообразующих (хелатных) ионитах сопровождается образованием координационных связей с функциональными группами сорбента. В качестве функциональных могут выступать следующие группы: карбоксильные, фосфоновые, иминодиацетатные, аминифосфоновые, тиоловые и др.

Наиболее распространены хелатные иониты с иминодиацетатными группами (Chelex 100, Dowex A1, CR-20, Lewatit TP207, Lewatit TP208, Purolite S930, Amberlite IRC 748). Ряд селективности иминодиацетатных ионитов:  $\text{Hg}^{2+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} \gg \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ .

Ряды селективности комплексообразующих ионитов с фосфоновыми (сульфопосфоновыми и аминифосфоновыми) группами: сульфопосфоновый ионит (Purolite S957):  $\text{Pu}^{4+}, \text{Th}^{4+} > \text{Sc}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{Me}^{2+}$ , где  $\text{Me}^{2+} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$  и  $\text{Pb}$ . Аминифосфоновый ионит (Lewatit TP 260, Purolite S 940, Purolite S 950):  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{UO}_2^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ba}^{2+}$ . Комплексообразующие иониты используются в основном для извлечения из растворов ионов цветных и тяжелых металлов, РЗЭ и актинидов. В качестве примера в табл. 1 приведены результаты сорбционной очистки раствора  $\text{NaHCO}_3$  от примесей щелочноземельных и цветных металлов в статических условиях.

Таблица 1

Значения статической обменной емкости (СОЕ) различных сорбентов по Ca, Mg, Cu, Ni и Co при сорбции из раствора 1,2 моль/дм<sup>3</sup> NaHCO<sub>3</sub> (pH = 8,2)

| Марка сорбента    | Тип сорбента                     | Значение СОЕ, ммоль/г |      |      |      |      |
|-------------------|----------------------------------|-----------------------|------|------|------|------|
|                   |                                  | Ca                    | Mg   | Cu   | Co   | Ni   |
| ТОКЕМ 308         | Сульфокатионит (аналог КУ-2 × 8) | 0,22                  | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| ТОКЕМ КФП         | Фосфорнокислый катионит          | 0,24                  | 0,73 | 0,09 | 0,61 | 0,46 |
| ТОКЕМ 200         | Карбоксильный катионит           | 0,35                  | 1,05 | 0,10 | 0,66 | 0,62 |
| Purolite S957     | Сульфопосфоновый катионит        | 0,30                  | 0,92 | 0,05 | 0,63 | 0,52 |
| Amberlite IRC 748 | Иминодиацетатный амфолит         | 0,33                  | 0,80 | 0,59 | 0,67 | 0,93 |

Приведенные результаты показывают, что сульфокатионит ТОКЕМ 308 практически не сорбирует цветные металлы и магний на фоне макроколичеств ионов натрия. Все остальные изученные сорбенты проявляют высокую сорбционную активность по отношению к Ni, Ca, Mg и Co. Наилучшими сорбционными характеристиками по отношению к ЦЗЭ и цветным металлам в растворе NaHCO<sub>3</sub> обладает иминодиуксусный хелатный сорбент Amberlite IRC 748.

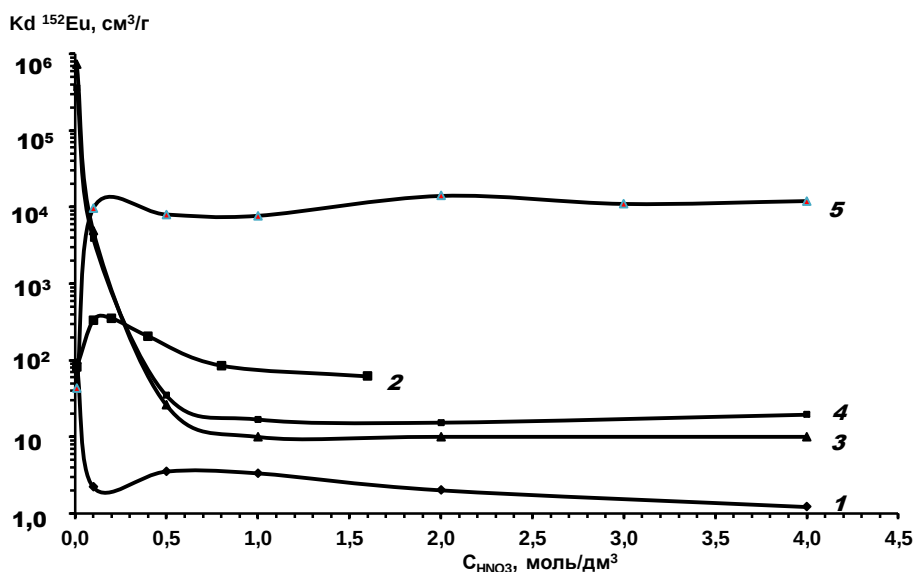
### Экстракционно-хроматографические материалы

Экстракционно-хроматографические материалы (ЭХМ) — продукты, полученные путем нековалентного связывания органического экстрагента пористым носителем. Имеется два вида ЭХМ — импрегнаты и твердые экстрагенты (ТВЭКСы).

Импрегнаты получают путем пропитки (импрегнирования) носителя раствором органического экстрагента в летучем растворителе последующим испарением растворителя при нагревании. ТВЭКСы — продукты суспензионной сополимеризации стирола и дивинилбензола в присутствии соответствующего экстрагента. Количество введенного экстрагента обычно составляет 40–60 мас. %.

В качестве экстрагентов, как правило, используют различные фосфорорганические соединения: трибутилфосфат (ТБФ), ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК), фосфиноксид разнорадикальный (ФОР), ди-2, 4, 4-триметилпентилфосфиновую кислоту (Суапек 272); диамида дигликолевой кислоты тетраоктилдигликольамид (ТОГДА, ДГА), краун-эфир и др. [3–5]. В качестве носителей используют: сополимеры стирола и дивинилбензола, полиакрилат, сверхсшитый полистирол, тефлон, гидрофобизированный силикагель и др.

На рисунке приведены зависимости коэффициентов распределения ( $K_d$ ) микроколичеств <sup>152</sup>Eu от концентрации азотной кислоты на различных ТВЭКСах производства российской компании «Аксион-РДМ», г. Пермь. Состав ТВЭКСов приведен в табл. 2.



Зависимость коэффициентов распределения ( $K_d$ ) микроколичеств <sup>152</sup>Eu от концентрации азотной кислоты на различных ТВЭКСах:

1 — ТВЭКС ТБФ; 2 — ТВЭКС ФОР; 3 — ТВЭКС Д2ЭГФК; 4 — ТВЭКС 22; 5 — ТВЭКС MND 40T

Состав ТВЭКСов производства компании «Аксион-РДМ», г. Пермь

| Марка ТВЭКСа                 | Экстрагент                                                           | Содержание экстрагента, мас. % |
|------------------------------|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| AXIONIT, ТВЭКС, MND 40T      | N, N, N', N'-тетра- <i>n</i> -октиламид дигликолевой кислоты (TODGA) | 40                             |
| AXIONIT, ТВЭКС, Д2ЭГФК       | Ди-2-этилгексилфосфорная кислота;                                    | 45                             |
| AXIONIT, ТВЭКС, ТБФ          | три- <i>n</i> -бутилфосфат                                           | 50                             |
| AXIONIT, ТВЭКС, ФОР (Cyanex) | Фосфиноксид разнорадикальный                                         | 50                             |
| AXIONIT, ТВЭКС 22            | Д2ЭГФК — 88 %, Cyanex 923 — 10 %, ТБФ — 2 %                          | 50                             |

*Примечание.* Носитель — стирол-дивинилбензольный сополимер.

Представленные результаты показывают, что ТВЭКСы на основе ТБФ, Д2ЭГФК, ФОР способны извлекать РЗЭ из слабокислых сред, а на основе TODGA — из сильнокислых сред.

### Неорганические сорбенты

В настоящее время неорганические сорбенты используют в основном для сорбции долгоживущих радионуклидов цезия и стронция. Неорганические сорбенты обладают высокой химической, термической и радиационной стойкостью, а также повышенной, по сравнению с органическими ионитами, селективностью к определенным ионам. Селективность неорганических сорбентов обусловлена, в первую очередь, так называемым цеолитным эффектом, когда матрица сорбента наиболее прочно удерживает ион, размер которого максимально близко соответствует размеру входных окон в кристаллической решетке сорбента.

Наибольшее распространение для сорбции долгоживущих радионуклидов цезия и стронция получили следующие типы неорганических сорбентов: природные и синтетические алюмосиликаты (цеолиты); оксигидратные сорбенты; соли поливалентных металлов и многоосновных кислот.

*Алюмосиликатные сорбенты* природного или искусственного происхождения представляют собой соединения общей формулы  $Me_{2/n}O \times Al_2O_3 \times xSiO_2 \times yH_2O$ , где  $Me$  — катион щелочного или щелочноземельного металла с валентностью  $n$ . Сорбция осуществляется за счет обмена подвижных катионов  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  в составе сорбента на катионы раствора. Ряды селективности для синтетических цеолитов А, X и природного клиноптилолита — цеолит А:  $Rb^+ < NH_4^+ < Na^+ < Cs^+ < K^+$ ; цеолит X:  $Mg^{2+} < Ba^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+}$ ; клиноптилолит:  $Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ .

Представленные данные показывают, что синтетические и природные цеолиты обладают селективностью по отношению к радионуклидам Cs и Sr. Сорбция радионуклидов наиболее эффективно протекает в нейтральной и слабощелочной среде.

*Гидратированные оксиды марганца* являются наиболее перспективными материалами для селективной сорбции стронция. Химическое и термическое модифицирование осадка диоксида марганца позволило получить сорбенты с повышенной селективностью к стронцию. Наилучшими сорбционно-селективными характеристиками обладает сорбент на основе оксидов марганца (III, IV) марки «МДМ». Показана его высокая селективность к стронцию в присутствии ионов натрия и кальция. Сорбенты могут использоваться в режиме сорбция — десорбция — регенерация.

*Кристаллические титанаты ( $M_2TiO_3 \times nH_2O$ ) и титаносиликаты щелочных металлов ( $M_2Ti_2O_3SiO_4 \times nH_2O$ , где  $M$  — Na, K,  $n = 2-6$ )* в последнее время получили широкое распространение для удаления радионуклидов стронция и цезия из растворов. Кубическая структура кристаллических силикотитанатов в наибольшей степени подходит для встраивания в нее ионов стронция и цезия, в связи с чем данные материалы обладают повышенной селективностью по отношению к радионуклидам цезия и стронция [6, 7]. Наиболее эффективно сорбция цезия и стронция протекает при pH, близком к нейтральному.

*Смешанные ферроцианиды переходных металлов* имеют состав  $M_{4-2x}M^I_x[Fe(CN)_6]$ , где  $M^I$  —  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ;  $M^{II}$  —  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и др. Ряд селективности ферроцианидов переходных металлов:  $Na^+ < K^+ < NH_4^+ < Rb^+ < Cs^+$  свидетельствует об их повышенной селективности к ионам тяжелых щелочных металлов —  $Rb^+$  и  $Cs^+$ . Для получения гранулированных ферроцианидных сорбентов сорбционно-активную составляющую наносят на различные носители (силикагель, древесные опилки, углеродные волокна) или гранулируют с различными связующими. В настоящее время в России выпускается большой ассортимент сорбентов на основе ферроцианидов переходных металлов.

Сорбционные технологии с использованием неорганических сорбентов широко используются при очистке жидких радиоактивных отходов (ЖРО) различного химического и радионуклидного состава. Неорганические сорбенты применяются для очистки от радионуклидов кубовых остатков Курской АЭС; ЖРО предприятия «Атомфлот» (г. Мурманск); вод бассейна выдержки ТВЭЛов (ФГУП «ПО «Маяк»), ЖРО ФГУП «ДальРао» (Приморский край) и на других объектах.

Таким образом, представленные результаты показывают, что использование сорбционных материалов различных типов, в том числе российского производства, позволяет решать ряд важных технологических и экологических задач.

## Литература

1. Сорбционные технологии в современной прикладной радиохимии / В. В. Милютин и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, № 3. С. 313–322.
2. Сорбционное извлечение цезия из модельных щелочных ВАО на резорцинформальдегидных смолах отечественного производства / П. В. Козлов и др. // Вопросы радиационной безопасности. 2017. № 1. С. 34–41.
3. Сорбция ионов РЗЭ (III), Th (IV) и U (VI) из азотнокислых растворов сорбентами на основе тетраактилдигликольамида / В. В. Милютин и др. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 5. С. 438–441.
4. Извлечение  $^{90}\text{Sr}$  из азотнокислых растворов сорбентами на основе ди-трет-бутилдициклогексил-18-краун-6 / В. В. Милютин и др. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 2. С. 147–149. DOI 10.1134/S1066362217020096.
5. Separation of cobalt from thiocyanate solutions by crown ether-based impregnated sorbents / V. S. Yankovskaya et al. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2017. Vol. 314, no. 1. P. 119–125. DOI 10.1007/s10967-017-5354-3.
6. Сорбция радионуклидов цезия на полукристаллических силикатитанатах щелочных металлов / В. В. Стрелко и др. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 1. С. 64–68.
7. Сорбция радионуклидов цезия и стронция на кристаллических титаносиликатах щелочных металлов / В. В. Милютин и др. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 1. С. 59–62.

## Сведения об авторах

### Милютин Виталий Витальевич

доктор химических наук, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия  
vmilyutin@mail.ru

### Некрасова Наталья Анатольевна

кандидат химических наук, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия  
nnekrassova@gmail.com

### Каптаков Виктор Олегович

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия  
v.kapt@yandex.ru

### Milyutin Vitaly Vitalevich

Dr. Sc. (Chemistry), Russian Academy of Sciences A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia  
vmilyutin@mail.ru

### Nekrasova Natalia Anatolievna

PhD (Chemistry), Russian Academy of Sciences A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia  
nnekrassova@gmail.com

### Kaptakov Victor Olegovich

Russian Academy of Sciences A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia v.kapt@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.71-75

УДК 661.183.2

## ПРОИЗВОДСТВО АКТИВНЫХ УГЛЕЙ КАК ВАЖНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ РАЗВИТИЯ УГЛЕХИМИИ И ИХ РОЛЬ В БУДУЩЕМ

**В. М. Мухин**

АО «ЭНПО «Неорганика», г. Электросталь, Россия; Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия

## Аннотация

Освещены вопросы роли активных углей в решении глобальных проблем загрязнения окружающей среды. Показано, что производство активных углей — важнейшее на сегодня направление развития производства углехимии. Описаны наиболее передовые технологии получения активных углей на основе каменноугольного сырья Кузбасса, оценены их качественные характеристики для важнейших областей применения: очистки питьевой воды и детоксикации почв сельхозугодий.

## Ключевые слова:

экология, загрязнение биосферы, активный уголь, очистка питьевой воды, детоксикация почв.

## PRODUCTION OF ACTIVE CARBONS AS AN IMPORTANT DIRECTION OF COAL CHEMISTRY DEVELOPMENT AND THEIR ROLE IN FUTURE

**V. M. Mukhin**

JSC «ENPO Neorganika», Electrostal, Russia; D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

## Abstract

The article deals with the role of active carbons in solving global problems of environmental pollution. It has been shown that the production of active carbons is the most important direction for development of coal chemistry production. The most advanced technologies for the production of active carbons based on coal raw materials of Kuzbass were described, their qualitative characteristics were estimated for the most important fields of application: purification of drinking water and detoxification of agricultural soils.

## Keywords:

*ecology, pollution of the biosphere, active carbon, purification of drinking water, detoxification of soils.*

Прогрессирующее загрязнение окружающей среды сделало экологическую безопасность важной составляющей национальной безопасности в целом. Сегодня практически вся планета, особенно районы массового проживания людей, подвержены серьезным экологическим угрозам, главными из которых являются: радиационное загрязнение территорий; разливы нефти на суше и море; угнетение почв кислотными дождями; загрязнение почв химическими веществами и пестицидами; разрушение атмосферы.

Проблемы глобального загрязнения окружающей среды поднимались еще раньше российским ученым профессором РХТУ им. Д. И. Менделеева Н. В. Кельцевым, предложившим магистральный путь разрешения ситуации. Он писал: «В настоящее время, когда вопрос жизни и смерти стоит уже не только перед армией, но и перед всем человечеством, обеспокоенным катастрофическим загрязнением биосферы, настало время вновь обратиться за помощью к адсорбции — одному из самых эффективных методов защиты окружающей среды от загрязнений».

В силу своих физико-химических свойств активные угли (АУ) позволяют решать практически весь спектр задач защиты окружающей среды: атмосферы, гидросферы, литосферы и самого человека как главного объекта биосферы [1].

Активные угли — это высокопористые твердые вещества, полученные на основе углеродсодержащего сырья, обладающие развитой внутренней поверхностью (от сотен до двух тысяч  $\text{м}^2/\text{г}$ ) и имеющие высокие поглотительные характеристики по примесям, находящимся в очищаемых средах (воздух, газы, вода, жидкости, почва). В пористой структуре активного угля происходит поглощение любых типов органических микропримесей за счет адсорбционных сил (сил поверхностного взаимодействия).

Общий объем производства АУ в мире составляет сегодня 1 млн 250 тыс. т в год и характеризуется устойчивым ростом 5 % годовых. Максимальная производительность по активным углям четырех основных предприятий СССР достигала 40 тыс. т в год (1989 г.). В настоящее время в РФ производится только 3,0 тыс. т в год на единственном оставшемся заводе. Около 30 тыс. т в год закупается импортных АУ (США, Голландия, Франция, Китай и др.).

Говоря об уровне экологии и экономики страны, следует обратить внимание на удельное производство АУ, которое в США, Японии, Западной Европе находится на уровне 0,5 кг/чел. в год. В России в настоящее время этот показатель равен 0,02 кг/чел. в год. То есть наша экология, особенно питьевое водоснабжение, в 25 раз хуже мирового уровня. Исходя из вышесказанного, нашей стране нужно производить не менее 70 тыс. т АУ в год для устойчивого развития экономики и создания высокого качества жизни населения [2].

Концепция устойчивого развития вообще не может быть реализована на территории РФ без АУ в связи со значительными загрязнениями воды, почвы и продукции агропромышленного комплекса. Рассмотрим ряд конкретных глобальных и национальных примеров, требующих решений с помощью АУ.

Несмотря на огромные запасы пресной воды на нашей планете, ее дефицит на Земле постоянно растет. В настоящее время из 6,5 млрд населения Земли 1,5 млрд, т. е. почти четверть, испытывают недостаток питьевой воды. Есть данные, что к 2015 г. это число достигло 2,5 млрд чел. Особенно это сказывается в странах Африки и Юго-Восточной Азии, а также в Китае и Индии. В 2020 г., по данным ЮНЕСКО, ожидают гибель 76 млн человек из-за грязной питьевой воды. На рис. 1 приведена классическая схема озono-сорбционной очистки питьевой воды.

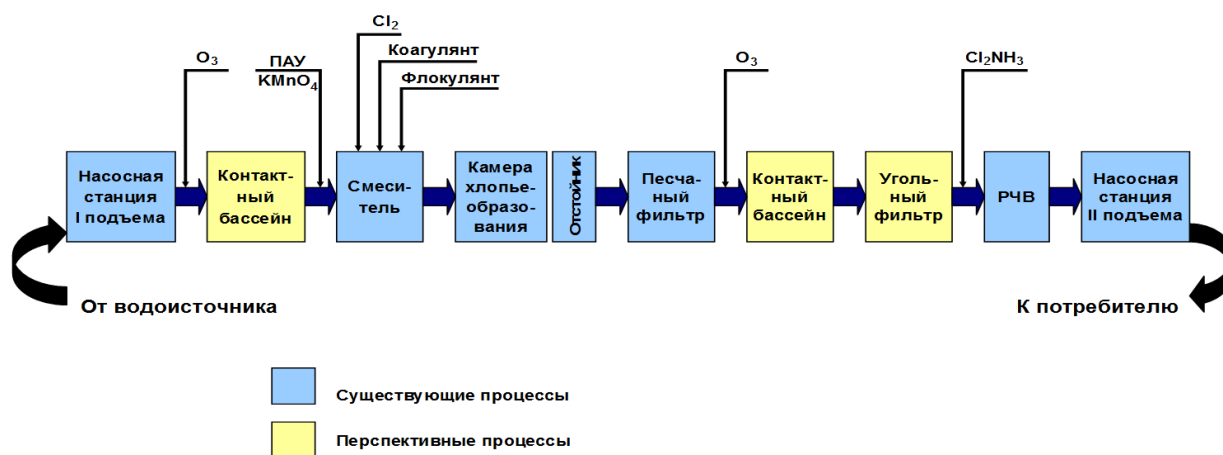


Рис. 1. Схема озono-сорбционной очистки питьевой воды

Видно, что АУ на данной схеме используют на двух этапах: на третьей стадии, когда в смеситель дозируют порошковый активный уголь (ПАУ) в дозах 20–80 мг/дм<sup>3</sup> в зависимости от степени загрязнения воды, и на седьмой стадии, когда идет финишная очистка на гранулированном активном угле (ГАУ). Поэтому особенно актуальной становится задача разработки технологий и создания производств АУ для питьевого водоснабжения, так как на эти цели идет 30 % мирового производства АУ

На основе каменных углей марок «СС» и «Т» Кузбасса нами в начале 2000-х гг. были разработаны для целей водоподготовки активные угли марок «Гидросорб–МВК», «Гидросорб–УК» (табл. 1). Их испытания в Центре водных технологий ДФГВ–ТЦВ (г. Карлсруэ, Германия) показали, что они имеют лучшие прочностные свойства и, хотя несколько уступают эталонному углю ROW 08S (Norit, Голландия), значительно превосходят требования европейского стандарта для углей такого назначения DIN–EN 12915, особенно по обобщенной адсорбционной способности по органическим загрязнителям ДОС.

Таблица 1

Адсорбционные свойства АУ для водоочистки

| АУ                   | Йодное число, мг/г | Адсорбционная способность по ДОС при $C = 1,0$ мг/г | Концентрация в воде после фильтра, мкг/л |                    |
|----------------------|--------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------|
|                      |                    |                                                     | 1,2-цис-дихлорэтен                       | 1,2-цис-дихлорэтан |
| Гидросорб–МВК        | 820                | 16,0                                                | < 0,1                                    | < 0,1              |
| Гидросорб–УК         | 850                | 24,0                                                | < 0,1                                    | < 0,1              |
| ROW 08 S (эталонный) | 1000               | 12,0                                                | < 0,1                                    | < 0,1              |
| DIN–EN 12915         | > 600              | –                                                   | < 0,1                                    | < 0,1              |

В настоящее время в АО «ЭНПО “Неорганика”» (г. Электросталь, Московская обл.) полностью завершена разработка технологии получения уникального активного угля на основе антрацита. В качестве исходного сырья был взят антрацит Горловского месторождения Кузбасса. После дробления кусков антрацита высеивали требуемую фракцию 1–5 мм, которую подвергали активации в лабораторной вращающейся электропечи в среде водяного пара при температуре 900 °С, активацию проводили до величины обгара 15 %. При этом следует заметить, что технология ДАС включает всего две операции против одиннадцати у обычных технологий ГАУ.

В таблице 2 приведены технические характеристики АУ марки «ДАС» и промышленных углей АГ–3 (Россия, ОАО «Сорбент», на основе каменного угля марки «СС») и GSN 830 (Нидерланды, фирма “Norit”, на основе скорлупы кокосового ореха).

Таблица 2

Технические характеристики АУ

| Показатель качества                                   | АГ–3      | ДАС на основе антрацита | GSN 830 |
|-------------------------------------------------------|-----------|-------------------------|---------|
| Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>                 | 400–500   | 780                     | 450     |
| Прочность при истирании, %                            | 70–75     | 82,0                    | 92,0    |
| Содержание золы, % мас.                               | 12–15     | 2,2                     | 2,4     |
| Объем микропор, $V_2$                                 |           |                         |         |
| см <sup>3</sup> /г                                    | 0,20–0,22 | 0,22                    | 0,34    |
| см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>                      | 0,09      | 0,17                    | 0,19    |
| Динамическая активность по бензолу, г/дм <sup>3</sup> | 40–42     | 53                      | 72      |
| Адсорбционная активность по йоду                      |           |                         |         |
| мг/г                                                  | 650–670   | 600                     | 1000    |
| мг/см <sup>3</sup>                                    | 297       | 468                     | 450     |

Очевидно, что адсорбционные свойства ДАС на единицу объема в среднем в 1,5 раза выше, чем у АГ–3, что обусловлено его высоким объемом микропор на единицу объема (см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>). При этом по своему качеству (за исключением прочности) ДАС находится даже на уровне лучшего мирового аналога GSN 830 на основе скорлупы кокосового ореха.

Наиболее важные исследования по эффективности извлечения плохо сорбируемого фенола как наиболее распространенного антропогенного загрязнителя как в сточных, так и природных водах были выполнены в ОАО «НИИ ВОДГЕО» (г. Москва). Испытания проводились в одинаковых динамических условиях для двух типов сорбентов ДАС и промышленного АУ «КАД–И» (ОАО «Сорбент», г. Пермь). Результаты этих испытаний приведены в табл. 3.

Здесь, как мы видим, питьевая вода фильтровалась через колонки с АУ, и эффект преимущества ДАС по высокому объему микропор на единицу объема ( $V_{м\mu}$ , см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>) проявился в полной мере. Таким образом, можно констатировать, что сорбционная емкость по фенолу сорбента ДАС превышает сорбционную емкость промышленно изготавливаемого сорбента КАД–И на основе каменноугольного полукокса примерно в 2,5–3,5 раза. Сорбент ДАС может эффективно использоваться для очистки фенолсодержащих сточных вод в качестве загрузки в сорбционные фильтры.

## Эффективность очистки питьевой воды от фенола активными углями

| Показатель                             | Марка АУ |         | Превышение, раз |
|----------------------------------------|----------|---------|-----------------|
|                                        | «ДАС»    | «КАД-И» |                 |
| Сорбционная емкость до проскока, мл/г  |          |         |                 |
| при высоте слоя 120 мм                 | 9,40     | 2,15    | 3,8             |
| при высоте слоя 520 мм                 | 33,98    | 8,84    |                 |
| Сорбционная емкость до насыщения, мл/г |          |         |                 |
| при высоте слоя 120 мм                 | 72,20    | 29,85   | 2,5             |
| при высоте слоя 520 мм                 | 94,00    | 38,16   |                 |

*Примечание.* Условия испытания: концентрация сорбата 50 мг/дм<sup>3</sup>, скорость фильтрования 4 м/ч.

На основании вышеприведенного исследования можно сделать вывод, что простая замена песочной или гидроантрацитовой загрузки в действующих системах водоснабжения на активный антрацит (без строительства отдельного блока с АУ) на действующих системах водоснабжения городов позволит сэкономить 150 млрд руб. бюджетных средств, так как насыпная плотность активного антрацита сравнима с насыпной плотностью кварцевого песка и он не будет вымываться при обратной промывке фильтрационного блока. В этом случае будет осуществляться как фильтрация механических загрязнений, так и сорбция молекулярных токсикантов. Это даст высококачественную чистую и здоровую воду городскому населению России без существенных капитальных затрат.

В настоящее время угольно-сорбционные технологии заняли лидирующие позиции в извлечении золота из руд и хвостов, так как они более экологичны по сравнению с гравитационными технологиями и обеспечивают почти 100-процентное извлечение металла. Объем этого рынка достигает сегодня 2000 т в год, а в перспективе может достигнуть 5000–10000 т в год. Испытания ДАС в ведущем научном центре России по добыче золота — ОАО «Иргиредмет» (г. Иркутск) — показали, что он полностью соответствует предъявляемым требованиям и находится на уровне АУ ведущих мировых фирм.

Особо значимая угроза в биосфере заключается в снижении плодородия почв и даже полное истощение сельхозугодий в результате техногенной деятельности. Но почв на планете всего 6 % от общей территории суши, причем 30 % самых плодородных почв — черноземов — принадлежат России. Учитывая, что в конце XXI в. на планете будет жить более 10 млрд чел., защите и реабилитации почв должно быть уделено первостепенное внимание.

Так, 50 млн гектаров почв сельхозугодий России, на которых выращивается продукция растениеводства (зерновые, овощи, корма), загрязнены остатками пестицидов выше установленных норм (академик РАСХН Ю. Я. Спиридонов). Только Крайагропром Краснодарского края — региона интенсивного земледелия — запросил для нужд агропромышленного комплекса в 1987 г. 25 тыс. т в год АУ класса «Агросорб» (Письмо № 6 от 18.03.87 г. за подписью зам. председателя комитета В. Г. Робского).

При решении экологических задач агропромышленного комплекса (АПК) АУ характеризуют такие преимущества, как избирательность сорбции органических токсикантов, универсальность сорбционных свойств, высокая поглотительная способность, гидрофобность, удобная препаративная форма (зерна, порошок) и низкая стоимость.

Суть углеадсорбционной детоксикации почв состоит во внесении в загрязненную почву АУ в виде зерен или порошка с объемом микропор 0,20–0,30 см<sup>3</sup>/г и последующей заделки его на глубину 10–15 см; затем в обработанную углем почву высевают заданную сельхозкультуру.

Таким образом, использование АУ для детоксикации почв, загрязненных остатками пестицидов, имеет два важных аспекта: повышение урожайности в среднем на 20–100 % и обеспечение возможности получения урожая диетической кондиции. То есть в присутствии АУ мы всегда будем иметь экологически чистую почву.

Перспектива выпуска нового поколения АУ на основе каменноугольного сырья Кузбасса может быть обеспечена с использованием технологии УПК (угольно-пековая композиция), заключающейся в получении дроблёных углей методом брикетирования с использованием в качестве связующего пеков по технологии аналогичной американской “Calgon Carbon Corp.” с выпуском АУ типа «Фильтросорб» и ВРЛ на основе отечественного сырья. Суть технологии УПК состоит в том, что в качестве связующего используется не каменноугольная смола, имеющая низкий выход кокса, а каменноугольный пек, что обеспечивает получаемым гранулам АУ высокую прочность — более 90 % по ГОСТ 16188–70, а прочность является главным показателем качества АУ в современных адсорбционных технологиях.

В заключении, анонсируя профессиональное кредо, следует сказать, что по широте применения АУ является вторым материалом в мире; первым является железо — сейчас железный век. Но по поверхности раздела фаз АУ — первый материал на Земле, по широте своей внутренней поверхности (с учетом всего произведенного в мире АУ) он может обернуть Землю два раза.

Инвесторы, которые вложатся в производство АУ, не только получают высокую прибыль, но и будут иметь общечеловеческое признание их заслуг в защите планеты Земля от экоцида — смерти от загрязнения окружающей среды.

## Литература

1. Мухин В. М., Клушин В. Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. 307 с.
2. Мухин В. М. Активные угли как важнейший фактор развития экономики и решения экологических проблем // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. № 24. С. 309–316.

## Сведения об авторе

### Мухин Виктор Михайлович

доктор технических наук, профессор, академик МАНЭБ, начальник лаборатории АО «ЭНПО «Неорганика», г. Электросталь, Россия; Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия  
victormukhin@yandex.ru

### Mukhin Viktor Mikhailovich

Dr. Sc. (Engineering), Professor, Academician of the International Academy of Sciences of the USSR, Head Of Laboratory, JSC “ENPO Neorganika” Elektrostal, Russia, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia  
victormukhin@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.75-80

УДК 669.054.8: 661.865

## СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РЕЦИКЛИНГА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**А. В. Нечаев, Е. Г. Поляков**

ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия

## Аннотация

Растущая несбалансированность структуры производства/потребления редкоземельных элементов (РЗЭ) заставляет искать пути выхода из положения. Среди возможных вариантов смягчения остроты проблемы — рециклинг РЗЭ, позволяющий вернуть в производственный цикл наиболее востребованные из них. В качестве первоочередных объектов для вовлечения в переработку выделены фосфоры люминесцентных ламп и электронный лом, содержащий Nd, Pr, Eu, Dy и Tb. Рассмотрены подходы к организации многозвенного процесса, включающего в качестве заключительной стадии технологические операции.

## Ключевые слова:

рециклинг РЗЭ, баланс производства/потребления, сбор и подготовка сырья, гидро- и пирометаллургические процессы.

## STATE AND PROSPECTS OF RARE EARTHS RECYCLING

**A. V. Nechaev, E. G. Polyakov**

LTD “NPK Rusredmet”, Saint Petersburg, Russia

## Abstract

Increasing imbalance of the production/consumption of rare earths forces to find ways to overcome these hinderings. One of the possible solutions is recycling of REE wastes of both industrial and post-consumers which makes possible to return into the production chain the most valuable of them — Nd, Pr, Eu, Dy and Tb. Lamp phosphors and electron wastes are the first objects that should be involved in recycling process. The features of this multistage process are considered keeping in mind chemical or metallurgical treatment as the final stages.

## Keywords:

REE recycling, production/consumption balance, collection and pretreatment of wastes, hydro- and pyrometallurgic processes.

Общемировое производство редкоземельных элементов в пересчёте на оксиды в 2016 г. составляло 145 тыс. т, сценарии развития отрасли предполагают его увеличение в 2025 г. до 175 тыс. т (пессимистический), 200 тыс. т (базовый) и 230 тыс. т (оптимистический). Распределение РЗЭ по отраслям потребления в настоящее время представлено в табл. 1.



Таблица 1

## Распределение РЗЭ по отраслям потребления в настоящее время, %

|                                          | По объёму | По стоимости |
|------------------------------------------|-----------|--------------|
| Катализаторы крекинга                    | 13        | 2            |
| Автомобильные катализаторы               | 6         | 2            |
| Керамика                                 | 6         | 4            |
| Производство стекла                      | 27        | 7            |
| Металлургия (без аккумуляторных сплавов) | 7         | 5            |
| Магниты                                  | 21        | 62           |
| Аккумуляторы                             | 9         | 2            |
| Фосфоры                                  | 4         | 12           |
| Остальное                                | 7         | 4            |

Прогноз потребностей в период до 2025 г. предполагает отсутствие роста в секторах производства катализаторов (крекинга и автомобильных), несущественный рост в секторе керамики и устойчивое увеличение потребностей в остальных секторах с годовым темпом от 3 до 4 %. Предполагается, что литий-ионные аккумуляторы несколько потеснят никель-металл-гидридные, но рост производства обоих типов аккумуляторов продолжится. Та же ситуация в производстве фосфоров, где люминесцентные и энергосберегающие лампы конкурируют с отвоёвывающими часть рынка светодиодами. В результате, несмотря на слабый рост потребности в лантане и несколько больший в церии, они сохраняют доминирующее положение на рынке (суммарно 64 % в 2025 г.). Редкоземельные элементы, используемые в производстве магнитов и в других высокотехнологичных отраслях (Nd, Pr и группа среднетяжёлых), продолжают пользоваться возрастающим спросом. Эксперты сходятся во мнении, что до тех пор, пока не появятся новые ёмкие области применения редкоземельных элементов, серьёзных изменений в структуре их потребления не предвидится. Из возможных в недалёком будущем перемен рассматривается рост потребления гадолиния в производстве холодильной техники в связи с не совсем ясной пока перспективой практической реализации магнитокалорического эффекта.

Самостоятельный интерес представляет доля отдельных РЗЭ в общей структуре их потребления (доля остальных пренебрежимо мала), % от  $\sum$  РЗЭ, представленная в табл. 2.

Таблица 2

Доля отдельных РЗЭ в общей структуре их потребления, % от  $\sum$  РЗЭ

| РЗЭ          | По объёму | По стоимости |
|--------------|-----------|--------------|
| La           | 29        | 3            |
| Ce           | 35        | 4            |
| Nd           | 18        | 36           |
| Pr           | 7         | 21           |
| Sm           | 1         | 0,0017       |
| Dy           | 1         | 12           |
| Y            | 7         | 2            |
| Eu + Gd + Tb | 2         | 22           |

Идеальной представляется ситуация, когда состав добываемого сырья соответствует структуре потребления металлов. Состав редкоземельных элементов (% от  $\sum$  РЗЭ) в некоторых отечественных сырьевых и техногенных источниках в сравнении с данными о текущем потреблении из табл. 2 представлен в табл. 3.

Таблица 3

Состав редкоземельных элементов в некоторых отечественных сырьевых и техногенных источниках в сравнении с данными о текущем потреблении, % от  $\sum$  РЗЭ

| РЗЭ          | Потребление | Лопарит | Томтор | Монацит | Эвдиалит | Катугино | Чуктукон | Фосфогипс | ЭФК* | Красный шлам |
|--------------|-------------|---------|--------|---------|----------|----------|----------|-----------|------|--------------|
| Y            | 7,0         | —       | 7,6    | 1,1     | 22,0     | 40,0     | 3,5      | 4,3       | 10,8 | 16,2         |
| La           | 29,0        | 25,0    | 21,0   | 22,0    | 11,5     | 6,0      | 29,2     | 28,2      | 13,3 | 17,6         |
| Ce           | 35,0        | 53,0    | 46,0   | 47,0    | 28,5     | 23,5     | 46,9     | 43,1      | 37,0 | 32,1         |
| Pr           | 7,0         | 6,0     | 5,0    | 5,0     | 3,6      | 1,0      | 3,7      | 4,7       | 5,1  | 3,8          |
| Nd           | 18,0        | 14,0    | 14,0   | 20,0    | 14,5     | 9,0      | 12,1     | 13,3      | 24,1 | 15,3         |
| Sm           | 1,0         | 0,9     | 2,1    | 1,9     | 3,6      | 2,6      | 1,5      | 2,3       | 4,0  | 3,4          |
| Dy           | 1,0         | 0,09    | 0,8    | 0,18    | 4,4      | 5,0      | 0,66     | 0,9       | 2,3  | 2,5          |
| Eu + Gd + Tb | 2,0         | 0,41    | 2,5    | 1,18    | 6,1      | 4,85     | 1,9      | 2,6       | 5,8  | 5,0          |

\* Экстракционная фосфорная кислота.

Анализ отечественных источников сырья показывает, что ни один из них не отвечает текущей структуре потребления. Лопарит и монацит нужно рассматривать только как источник лёгких РЗЭ, в некоторой степени покрывающий потребности производителей магнитных материалов. Несколько лучше ситуация с томторским природным концентратом. Эвдиалит, с избытком перекрывающий потребности в тяжёлых критических РЗЭ, по содержанию неодима и празеодима, а также лантана и церия, не отвечает текущей структуре потребления. Однако в совокупности с лопаритом эвдиалит представляется объектом первоочередного интереса инвесторов. Судя по разведанным запасам, эта ловозёрская группа месторождений на многие годы вперёд может обеспечить внутренние потребности страны не только в РЗЭ, но и наладить экспорт высоколиквидной редкоземельной продукции. Соответствие текущим потребностям демонстрируют производные хибинского апатита — фосфогипс и в особенности экстракционная фосфорная кислота, более богатая ценными среднетяжёлыми РЗЭ. Эта оценка правомерна и в отношении красного шлама — отхода алюминиевого производства. Поэтому с точки зрения сохранения баланса производства — потребления наиболее перспективны промежуточные продукты и отходы существующих производств, что, кроме решения экологических проблем, является дополнительным стимулом вовлечения их в переработку. Поскольку из природных ресурсов в настоящее время извлекается коллективный концентрат преимущественно лёгких РЗЭ, а объёмы и темпы роста потребления отдельных лантаноидов существенно разнятся с креном в сторону среднетяжёлых, возникновение и нарастание дисбаланса производства/потребления неизбежно. Нарастивая производство остро необходимых металлов (Nd, Dy), компании-производители наводняют рынок и без того избыточным церием, сбивая цену и снижая прибыльность бизнеса в целом.

В начале второй декады текущего века был сбалансирован или близок к состоянию равновесия рынок лантана, празеодима, самария, европия, гадолиния, эрбия и иттрия. Избыточным было производство церия (в 2010 г. утилизировалось только 43 % добываемого церия), гольмия, тулия, иттербия и лютеция. В прошедшей декаде ежегодное накопление нерализованного церия колебалось в пределах 10–19 тыс. т, в конце текущей прогнозируется рост цериевого дисбаланса до 30 тыс. т/г. В то же время ситуация с остальными — неодимом, тербием и диспрозием (основой производства высококоэрцитивных магнитов) — выглядела напряжённой и обещала ухудшение, принимая в расчёт неуклонно растущее производство магнитных материалов. По некоторым оценкам производство неодима отстаёт от потребностей уже начиная с 2013 г. Наиболее дефицитными в 2016 г., по оценке Roskill Information Service Ltd., были неодим, европий и диспрозий.

Поскольку возможности открытия новых крупных, сбалансированных по составу РЗЭ месторождений неопределённые и достаточно сомнительны, а дисбаланс структур производства и потребления РЗЭ налицо, предлагается несколько основных подходов к решению проблемы дисбаланса редкоземельных металлов:

- усреднение состава концентрата смешиванием материалов из различных месторождений для приближения его к текущей структуре потребления и унификации дальнейшей переработки;
- диверсификация, насколько возможно, редкоземельных ресурсов с вовлечением в переработку не только новых месторождений, но и апатита с его производными и красного шлама;
- рециклинг, интересный прежде всего тем, что возвращает в производственную цепочку только востребованные РЗМ.

Сравнение всех рассматриваемых отечественных источников редкоземельного сырья показывает значительное их различие в реальной доступности (геологическая изученность, местоположение и инфраструктура), размере запасов, вещественном и химическом составе, включая радиоактивность, соотношении дефицитных на мировом рынке и труднореализуемых элементов. Существенны различия и в степени технологической готовности к переработке этих видов сырья до стадии глубокого разделения и очистки. Учитывая эти соображения, имеет смысл дифференцированно подходить к решению краткосрочных и долгосрочных задач в области химической технологии и металлургии редкоземельных металлов в Российской Федерации. Текущая экономическая ситуация в стране, резкое улучшение которой согласно прогнозам маловероятно в течение ближайших лет, не благоприятствует быстрой реализации проектов, связанных с созданием горно-промышленных комплексов, тем более в районах, не имеющих развитой инфраструктуры. Кроме того, реальные потребности РФ в редкоземельной продукции ещё невелики и даже по оптимистическому сценарию на 2020 г. не превышают 12–15 тыс. т. Очевидно, что по совокупности рассматриваемых факторов переработка редкоземельных отходов находится вне конкуренции. Интенсивность публикаций обзоров, затрагивающих различные стороны проблемы, особенно возросла после «редкоземельного кризиса», когда остро потребовались новые источники редкоземельного сырья [1–5]. Произошедшее позже падение цен на рынке редкоземельных металлов снизило сиюминутный интерес бизнеса к переработке редкоземельных отходов. Тем не менее исследования в этой области, рассчитанные на перспективу практического освоения, ведутся широким фронтом в Китае, Японии, США и Европе в рамках государственных и межгосударственных программ.

Анализ текущей статистики существенно меняет взгляд на устоявшиеся представления о наиболее ёмких областях потребления неодима, в том числе и в виде высококоэрцитивных магнитов. Только при изготовлении жёстких дисков всех запоминающих устройств в 2010 г. было использовано 3039 т неодима, что составило 13 % мирового потребления этого металла, а самые ёмкие области потребления неодимовых магнитов — компьютеры и аудиосистемы — соответственно 34 и 24 % рынка. Даже с учётом редкоземельных магнитов в ветрогенераторах, небольшие магниты в бытовой электронике и электротехнике составляют основу потребляемых РЗМ в этой сфере. Только в выпускаемых сегодня 600 млн жёстких дисков памяти (10–20 г

в каждом) заключено 6 000–12 000 т сплавов FeNdB. Средний срок их эксплуатации оценивается в среднем в 5 лет. Таким образом, несмотря на небольшое содержание РЗМ в отдельных устройствах, огромный масштаб их производства создаёт значительные потоки ценного вторичного сырья, безусловно требующего утилизации. Новый и растущий быстрыми темпами сектор применения редких земель — светодиоды (LED) — 21 млрд ламп в 2009 г. с темпом роста 11 % в год. Помимо ещё двух «критических» металлов — индия и галлия, они содержат редкие земли — европий, гадолиний и иттрий. В целом же окончивший жизненный цикл электронное оборудование представляет собой огромный, постоянно пополняющийся источник дорогих и дефицитных металлов и требует организации всей утилизационной цепи наряду со своевременной разработкой соответствующих технологических процессов. РФ в небольших количествах производит высокотехнологичную продукцию, поэтому у нас невелик объём производственных отходов. Однако, импортируя потребительскую электронику, электродвигатели, энергосберегающие и люминесцентные лампы и светодиоды, мы ввозим в страну значительное количество ценных и востребованных на рынке РЗЭ, безусловно требующих их сбора и утилизации. Ожидается, что полученные в результате переработки отходов редкоземельные материалы будут сглаживать в будущем возможные скачки цен и дефицит того или иного металла. Выгода для государства и общества от освоения процессов рециклинга заключается ещё и в уменьшении воздействия на природную среду; отсутствии обычной для редкоземельного минерального сырья, усложняющей его переработку и требующей дорогостоящего захоронения радиоактивной составляющей; меньшей зависимости от поставщиков сырья; снижении производственных издержек в связи с отсутствием операций горно-обогатительного профиля, предшествующих химико-технологическим процессам, и создании новых рабочих мест.

Тем не менее текущий уровень переработки редкоземельных отходов и вторичного сырья остаётся крайне низким, затрагивая в основном отходы производства магнитных материалов. Принятая в настоящее время технология утилизации компьютерной техники и мобильных устройств предполагает их измельчение, что приводит к появлению отходов с низким содержанием ценных компонентов, малоинтересных бизнесу. Кроме того, среди причин вялого интереса к вторичному сырью — достаточно долгий расслабляющий период доступности и низких цен китайских карбонатов и оксидов; длительный и часто неопределённый срок эксплуатации оборудования, содержащего РЗЭ; неосведомлённость большинства потребителей конечной продукции о наличии РЗЭ в используемом оборудовании; отсутствие продуманной и разветвлённой инфраструктуры для сбора и утилизации; отсутствие законодательной базы и реальных экономических стимулов к организации этого многозвенного процесса. В нашей стране целенаправленный сбор РЗМ-содержащих отходов не осуществляется, хотя, например, попутно со сбором вышедших из употребления люминесцентных ламп и элементов питания они попадают в сферу деятельности природоохранных ведомств.

Наверное, РЗМ, идущие на легирование стали и ряда сплавов в металлургии, производство стекол и керамики, сегодня вряд ли могут рассматриваться как объекты, интересные с точки зрения рециклинга, ввиду малого их содержания в конечных продуктах. В то же время использованные магнитные материалы, электроды никель-металл-гидридных аккумуляторов и отходы этих производств имеют безусловную перспективу для последующей переработки. Типичное содержание РЗМ в магнитах типа SmCo — 34–39 мас. % (кроме самария встречаются мишметалл, Pr, Ce, Nd, Gd, Dy, Er), в магнитах типа NdFeB — 23–28 мас. % (неодим частично замещается на Pr, Gd, Dy, Tb). В скрапе никель-металл-гидридных аккумуляторов обычно содержится около 33 мас. % РЗМ (преимущественно лантана, иногда мишметалла). Несмотря на невысокое содержание редких земель в использованных флюоресцентных и энергосберегающих лампах, светодиодах, жидкокристаллических мониторах и автомобильных катализаторах, извлечение их из выработавшей ресурс продукции также представляет интерес из-за высокой стоимости и дефицитности содержащихся в них элементов и по причине уже существующих производств по демеркуризации отходов ламп и извлечению платиноидов из катализаторов. Не являясь альтернативой извлечению редких земель из природного сырья, переработка некоторых видов «вторички», например ламповых фосфоров, может оказаться весьма эффективной в силу особенности их составов. Чтобы получить равное количество, например, европия, нужно переработать в 30 раз больше лопарита, в 20 раз — томторского природного концентрата по сравнению с концентратом из вышедших из употребления ламп. Применительно к тербию — в 88 раз больше лопарита и в 59 раз больше концентрата Томтора. Содержание диспрозия в магнитах системы Fe — Nd — В достигает 8,7 мас. %, тогда как в лучших по этому показателю рудных концентратах не превышает 0,1 мас. %; неодима — 23–28 против 2,92; празеодима — до 5,0 против 1,26; самария в отходах самарий-кобальтовых магнитов — 34–39 против 0,32. Соответственно, потоки реагентов, масштабы оборудования, энергозатраты, объёмы твёрдых и жидких отходов при переработке вторичного сырья уменьшаются минимум на порядок величины.

В исследовании [6] показано, что ручной демонтаж магнитов в окончившем жизненный цикл оборудовании и экономически более выгоден, чем с помощью современных технологий. Наличие у нас многочисленной и неквалифицированной, в особенности женской, рабочей силы из бывших союзных республик позволяет при уровне оплаты, сопоставимом с ЖКХ, организовать легальное, социально и экономически выгодное звено, предшествующее процессу глубокой переработки скрапа. Поскольку процесс разборки экологически безвреден, его можно организовать по городским районам в составе пунктов приёма такого оборудования с централизованным вывозом рассортированного скрапа на переработку. Основные подходы к технологии рециклинга (собственно, методам переработки) редкоземельных отходов достаточно хорошо разработаны [7, 8]. В зависимости от типа перерабатываемых отходов применение могут найти как гидро-, так и

пирометаллургические методы — переплав с последующим спиннингованием, экстракция жидким магнием, электрошлаковый переплав, хлорирование или фторирование, а также электролитическое извлечение с помощью солевых расплавов. Наиболее универсальной представляется четвёртая группа методов, хотя конечным продуктом в этом случае являются галогениды РЗМ. Если же ставится задача возвращения в производство редкоземельной составляющей отходов в виде металла, что наиболее целесообразно для магнитных и аккумуляторных материалов, то предпочтительнее экстракция жидким магнием. Что касается ламповых фосфоров, то при необходимости возврата их в производство в форме оксидов гидрометаллургические методы находятся вне конкуренции. Оценивая достоинства гидрометаллургического подхода к переработке различных видов отходов, содержащих редкоземельные элементы, можно отметить небольшой объём капиталовложений при создании компактных производств; применимость ко всем видам исходного сырья; использование тех же технологических приёмов, что и при переработке минерального сырья; возможность получения очень чистых оксидов универсального применения. Также важно, что при переработке отходов нет надобности во многоступенчатых экстракционных каскадах, поскольку, в отличие от природного сырья, где в тех или иных соотношениях находятся все РЗЭ, их спектр в редкоземельном скрапе гораздо уже и иногда вообще позволяет избежать разделения. Наряду с усовершенствованием и освоением технологических процессов и оборудования, учитывающих специфику сырья, опыт и возможности конкретных предприятий, в качестве первоочередных шагов необходимо провести анализ содержания редкоземельных металлов и формы их нахождения в оборудовании бытового и промышленного назначения; на основе статистических данных собрать и обобщить информацию о потреблении такого оборудования в модельных регионах; оценить продолжительность жизненного цикла разных видов этого оборудования для ориентировочного расчёта возможных потоков вторичного сырья; детально проработать всю цепочку рециклинга РЗМ, включая, наряду с уже существующей системой, сбор и первичную обработку пришедших в негодность оборудования и приборов на муниципальном уровне. Необходимо также подготовить пакет законодательных инициатив в области утилизации отходов, содержащих редкоземельные элементы, стимулирующих пользователей соответствующего оборудования к его сбору по окончании эксплуатации и передаче на утилизацию, как это уже сделано в Японии, Великобритании, Германии, Бельгии, Южной Корее и других странах. Представляется целесообразным при организации этой работы воспользоваться существованием государственной программы Российской Федерации «Охрана окружающей среды» на 2012–2020 годы» с подпрограммой «Регулирование качества окружающей среды».

Реализация всего процесса рециклинга РЗМ предпочтительна, на наш взгляд, в форме частно-государственного партнёрства, где государство, заинтересованное в решении проблем экологии крупных городов и снижении уровня социальных проблем, организует сбор и предварительную обработку вторичного сырья, а в создании технологических звеньев цепи наряду с ним участвует и предпринимательское сообщество. Как показывает рассмотрение проблемы рециклинга РЗМ в целом, она распадается на целую совокупность отдельных проблем, среди которых не только технологические, но и экологические, и экономические, и организационные, и даже политические. Тем не менее, несмотря на значительные трудности, переработка редкоземельных отходов в мире уже вышла на промышленный уровень. Наибольшее развитие она получила в Китае, который, будучи безоговорочным лидером в переработке природного редкоземельного сырья, в 2013 г. перерабатывал 20 000 т/г магнитного скрапа в форме производственных отходов и окончившего жизненный цикл оборудования, что добавило 6 600 т неодима к общему его выпуску в Китае и было равно годовому на тот период суммарному производству компаний “Molycorp” и “Lynas”. Кроме этого, только легальный объём рециклинга диспрозия и тербия в Китае составлял соответственно 500 и 200 т/г. Предприятия “SOLVAY Group” в Ля Рошель и в Сен-Фонс в 2012 г. начали глубокую переработку фосфоров утилизируемых люминесцентных ламп с экстракционным разделением редких земель. Выпуск тербия при этом составлял несколько тонн в год.

## Литература

1. Rademaker J. H., Kleijn R., Yang Y. Recycling as a strategy against rare earth element criticality: a systemic evaluation of the potential yield of NdFeB magnet recycling // *Environ. Sci. Technol.* 2013. Vol. 47. P. 10129–10136.
2. Recycling of rare earths: a critical review / K. Binnemans et al. // *J. Clean. Prod.* 2013. Vol. 51. P. 1–22.
3. Recycling of rare earths from scrap / M. Tanaka et al. // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Vol. 43. Amsterdam: Elsevier, 2013. P. 159–212.
4. Review of high-temperature recovery of rare earth (Nd/Dy) from magnet waste / M. Firdaus et al. // *J. Sustain. Metall.* 2016. Vol. 2, no. 4. P. 276–295.
5. Yang Y., Walton A., Sheridan R. REE Recovery from end-of-life NdFeB permanent magnet scrap: A critical review// *J. Sustain. Metall.* 2017. Vol. 3, no. 1. P. 122–149.
6. Life cycle inventory of the production of rare earths and the subsequent production of NdFeB rare earth permanent magnets / B. Sprecher et al. // *Environ. Sci. Technol.* 2014. Vol. 48. P. 3951–3958.
7. Поляков Е. Г., Сибилев А. С. Пирометаллургические методы переработки отходов редкоземельных металлов // *Металлург.* 2015. № 5. С. 25–30.
8. Поляков Е. Г., Сибилев А. С. Гидрометаллургические методы в переработке отходов редкоземельных металлов // *Химическая технология.* 2015. Т. 16, № 5. С. 303–309.

#### *Сведения об авторах*

**Нечаев Андрей Валерьевич**

кандидат технических наук, генеральный директор, ООО «НПК «Русредмет»», г. Санкт-Петербург, Россия  
anechaev@rusredmet.ru

**Поляков Евгений Георгиевич**

доктор химических наук, профессор-консультант, ООО «НПК «Русредмет»», г. Санкт-Петербург, Россия  
ev-polyakov@mail.ru

**Nechaev Andrej Valer'evich**

PhD (Engineering), general Director, LTD "NPK Rusredmet", Saint Petersburg, Russia  
anechaev@rusredmet.ru

**Polyakov Evgenij Georgievich**

Dr. Sc. (Chemistry), Consulting Professor, LTD "NPK Rusredmet", Saint Petersburg, Russia  
ev-polyakov@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.80-84

УДК 546.28 : 621 : 82 : 88

**ИССЛЕДОВАНИЯ ИНСТИТУТА ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ  
И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И. В. ТАНАНАЕВА ФИЦ КНЦ РАН В ИНТЕРЕСАХ  
УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ В АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЕ РОССИИ**

***А. И. Николаев***

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

**Аннотация**

Рассмотрен ряд вопросов, касающихся направлений работ ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН в области химической технологии и материаловедения. Многолетние исследования, выполненные в институте, позволили создать научные основы переработки минерального сырья Мурманской области. Был разработан оригинальный базовый пакет комбинированных схем гидрометаллургического передела, позволяющий выполнить выбор оптимального варианта переработки различных типов сырья, отвечающего любым заданным критериям отбора по номенклатуре и качеству конечной продукции. Разрабатываемые основы комплексной переработки минерального сырья включают направления развития Кольского химико-технологического кластера.

**Ключевые слова:**

комплексное минеральное сырье, базовый пакет технологий, функциональные материалы, химико-технологический кластер, устойчивое развитие региона.

**STUDIES OF I. V. TANANAEV INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF RARE ELEMENTS  
AND MINERAL RAW MATERIALS OF THE FEDERAL RESEARCH CENTRE "KOLA SCIENCE CENTRE  
OF THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES" FOR THE SUSTAINABLE DEVELOPMENT OF CHEMICAL  
INDUSTRY IN THE RUSSIAN ARCTIC**

***A. I. Nikolaev***

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the  
Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*

**Abstract**

A number of issues regarding basic lines activity of ICT KSC RAS in the field of chemical technology and materials science have been considered. Long-term research carried out at the Institute has created a scientific basis for processing of Kola mineral resources. There has been developed an original basic package of flow sheets for the process, permitting to select the optimal variant for different kinds of raw materials and turning out products meeting any requirements in both nomenclature and quality. Technologies for the comprehensive utilization of mineral sources include trends in the development of the Kola chemical-technological cluster.

**Keywords:**

*complex resources, basic package of flowsheets, functional materials, chemical-technological cluster,  
sustainable development of Kola Peninsula.*

В Арктической зоне России, в которую полностью входит Кольский полуостров как один из наиболее развитых российских регионов Арктики, сосредоточена значительная часть запасов минеральных ресурсов страны. Именно для их изучения, добычи и переработки в 1930 г. было создана Кольская база Академии наук СССР, превратившаяся в конце 2017 г. после очередного переименования в крупнейший за чертой полярного круга научный центр — Федеральный исследовательский центр Кольского научного центра РАН (ФИЦ КНЦ РАН). Он включает 7 обособленных подразделений и 3 филиала. ИХТРЭМС является самым крупным научным подразделением ФИЦ КНЦ РАН. Шестидесятилетняя история существования Института химии — это история появления и развития химических производств с использованием регионального сырья. До сих пор он остается единственным институтом в структуре РАН по химии и технологии редких элементов, минерального сырья и строительных материалов.

Разработанная на федеральном уровне стратегия развития Арктики и северных территорий РФ на ближайшие годы ориентирует нас на реализацию инновационных технологий, обеспечивающих устойчивое развитие арктических регионов, производство материалов и техники, способных сохранять рабочие характеристики машин и оборудования при экстремально низких температурах, обеспечить приемлемые условия жизни и работы людей в таких условиях и сохранить хрупкое экологическое равновесие в Арктике [1–3]. В решении выездного заседания Комитета Совета Федерации России по делам Севера и малочисленных народов, прошедшем в Мурманске 20 октября 2011 г. и посвященном реализации государственной политики в области социально-экономического развития Арктической зоны России, было отмечено, что Мурманская область является точкой роста для Арктики [4].

Роль северных месторождений с утвержденными запасами сырья и крупных промышленных проявлений сырья, требующих дополнительного подтверждения запасов, со временем будет только повышаться по мере выработки эксплуатируемых в настоящее время месторождений. Разведанные и прогнозные ресурсы минерально-сырьевой базы Мурманской области достаточны для удовлетворения потребностей оборонно-промышленного комплекса (ОПК) страны в таких стратегических металлах, как ниобий, тантал, лантан, церий, неодим, празеодим, иттербий, иттрий, литий, рубидий, цезий, цирконий, гафний, платина, палладий, хром, титан, ванадий, медь, никель, кобальт, алюминий, фосфор [5]. Сырье Кольского полуострова в значительной мере представлено комплексными рудами, имеющими сложный химический состав и требующими разработки специальных технологий обогащения и переработки. Часть перечисленных ресурсов, сосредоточенных в мегаместорождениях, добывается и экспортируется из региона в виде товарных концентратов крупными горно-рудными компаниями АО «Апатит», «Ковдорский ГОК», «Северо-Западная фосфорная компания», ООО «Севредмет». АО «Кольская горно-металлургическая компания» (КГМК) не только добывает сырье, но и перерабатывает его с получением цветных металлов, а также серной кислоты из отходящих сернистых газов. Другая часть редкометалльных ресурсов локализована в Ловозерском районе в месторождениях малого и среднего масштаба, удаленных от действующих ГОКов на 80–130 км; эта группа ресурсов нерентабельна в условиях современной рыночной конъюнктуры, но пригодна для форсированной отработки мобильными модульными горно-обогатительными комплексами при возникновении дефицита редких металлов [5].

Важным преимуществом ФИЦ КНЦ РАН является наличие в его структуре институтов по геологии, горному делу, химии, промышленной экологии, экономике, что позволяет проводить комплексные исследования от месторождения до готовой продукции. При этом эффективность работы ФИЦ КНЦ РАН определяется уровнем координации междисциплинарных исследований между его подразделениями, обеспечением необходимого уровня фундаментальных и прикладных научных исследований по созданию современных научных и геоинформационных основ управления арктическими территориями.

### **Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья. Истоки появления и развитие**

Изучение минерально-сырьевой базы Кольского полуострова потребовало развития химико-аналитических и технологических исследований, которые начинались в Геологическом институте и лишь спустя четверть века привели к организации института химии. На начальной стадии развития института приоритетной была задача разработки химико-технологических основ переработки сырья арктического региона. Среди подготовленных и внедренных в производство в Мурманской области находятся многие десятки разработок ИХТРЭМС, связанные с получением материалов различного назначения [6].

Первая крупная разработка ИХТРЭМС — серноокислотная технология лопаритового концентрата из руд Ловозерского ГОК — была реализована в опытно-промышленном масштабе в 1968 г. на площадке ЛГОК (пос. Ревда, Мурманской области) и на следующий год уже внедрена на Сланцевском химическом заводе (г. Силламяэ, Эстония). В течение двух с половиной десятилетий данная технология обеспечивала основные потребности промышленности СССР в соединениях тантала, ниобия, РЗМ, а также кожевенную промышленность страны экологически безопасными титановыми дубителями. На ОАО «Севредмет» по разработкам ИХТРЭМС были также реализованы опытные производства металлического цезия и рубидия высокой чистоты и лазерных монокристаллов фосфатов [5].

Научный и экспериментальный потенциал ИХТРЭМС в кооперации с кадровым, осуществляемым в том числе вузами Мурманской области, обеспечил научное сопровождение промышленного производства высокотехнологичных спецматериалов на основе редкометалльного сырья кольских месторождений в построенном в 1990-е гг. в г. Апатиты заводе радиоматериалов ОАО «Северные кристаллы». Крупным достижением института явилось создание в г. Мончегорск завода силикатного кирпича из отходов обогащения Оленегорского ГОКа.

На АО «КГМК» с участием Института были внедрены производство особо чистого кобальта, технология очистки никелевых рафинатов цеха электролиза никеля от свинца с использованием метода электролиза, экстракционная переработка некондиционных растворов производства меди с очисткой от цинка, выделение осмия из отработанной анионообменной смолы путём гидротермальной обработки и ряд разработок по снижению вредных выбросов и очистке стоков. Использование разработанных в ИХТРЭМС схем и технологических режимов переработки отходов бадделеитового производства позволило в 1,5 раза увеличить выпуск кондиционного бадделеитового концентрата на АО «Ковдорский ГОК». В числе реализованных разработок ИХТРЭМС на АО «Апатит» можно отметить технологии алюмокремниевых коагулянта-флокулянта из нефелина для очистки природных, сточных и сбросных вод, взрывчатых веществ (Акватол Т-20ГК. Гранулит-АК и Нитранит), кислотной переработки сфенового концентрата с получением сорбентов и пигментов, сварочных материалов на основе минеральных концентратов [6].

Последняя работа позволяет реализовать выявленные резервы и разработанные новые подходы и технологии сварочных материалов, решать задачи повышения эксплуатационных характеристик металла сварных швов, прежде всего высокопрочных хладостойких сталей, предназначенных для освоения районов Крайнего Севера, Сибири и Арктического шельфа России. Запасы доступного уникального сырья Кольского полуострова и отходов горнопромышленных производств Северо-Запада России достаточны для удовлетворения перспективных потребностей страны в сварочных материалах на длительную перспективу и обеспечения производства конкурентоспособных покрытых электродов и сварочных флюсов [7].

Востребованность новых продуктов из сырья региона связана с реальным состоянием отечественной промышленности, определяющей потребности внутреннего рынка. Поэтому наблюдаемое в последние годы снижение удельных показателей потребления на душу населения отдельных материалов, относящихся к индикаторам состояния промышленности (например, редких и цветных металлов, диоксида титана, строительных материалов и др.), свидетельствуют о переживаемых отечественной промышленностью трудностях, которые привели к сокращению производства.

Наработанные институтом результаты исследований по химии и технологии сырьевых ресурсов Кольского полуострова позволили создать базовый пакет технологий, который можно использовать для выбора рациональных схем переработки концентратов с выпуском продуктов требуемого качества и востребованных на рынке [8]. Ориентация разрабатываемых технологий на выпуск широкой номенклатуры продуктов позволит производить наиболее востребованные на рынке и учитывать конъюнктуру их стоимости, что снизит риски предприятий и повысит устойчивость их развития.

### **Перспективы развития Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья**

Абсолютное большинство исследований в институте, выполняемых по планам государственных заданий, проектам ПРАН и других фондов, связано с арктической тематикой. Будущее института, безусловно, требует дальнейшего развития фундаментальных основ химической технологии разнообразного сырья арктического региона и разработки экономически и экологически эффективных схем с выходом их на высокотехнологичные продукты для современных передовых отраслей промышленности. Это продукция из перечня конструкционных и стратегических материалов, обеспечивающих обороноспособность страны, — цветные, редкие, благородные, черные металлы, их соединения, материалы для электронной техники, катализа, сорбции и других целей.

В последние годы опережающее развитие в институте получили работы по материаловедению, прежде всего, по синтезу материалов для наукоемких производств. Успех на рынке высоких технологий в XXI в. в значительной степени связан с прогрессом в получении новых функциональных материалов. Организатором научной школы материаловедения в ИХТРЭМС стал академик В. Т. Калинин. Работы в области материаловедения включают совершенствование методов получения известных материалов и синтез новых на основе чистых металлов и их соединений, включая специальные керамики и монокристаллы с сегнетоэлектрическими, сегнетомагнитными и суперионными свойствами; высокотемпературные и традиционные сверхпроводники; конденсаторные материалы; композиционные материалы с металлической или керамической матрицей и покрытием из редких металлов или соединений на их основе; высокочистые щелочные, редкие, в том числе редкоземельные металлы, и их соединения; селективные сорбенты; катализаторы для органических производств [9]. Предложен алгоритм и разработаны методы синтеза нано- и микроразмерных порошков стехиометрических метатитанатов стронция, бария, свинца, метаниобатов и метатанталатов щелочных элементов, твердых растворов на основе этих соединений, а также способы получения эпитаксиальных пленок метаниобата и метатанталата лития на изоструктурных подложках. Найден метод управления крупностью получаемых наноразмерных порошков. Работы металлургов института по танталовым и ниобиевым объемно-пористым конденсаторам, являющимся неотъемлемой частью современной радиоэлектронной аппаратуры, представляют практический интерес. Для улучшения массо-габаритных и электрических характеристик отечественных конденсаторов и существенного снижения расхода металла необходимы танталовые или ниобиевые порошки с удельным зарядом на уровне от 20000 мкКл/г. В институте разработана и освоена в опытном производстве технология высокочистых соединений ниобия, тантала и на их основе высокоёмких натриетермических конденсаторных порошков с удельным зарядом до 80000 мкКл/г, не имеющих аналогов в отечественной практике. Опытно-промышленные партии порошков, наработанные в КНЦ РАН, используются отечественными предприятиями для выпуска серийной продукции и создания новых конденсаторов

с улучшенными параметрами [9]. Практические результаты наших материаловедческих работ основаны на глубоких теоретических исследованиях.

Большой блок работ института связан с получением материалов для стройиндустрии на основе вскрышных пород, руд, минеральных концентратов, отходов обогащения и химической переработки [10]. Именно стройиндустрия при наличии заказов с ее стороны может и должна привести к заметному снижению количества отходов промышленности.

С 1997 г. на базе ИХТРЭМС функционирует Кольский испытательный центр строительных материалов и изделий (КИЦСМИ), осуществляющий деятельность в области технологического и строительного инжиниринга, оказывая помощь преимущественно предприятиям Мурманской области в оценке качества минерального сырья и строительной продукции, а также обследовании технического состояния зданий и сооружений. КИЦСМИ является на Северо-Западе РФ единственным сертифицированным центром, имеющим аккредитацию надзорных органов. В центре имеется оборудование для проведения климатических испытаний морозостойкости и водостойкости материалов. Центр проводит мониторинг состояния строительных конструкций в арктических условиях. Нам представляется важным создание на базе КИЦСМИ Центра климатических испытаний (ЦКИ) материалов и конструкций в условиях Арктики, используя опыт подразделений ФИЦ КНЦ РАН и их «стартовый капитал» в виде имеющихся испытательных стендов, полигонов и квалифицированных кадров. Научно-методическую и практическую помощь в организации и обслуживании экспериментальных полигонов ЦКИ по изучению коррозии металлических конструкций может оказать ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» им. И. В. Горынина (г. Санкт-Петербург), входящий в НИЦ «Курчатовский институт». При изучении коррозии металлов и конструкций в связи с воздействием электромагнитных полей необходима кооперация с Центром физико-технических проблем энергетики Севера КНЦ РАН, давно изучающим воздействия геоиндукционных токов на ЛЭП, трубопроводы, железнодорожные пути и другие объекты.

Важнейшей первоочередной задачей для ИХТРЭМС становится создание опытной базы для проверки и доработки технологических схем с возможностью получения представительных партий продуктов для испытаний потенциальными потребителями и данных для технологических регламентов, проектирования и строительства промышленных предприятий. Успех выполнения данной задачи определяется концентрированием усилий ИХТРЭМС, других подразделений ФИЦ КНЦ РАН, промышленных предприятий региона, в первую очередь АО «КГМК» и АО «Апатит», администрации Мурманской области по реализации проекта Кольского химико-технологического кластера (КХТК) [11]. Данный кластер должен способствовать переходу промышленности региона от сырьевой экономики к инновационной, что многократно повышает экономические показатели использования сырья за счет значительной разницы в стоимости минеральных концентратов и продуктов их переработки. Дополнительным преимуществом КХТК является более полное использование сырья и, как следствие, сокращение количества отходов и улучшение экологической обстановки в регионе.

В 2016 г. на базе ИХТРЭМС, КНЦ РАН и ООО «Северо-Западный НПТЦ “Социум”» была организована и зарегистрирована первая ячейка КХТК — ООО «Центр синтеза новых функциональных материалов» по федеральному закону 217-ФЗ, предусматривающему внесение научной организацией в качестве уставного капитала в создаваемое предприятие интеллектуальной собственности (патентов РФ). На начальном этапе работы этого предприятия создается опытно-промышленное производство новых титансодержащих сорбентов для решения экологических проблем — очистки сточных вод цветной металлургии от тяжелых металлов и переработка жидких радиоактивных отходов (ЖРО), накопленных в Арктической зоне России [12]. Этап создания производственной базы данного малого предприятия пока не завершен. Это не позволяет увеличить выпуск партий продуктов для проведения пилотных испытаний по их применению.

Создание КХТК позволит улучшить экономическую безопасность страны и обеспечить производство современной конкурентоспособной продукции, включая стратегические материалы. В частности, может быть восстановлено производство материалов для акусто- и оптоэлектроники в масштабах потребности страны. Важно отметить, что дальнейшее развитие горнопромышленного комплекса и решение социально-экономических проблем региона может осуществляться без заметного увеличения нагрузки на окружающую среду и ухудшения экологической обстановки.

*Работа подготовлена при частичной поддержке Программы 35 Президиума РАН «Научные основы создания новых функциональных материалов».*

## Литература

1. Научно-технические проблемы освоения Арктики. Научная сессия Общего собрания РАН 16 декабря 2014 г. / под редакцией Н. П. Лаверова, В. И. Васильева, А. А. Макоско. М.: Наука, 2015. 490 с.
2. К вопросу построения дорожной карты отечественного арктического материаловедения / В. М. Бузник и др. // Материаловедение. 2017. № 4. С. 8–16.
3. К вопросу построения дорожной карты отечественного арктического материаловедения. Ч. 2 / В. М. Бузник и др. // Материаловедение. 2017. № 5. С. 22–28.
4. Точка роста для Арктической зоны // Хибинский Вестник. 2011. 27 окт.
5. Кольская горно-промышленная корпорация как ключевое звено государственного резерва стратегических материалов / А. Н. Виноградов и др. // Север — 2003: проблемы и решения. Апатиты: КНЦ РАН, 2004. С. 171–180.



6. Калинин В. Т., Николаев А. И. Перспективы развития химических производств на базе сырья Кольского полуострова // Цветные металлы. 2011. № 11. С. 17–24.
7. Калинин В. Т., Николаев А. И., Брусницын Ю. Д. Перспективы использования минерально-сырьевой базы Карело-Кольского региона для производства сварочных материалов и флюсов // Вопросы материаловедения. 2006. № 1 (45). С. 201–211.
8. Калинин В. Т., Николаев А. И. Создание базового пакета технологий для формирования национального резерва стратегических материалов на основе рудно-сырьевого потенциала Кольского полуострова. Формирование основ современной стратегии природопользования в Евро-Арктическом регионе. Апатиты: КНЦ РАН, 2005. С. 174–191.
9. Калинин В. Т., Николаев А. И. ИХТРЭМС КНЦ РАН: шаги в будущее // Вестник КНЦ РАН. 2009. № 1. С. 104–109.
10. Строительные и технические материалы из минерального сырья Кольского полуострова / В. Н. Макаров и др. Апатиты: КНЦ РАН, 2003. Ч. 1, 2. 430 с.
11. Калинин В. Т., Николаев А. И., Герасимова Л. Г. Кольский химико-технологический кластер для решения проблем экономики и экологии Российской Арктики // Север и рынок: формирование экономического порядка. 2014. № 3. С. 21–24.
12. Новые подходы к решению проблемы захоронения радиоактивных отходов в Арктической зоне РФ / А. И. Николаев и др. // Материалы и технологии для Арктики. СПб., 2017. С. 56–67.

#### **Сведения об авторе**

##### **Николаев Анатолий Иванович**

член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
 nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru

##### **Nikolaev Anatoly Ivanovich**

Corresponding Member of the RAS, Dr. Sc. (Engineering), Professor, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
 nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.84-89  
 УДК 535 : 361 : 456.34.882

## **РОЛЬ ПОРОГОВЫХ ЭФФЕКТОВ В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ**

**М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, И. В. Бирюкова, О. В. Макарова**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
 ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

#### **Аннотация**

Исследованы физико-химические характеристики системы «кристалл — расплав» при выращивании кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  в интервале концентраций примеси в расплаве  $\sim 4,0 \div 9,0$  мол. %. Уточнена основная пороговая концентрации примеси ( $\sim 6,8$  мол. %  $\text{ZnO}$  в расплаве), соответствующая существенному изменению условий образования и структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ . Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и полнопрофильного анализа рентгенограмм исследована эволюция кристаллической структуры при изменении состава, определены периоды кристаллической решетки и проанализированы модели атомной структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ .

#### **Ключевые слова:**

*кристаллы, ниобат лития, легирование, концентрационные пороговые эффекты, модели структуры, полнопрофильный анализ, комбинационное рассеяние света.*

## **THE INFLUENCE OF THRESHOLD EFFECTS ON FORMING OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF STRONGLY DOPED LITHIUM NIOBATE CRYSTALS**

**M. N. Palatnikov, N. V. Sidorov, I. V. Birukova, O. V. Makarova**

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia*

## Abstract

Physical-chemical characteristics were researched for a crystal-melt system at growth of  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  crystals in the dopant concentration range  $\sim 4,0\div 9,0$  mol %. The main dopant threshold concentration was refined ( $\sim 6,8$  mol %  $\text{ZnO}$ ). This concentration corresponds to a significant change in forming conditions and structure of  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  crystals. Evolution of the crystal structure at change of compound, crystal lattice constants and atom structure of  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  crystals were researched by Raman spectroscopy and full-profile X-ray analysis.

## Keywords:

*single crystal, lithium niobate, doping, concentration threshold effects, structure model, full-profile X-ray analysis, Raman spectroscopy.*

Поиск стойких к оптическому повреждению нелинейно-оптических материалов на основе кристаллов ниобата лития  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  отражен в публикациях [1–7]. Причиной расхождения результатов, представленных в работах [1–7], по-видимому, является то, что в исследованиях не учитывалось влияние физико-химических характеристик системы «кристалл — расплав» на состав, композиционную однородность и эволюцию структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  при изменении концентрации легирующей добавки в расплаве. При этом, в частности, не учитывалась возможность резкого скачкообразного изменения коэффициента распределения, обусловленного резким изменением физико-химических характеристик расплава. Легирование конгруэнтных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  ( $R = \text{Li/Nb} = 0,946$ ) «нефоторефрактивными» примесями ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Gd} \dots$ ) существенно снижает фоторефрактивный эффект и приводит к их высокой структурной неоднородности [1–7]. Влияние легирующего катиона на свойства монокристаллов ниобата лития носит скачкообразный характер [1, 3, 8], что определяется термином «концентрационный порог». Наиболее сильное снижение эффекта фоторефракции наблюдается как раз при превышении «пороговых» значений концентрации примеси, при которых существенно изменяются структура расплава и механизм вхождения легирующих катионов в структуру кристалла [3, 5–7]. При этом осуществляется такая перестройка структуры кристалла, при которой пространственная группа симметрии его элементарной ячейки не изменяется даже при концентрациях легирующих добавок, превышающих пороговые значения [3, 5].

Для выращивания кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  использовалась гранулированная шихта конгруэнтного состава (48,6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ ) с высокой насыпной плотностью, полученная методом синтеза-грануляции [9], которая тщательно перемешивалась с  $\text{ZnO}$ . Выращивание производилось со скоростью перемещения 1,1 мм/ч и скоростью вращения 14 об/мин. Величина осевого градиента составляла  $\sim 1$  град/мм. Концентрацию цинка в кристалле определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии («ICPS-9000» фирмы «Shimadzu»). Для численной оценки поведения системы «расплав — кристалл» был использован оценочный эффективный коэффициент распределения ( $K_{\text{эф}}$ ) [6, 7]. Он является отношением концентрации примеси в кристалле в начальный момент кристаллизации ( $C_{\text{кр}}$ ) к ее концентрации в расплаве ( $C_{\text{р}}$ ). Нами было использовано определение концентрации примеси в начальный момент кристаллизации, поскольку в этом случае при  $K_{\text{эф}} \neq 1$  концентрация примеси в объеме расплава максимально приближена к заданной [6, 7]. Более подробно технология выращивания кристаллов и расчетов численных параметров системы «расплав — кристалл» описана в работах [6, 7].

Спектры КРС возбуждались линией 514,5 нм аргонового лазера «Spectra Physics» (модель 2018-RM) и регистрировались спектрографом «Т64000» производства фирмы «Horiba Jobin Yvon» с использованием конфокального микроскопа. Мощность возбуждающего лазерного излучения под микроскопом не превышала 3 мВт. Все спектры регистрировались с разрешением  $1,0 \text{ см}^{-1}$ . Обработка спектров производилась с использованием пакета программ Horiba LabSpec 5.0 и Origin 8.1. Точность определения частот, ширины и интенсивностей линий  $\pm 1,0$ ,  $\pm 3,0 \text{ см}^{-1}$  и 5 %, соответственно.

Рентгенографические эксперименты выполнялись на установке «ДРОН-6» в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении, монохроматор из пиролитического графита был установлен в первичных лучах. Рентгенограмма регистрировалась в интервале углов рассеяния  $2\theta$  от 5 до  $145^\circ$ . Шаг счетчика в областях отражений составлял  $0,02^\circ$ , в областях фона —  $0,2^\circ$ .

В работе Uda [8] теоретически и экспериментально показано, насколько сложен ионный состав расплава даже при выращивании номинально чистого кристалла ниобата лития. С введением, особенно в значительном количестве, легирующей добавки система еще более усложняется. При ведении процесса выращивания кристалла в условиях, близких к изотермическим, преимущества в кристаллизации получают ионные комплексы в расплаве с максимальной электрохимической активностью [10], которые и обеспечивают соответствующий данному составу расплава  $K_{\text{эф}}$ . При другом составе расплава возможно проявление активности других комплексов и, соответственно, будет другое значение  $K_{\text{эф}}$ . С этой точки зрения концентрация легирующей добавки в кристалле будет постоянной, пока в расплаве будут господствовать комплексы определенного типа. Как только их концентрация станет меньше критической, резко изменятся физико-химические свойства расплава, а соответственно, и состав кристалла, его структура и свойства.

На рисунке 1 показаны зависимости концентрации  $\text{ZnO}$  в кристалле  $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$  и величины оценочного коэффициента распределения ( $K_{\text{эф}}$ ) от концентрации  $\text{ZnO}$  в расплаве.

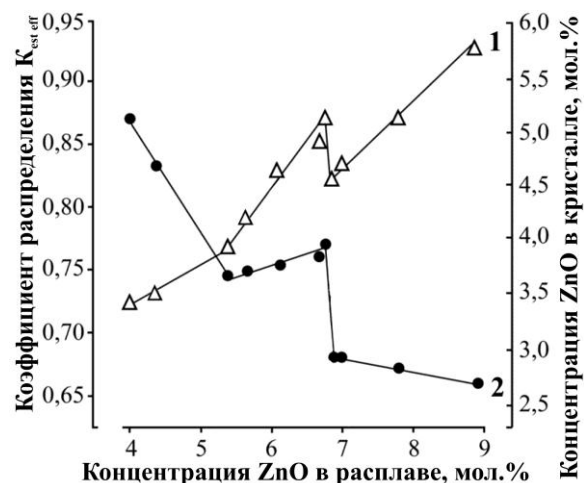


Рис. 1. Зависимости концентрации ZnO (1) и оценочного коэффициента распределения  $K_{эфф}$  (2) в кристалле  $LiNbO_3 : Zn$  от концентрации ZnO в расплаве

Отчетливо заметна резкая аномалия вблизи основного концентрационного порога  $\sim 6,76$  мол. % ZnO в расплаве. Причем известно, что концентрация ZnO вдоль оси выращивания кристаллов  $LiNbO_3 : Zn$ , полученных из расплавов, состав которых находится ниже аномалии при  $\sim 6,76$  мол. % (рис. 1), практически неизменен [6, 7]. Постоянство концентрации легирующей добавки по длине кристаллов  $LiNbO_3 : Zn$  означает их высокую концентрационную однородность, характерную для расплавов с  $K_{эфф}$ , близким к 1. В то время как в нашем случае в этом концентрационном интервале ( $\sim 4,0 \div 6,8$  мол. %)  $K_{эфф} = 0,87 \div 0,77$  (рис. 1).

Кроме того, при концентрации  $\sim 5,38$  мол. % ZnO наблюдается еще один концентрационный порог, где свойства системы «расплав — кристалл» меняются не так существенно, как при концентрации  $\sim 6,76$  мол. % ZnO в расплаве (рис. 1). Кристаллы, выращенные из расплавов, относящихся к концентрационному участку ( $\sim 4,0 \div 6,8$  мол. %), помимо высокой концентрационной однородности отличались высокой степенью оптической однородности и стойкости к оптическому повреждению [6, 7]. По-видимому, в соответствии с представлениями Uda [8], на этом концентрационном участке максимальна электрохимическая активность ионных комплексов, обеспечивающих при отличном от 1 коэффициенте  $K_{эфф}$  постоянство состава кристалла вдоль оси выращивания. При дальнейшем увеличении концентрации ZnO в расплаве концентрация таких комплексов становится меньше критической. В расплаве возникают другие типы комплексов, приводящие к резкому изменению его физико-химических свойств, что и отражается в наличии аномалии на рис. 1 при концентрации  $6,76$  мол. % ZnO в расплаве.

Кристаллы  $LiNbO_3 : Zn$ , выращенные из составов расплава с концентрацией ZnO больше  $\sim 6,76$  мол. %, имеют  $K_{эфф}$  еще существенно меньше единицы ( $K_{эфф} = 0,68 \div 0,66$ ) и характеризуются увеличением концентрации примеси от конуса к торцу кристалла [6, 7]. Высокая однородность состава и хорошее оптическое качество присуще лишь кристаллам  $LiNbO_3 : Zn$ , выращенным из расплавов с содержанием ZnO  $\leq 6,76$  мол. %. Для кристаллов  $LiNbO_3 : Zn$ , выращенных из расплавов с большей концентрацией ZnO при уверенном подавлении фоторефрактивного эффекта, характерна достаточно высокая дефектность, а также композиционная и оптическая неоднородность [6, 7]. Более того, установлено, что в этой концентрационной области при доле закристаллизовавшегося расплава, близкой к 20 %, начинается заметная совместная кристаллизация двух фаз, идентифицированных как  $Li_6ZnNb_4O_{14}$  и  $LiNbO_3$  [6, 7]. Таким образом, несмотря на то что при концентрациях ZnO в расплаве  $> \sim 6,8$  мол. %, в кристаллах  $LiNbO_3 : Zn$  происходит более полное подавление фоторефракции, для практических приложений предпочтительней использовать кристаллы, выращенные из «допороговых» расплавов (ZnO  $\leq 6,8$  мол. %).

Рентгенограммы всех исследованных нами образцов соответствовали рентгенограмме ниобата лития с пространственной группой симметрии  $R3cH$  — гексагональная установка. Уточнение профильных характеристик рентгенограмм и структурных характеристик исследуемых образцов проводилось методом Ритвельда с использованием программного комплекса PdWin. Методом полнопрофильного анализа (Ритвельда) уточнялись периоды элементарной ячейки, характеристики формы профилей дифракционных линий и параметры полинома фона. В таблице приведены уточненные значения периодов ( $a$ ,  $c$ ) элементарной ячейки образцов (в скобках указана погрешность в последней значащей цифре), а также концентрации ZnO в расплаве ( $C_p$ ) и в верхней части кристалла ( $C_v$ ).

Периоды элементарной ячейки ( $a$ ,  $c$ ), концентрации ZnO в расплаве  $C_p$  и верхней части кристалла  $C_v$

| № образца      | Конгруэнтный кристалл | 1         | 2         | 3         | 4         | 5         | 6         |
|----------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $a$ , Å        | 5,149(6)              | 5,151(0)  | 5,151(4)  | 5,151(5)  | 5,150(0)  | 5,147(9)  | 5,150(3)  |
| $c$ , Å        | 13,867(1)             | 13,863(3) | 13,864(9) | 13,864(4) | 13,860(0) | 13,854(7) | 13,861(4) |
| $C_p$ , мол. % |                       | 4,03      | 5,38      | 6,12      | 6,76      | 6,99      | 7,8       |
| $C_v$ , мол. % |                       | 3,43      | 3,95      | 4,54      | 5,19      | 4,76      | 5,19      |

На рисунке 2 представлены зависимости периодов элементарной ячейки от концентрации ZnO в расплаве, на которых видна аномалия вблизи концентрации 6,76 мол. %. Из анализа данных таблицы и рис. 2 видно, что с возрастанием концентрации ZnO в расплаве до 6,99 мол. % оба периода элементарной ячейки  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  резко уменьшаются. При дальнейшем росте концентрации (до 7,8 мол. %) происходит возрастание периодов до значений, соответствующих концентрации в расплаве, равной 6,76 %.

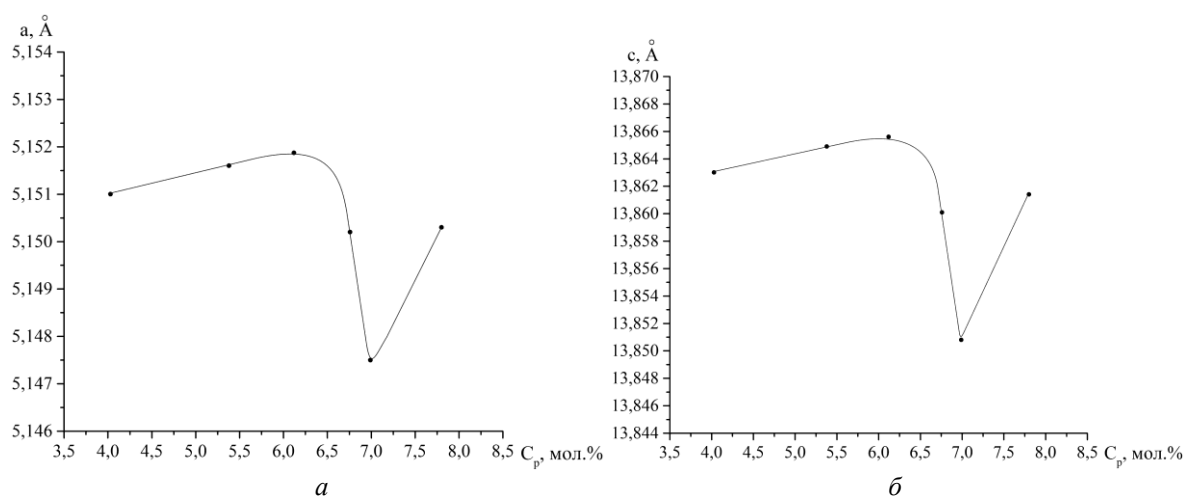


Рис.2. Зависимость периодов элементарной ячейки кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$  от концентрации ZnO в расплаве

В образце 3, концентрация ZnO  $C_b$  в котором равна 4,54 мол. % (соответственно, в расплаве  $C_p = 6,12$  мол. %), цинк частично занимает вакантные позиции лития, оставляя 4 % вакансий. Координата  $z$  цинка отличается от соответствующей координаты лития в кислородном октаэдре. Ниобия в позициях лития и вакансий в позициях ниобия нет. Формула модели дефектов  $[\text{Li}_{0,95} \text{Zn}_{0,01} \square_{0,04}] \text{NbO}_3$ . При возрастании количества цинка в образце 4  $C_b$  до 5,19 мол. % (соответственно, в расплаве  $C_p = 6,76$  мол. %) дефекты в ниобате лития описываются формулой  $[\text{Li}_{0,91} \text{Zn}_{0,04} \text{Nb}_{0,01} \square_{0,04}] \text{NbO}_3$ . Избыточные атомы ниобия и атомы Zn находятся в вакантных позициях лития, в сумме заполняя все вакантные узлы упаковки щелочного металла. Концентрация цинка в позициях лития практически соответствует концентрации его в кристалле. Вакантных позиций в подрешетке ниобия нет. В образцах 5 и 6 дефекты описываются формулой  $[\text{Li}_{0,94} \text{Zn}_{0,04} \text{Nb}_{0,01}] \text{NbO}_3$ , т. е. дефекты замещения лития ниобием сохраняются, концентрация цинка в позициях лития практически соответствует концентрации его в кристалле, а вакансий в подрешетке щелочного металла нет. Анализ результатов показывает, что во всех исследованных образцах  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  катионы цинка занимают вакантные в конгруэнтном кристалле позиции лития. Вакантных мест в позиции ниобия нет. В образце, полученном при концентрации цинка в расплаве 6,12 мол. %, цинк вытесняет все избыточные атомы ниобия из позиций лития, при этом сохраняются литиевые вакансии и электронейтральность кристалла. Таким образом, антиструктурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (катионов ниобия в позициях лития) в структуре этого кристалла  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  не обнаружено. В кристаллах  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  с более высокой концентрацией ZnO вновь возникают дефекты замещения лития ниобием ( $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ). При этом концентрация цинка в позициях лития практически соответствует концентрации его в кристалле  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ . Образование в кристалле  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$  антиструктурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  с увеличением концентрации катионов цинка, конкурирующих с катионами ниобия в процессе зарядовой компенсации за позиции лития, по-видимому, обусловлено увеличением образования фазы  $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ . Возникновение избыточной по литию фазы  $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$  должно приводить к уменьшению отношения  $\text{Li}/\text{Nb}$  в фазе ниобата лития и, соответственно, к повышению вероятности осуществления зарядовой компенсации в структуре ниобата лития путем локализации катионов ниобия в позициях лития с образованием антиструктурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . Таким образом, минимальные значения объема и периодов элементарной ячейки наблюдаются у кристаллов, полученных при концентрации цинка в расплаве, равной 6,99 мол. %. Катионы цинка замещают атомы лития в его вакантных позициях, при этом часть вакансии лития в образцах, полученных при концентрациях цинка в расплаве, больших 6,12 %, занята избыточными катионами ниобия. Причем в образце  $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ , полученном при концентрации ZnO в расплаве 7,8 мол. %, параметры элементарной ячейки равны параметрам элементарной ячейки кристалла, выращенного из расплава с концентрацией ZnO, равной 6,76 мол. %. На рис. 3 показан мотив соединения октаэдров и расположение атомов в элементарной ячейке ниобата лития.

Изменения в спектрах КРС при изменении концентрации ZnO наблюдаются как в области колебаний катионов ( $200\div300 \text{ см}^{-1}$ ), находящихся в кислородных октаэдрах  $\text{BO}_6$  ( $\text{B}=\text{Nb}, \text{Li}$ , легирующий катион), так и в области колебаний кислородных октаэдров ( $500\div900 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об изменении порядка чередования основных легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла при изменении его состава и о «возмущении» октаэдров  $\text{BO}_6$ . При этом наибольшее изменение испытывают ширины линий с частотами  $630$  и  $876 \text{ см}^{-1}$ , отвечающие соответственно фундаментальным колебаниям  $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии

атомов кислорода кислородных октаэдров  $O_6$  и валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода  $A_1(LO)$ -типа симметрии вдоль полярной оси в мостике B–O–B ( $B-Nb^{5+}$ ,  $Li^+$ , примесный катион, вакантный октаэдр) — рис. 4. Согласно правилам отбора [5], в геометрии рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$  должны проявляться фундаментальные колебания только  $E(TO)$ -типа симметрии. Однако вследствие наличия эффекта фоторефракции в геометрии  $Y(ZX)\bar{Y}$  в спектре фоторефрактивного кристалла  $LiNbO_3$ , с интенсивностью, пропорциональной величине эффекта фоторефракции, дополнительно проявляются колебания  $A_1(TO, LO)$ -типа симметрии, запрещенные правилами отбора для геометрии рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$  [5]. При этом наиболее удобной аналитической линией для оценки величины эффекта фоторефракции является линия с частотой  $630\text{ см}^{-1}$ . Вклад в увеличение ширины линий в спектре КРС при изменении состава кристалла  $LiNbO_3$  при постоянной температуре вносят, прежде всего, эффекты разупорядочения структуры [5]. Необходимо отметить также, что ширина линии с частотой  $630\text{ см}^{-1}$  испытывает, по сравнению с ширинами остальных линий, наиболее сильную концентрационную зависимость и наиболее сильные изломы (рис. 4), что, на наш взгляд, обусловлено анизотропным расширением кислородных октаэдров преимущественно вдоль полярной оси вследствие изменения механизма вхождения легирующих катионов  $Zn^{2+}$  в катионную подрешетку кристалла вблизи пороговых концентраций. Немаловажную роль в анизотропном расширении октаэдров может играть то, что ионный радиус катионов  $Zn^{2+}$  ( $0,74\text{ Å}$ ) больше ионных радиусов основных катионов  $Li^+$  и  $Nb^{5+}$  ( $0,68$  и  $0,66\text{ Å}$  соответственно) [5].

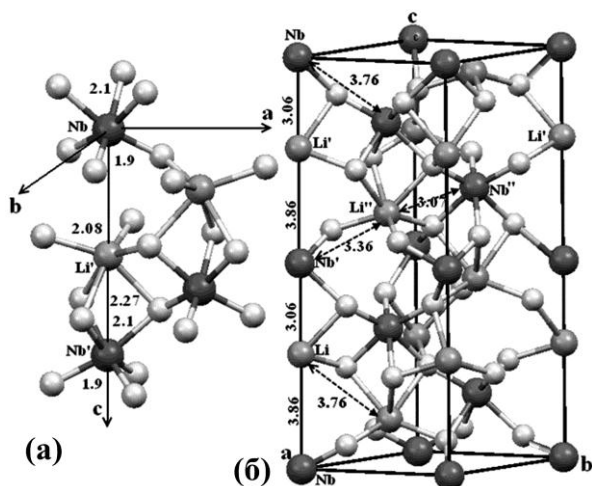


Рис. 3. Мотив соединения октаэдров (а) и расположение атомов в элементарной ячейке ниобата лития (б). Показан характер чередования коротких и длинных расстояний Nb–Li ( $Zn$ ,  $Nb_2$ )

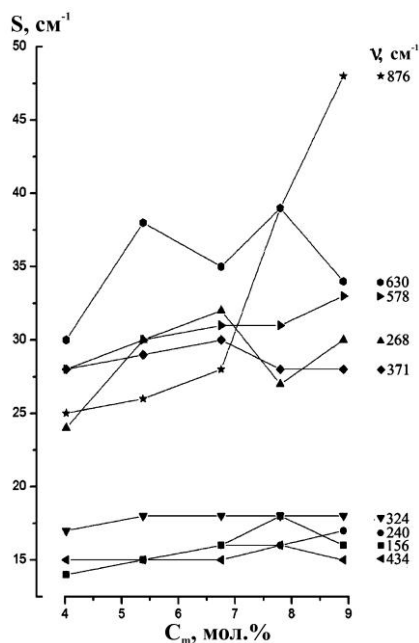


Рис. 4. Зависимости ширины ( $S$ ) линий в спектре КРС кристаллов  $LiNbO_3 : ZnO$  от концентрации  $ZnO$

Наличие анизотропного расширения уверенно проявляется в существенной зависимости от концентрации ширины линии с частотой  $876\text{ см}^{-1}$ , отвечающей валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода  $A_1(LO)$ -типа симметрии вдоль полярной оси в мостике В–О–В ( $\text{B-Nb}^{5+}$ ,  $\text{Li}^+$ , примесный катион, вакантный октаэдр) — рис. 4.

## Литература

1. Волк Т. Р., Рубинина Н. М. Нефоторефрактивные примеси в ниобате лития: магний и цинк // ФТТ. 1991. Т. 33, № 4. С. 1192–1201.
2. Refractive Indices of Zn-doped Lithium Niobate / U. Schlarb et al. // Optical Materials. 1995. Vol. 4. P. 791–795.
3. Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность / Т. С. Черная и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53, № 4. С. 612–617.
4. Growth and Properties of Zn Doped Lithium Niobate Crystal / Y. Zhang et al. // J. Cryst. Growth. 2001. Vol. 233. P. 537–540.
5. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н.В.Сидоров и др.. М.: Наука, 2003. 250 с.
6. Research of Concentration Conditions for Growth of Strongly Doped  $\text{LiNbO}_3$  : Zn Single Crystals / M. N. Palatnikov et al. // Advanced Materials — Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications; ed. by I. A. Parinov et al. Heidelberg; New York; Dordrecht; London: Springer, 2016. Vol. 175. P. 87–99.
7. Выращивание сильно легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  : Zn / М. Н. Палатников и др. // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 4. С. 428–432.
8. Uda S., Tiller W. A. The dissociation and ionization of  $\text{LiNbO}_3$  melts // J. Cryst. Growth. 1992. Vol. 121. P. 155–190.
9. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинин В. Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала. СПб.: Наука, 2002. С. 304.
10. Influence of Impurity Doping on the Partitioning of Intrinsic Ionic Species during the Growth of  $\text{LiNbO}_3$  Crystal from the Melt / H. Kimura et al. // J. Cryst. Growth. 2009. Vol. 311. P. 1553–1558.

## Сведения об авторах

### Палатников Михаил Николаевич

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru

### Сидоров Николай Васильевич

доктор физико-математических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
sidorov@chemy.kolasc.net.ru

### Бирюкова Ирина Викторовна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
birukova@chemy.kolasc.net.ru

### Макарова Ольга Викторовна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
makarova@chemy.kolasc.net.ru

### Palatnikov Mikhail Nikolayevich

Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru

### Sidorov Nikolay Vasilyevich

Dr. Sc. (Physics and Mathematics), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
sidorov@chemy.kolasc.net.ru

### Biryukova Irina Viktorovna

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
Granatira@mail.ru

### Makarova Olga Victorovna

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
makarova@chemy.kolasc.net.ru

## ВОЗМОЖНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КЕРАМИК ПРАКТИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**Е. К. Папынов<sup>1,2</sup>, О. О. Шичалин<sup>1</sup>, И. Г. Тананав<sup>1,2</sup>, В. А. Авраменко<sup>1,2</sup>, В. И. Сергиенко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

<sup>2</sup> Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

### Аннотация

Изучены возможности технологии искрового плазменного спекания (ИПС), передовой в области порошковой металлургии, для получения ультрасовременных функциональных керамик практического назначения. Представлены перспективы ИПС-синтеза керамик исключительного качества, востребованных электротехнической, авиационной, медицинской, ядерной и физико-технической отраслями. Предложены оригинальные способы формирования наноструктурированных керамик, основанные на комбинировании технологий мокрого (золь-гель) и твердофазного (ИПС) синтеза.

### Ключевые слова:

*функциональные материалы, наноструктурированные керамики, искровое плазменное спекание, порошковая консолидация, золь-гель синтез.*

## SPARK PLASMA SINTERING CAPABILITIES FOR SYNTHESIS OF FUNCTIONAL CERAMICS FOR PRACTICAL APPLICATION

**E. K. Papynov<sup>1,2</sup>, O. O. Shichalin<sup>1,2</sup>, I. G. Tananaev<sup>1,2</sup>, V. A. Avramenko<sup>1,2</sup>, V. I. Sergienko<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia

<sup>2</sup> Far-Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

### Abstract

The capabilities of spark plasma sintering (SPS) technique, advanced in the field of powder metallurgy, for fabrication of ultra-modern functional ceramics for practical application, have been studied. The SPS prospects for high-quality ceramics synthesis that in demand by the electrotechnical, aviation, medical, nuclear and physical-technical industries, have been presented. Novel methods for the formation of nanostructured ceramics that include the combination of the wet (sol-gel) and solid-phase (SPS) techniques, have been proposed.

### Keywords:

*functional materials, nanostructured ceramics, spark plasma sintering, powder consolidation, sol-gel synthesis.*

Технология искрового плазменного спекания (ИПС) является мировым трендом в области создания ультрасовременных керамических материалов уникального функционального назначения, обладающих превосходными эксплуатационными характеристиками и чрезвычайно востребованных промышленностью и современным обществом. Концепция технологии заключается в воплощении инновационных механизмов обработки (консолидации/спекания) порошковых материалов, которые ранее не были достигнуты традиционными способами порошковой металлургии. Передовая исключительность технологии выражается в высокоскоростной консолидации дисперсных материалов неограниченного химического и фракционного состава за счет электроимпульсного нагрева при механическом сдавливании. Параметры обработки дисперсных систем в электрическом поле постоянного импульсного тока с возможностью разогрева до 1000 °C/мин при силе тока в 1–10 кА импульсного типа с периодичностью 3,3–329 мс в режиме On/Off, а также с учетом прикладываемой силы сдавливания до 250 кН позволяют опережать активный рост зерна консолидируемого порошка, тем самым формируя структурные особенности нанокерамики.

Фундаментальная характеристика технологии ИПС весьма обширна и не имеет однозначного обоснования, в виду исключительной сложности физической картины всего процесса, связанного с наложением целого ряда механических, теплофизических и электрофизических эффектов [1]. Однако, несмотря на это, совокупность таких доказанных и возникающих при ИПС-процессе физических явлений, как генерация тепла Джоуля — Ленца, электромиграция, электропластичность, пондеромоторные силы, эффект перколяции, электромагнитный эффект «пинча», эффект Пельтье, электротранспорт, поляризация, корреляционные эффекты, межфазные реакции, диффузия атомов и др., дает возможность исключительно варьировать составом и структурной архитектурой получаемых керамик, включая операции с далеко неравновесными нано- и микроструктурными системами.

Кроме этого, неоспоримыми технологическими преимуществами ИПС-технологии перед традиционными методами являются низкие температуры синтеза (в среднем ниже на 300 °С), высокая скорость разогрева (среднее 150–200 °С/мин) и охлаждения (400 °С/мин), короткое время термовыдержки (минуты), одновременное спекание и прессование (однотактность), не требуется введение спекающих добавок, возможность достижения максимальной плотности материала (100 % от теоретического значения).

Результат такого технологического подхода в рамках настоящего исследования был воплощен в виде создания эксклюзивных и практически ориентированных наноструктурированных материалов, в частности:

- магнитная керамика (рис. 1) на основе композитных систем ( $\text{Fe} / \text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co} / \text{Sm}$ ) с намагниченностью насыщения ( $M_s$ ) ~ 50–150 эме/г, коэрцитивной силой ( $H_c$ ) ~ 4–3000 Э, площадью удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) ~ 10 м<sup>2</sup>/г, механической прочностью при сжатии ( $R_{сж}$ ) ~ 250 МПа [2]. Область применения — электротехника (постоянные магниты, сегнето- и пьезоэлектрики, конденсаторы и др.);

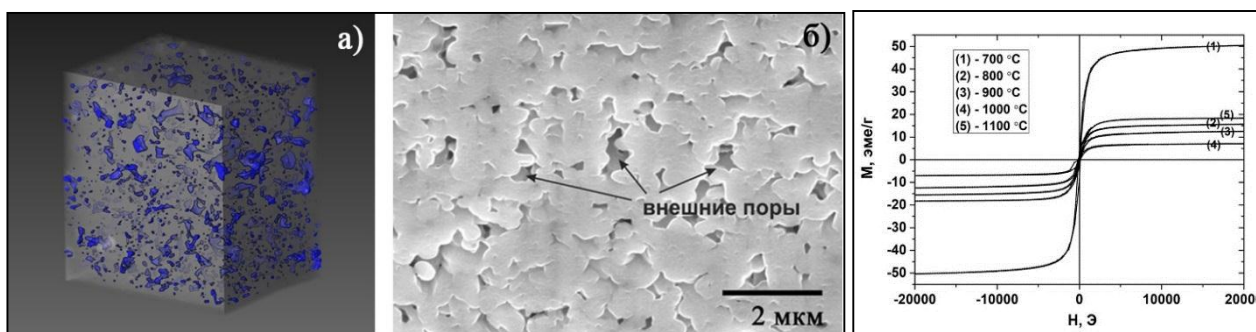


Рис. 1. Визуализация пористой структуры по методу FIB (а), а также РЭМ-изображение микроструктуры поверхности (б) образца магнитной керамики на основе железо-оксидной системы, полученной по технологии ИПС. На графике представлены полевые зависимости намагниченности насыщения образцов керамики от величины прикладываемого внешнего магнитного поля

- сверхвысокотемпературная карбидокремниевая керамика ( $\text{SiC}$  и  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  — рис. 2), пористость до 30 %, устойчивая в потоке диссоциированного воздуха при температуре разогрева > 2600 °С [3]. Область использования — авиация и ракетостроение (носовые обтекатели и кромки крыльев летательных аппаратов и боеголовок);

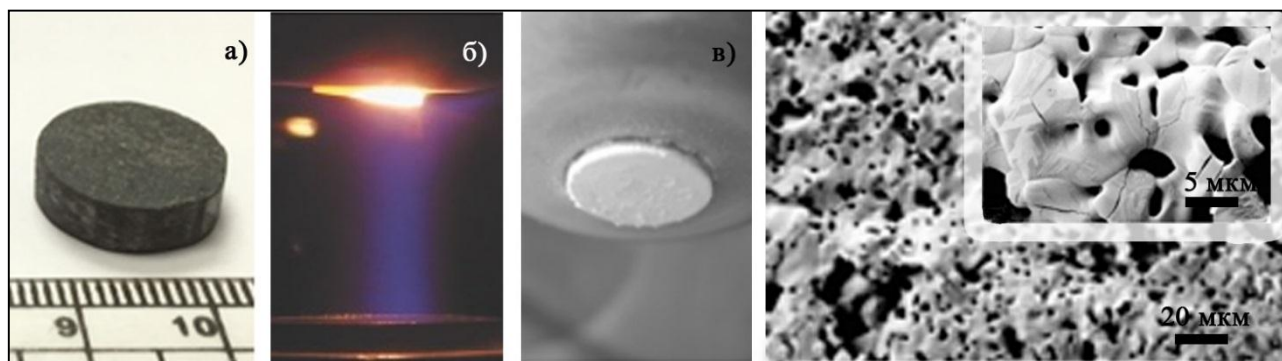


Рис. 2. Общий вид образца высокотемпературной композитной керамики  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  (а), а также вид образца в процессе испытаний при его плазмохимической обработке (более 2600 °С) в потоке диссоциированного воздуха (б) и после испытаний (в), включая РЭМ-изображения микроструктуры поверхности образца, подвергнувшегося испытаниям

- биоактивная/инертная керамика (рис. 3) на основе  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и их композитных форм с ГАП, ТКФ и благородные металлы с бимодальной пористой структурой (размер пор 100–500 нм и 1–500 мкм), площадь удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) ~ 10 м<sup>2</sup>/г, механическая прочность при сжатии ( $R_{сж}$ ) ~ 50–400 МПа [4]. Область использования — хирургия, костная инженерия (импланты/искусственные матриксы, каркасы для восстановления, замещения, регенерации поврежденных костных тканей);



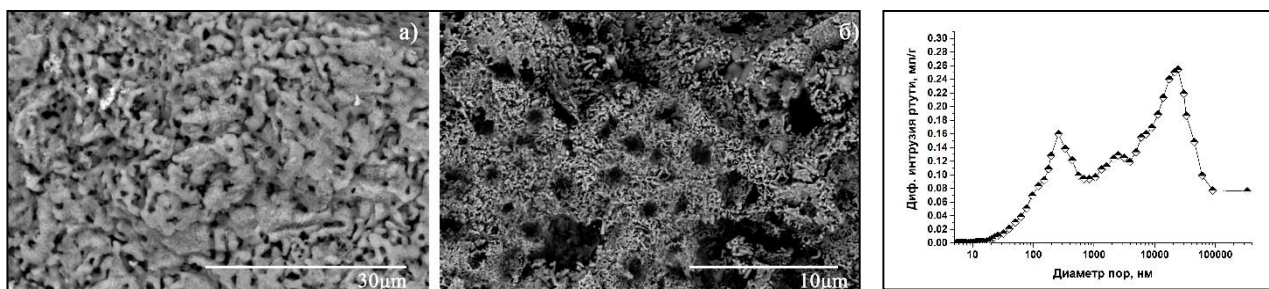


Рис. 3. РЭМ-изображения микроструктуры поверхности (а, б) и зависимость интрузии ртути в пористый объем биокерамического волластонита ( $\text{CaSiO}_3$ ) с бимодальным распределением пор по размерам, полученного комбинированным способом темплатного золь-гель и ИПС-синтеза

- керамические и стеклокерамические матрицы (рис. 4) различного состава для иммобилизации радионуклидов, количество вмещаемых радионуклидов от 20 мас. %, скорость выщелачивания по  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  не менее  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  г/см<sup>2</sup>·сут, механическая прочность при сжатии ~ 490 МПа, погрешность при дозировании удельной активности  $\pm 5$  мас. % [5, 6]. Область применения — ядерная промышленность/радиоизотопная продукция (источники ионизирующего излучения, РИТЭГи, радионуклидные сорбционные генераторы, единицы хранения ТРО и др.);

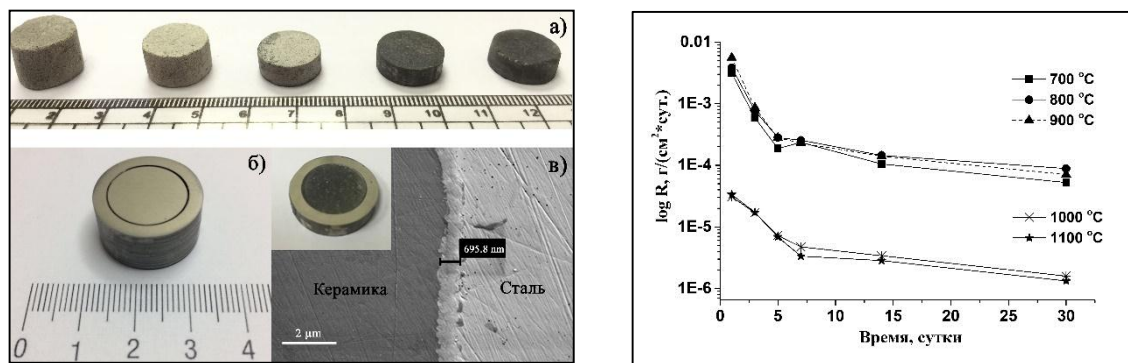


Рис. 4. Общий вид керамических матриц (а), содержащих цезий, а также прототип изделия ИИИ-закрытого типа на основе гамма излучателя  $^{137}\text{Cs}$  (б) и микрофотография продольного среза изделия (в), полученного по технологии ИПС при различных температурах (700–1100 °C).

На графике представлена скорость выщелачивания цезия из исследуемых керамических матриц

- ядерная керамика (рис. 5) на основе диоксида урана ( $\text{UO}_2$ ) с высокой плотностью таблеточного изделия — 97,5–98,4 % от теоретического значения — с полным отсутствием примеси углерода, с контролируемым размером зерна [7]. Область применения — атомная промышленность (керамическое ядерное топливо);

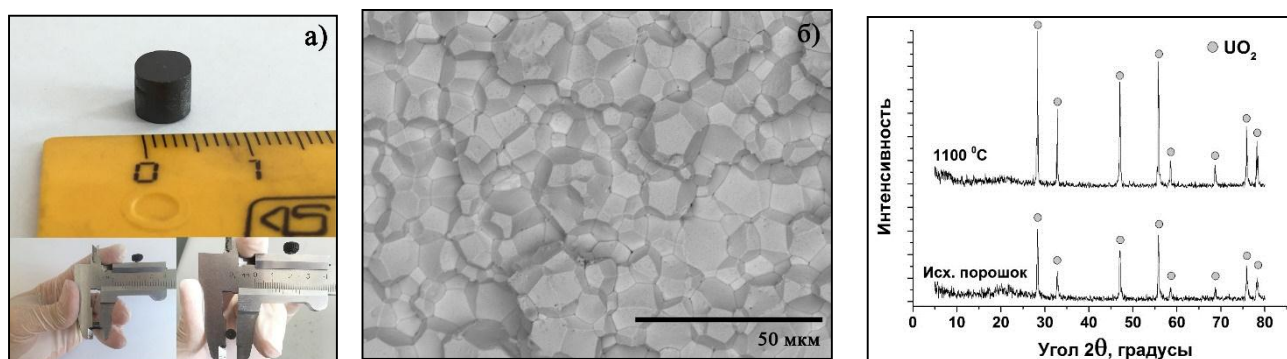


Рис. 5 Общий вид (а) керамического изделия в виде топливной таблетки на основе  $\text{UO}_2$ , полученной по технологии ИПС при 1100 °C, РЭМ-изображение микроструктуры поверхности данного изделия (б), а также дифрактограммы исходного порошка  $\text{UO}_2$  и полученного керамического топлива

- прозрачная (оптическая) керамика (рис. 6) на основе иттрий-алюминиевого граната (ИАГ), допированного неодимом  $\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , с высокоомогенной структурой со средним размером частиц ~ 710 нм

и величиной пропускания света в диапазоне видимых волн  $\sim 70\text{--}75\%$  [8]. Область применения — лазерная оптика (высокоапертурный лазерный элемент, оптические линзы, люминесцирующие экраны и др.).

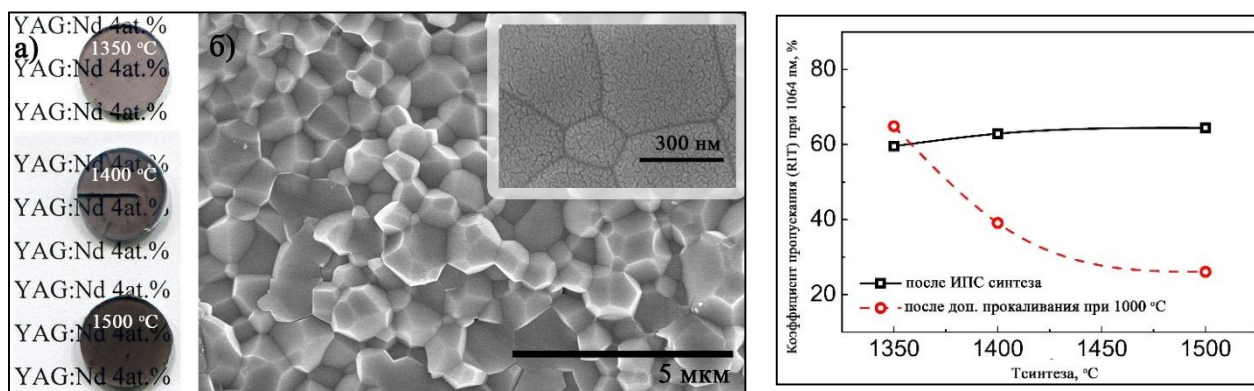


Рис. 6. Общий вид оптически прозрачной керамики на основе системы ИАГ (а), полученной по ИПС-технологии при различных температурах (1350, 1400, 1500 °C), РЭМ-изображения микроструктуры данной керамики (б), а также зависимость коэффициента пропускания света ( $\lambda = 1064$  нм) от температуры получения оптических образцов

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-20097).

## Литература

1. Anselmi-Tamburini U., Groza J. R. Critical assessment: electrical field/current application — a revolution in materials processing/sintering? // *Materials Science and Technology*. 2017. P. 1–8.
2. Fabrication of magnetic ceramic materials based on nanostructured hematite powder by spark plasma sintering / E. K. Papynov et al. // *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2016. Vol. 11, no. 9. P. 5864–5870.
3. Preparation of porous SiC-ceramics by sol — gel and spark plasma sintering / E. P. Simonenko et al. // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2017. Vol. 82. P. 748–759.
4. Sol-gel and SPS combined synthesis of highly porous wollastonite ceramic materials with immobilized Au-NPs / E. K. Papynov et al. // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. P. 8509–8516.
5. Spark Plasma sintering as a high-tech approach in a new generation of synthesis of nanostructured functional ceramics / E. K. Papynov et al. // *Nanotechnology in Russia*. 2017. Vol. 12, no. 1–2. P. 49–61.
6. Способ иммобилизации радионуклидов Cs<sup>+</sup> в алюмосиликатной керамике: заявка на патент РФ на изобретение № 2017143093, приоритет от 08.12.2017 г. / Папынов Е. К., Шичалин О. О., Тананаев И. Г., Авраменко В. А., Сергиенко В. И.
7. Махров П. В., Папынов Е. К. Применение технологии электроимпульсного спекания под давлением для производства топливных таблеток UO<sub>2</sub> // Тезисы докладов Седьмой Российской школы по радиохимии и ядерным технологиям. Озерск, 2016. С. 112.
8. Transparent 4 at % Nd<sup>3+</sup> : Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramic by reactive spark plasma sintering / D. Yu. Kosyanov et al. // *AIP Conference Proceedings*. 2017. Vol. 1874. Art. no. 040017.

## Сведения об авторах

### Папынов Евгений Константинович

кандидат химических наук, Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия; Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия  
papynov@mail.ru

### Шичалин Олег Олегович

аспирант, Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия  
oleg\_shich@mail.ru

### Тананаев Иван Гундарович

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия; Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия  
geokhi@mail.ru

### Авраменко Валентин Александрович

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия; Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия  
avramenko1@yandex.ru

### Сергиенко Валентин Иванович

академик РАН, доктор химических наук, Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия  
sergienkovi@yandex.ru

**Papynov Evgeniy Konstantinovich**

PhD (Chemistry), Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia, Far-Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

papynov@mail.ru

**Shichalin Oleg Olegovich**

Postgraduate Student, Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia

oleg\_shich@mail.ru

**Tananaev Ivan Gundarovich**

Corresponding Member of RAS, Dr. Sc. (Chemistry), Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia; Far-Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

geokhi@mail.ru

**Avramenko Valentin Aleksandrovich**

Corresponding Member of RAS, Dr. Sc. (Chemistry), Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia; Far-Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

avramenko1@yandex.ru

**Sergienko Valentin Ivanovich**

Academician of RAS, Dr. Sc. (Chemistry), Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia

sergienkovi@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.94-99

УДК 541.49 : [546.7 + 546.9]

## **ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КАТИОННЫХ, АНИОННЫХ И ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 3D-МЕТАЛЛОВ**

**С. И. Печенюк, Д. П. Домонов, А. Н. Гостева, Ю. П. Семушина, Л. Ф. Кузьмич**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

### **Аннотация**

Рассмотрено термическое поведение катионных, анионных и двойных комплексных соединений 3d-металлов (Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Cr) и отчасти серебра, золота и платиновых металлов с координированными аммиаком, органическими аминами, мочевиной, псевдогалогенидами, оксалатом и нитритом. Показано, что в процессе термолиза, проводимого в неравновесных условиях, двойные комплексы выдерживают нагревание до 200–250 °C вне зависимости от их термодинамической устойчивости.

### **Ключевые слова:**

*термическое поведение, комплекс, 3d-металлы, лиганды, термодинамическая устойчивость.*

## **THERMAL DECOMPOSITION OF CATIONIC, ANIONIC AND DOUBLE COMPLEX COMPOUNDS OF 3D METALS**

**S. I. Pechenyuk, D. P. Domonov, A. N. Gosteva, Yu. P. Semushina, L. Ph. Kuz'mich**

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*

### **Abstract**

The paper considers the thermal behavior of cationic, anionic and double complex 3d metals compounds (Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Cr) and partly silver, gold and platinum metals with coordinated ammonia, organic amines, urea, pseudohalogenide, oxalate and nitrite ions. It has been shown that in these thermolysis unequilibrium conditions double complexes survive the heating to 200–250 °C without relation with their thermodynamic stability.

### **Keywords:**

*thermal behavior, complex, 3d metals, ligands, thermodynamic stability.*

Термическое разложение комплексных соединений разного рода признано ныне перспективным методом получения композиционных материалов, многие из которых не могут быть получены иными методами, например, ряд метастабильных биметаллических систем или металл-углеродных композиций [1]. Термолиз, в общем, представляет собой твердофазный сложный процесс, включающий окислительно-восстановительные реакции и реакции замещения в объеме твердой фазы и на границах раздела твердых фаз, образование новых твердых фаз и границ раздела с формированием пористой структуры, кристаллизацию и высвобождение

(элиминирование) газов из твердой фазы. Для управления процессом нужно принимать во внимание следующие факторы. Во-первых, природу центральных атомов и лигандов, которые определяют термодинамические и кинетические свойства соединений. Во-вторых, поскольку образование новых твердых фаз и элиминирование газообразных продуктов термолитического разложения сопряжены с перемещением (диффузией) атомов внутри твердой фазы и через границы раздела, большое значение имеет кристаллическая структура исходного и промежуточных продуктов. Анализ литературных данных показывает, что в большинстве случаев структуры двойных комплексных соединений (ДКС) являются островными, т. е. комплексные катионы и анионы в известном порядке занимают чередующиеся позиции в кристаллической решетке, не будучи связаны между собой ничем, кроме электростатических сил и слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Островные ДКС преобладают для платиновых металлов (ПМ), но для 3d-металлов довольно часто встречаются также линейные и трехмерные структуры. В пользу применения термолитического разложения ДКС для получения биметаллических материалов часто приводят соображение, что строго определенные стехиометрические соотношения между составляющими комплекс атомами обеспечивают высокую гомогенность получаемого материала. Это верно, скорее, для подгруппы ПМ, которые имеют высокое сродство друг к другу, обеспечивающее образование их твердых растворов, для 3d-металлов это сродство значительно меньше, и гомогенные материалы получаются, только если металлы образуют твердые металлические растворы или шпинели.

Как будет видно из последующего, природа атмосферы, в которой проводится термолитическое разложение, имеет, наряду с природой комплекса, решающее значение для результатов термолитического разложения. Окислительная и восстановительная атмосферы видоизменяют природу продуктов термолитического разложения за счет взаимодействия с ними, инертная атмосфера и вакуум не изменяют качественно элементный состав продуктов термолитического разложения по сравнению с исходным веществом. Это очень важно учитывать при рассмотрении процесса термолитического разложения, поэтому следует указывать, в какой атмосфере проводили термолитическое разложение авторы той или иной оригинальной работы.

Рассмотрение термолитического разложения катионных, анионных и двойных комплексов отдельно позволит нам установить очередность стадий процесса. Для катионных комплексов характерно наличие во внутренней сфере нейтральных лигандов (вода, аммиак, амины, мочевины и их производные) и простых кислотных остатков во внешней сфере. Кроме того, в большинстве случаев эти соединения содержат несколько молей кристаллизационной воды на моль комплекса. Из числа нейтральных лигандов наиболее часто употребляются аммиак и органические диамины, образующие наиболее прочные и инертные соединения с переходными металлами второй половины вставных декад. Установлено, что при термолитическом разложении в окислительной и инертных средах сначала отщепляется внешнесферная вода и потом ступенчато аммиак, что сопровождается эндотермическими эффектами. По мере удаления нейтральных лигандов устойчивые внешнесферные анионы, такие как галогениды или оксалат и сульфат, могут частично вступать во внутреннюю сферу. Если комплексные соли были галогенидами, в остатке от прокалывания остаются галогениды ЦИ. Если это были нитраты, то в инертной среде тоже образуются нитраты ЦИ, которые при нагревании разлагаются со взрывом. Конечными твердыми продуктами термолитического разложения любого комплекса в атмосфере воздуха являются оксиды ЦИ, в вакууме — галогениды из галогенидов, всегда оксиды из взрывоопасных нитратов и перхлоратов [2]

По вопросу о соотношении между термодинамической и термической устойчивостью комплексов было показано [3] в 1966 г и рассмотрено на примере серии диаминов первого переходного ряда элементов состава  $[M(py)_2X_2]$ , что термическая устойчивость комплекса коррелирует с термодинамической константой устойчивости, определенной в растворе, и с энергией связи, определяющей дальнюю область поглощения в ИК-спектре, а сильно разветвленный скелет лигандов приводит к уменьшению термической устойчивости. Однако количественно наблюдаемые эффекты малы: соответственные точки на термограммах отличались на 20–50 град. Сравнение термограмм аминов 3d-элементов показывает, что для аммиачных катионных комплексов термическая устойчивость слабо коррелирует с величиной константы устойчивости; корреляция с энтальпией образования этилендиаминовых гексаминов отсутствует.

Сравнение результатов термического анализа как катионных комплексов, так и ДКС показывает очень большое сходство соответствующих кривых ТГ, ДТГ и ДСК (рис. 1). Начальный период термолитического разложения (нагрев до 200–250 °С, потеря массы ~ 30 %) характеризуется, прежде всего, отщеплением части нейтральных лигандов комплексного катиона, после чего комплексы теряют первоначальную структуру, и говорить об их устойчивости уже не имеет смысла. Широкое расхождение кривых ТГ после этой температуры (рис. 2) относится уже не к самим комплексам, а к продуктам их разложения. Выделение нейтральных лигандов, особенно аммиака, происходит для всех катионных комплексов в очень узкой температурной области, совершенно независимо от величины константы устойчивости.

Данные о природе газообразных продуктов термических превращений нейтральных лигандов в катионных комплексах неполны: известно, что одним из продуктов термолитического разложения аминов является аммиак, но нет определенных сведений о поведении углеродного скелета. Хорошо изучены термические превращения координированной мочевины, которая плавится, возгоняется и разлагается с образованием аммиака, изоциановой кислоты, воды и углекислоты.

Анионные комплексы представляют собой ацидокомплексы, т. е. лигандами, образующими их, являются кислотные остатки. Далеко не все они обеспечивают устойчивость комплексов и постоянный состав при нормальных условиях. По-видимому, не представляет большого интереса исследование термического поведения соединения, не обладающего хотя бы относительной стабильностью в обычных условиях (от нескольких часов до нескольких суток при комнатной температуре). Галогенид-ионы дают устойчивые комплексы только с благородными металлами, ртутью и свинцом. Псевдогалогениды ( $CN^-$ ,  $CNS^-$ ), нитрит- и оксалат-ионы позволяют получить устойчивые ацидокомплексы 3d-, 4d-, 5d-металлов второй половины вставных декад и

некоторых *p*-металлов. Другие случаи редки. Для галогенидных комплексов ПМ в области низких температур характерны внутримолекулярные перегруппировки. Цианок комплексы широко изучены и для ПМ, и для 3d-металлов, довольно много работ по оксалатным и нитриток комплексам. При термолизе цианок комплексов в ходе эндотермических превращений отщепляются цианогруппы в виде дициана или синильной кислоты. Цианогруппы, координированные никелем, разлагаются на углерод и азот. Особенно подробно изучен термолиз красной и желтой кровяной солей  $K_3[Fe(CN)_6]$ : при нагревании до 200 °С медленно превращается в  $K_4[Fe(CN)_6]$ , а при 250 °С и выше полностью превращается в поташ и  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  [4].  $K_4[Fe(CN)_6]$  устойчив на воздухе до 200 °С, а затем при 250 °С также превращается в поташ и  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ . В ходе реакции во всех трех случаях выделяется дициан. При окислительном термолизе  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$  образуются  $K_4Fe(CN)_6$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$  и  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ ,  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_3C$ ,  $Fe$ ,  $FeO$ ,  $KFeO_2$ ,  $\beta$ - $FeOOH$ ,  $KOCN$ ,  $K_2CO_3$  и  $KCN$  [5].

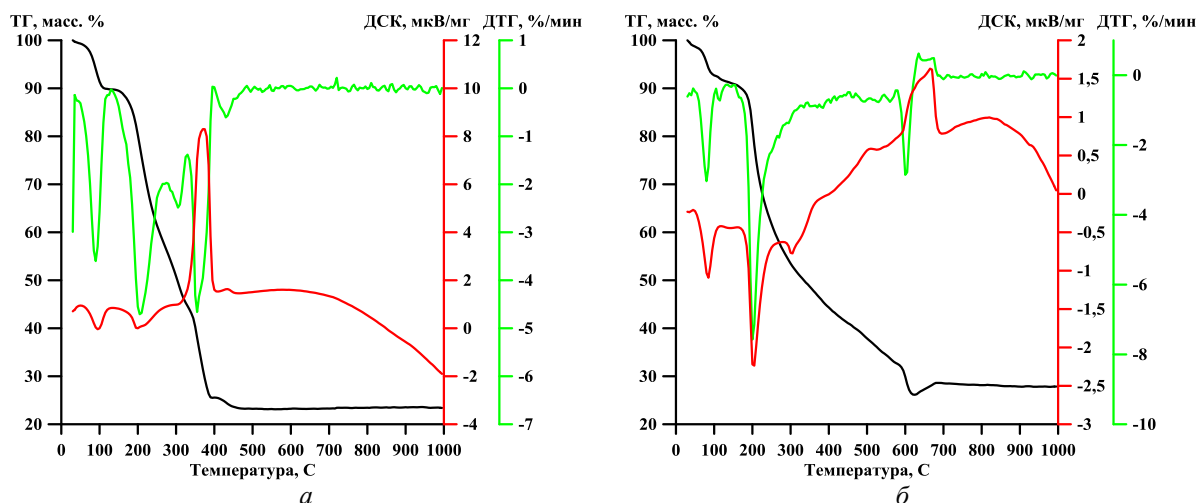


Рис. 1. Типичные кривые термического анализа ДСК в атмосфере: а — воздуха; б — аргона

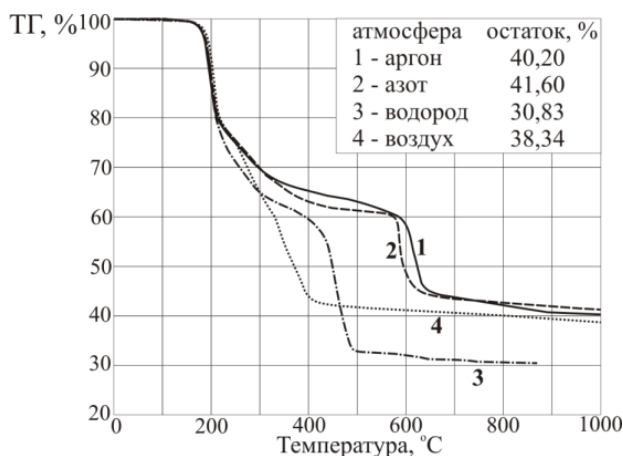


Рис. 2. Кривые ТГ в различных газовых средах, пример для ДСК  $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$

Методом соосаждения [6–8] синтезированы соединения-аналоги — молекулярные магниты  $K_{0,8}Ni_{1,1}[Fe(CN)_6] \cdot 4,5 H_2O$ ,  $Cu_{1,5}[Fe(CN)_6] \cdot 6 H_2O$  и  $K_{0,2}Co_{1,4}[Fe(CN)_6] \cdot 7 H_2O$  и исследовано их термическое разложение в атмосфере аргона. При нагревании ферромагнитные комплексы превращаются в парамагнитные в связи с изменением характера мостиковых связей:  $Fe^{III}-CN-Ni^{II}$  (Co, Cu)  $\rightarrow$   $(Cu, Ni)Co^{II}-CN-Fe^{III}$ . Соединения имеют гранецентрированную кубическую структуру с константой ячейки около 10 Å.  $K_{0,8}Ni_{1,1}[Fe(CN)_6] \cdot 4,5 H_2O$  разлагается при около 550 °С с образованием твердого раствора NiFe кубической гранецентрированной структуры и аморфного углерода;  $K_{0,2}Co_{1,4}[Fe(CN)_6] \cdot 7 H_2O$  разлагается при 300 °С с образованием аналогичной системы (25 мас. % C), и  $Cu_{1,5}[Fe(CN)_6] \cdot 6 H_2O$  разлагается при около 370 °С. Надо заметить, что NiFe-остаток от прокалывания содержит 14 мас. % C, а в интервале 600–800 °С в нем существует метастабильная фаза CuFe. Аналогичное исследование  $Ni_{1,5}[Fe(CN)_6] \cdot 10 H_2O$  описано в работе [9], однако результаты несколько иные, чем в [6]. Так, при 250 °С соединение диспропорционирует на  $Ni_2[Fe(CN)_6] \cdot 2 H_2O$  и  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ , при 620 и 800 °С найдены остатки от прокалывания, состоящие из интерметаллидов NiFe и  $Ni_3Fe$ . При 800 °С в остатке содержится 37,5 % C от исходного содержания. Принимая во внимание данные работ [6–10], можно считать, что для цианометаллатов характерно, что при нагревании в инертной атмосфере координированные цианогруппы разлагаются с выделением свободного азота и углерода.



Термическая устойчивость  $K_3[M(Ox)_3] \cdot nH_2O$  зависит от природы  $M$  следующим образом:  $Cr > Fe, Co$ , хотя константа устойчивости комплекса  $Co$  значительно выше, чем железа. Основная потеря массы для комплексов кобальта и железа приходится на интервал температур 200–300 °С, тогда как у весьма термодинамически неустойчивого роданидного комплекса — на интервал 300–400 °С. При одном и том же координированном лиганде наименее термически устойчив будет тот комплекс, ЦИ которого является наиболее сильным окислителем (здесь  $Co > Fe \gg Cr$ ). Конечным продуктом термолитического разложения трисоксалатного комплекса [11, 12] на воздухе является  $Fe_2O_3$ , а если во внешней сфере есть калий, то с примесью оксалата (260 °С) и карбоната калия (380 °С), а при 580 °С — феррат (III) калия. На воздухе при 260 °С образуется биядерный интермедиат  $K_6Fe^{II}_2(C_2O_4)_5$  с выделением  $CO_2$ , где ионы железа соединены тетраденатной оксалатогруппой. Конечный продукт свыше 500 °С представляет собой смесь  $Fe_2O_3$  и поташа. В вакууме вместо оксида образуется чистое железо. В атмосфере воздуха и  $CO_2$  и в вакууме соединения разлагаются ступенчато, дегидратация начинается от 300 °С, затем разлагается оксалат с выделением  $CO_2$ , и образуются оксалаты двухвалентных металлов и кобальта. При 900 °С образуется карбонат бария и  $Co_3O_4$ . В числе газовых продуктов наблюдается  $CO$ , соотношение  $CO : CO_2 \sim 1; 1,5$  и метан. Природа внешнесферного катиона щелочного металла сильно влияет на термическую стойкость гексанитрокобальтатов за счет поляризующего действия катиона на анион.

Сравнение термического поведения анионных комплексов показывает, что только цианидные комплексы железа и кобальта сохраняют свой исходный состав до ~ 400 °С, при этом при около 350 °С  $K_3[Fe(CN)_6]$  отщепляет 0,5 моля дициана. Разложение остальных комплексов начинается уже с 60–70 °С и интенсивно протекает до ~ 200 °С, что относится непосредственно к разложению комплекса. Процессы, происходящие при более высоких температурах, следует считать реакциями промежуточных продуктов прокалывания комплексов. Первая большая потеря массы для оксалатных комплексов связана с отщеплением первой оксалатогруппы, а вторая — с разложением интермедиата. Практически одинаковая устойчивость оксалатных комплексов кобальта и железа связана, очевидно, с восстановлением  $Co(III)$  до  $Co(II)$ , в результате чего влияние термодинамической устойчивости нивелируется.  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ , разлагаясь при около 230 °С, далее сохраняет постоянную массу до 650 °С, когда нитрит натрия переходит в оксид. Остаток от прокалывания роданидного комплекса близок к 58 %, которые соответствуют остатку состава  $3 K_2SO_4 + Cr_2O_3$  [13, 14], который образуется в области 750 °С. Последние два примера особенно ярко показывают, что в области высоких температур процессы уже не связаны со структурой исходного комплекса.

Итак, мы все более убеждаемся, что взаимосвязь между термодинамической и термической устойчивостью комплекса практически отсутствует. Природа газовой среды для термолитического разложения анионных комплексов имеет очень большое значение, и тем большее, чем сложнее координированные лиганды. В атмосфере воздуха интересующие нас лиганды ( $CN^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ) главным образом окисляются (сгорают) с образованием  $CO_2$ ,  $N_2$  и оксидов азота. Металл ЦИ образует оксиды, как и в случае катионных соединений. В инертной среде процесс разложения значительно усложняется: наблюдается образование карбидов ц. а., оксалатов и карбонатов и значительных количеств свободного углерода. К сожалению, нам не удалось найти достаточно обширных сведений о поведении анионных комплексов в восстановительной среде ( $H_2$ ).

Для изучения термолитического разложения ДКС ПМ в основном использованы соединения, содержащие в катионе координированный аммиак, а в анионе — галоиды. Главный интерес представляли промежуточные продукты и твердые остатки от прокалывания. Разнообразие ДКС ПМ очень велико из-за возможности комбинировать катионы и анионы шести ПМ и золота. Возможности для 3d-металлов гораздо скромнее, так как не во всех случаях устойчивы аммиачные комплексы, не образуются галогенидные комплексы и в ряде случаев не образуются труднорастворимые ДКС, которые иначе невозможно выделить. Поэтому приходится пользоваться более сложными лигандами, и интерес к химизму протекания термолитического разложения, особенно в инертной и восстановительной среде, возрастает. В этой части статьи особенно велик процент наших собственных данных: изучены ДКС с координированными этилен- и пропилендиаминами, мочевиной, циано-, тиоциано-, нитро- и оксалатогруппами. Во всех случаях термолитический разложение таких ДКС в атмосфере воздуха происходит так, как показывают типичные кривые на рис. 1, а: До 100–120 °С выделяется координированная вода, в области 200–300 °С происходит отщепление лигандов из катиона (аммиака, аминов, мочевины), которые отчасти выделяются в неизменном виде, начинается их разложение и выделение аммиака, а если анион содержит цианогруппы, то небольшое выделение циановодорода, а при 300–320 °С начинается окисление углерода в остатках лигандов, сопровождаемое широким экзотермическим эффектом и широким пиком выделения  $CO_2$ . Около 450–550 °С реакция обычно заканчивается. Все они менее устойчивы к нагреванию на воздухе, чем исходные монокомплексы, и допускают нагревание на воздухе не более чем до 200 °С. При термолитическом разложении на воздухе твердыми продуктами являлись простые или смешанные оксиды ц. а. При наличии в комплексе серосодержащего лиганда  $SCN^-$  образовывались также сульфиды и сульфаты ц. а. В области температур 200–350 °С твердые остатки рентгеноаморфны, кроме меди. Эти остатки уже не являются исходными ДКС, а представляют собой осколки структур.

На рисунке 1, б приведены типичные кривые термолитического разложения этих же ДКС в инертной (обычно аргон) атмосфере. Наиболее сложным образом происходит термическое разложение ДКС в инертной атмосфере, если они содержат в качестве анионной части цианометаллаты. В качестве твердых продуктов термолитического разложения в инертной атмосфере образуются интерметаллиды, твердые растворы и бинарные смеси металлов-комплексобразователей (за исключением хрома). Если лиганды содержат кислород (мочевина,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ), то в твердом остатке

обязательно присутствует примесь оксидов ц. а. При термоллизе в атмосфере аргона ДКС, содержащих амины и цианогруппы, в интервале температур от ~ 300 до 600 °С наблюдается большая потеря массы, ИКС газообразных продуктов в этой области также регистрирует сильное одновременное выделения  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCN}$ . В интервале 600–720 °С наблюдается потеря 6–10 % массы, которую мы относим к выделению элементарного азота из оставшихся цианогрупп, так как при проведении ИКС-анализа ГПТР не было зафиксировано какого-либо сигнала, соответствующего этой потере массы в указанной области температур. Процесс потери массы в атмосфере аргона происходит вплоть до 1000 °С и, возможно, даже при этом не заканчивается. Остатки от прокалывания во всех интервалах температур показывают содержание углерода, значительно превышающее таковое при соответствующих температурах в атмосферах воздуха и водорода, например, 45,5 % при термоллизе при 900 °С ДКС  $[\text{Co(en)}_3][\text{Fe(CN)}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Выделение каждого газообразного продукта в инертной атмосфере происходит в несколько четко выраженных стадий, чего не наблюдалось в атмосфере воздуха, пиков выделения больше, они выше и шире по температурному интервалу. Так, в атмосфере воздуха газообразные продукты выделяются в 1–2 (ДКС  $[\text{Co(en)}_3][\text{Fe(CN)}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}_5(\text{tn})_9][\text{Fe(CN)}_6]_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) или 2–3 стадии (ДКС  $[\text{Cu}(\text{tn})_3][\text{Fe(CN)}_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), а в  $\text{N}_2$  наблюдается 3 или больше стадий для всех ДКС.

Провести термический анализ в атмосфере, содержащей водород (гелий + 8 об. %  $\text{H}_2$ ), удалось только для нескольких соединений. Кривые термического анализа в этом случае очень похожи на соответствующие кривые для инертных атмосфер (аргона, азота), хотя процесс заканчивается при несколько меньшей температуре, чем в аргоне, образованием металлов ЦИ. Установлено, что качественно газовые продукты в атмосфере  $\text{H}_2$  совпадают с продуктами в воздухе и инертной среде, но повышенный выход  $\text{NH}_3$  и пониженный выход  $\text{CO}_2$  и/или  $\text{HCN}$  говорят в пользу частичного гидрирования лигандов.

На основании анализа литературного материала и проведенных систематических исследований процесс термического разложения ДКС  $[\text{M}^1\text{L}_6]_x[\text{M}^2\text{X}_6]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{L} = \text{ur, tn, en}$ ,  $\text{X} = \text{CN}^-$ ,  $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) можно представить следующим образом, по мере повышения температуры.

1. Обезвоживание ДКС с разрывом водородных связей.
2. Разрушение кристаллической структуры ДКС с одновременным распадом катиона и аниона.
3. Лиганды  $\text{L}$  в результате распада катионной части ДКС в свободном виде равномерно распределяются в массе остатка и частично выделяются в газовую фазу в свободном виде, частично подвергаются деструкции.
4. Анионная часть ДКС разлагается таким образом, что остаются цианиды или оксалаты  $\text{M}^2$ , которые затем распадаются либо на  $\text{N}_2$  и углерод (цианиды), либо с выделением  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  (оксалаты), отдавая часть кислорода ц. и. Эти продукты остаются в системе, если отсутствует возможность реакции между  $\text{L}$  и  $\text{X}$ , как в ДКС  $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , и если газовая среда не содержит реагента (инертная среда), способного взаимодействовать с ними и ЦИ.
5. Если в атмосфере есть такой реагент ( $\text{O}_2$  или  $\text{H}_2$ ), продукты термоллиза и ЦИ продолжают реагировать с ним до образования устойчивых соединений (оксидов или металлов).

Пока внутренняя сфера катионов и анионов ДКС не вполне разрушена, природа газовой атмосферы не влияет на ход термоллиза. Различия в ходе термоллиза в зависимости от атмосферы (рис. 2) — это результат взаимодействия с атмосферой уже не ДКС, а продуктов его разложения, состав и соотношение которых зависит от первоначального состава ДКС, поэтому для получения функциональных материалов необходимо ориентироваться на первоначальный состав, но также исследовать весь ход термоллиза до установления постоянной массы остатка. Удаление летучих продуктов термоллиза потоком газа вызывает сдвиг равновесия в сторону их образования, поэтому расхождения в составе продуктов, полученных в статическом и динамическом режиме, являются закономерными. Анализ приведенных в литературе данных показал, что термическая устойчивость ДКС никак не связана с их термодинамической устойчивостью в растворе, что, по-видимому, естественно, так как процесс термоллиза обычно проводится в проточном реакторе с удалением части продуктов и, следовательно, является неравновесным. Видно, что никакие ДКС переходных элементов не выдерживают нагревания выше 200–250 °С, а после их разрушения ход процесса определяется свойствами остаточных твердых продуктов. Термическая устойчивость ДКС еще понижается, если ЦИ обладает значительными окислительными свойствами, как, например, катион  $\text{Co}(\text{III})$ , а лиганды — восстановительными свойствами.

## Литература

1. Шубин Ю. В. Формирование и структурно-фазовые превращения наноразмерных биметаллических частиц на основе благородных металлов: автореф. дис. ... докт. хим. наук: 02.00.04. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2009. 34 с.
2. Thermal properties of polycrystalline  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$ . Crystal structure and phase transitions / J. Hetmanczyk et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. Vol. 118. P. 1049–1056.
3. Bowman P. B., Rogers L. B. Effect of metal ion and ligand on thermal stability of metal amine complexes // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. Vol. 28. P. 2215–2224.
4. Wolski W., Porawski W. Thermische Zersetzung des Hexacyano-Ferrat (III) // J. Therm. Anal. 1975. Vol. 7. P. 139–147.
5. Kunrath J. I., Muller C. S., Frank E. Thermal decomposition of potassium hexacyanoferrate (II) trihydrate // J. Therm. Anal. 1978. Vol. 14. P. 253–264.
6. Thermal-induced microstructural changes of nickel-iron cyanide / C. W. Ng et al. // J. Phys. Chem. A. 2000. Vol. 104. P. 8814–8822.

7. Structure and magnetic properties of copper (II) hexacyanoferrate (III) compound / C. W. Ng et al. // J. Physics and Chem. of Solids. 2001. Vol. 62. P. 767–775.
8. Ng C. W., Ding J., Gant L. M. Microstructural changes induced by thermal treatment of cobalt (II) hexacyanoferrate (III) compound // J. Solid State Chem. 2001. Vol. 156. P. 400–407.
9. Термическое разложение цианок комплексов железа в инертной атмосфере / С. И. Печенюк и др. // Изв. РАН. Серия хим. 2015. Т. 2. С. 322–328.
10. A study on thermal decomposition of  $K_3[Fe(CN)_6]$  and  $KFe[Fe(CN)_6]$  in helium [Text] / H. Chen et al. // Chem. J. Chinese Univ. (Eng. Ed.). 1988. Vol. 4, no. 2. P. 8–11.
11. Broadbent D., Dollimore D., Dollimore J. The thermal decomposition of oxalates. Part IX. The thermal decomposition of the oxalate complexes of iron // J. Chem. Soc. (A). Inorg. Phys. Theor. 1967. P. 451–454.
12. Sanyal T. K., Dass N. N. Synthesis and the thermal decomposition of iron (III) tris(oxalato)ferrate (III) tetrahydrate // J. Inorg. Nucl. Chem. 1980. Vol. 42. P. 811–813.
13. Домонов Д. П. Исследование термического разложения двойных комплексных соединений металлов первого переходного ряда: автореф. дис. ... канд. хим. наук.. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2009. 19 с.
14. Гостева А. Н. Термическое разложение двойных комплексных соединений металлов первого переходного ряда: дис. ... канд. хим. наук.. СПб.: СПбГУ, 2017. 167 с.

#### *Сведения об авторах*

##### **Печенюк София Ивановна**

доктор химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
pechenyuk@chemy.kolas.net.ru

##### **Домонов Денис Петрович**

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
domonov@chemy.kolas.net.ru

##### **Гостева Алевтина Николаевна**

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
fiona\_tolk@bk.ru

##### **Семущина Юлия Петровна**

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
semushina@chemy.kolas.net.ru

##### **Кузьмич Любовь Филипповна**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН,  
г. Апатиты, Россия  
pechenyuk@chemy.kolas.net.ru

##### **Pechenyuk Sofiya Ivanovna**

Dr. Sc. (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
pechenyuk@chemy.kolas.net.ru

##### **Domonov Denis Petrovich**

PhD (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
domonov@chemy.kolas.net.ru

##### **Gosteva Alevtina Nikolaevna**

PhD (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
fiona\_tolk@bk.ru

##### **Semushina Yuliya Petrovna**

PhD (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
semushina@chemy.kolas.net.ru

##### **Kuz'mich Lyubov Philippovna**

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
pechenyuk@chemy.kolas.net.ru



## СИНТЕЗ ОДНОМЕРНЫХ ИЗОЛИРОВАННЫХ МИКРОТРУБОК НА ОСНОВЕ Ni–Zn-ФЕРРИТОВ ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНДУКЦИОННОГО НАГРЕВА

**Е. В. Ребров<sup>1,2</sup>, П. Гао<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Университет Уорвик, г. Ковентри, Великобритания

<sup>2</sup> Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия

<sup>3</sup> Университет Хунань, г. Чанша, Китай

### Аннотация

На сегодняшний день основным методом производства современных функциональных материалов является керамическая технология. При изготовлении многокомпонентных оксидных соединений с применением керамической технологии трудно достичь высокой однородности химического состава. В данной работе для синтеза одномерных изолированных трубок микронного размера (микротрубок) на основе  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  использовался метод темплатного золь-гель синтеза. Представлены результаты по исследованию физико-химических и магнитных свойств полученных материалов методами рентгенофазового анализа, адсорбции азота, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и магнитометрии с вибрирующим зондом. Исследовано влияние температуры прокалики на электромагнитные свойства полученных ферритов. Показано, что увеличение температуры прокалики с 873 до 1273 К уменьшает удельную поверхность образцов с 80,7 до 17,0 м<sup>2</sup>/г за счет увеличения размера зерна. Максимальное значение коэрцитивности (88,1 Э) получено при прокалике при температуре 973 К. Данные образцы обладают максимальной скоростью нагрева (4,36 Вт/г) в поле СВЧ.

### Ключевые слова:

*N–Zn-ферриты, керамические трубки микронного размера, магнитные свойства, СВЧ-нагрев.*

## SYNTHESIS OF ONE DIMENSIONAL ISOLATED Ni–Zn FERRITE MICROTUBES FOR INDUCTION HEATING APPLICATIONS

**E. V. Rebrov<sup>1,2</sup>, Pengzhao Gao<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> School of Engineering, University of Warwick, Coventry, UK

<sup>2</sup> Tver State Technical University, Tver, Russia

<sup>3</sup> Hunan University, Changsha, China

### Abstract

Ceramic technology is currently the main method for industrial production of advanced functional materials. However this method does not allow to achieve highly uniform chemical composition. In this study, one-dimensional isolated  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  microtubes have been prepared via a template assisted sol-gel method. Temperature dependence of the structural and magnetic properties was studied via XRD, N<sub>2</sub> adsorption, SEM, TEM, and VSM. The effect of calcination temperature on magnetic properties of the resulting materials has been studied. An increase in calcination temperature from 873 to 1273 K caused a decrease in the specific surface area from 80,7 to 17,0 m<sup>2</sup>/g due to an increase of the grain size. The microtubes calcined at 973 K have the highest coercivity of 88,1 Oe and demonstrated the largest specific heating rate of 4,36 W/g in a radiofrequency field at 295 kHz.

### Keywords:

*Ni–Zn ferrite, ceramic microtubes, magnetic properties, radio frequency heating.*

### Introduction

Recently, the unusual morphologies of metal oxides, such as ordered porous particles, fibers, rods, and hollow structures have attracted much attention as their performance strongly depends on their chemical composition and their textural properties such as morphology, surface area, and pore size [1, 2]. In particular, hollow metal oxides with tubular structures have been extensively investigated because they offer advantages over other shapes, including a high surface area, narrow pore size distribution, and enhanced mass transfer rate [3]. Especially, microtubes have a large importance in the miniaturization of components and devices because of their small diameter and high aspect ratio, which makes them ideal candidates to load guest species such as biomolecules and catalysts [4]. In recent year, Ni–Zn ferrites were applied in high-frequency device applications due to their high values of chemical stability and saturation magnetization. When exposed to an AC magnetic field, Ni–Zn ferrites undergo a magnetization reversal process leading to energy losses which generate heat. The current methods for preparation of hollow structures include template approach, dry or wet spinning and electrospinning [4]. As the microstructure and magnetic

properties of ferrite materials are rather sensitive to their preparation method, many methods are not commercially viable at a meaningful scale due to complexity, long synthesis time, or cross contamination with impurities. In this way, the template approach is very simple and cost-effective preparation method compared to the other synthesis methods.

The goal of this study was to develop a template assisted sol-gel method for the synthesis of one dimensional isolated Ni–Zn ferrite microtubes (NZF microtubes) with high specific heating rate using natural cotton fiber templates. The influence of calcination temperature on the structural, magnetic and RF heating properties of the materials obtained was investigated.

## Experimental

Ni–Zn ferrite microtubes with a nominal composition of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  were prepared by the template assisted sol-gel synthesis following the approach described in our previous study [5]. Solution A was prepared by dissolution of the corresponding metal nitrates in ethanol (all from Aldrich Co., ACS grade). Citric acid was dissolved in ethanol in a separate vessel to produce solution B which was added into solution A and the resulting mixture was stirred for 4 h. Then an ammonia solution was added dropwise till a pH of 2,4, the mixture was stirred for 24 h and then it was absorbed by cotton fibers. These cotton fibers were dried in 353 K. The samples were calcined at a desired temperature in the 873–1273 K range for 1 h to produce the corresponding ferrite microtubes. The microtubes are labeled as NZF–T hereafter, where index T represents the calcination temperature in K.

The phase composition of the samples was determined using an X-ray diffractometer (X'Pert PRO) with Cu  $K\alpha$  radiation produced at 40 kV and 27,5 mA, at a scanning rate of  $5^\circ 2\theta/\text{min}$  and a step of  $0,02^\circ$ . The morphology was characterized by scanning electron microscopy (JSM–6700F, Jeol, Oxford) equipped with an energy dispersive spectrometer (EDS). The specific surface area was determined by nitrogen adsorption at 77 K on a nitrogen adsorption apparatus (Micromeritics NOVA 1000E). The magnetization curves of the as-prepared samples were measured by a vibrating sample magnetometer (Princeton Measurements Corporation MicroMag 3900 VSM) equipped with a 2 Tesla electromagnet at several temperatures in the range from 298 to 833 K. The saturation magnetization ( $M_s$ ), remnant magnetization ( $M_r$ ), coercivity ( $H_c$ ) and hysteretic losses were evaluated from the magnetization curves.

The RF properties of the samples were characterized by their specific absorption rate (SAR). The SAR is determined by the thermal energy released by the material in a external magnetic field with a frequency of 295 kHz and an intensity of 500 Oe.

## Results and discussion

XRD spectra of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  microtubes calcined at different temperatures are shown in Figure 1. It can be seen that the spinel phase is formed in the entire temperature range studied (873–1273 K).

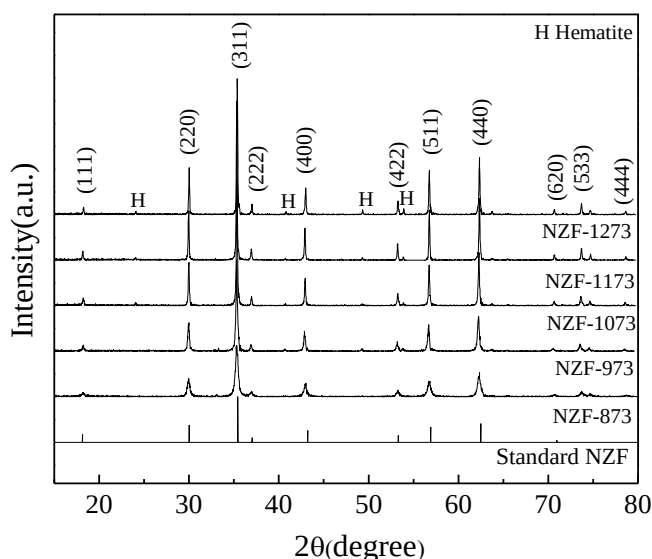


Fig. 1. XRD patterns of the  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  microtubes

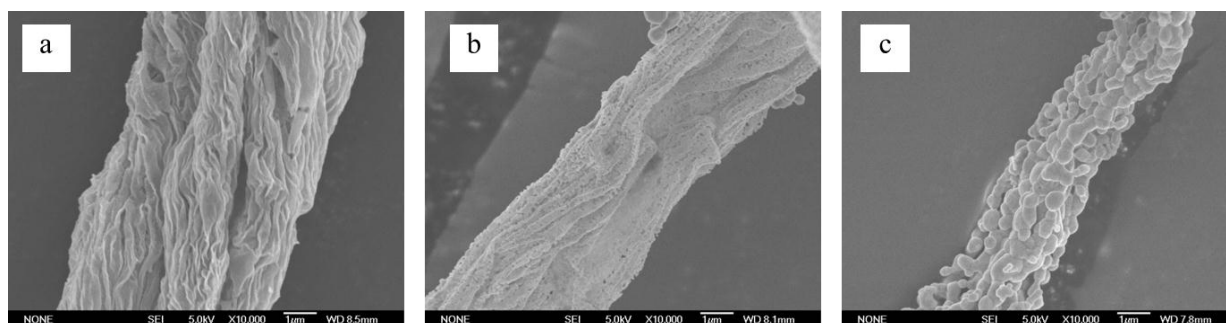
The unit cell parameter, interplanar spacing, average crystal size and specific surface area of the microtubes calcined at different temperatures are listed in Table 1. As the temperature increases, the specific surface area decreases by a factor of nearly five due to progressive aggregation of small crystallites into larger particles.

Figure 2 shows characteristic SEM images of the template and  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  microtubes calcined at different temperatures. It can be seen that one-dimensional isolated ferrite microtubes are obtained. The microtubes with a low degree of crystallinity are obtained after calcination at 873 K which agrees with the XRD data. Their mean diameter is 6  $\mu\text{m}$  (Figure 2, a). The microtubes with a mean diameter of  $3,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$  and with a higher degree of crystallinity were obtained after calcination at 1073 K (Figure 2, b). They are formed by rather uniform nanoparticles with a size of 80 nm and they have a higher length-to-diameter ratio of 12. After calcination at 1273 K, the microtubes with a mean diameter of  $2,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$  were obtained. A characteristic feature of the fibers is the presence of small channels along the radial direction.

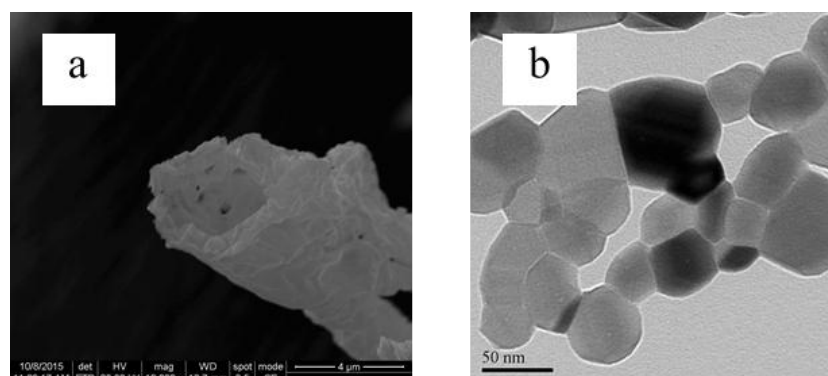
Table 1

Physical properties of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  microtubes calcined at different temperatures

| Sample                                          | NZF-873 | NZF-973 | NZF-1073 | NZF-1173 | NZF-1273 |
|-------------------------------------------------|---------|---------|----------|----------|----------|
| $d_{311}$ interplanar spacing (nm)              | 2,5392  | 2,5391  | 2,5378   | 2,5363   | 2,5330   |
| Unit cell parameter (nm)                        | 0,8430  | 0,8429  | 0,8423   | 0,8423   | 0,8413   |
| Average crystal size (nm)                       | 25,3    | 37,2    | 73,6     | 95,4     | 112      |
| Specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 80,7    | 63,7    | 44,3     | 29,4     | 17,0     |

Fig. 2. SEM images of (a) NZF-873; (b) NZF-1073; (c) NZF-1273 microtubes. Scale bar is 1  $\mu\text{m}$ 

In order to study the structure transition during calcination, characteristic SEM images of the microtubes calcined at different temperatures were taken. As the temperature increases, the template and the gel absorbed in the surface layer of the template are decomposed causing an interfacial solid-state reaction which yields interconnected ferrite particles (Fig. 3, a). The tube diameter decreases after calcination at higher temperatures due to increased size of individual ferrite nanoparticles. The individual nanoparticles can be seen in a TEM image (Fig. 3, b). They have the shape of irregular polyhedrons with a mean size between 50 and 80 nm. The observed particle size is somehow larger than the crystallite size obtained from the XRD study due to the formation of connecting necks between the two neighboring particles during calcination. No large aggregated nanoparticles was observed confirming much higher degree of dispersion as compared with a non-templated synthesis method [6]. Due to this fact, the specific area of the  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  microtubes was considerably enhanced in this study,

Fig. 3. Characteristic SEM image of cross sectional view (scale bar is 4  $\mu\text{m}$ ) (a) and TEM image of NZF-1073 microtubes (b)

Room temperature hysteresis loops of the  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  microtubes calcined at different temperatures are shown in Figure 4 and their magnetic parameters are listed in Table 2. The maximum value of saturation magnetization exceeds that of the bulk  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrite (56 emu/g) in all samples. The saturation magnetization in nanoparticles is influenced by both the intrinsic (composition, preferential site occupancy of the cations, exchange effect) and extrinsic factors (microstructure and grain size) [6]. The increased mean crystal size increases saturation magnetization. However the exchange interaction between the Ni-Zn ferrite and the hematite impurity decreases the saturation magnetization in the samples calcined at higher temperatures [6]. The highest coercivity of 88.1 Oe is observed in NZF-973 as its grain size (37.2 nm, Table 1) is only slightly above the critical domain size (22.2 nm, Table 2). In the multidomain region, the coercivity decreases as the grain size increases from 37.2 to 112 nm. As the calcination temperature increases, the Curie temperature of the microtube increases from 532 to 549 K (Table 2). A similar trend was observed by Sepelak et al. for nanostructured Mg ferrites [7].

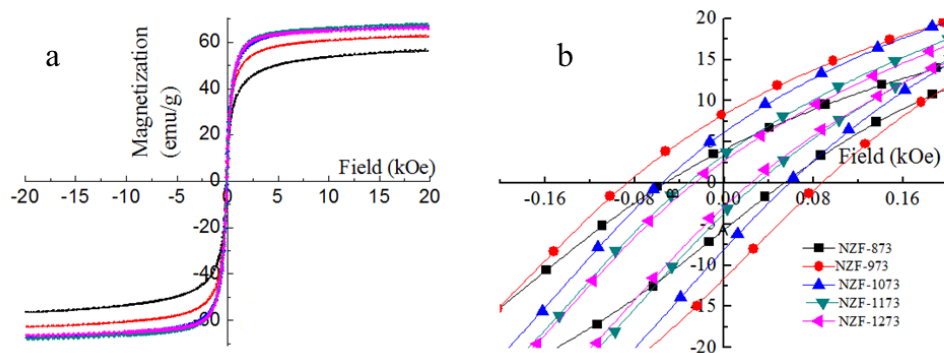


Fig. 4. Magnetization curves of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  microtubes calcined at different temperatures (a), hysteresis loops at a larger magnification (b)

Table 2

Magnetic properties of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  microtubes calcined at different temperatures

| Sample                           | NZF-873 | NZF-973 | NZF-1073 | NZF-1173 | NZF-1273 |
|----------------------------------|---------|---------|----------|----------|----------|
| Saturation magnetization (emu/g) | 56,6    | 62,8    | 67,8     | 67,1     | 66,6     |
| Coercivity (Oe)                  | 56,9    | 88,1    | 56,6     | 31,4     | 26,1     |
| Curie temperature (K)            | 532     | 534     | 535      | 537      | 549      |
| Critical domain size (nm)        | 27,3    | 22,2    | 19,1     | 19,5     | 20,1     |
| Specific heating rate (W/g)      | 2,45    | 4,36    | 3,10     | 2,30     | 2,10     |

Figure 5, a shows the temperature dependence of the coercivity of the  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  microtubes. The coercivity shows a non-monotonous temperature dependence with a local maximum in the range between 573 and 823 K, which is slightly above their Curie temperature. Below the Curie temperature, the coercivity decreases with an increase in temperature in accordance with the ferromagnetism theory as the degree of atomic thermal vibration increases. Above the Curie temperature, an internal induced magnetic field is formed via a preferred orientation of the magnetic moments in the microtubes in the direction opposite to that of the applied magnetic field. The magnitude of this effect is proportional to the magnetic susceptibility, which decreases with temperature resulting in a decrease of coercivity. However such coercivity behavior cannot be accounted for by exclusively considering the temperature dependence. The characteristic internal stress in the isolated microtubes may result in the anomalous coercivity behavior since the internal stress induces anisotropy in the microtubes. The presence of temperature-dependent mechanical stresses acting on the domain walls must be considered as a cause of the observed behavior.

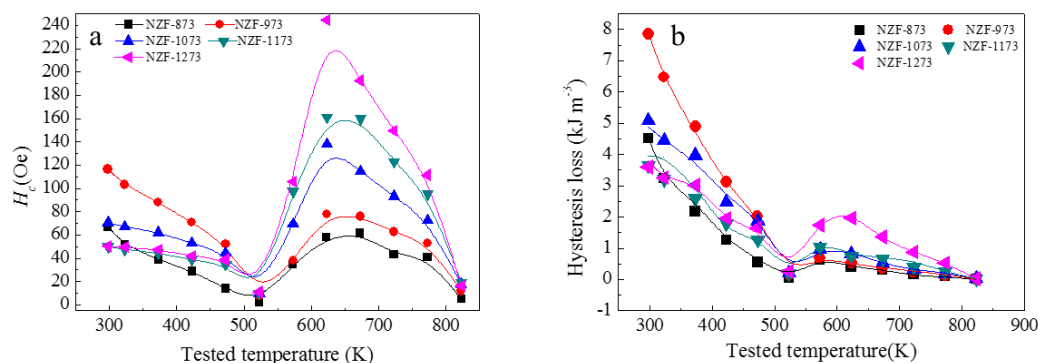


Fig. 5. Coercivity(a) and hysteresis loss (b) of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  microtubes as a function of temperature

Figure 5, b shows hysteresis loss of the microtubes as a function of tested temperature. Due to a non-zero saturation magnetization and a moderate coercivity, the microtubes could be heated by RF heating in the temperature range above their Curie temperature. This is a unique feature of these materials which was not observed in the nanoparticles of the same phase composition.

From the viewpoint of application of the obtained materials in catalytic reactors under radiofrequency heating, it is important that they possess high specific surface area and demonstrate high specific heating rate which allows to maintain desired temperature inside the reactor. It can be seen that the sample with a mean particle size of 37 nm demonstrated the best combination of specific surface area and the largest specific heating rate in RF field of 295 kHz.

To conclude, we report here the synthesis of a new generation of one-dimensional isolated Ni–Zn ferrite microtubes displaying heating properties at elevated temperatures considerably larger than any previously described material. The unique heating properties of these materials was shown to result from the formation of an isolated one-dimensional ferromagnetic tubular structure with a diameter in the 4–6 micron range and a mean particle size close to the critical domain size. These materials can be

coated with various catalysts and they have been used for fine chemicals synthesis a continuous-flow reactor working under RF heating [8, 9]. This process offers the possibility to perform catalytic transformations in small and decentralized units, taking profit of the high energy efficiency and a possibility for fast scale-up [10].

#### Acknowledgements

The financial support from the Science and Technology Planning Project of Hunan Province, China (2012WK3023), and the Russian Science Foundation (project 15-13-20015) is gratefully acknowledged.

#### References

1. Gain A. K., Zhang L., Liu W., Microstructure and material properties of porous hydroxyapatite-zirconia nanocomposites using polymethyl methacrylate powders // Mater. Design. 2015. Vol. 67. P. 136–144.
2. Synthesis and characterization of hollow metal oxide micro-tubes using a biomaterial template / K.-J. Hwang et al. // Biomass Bioenergy. 2014. Vol. 68. P. 62–66.
3. Bao N., Wei Z., Ma Z., Si-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> continuous fibers: preparation by centrifugal spinning and photocatalytic properties // J. Hazard. Mater. 2010. Vol. 174. P. 129–136.
4. Preparation of carbon microtubes by carbonizing the fluff of chinarr tree and their application as supercapacitor electrodes / Y. Ma et al. // Chin. J. Inorg. Chem. 2012. Vol. 663. P. 546–550.
5. Structural and magnetic properties of Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x = 0, 0.5 and 1) nanopowders prepared by sol-gel method P. Gao et al. // J. Magnet. Mater. 2013. Vol. 348. P. 44–50.
6. Magnetic properties, exchange coupling and novel stripe domains in bulk SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/(Ni, Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites / A. L. Xia et al. // J. Phys. D. 2014. Vol. 47. P. 415004.
7. Mechanically induced cation redistribution in magnesium ferrite and its thermal stability / V. Šepelák et al. // Solid State Ionics. 2001. Vol. 141–142. P. 677–682.
8. Chatterjee S., Degirmenci V., Rebrov E. V. Design and operation of a radio-frequency heated micro-trickle bed reactor for consecutive catalytic reactions // Chem. Eng. J. 2015. Vol. 281. P. 884–891.
9. Design of a radio frequency heated isothermal micro-trickle bed reactor / S. Chatterjee et al. // Chem. Eng. J. 2014. Vol. 243. P. 225–233.
10. Houlding T., Rebrov E. V. Application of alternative energy forms in catalytic reactor engineering // Green Proc. Synth. 2012. Vol. 1. P. 19–31.
11. Effect of Pr<sup>3+</sup> substitution on the microstructure, specific surface area, magnetic properties and specific heating rate of Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Pr<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized via sol-gel method / B. Yan et al. // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 639. P. 626–634.

#### Сведения об авторах

##### Ребров Евгений Викторович

доктор технических наук, кандидат химических наук, Университет Уорвик, г. Ковентри, Великобритания;  
Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия  
e.rebrov@warwick.ac.uk

##### Пенжао Гао

кандидат химических наук, Университет Хунань, г. Чанша, Китай  
gaopengzhao7602@hnu.edu.cn

##### Rebrov Evgeny Victorovich

Dr. Sc. (Engineering), Ph.D (Chemistry), University of Warwick, Coventry, UK; Tver State Technical University, Tver, Russia  
e.rebrov@warwick.ac.uk

##### Pengzhao Gao

PhD (Chemistry), Hunan University, Changsha, China  
gaopengzhao7602@hnu.edu.cn

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.104-109

УДК 544.02 : 544 – 971

## ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ГАФНИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

**В. Л. Столярова, В. А. Ворожцов, С. И. Лопатин**

*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия*

#### Аннотация

Керамика на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов представляет интерес для создания новых материалов высшей огнеупорности. В обзоре обсуждаются термодинамические свойства, полученные в рассматриваемых системах различными методами высокотемпературной химии.

Показана актуальность продолжения высокотемпературных исследований термодинамических свойств систем, содержащих оксиды гафния и редкоземельных элементов, для оптимизации условий получения и применения материалов высшей огнеупорности.

**Ключевые слова:**

*термодинамика, высокотемпературная масс-спектрометрия, оксидная керамика, оксид гафния.*

**PERCULARITIES OF THERMODYNAMIC DESCRIPTION OF SYSTEMS BASED ON HAFNIA AND RARE EARTH OXIDES AT HIGH TEMPERATURES**

**V. L. Stolyarova, V. A. Vorozhtcov, S. I. Lopatin**

*Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*

**Abstract**

Ceramics based on hafnia and rare earth oxides is promising for production of new highly refractory materials. The review presents a discussion of thermodynamic properties obtained in the systems under consideration by various methods of high temperature chemistry. The urgency to continue the study of thermodynamic properties in the systems consisting of hafnia and rare earth oxides has been shown in order to optimize synthesis and application conditions of the highly refractory materials.

**Keywords:**

*thermodynamics, high temperature mass spectrometry, oxide ceramics, hafnia.*

Известно, что керамика на основе оксида гафния и оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) характеризуется низкой летучестью компонентов, высокой термической и химической стабильностью [1]. Неоднократно показана ее перспективность для создания широкого спектра новых материалов от высокотемпературных защитных покрытий [2, 3] и форм для литья лопаток газотурбинных двигателей [4, 5] до материалов для ядерной промышленности и для новых источников электроэнергии [6, 7]. Преимущества керамики высшей огнеупорности на основе  $\text{HfO}_2$  по сравнению с традиционно используемыми материалами на основе  $\text{ZrO}_2$  неоднократно рассмотрены в работах [8, 9].

При разработке керамики высшей огнеупорности необходимо учитывать возможность изменения физико-химических свойств материалов из-за изменения их химического или фазового состава вследствие избирательного испарения компонентов [10, 11] и возможности высокотемпературных фазовых превращений. Для учёта указанных явлений, сопровождающих синтез и эксплуатацию высокотемпературных материалов, необходима информация как о процессах испарения систем на основе оксидов гафния и РЗЭ, так и о термодинамических свойствах для прогнозирования физико-химических характеристик керамики высшей огнеупорности. Следует особенно отметить, что информация о термодинамическом описании систем на основе оксидов гафния и РЗЭ при высоких температурах позволяет развивать статистико-термодинамические подходы, в рамках которых могут быть найдены корреляции изменений термодинамических свойств и структуры, а также может быть выполнена оптимизация фазовых диаграмм рассматриваемых систем в рамках подхода CALPHAD. Этим обусловлена актуальность изучения термодинамических свойств систем, содержащих оксиды гафния и РЗЭ, при высоких температурах.

Имеются лишь немногочисленные данные о термодинамических свойствах бинарных систем  $\text{Re}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ , где Re — это РЗЭ, при высоких температурах, в основном найденных методами высокотемпературной масс-спектрометрии, высокотемпературной калориметрии и рентгеновского фазового анализа.

Процессы испарения и термодинамические свойства системы  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  изучены масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в работе [12]. Было показано, что при температуре 2600 К наблюдалось преимущественное испарение  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и обогащение конденсированной фазы оксидом гафния. Были получены только концентрационные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над системой  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  при указанной температуре, однако определение термодинамических свойств компонентов в конденсированной фазе не проводилось.

Термодинамические свойства системы  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  изучались неоднократно [13–17]. Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена были получены концентрационные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над образцами системы  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  [13], а также активностей компонентов и избыточных энергий Гиббса в конденсированной фазе при температуре 2843 К. Полученные величины термодинамических свойств свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеальности в рассматриваемой системе [14]. Отметим, что активности  $\text{HfO}_2$  в системе  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  были определены экспериментально, а активности  $\text{Y}_2\text{O}_3$  были получены в результате эксперимента, а также рассчитаны по уравнению Гиббса — Дюгема. При расчете по уравнению Гиббса — Дюгема было сделано допущение о существовании непрерывного твёрдого раствора в системе  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  при температуре 2843 К. Это не противоречит известной фазовой диаграмме рассматриваемой системы [18, 19] при содержании  $\text{Y}_2\text{O}_3$  от 0 до 45 мол. %, однако при дальнейшем увеличении содержания  $\text{Y}_2\text{O}_3$  наблюдается переход в расплав. Несмотря на это, авторы [14] констатировали удовлетворительное в пределах погрешности измерений соответствие

активностей  $Y_2O_3$ , найденных экспериментально и рассчитанных по уравнению Гиббса — Дюгема. В работе [14] также была показана возможность применения модели регулярных растворов для описания термодинамических свойств системы  $Y_2O_3$ – $HfO_2$ . Авторы [15] методом высокотемпературной масс-спектрометрии определили парциальные давления молекулярных форм пара во всей области концентраций системы  $Y_2O_3$ – $HfO_2$  при температуре 2735 К, уделив особое внимание корректному получению парциальных давлений кислорода. Была построена изотермическая  $P$ – $x$  диаграмма состояний системы  $Y_2O_3$ – $HfO_2$  для общего давления пара и парциальных давлений всех молекулярных форм пара, идентифицированных при температуре 2735 К над образцами системы  $Y_2O_3$ – $HfO_2$ . В работе [17] методом высокотемпературной масс-спектрометрии были получены температурные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара только над одним из образцов системы  $Y_2O_3$ – $HfO_2$  (89 мол. %  $Y_2O_3$ ) в широком температурном интервале от 2109 до 2267 К.

Методом высокотемпературной калориметрии растворения были получены энтальпии образования из оксидов твёрдых растворов на основе системы  $Y_2O_3$ – $HfO_2$  при температурах 298 и 973 К при содержании  $Y_2O_3$  от 20 до 60 мол. % [16]. Было показано, что энтальпии образования из оксидов указанных твёрдых растворов не зависят от температуры в пределах погрешности измерений. Это позволило авторам получить концентрационные зависимости энтальпий образования из оксидов твёрдых растворов не только при температурах, при которых был выполнен эксперимент, но и в температурном интервале от 298 до 973 К. В результате анализа найденных термодинамических свойств авторы [16] пришли к заключению, что в системе  $Y_2O_3$ – $HfO_2$  наблюдаются значительные упорядочивания в структуре конденсированной фазы, поэтому модель регулярных растворов, хотя и может успешно применяться для описания отдельных явлений, не позволяет в данном случае полностью описать особенности структуры твёрдых растворов рассматриваемой системы.

Изучение термодинамических свойств гафната лантана для модификаций со структурой пирохлора и со структурой флюорита при высоких температурах было выполнено в работах [20–22]. С использованием метода рентгеновской дилатометрии были определены коэффициенты осевого и объёмного термического расширения гафната лантана в интервале температур 273–1673 К [20]. В работе [21] методом лазерной вспышки были получены коэффициенты температуропроводности гафнатов лантана, гадолиния и европия при температурах 600–1300 К. Эти данные позволили найти коэффициенты теплопроводности гафнатов РЗЭ в указанном температурном диапазоне с использованием теплоёмкостей, определённых по правилу Неймана — Коппа. Установлено, что характерной особенностью изученных соединений является уменьшение коэффициентов температуропроводности и теплопроводности с увеличением температуры до 1000 К и неизменность при дальнейшем повышении температуры. Следует отметить, что авторы [21] не установили, относятся ли измерения коэффициентов температуропроводности и теплопроводности к фазе со структурой пирохлора или флюорита, ограничившись лишь указанием на однофазную природу полученных образцов с гранецентрированной кубической структурой.

Термодинамические свойства системы  $La_2O_3$ – $HfO_2$  в широком концентрационном интервале при высоких температурах были изучены только в работе [22], изучение выполнено методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Были получены температурные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над  $La_2Hf_2O_7$  со структурой пирохлора при температурах от 2190 до 2447 К. В этой работе приведены также концентрационные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над системой  $La_2O_3$ – $HfO_2$  и активностей  $La_2O_3$  при температурах 2297 и 2445 К при изменении содержания оксидов в системе от  $La_2Hf_2O_7$  до  $HfO_2$ . С использованием уравнения Гиббса — Дюгема были рассчитаны активности  $HfO_2$ , энергии Гиббса смешения и избыточные энергии Гиббса в твёрдых растворах рассматриваемой системы. Значения активностей компонентов и избыточных энергий Гиббса свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеального поведения в твёрдых растворах системы  $La_2O_3$ – $HfO_2$  [22].

Высокотемпературные исследования термодинамических свойств системы  $Nd_2O_3$ – $HfO_2$  ограничиваются результатами работ [23, 24], в которых масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена были получены концентрационные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара, активностей  $Nd_2O_3$  и  $HfO_2$ , энергий Гиббса смешения и избыточных энергий Гиббса при температуре 2300 К при изменении содержания оксидов в системе от  $Nd_2Hf_2O_7$  до  $HfO_2$ . Активности  $HfO_2$  были рассчитаны по уравнению Гиббса — Дюгема в предположении о существовании непрерывного твёрдого раствора в указанном выше концентрационном диапазоне системы  $Nd_2O_3$ – $HfO_2$ , что, однако, не вполне согласуется с известной информацией о фазовых соотношениях в этой системе [2]. В температурном интервале 2096–2331 К была определена температурная зависимость парциальных давлений молекулярных форм пара над образцом гафната неодима. Значения термодинамических свойств, определённые таким образом в работах [23, 24], свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеальности в системе  $Nd_2O_3$ – $HfO_2$ .

Как и в [16], методом высокотемпературной калориметрии растворения в работе [25] были определены концентрационные зависимости энтальпий образования из оксидов твёрдых растворов в системе  $Sm_2O_3$ – $HfO_2$ . Однако в отличие от ранее выполненного исследования [16] энтальпии образования из оксидов в этой системе были найдены только для температуры 298 К. Авторы [25] также определили температуру начала кристаллизации и энтальпию кристаллизации образца  $Sm_{0,4}Hf_{0,6}O_{1,8}$  методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Методом дроб-калориметрии [26] были найдены изменения энтальпии твёрдого раствора со структурой флюорита состава  $Sm_2Hf_2O_7$  при повышении температуры от 298 до 1700 К, а также получено уравнение температурной зависимости изменения энтальпии  $Sm_2Hf_2O_7$  в указанном диапазоне. С использованием

литературных данных о изобарной теплоёмкости при 298 К и абсолютной энтропии  $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  при 298 К, найденной по методу Неймана — Коппа, были рассчитаны теплоёмкости, абсолютные энтропии и приведённые потенциалы Гиббса в широком интервале температур 300–1700 К.

Термодинамические свойства системы  $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  при высоких температурах ограничиваются исследованиями только соединения  $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ . Как показано в работе [21], при определении коэффициентов температуропроводности и теплопроводности гафната лантана в диапазоне температур 600–1300 К и соответствующих характеристик гафната европия, для последнего характерны более высокие значения по сравнению с  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ . Температуропроводность  $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  со структурой пирохлора при температурах 298–973 К была изучена методом лазерной вспышки [27]. Как наблюдалось ранее [21], с увеличением температуры коэффициент температуропроводности  $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  уменьшался. Однако значения коэффициента температуропроводности  $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ , полученные в работе [27], в 1,5–2 раза превышали соответствующие величины, найденные в [21]. Изменения энтальпии, теплоёмкости, абсолютные энтропии и приведённые потенциалы Гиббса  $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  в интервале температур от 298 до 1700 К были найдены в работе [26] с использованием аналогичного подхода, как и при исследовании  $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ .

Полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена концентрационные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара, активностей  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  и  $\text{HfO}_2$ , энергий Гиббса смешения и избыточных энергий Гиббса в системе  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  при изменении содержания оксидов от  $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  до  $\text{HfO}_2$  свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеальности при температуре 2610 К [24]. Значения активностей  $\text{HfO}_2$ , как и в случае системы  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  [23, 24], были найдены по уравнению Гиббса — Дюгема. Температура начала кристаллизации и энтальпия кристаллизации образца  $\text{Gd}_{0,4}\text{Hf}_{0,6}\text{O}_{1,8}$  были определены методом дифференциально-сканирующей калориметрии [25]. В работе [21] получены температурные зависимости коэффициентов температуро- и теплопроводности при температурах 600–1300 К, величины которых превышали соответствующие значения для  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  и  $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ .

Термодинамические свойства системы  $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  в широком диапазоне концентраций при высоких температурах ранее не изучались. Однако имеется информация о термодинамическом описании отдельных образцов этой системы [25, 26, 28, 29]. В [25] методом ДСК были найдены температура начала кристаллизации и энтальпия кристаллизации образца состава  $\text{Dy}_{0,4}\text{Hf}_{0,6}\text{O}_{1,8}$ . Температурные зависимости теплоёмкостей, абсолютных энтропий и приведённых потенциалов Гиббса  $\text{Dy}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  со структурой флюорита были найдены от 298 до 800 К методом дифференциально-сканирующей калориметрии в [28]. Применение метода дроб-калориметрии в работе [26] позволило получить эти данные до температуры 1700 К. Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции была определена температурная зависимость коэффициента линейного теплового расширения  $\text{Dy}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  в интервале 298–1973 К [28]. Данные о теплоёмкостях  $\text{Dy}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  при высоких температурах были подтверждены методом лазерной вспышки в результате проведенного исследования в [29], где была также проиллюстрирована независимость коэффициента теплопроводности  $\text{Dy}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  от температуры в интервале от 298 до 1073 К.

Как отмечено в [19], использование двух компонентов при синтезе керамики не всегда достаточно для получения материалов высшей огнеупорности с оптимальными свойствами. Например, сочетание таких важных физико-химических свойств при разработке материалов, как высокая прочность и низкая теплопроводность или высокая ионная проводимость, невозможно при использовании двухкомпонентных систем, содержащих оксид гафния и один оксид РЗЭ, но может быть достигнуто, если для производства керамики используются три компонента. Это является одной из причин необходимости и целесообразности изучения термодинамических свойств трёхкомпонентных систем на основе оксида гафния и оксидов двух РЗЭ.

В настоящее время термодинамические свойства в широком интервале концентраций при высоких температурах изучены только в одной трехкомпонентной системе  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  в работе [30], в которой при температуре 2500 К масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена были определены парциальные давления молекулярных форм пара над двадцатью образцами рассматриваемой системы, а также активности  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Активности  $\text{HfO}_2$  были получены по уравнению Гиббса — Дюгема в предположении о существовании непрерывного твёрдого раствора в изученном концентрационном диапазоне. Однако проверить это допущение не представлялось возможным из-за отсутствия информации о фазовых равновесиях в системе  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  при температуре 2500 К. Полученные значения активностей компонентов и избыточных энергий Гиббса свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеальности в рассматриваемой системе.

Как следует из проведенного рассмотрения, из семнадцати бинарных систем на основе оксидов гафния и РЗЭ в настоящее время только для пяти следующих систем  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  имеется информация о термодинамических свойствах в широком концентрационном диапазоне при высоких температурах, полученная методами высокотемпературной масс-спектрометрии или высокотемпературной калориметрии растворения. В системах  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  и  $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  проведено высокотемпературное исследование лишь отдельных образцов. Таким образом, дальнейшие исследования термодинамических свойств как бинарных, так и многокомпонентных систем, содержащих оксиды гафния и РЗЭ, представляют значительный интерес, сохраняя свою актуальность.

Авторы признательны Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку при выполнении данной работы согласно проекту 16-03-00940.



## Литература

1. Столярова В. Л. Масс-спектральные термодинамические исследования оксидных систем и материалов // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 1. С. 60–80.
2. Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технология, покрытия / под ред. Е. Н. Каблова. 2-е изд. М.: Наука, 2006. 632 с.
3. High temperature materials research is leading to improved turbine engine efficiency / W. A. Acosta et al. // The AMPTIAC Quarterly. 2004. Vol. 8, no. 4. P. 126–130.
4. Cao X. Q., Vassen R., Stöver D. Ceramic materials for thermal barrier coatings // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. Vol. 24, no. 1. P. 1–10.
5. Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs / J. R. Nicholls et al. // Surf. Coating Tech. 2002. Vol. 151–152: 383–391.
6. Wang J., Li H. P., Stevens R. Hafnia and hafnia-toughened ceramics // J. Mater. Sci. 1992. Vol. 27, no. 20. P. 5397–5430.
7. Шляхтина А. В., Щербакова Л. Г. Новые твёрдые электролиты в семействе пироксенов // Электрохимия. 2012. Т. 48, № 1. С. 3–30.
8. Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов / В.Б. Глушкова и др. Л.: Наука, 1984. 176 с.
9. Столярова В. Л. Керамика на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов: испарение и термодинамика // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 31. С. 47–50.
10. Семенов Г. А., Белов А. Н. Процессы испарения в системах на основе оксидов циркония и гафния // Химия силикатов и оксидов. Л.: Наука, 1982. С. 211–224.
11. Семенов Г. А., Николаев Е. Н., Францева Е. К. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии.. Л.: Химия, 1976. 152 с.
12. Mass-spectrometric investigation of components of solid solutions in  $\text{HfO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3$  system / G. A. Semenov et al. // Soviet Progress in Chemistry. 1986. Vol. 52, no. 11. P. 1–3.
13. Белов А. Н. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения твердых растворов  $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$  // Современные проблемы физической химии растворов. Ч. 1. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1977. С. 129–133.
14. Белов А. Н., Семенов Г. А. Термодинамика бинарных твёрдых растворов оксидов циркония, гафния и иттрия по данным высокотемпературной масс-спектрометрии // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59, № 3. С. 589–592.
15. Марушкин К. Н., Алиханян А. С. Исследование квазибинарных систем  $\text{HfO}_2\text{--ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$  // Журн. неорг. химии. 1991. Т. 36, № 10. С. 2637–2642.
16. Lee T. A., Navrotsky A. Enthalpy of formation of cubic yttria – stabilized hafnia // J. Mater. Res. 2004. Vol. 19, no. 6. P. 1855–1861.
17. Масс-спектрометрическое исследование керамики высшей огнеупорности / Е. Н. Каблов и др. // Докл. АН СССР. 2015. Т. 463, № 1. С. 63–66.
18. Шевченко А. В., Лопато Л. М., Кирьяков И. Е. Взаимодействие  $\text{HfO}_2$  с  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  и  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  при высоких температурах // Неорг. матер. 1984. Т. 20, № 12. С. 1991–1996.
19. Andrievskaya E. R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. Vol. 28. P. 2363–2388.
20. Некоторые кристаллохимические и термодинамические свойства цирконата и гафната лантана / Е. Л. Карякина и др. // Журн. неорг. химии. 1978. Т. 23, № 12. С. 3202–3205.
21. Krishnaiah M. V., Sriramamurthi P., Mathews C. K. Thermal diffusivity and thermal conductivity studies on europium, gadolinium and lanthanum pyrohafnates // Thermochim. Acta. 1989. Vol. 140. P. 103–107.
22. Vaporization and thermodynamic properties of lanthanum hafnate / V. A. Vorozhtcov et al. // J. Alloy. Comp. 2018. Vol. 735. P. 2348–2355.
23. Synthesis, vaporization and thermodynamics of ultrafine  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  powders / V. G. Sevastyanov et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. Vol. 58, № 1. P. 1–8.
24. Synthesis, vaporization and thermodynamic properties of superfine  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  and  $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  / V. G. Sevastyanov et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. Vol. 2013, no. 26. P. 4636–4644.
25. Simoncic P., Navrotsky A. Energetics of rare-earth-doped hafnia // J. Mater. Res. 2007. Vol. 22, no. 4. P. 876–885.
26. Enthalpy measurements on rare earth hafnates  $\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$  (s) (RE = Sm, Eu, Dy) / R. Kandan et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. P. 1–6.
27. Stopyra M., Moskal G., Niemiec D. Synthesis and thermal properties of europium zirconate and hafnate via solid state reaction and polymerized complex method // Surf. Coating. Tech. 2015. Vol. 284. P. 38–43.
28. Thermal expansion and heat capacity of dysprosium hafnate / G. Panneerselvam et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. Vol. 101, no. 1. P. 169–173.
29. Structural characteristics and thermophysical properties of complex ceramic oxides in the system  $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  / V. V. Popov et al. // Glass Ceram. 2016. Vol. 73, no. 1–2. P. 47–52.
30. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties in the  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  system / E. N. Kablov et al. // Rapid. Commun. Mass Spectrom. 2017. Vol. 31, no. 13. P. 1137–1146.

## Сведения об авторах

### Столярова Валентина Леонидовна

доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор, Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия  
v.stolyarova@spbu.ru

### Ворожцов Виктор Алексеевич

студент, Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия  
v.vorozhkov@rambler.ru

### Лопатин Сергей Игоревич

доктор химических наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия  
sergeylopatin2009@yandex.ru

### Stolyarova Valentina Leonidovna

Dr. Sc. (Chemistry), Corresponding Member of the RAS, Professor, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia  
v.stolyarova@spbu.ru

### Vorozhtcov Viktor Alekseevich

Student, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia  
v.vorozhkov@rambler.ru

### Lopatin Sergey Igorevich

Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia  
sergeylopatin2009@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.109-114

УДК 54

## ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ФОРМЫ БУДУЩЕГО СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ НОВЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

**В. Я. Шевченко**

*Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург, Россия*

### Аннотация

Предложены идеи, базирующиеся на представлениях о трижды периодических поверхностях минимальной энергии. Большое количество структур можно описать очень ограниченным количеством минимальных поверхностей. Существует определенная связь между симметрией поверхностей, пространственными группами и структурами.

### Ключевые слова:

структура вещества, трижды периодические поверхности минимальной энергии, физические свойства.

## TOPOLOGICAL FORMS OF FUTURE OF STRUCTURAL CHEMISTRY OF NEW SUBSTANCES AND MATERIALS

**V. Ya. Shevchenko**

*Institute of Silicate Chemistry of the RAS, Saint Petersburg, Russia*

### Abstract

In this paper, ideas based on representations of three times periodic surfaces of minimal energy are proposed. A large number of structures can be described by a very limited number of minimal surfaces. There is a definite relationship among the symmetry of surfaces, spatial groups and structures.

### Keywords:

structure of substances, three times periodic surfaces of minimal energy, physical properties.

Внутри совершенно обычных материалов могут скрываться странные топологические эффекты. До недавних пор химики не так много времени уделяли топологии — математическому изучению форм и их расположения в пространстве. В органической химии понятие «топохимия» использовалось для описания и предсказания ряда принципиально важных веществ, однако в неорганической химии, а тем более в материаловедении, эти представления не использовались. В последнее время обратили внимание на то, что топология дает уникальную возможность заглянуть в физикохимию и структурную химию веществ, определяет и решает вопросы реальных проблем твердых материалов. Многие исследователи говорят, что настоящей наградой для топологической структурной химии будет более глубокое понимание природы самой материи.

Здесь уместно упомянуть два принципиально отличных качества вещества: наносостояние, где следует ожидать новых и странных эффектов и макросостояние, где следует ожидать весьма неожиданных физических свойств.

Относительно первого замечания мы можем отметить открытие «частиц-кентавров» и нарушения правила фаз Гиббса в его классическом виде, относительно второго — удивительные композиты на основе трижды периодических поверхностей минимальной энергии (ТППМЭ).

В начале XIX в. первая периодическая минимальная поверхность (Т) была выведена французским математиком Жергонном. В 1853 г. Риман обнаружил поверхность D, и приблизительно в 1880 г. Шварц повторно открыл эти две новые поверхности и добавил три новых — H, CLP, и P. Неовиус, дипломник Шварца, понял, что поверхности P и D связаны преобразованием Бонне и вывел новую поверхность (NS) (рис. 1).

Минимальная поверхность проще всего определяется в контексте дифференциальной геометрии как поверхность нулевой средней кривизны. Наиболее наглядно это представлено мыльной пленкой, натянутой на проволочную петлю. Самый простой пример (непериодической) минимальной поверхности, исключая тривиальный случай плоскости, это поверхность, которую Гильберт назвал «обезьяним седлом»: она имеет три углубления — две для ноги и одна для хвоста (рис. 2).

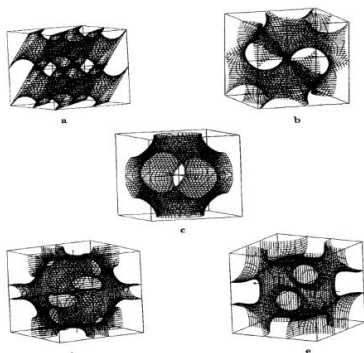


Рис. 1. Элементарные ячейки периодических поверхностей: *a* — D-поверхность; *b* — G-поверхность; *c* — P-поверхность; *d* — Неовиус-поверхность; *e* — I-WP-поверхность [1]

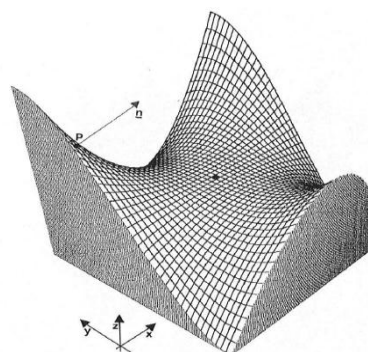


Рис. 2. Обезьянье седло, показывающее нормальный вектор ( $n$ ) в точке  $P$  (черная точка указывает начало координат) [2]

Для простоты восприятия приведем пример топологических операций, с которыми мы сталкиваемся ежедневно (рис. 3–5).

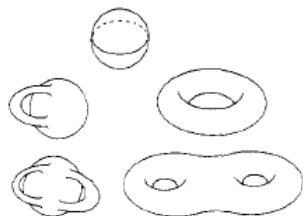


Рис. 3. Стандартно ориентированные топологические поверхности: сфера ( $g = 0$ ), цилиндр ( $g = 1$ ; с топологией эквивалентной односторонней сферы) и двухсторонняя сфера с топологией эквивалентной поверхности «кренделя» ( $g = 2$ ) [3]

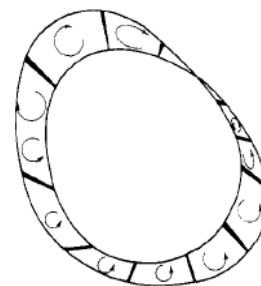


Рис. 4. Лента Мебиуса [3]

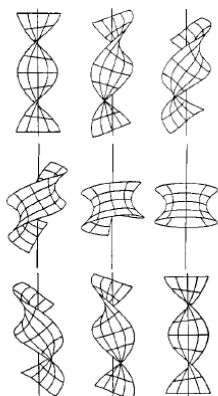


Рис. 5. Преобразование Бонне, связывающий геликоид и катеноид. Видно изменение в направленности геликоида. Линии в катеноиде — плоские линии изгиба, которые трансформируются при Бонне-трансформации в прямые линии геликоида [3]

Для генерирования периодических поверхностей мы выбираем ячейки, которые являются ассиметричными единицами трехмерных пространственных групп. Эти ячейки эквивалентны калейдоскопическим ячейкам с плоскими гранями системы Коксетера для групп отражения, которые качественно использовались Шеном для получения известных классических поступательно упорядоченных минимальных поверхностей (IPMS).

Было найдено, что дорожки нулевой кривизны, и, таким образом, неположительной Гауссовой кривизны, могут быть гладко соединены вместе, чтобы дать трижды периодические сотовые структуры. С помощью компьютерной графики открытие и построение периодических минимальных поверхностей, поверхностей мыльной пленки, активно развивается, и после пяти поверхностей, известных в XIX в. (после Шварца и Неовиуса) еще 18 поверхностей были описаны Шеном, а еще 30 или около того были найдены Фишером и Кохом и описаны с кристаллографической точки зрения. Были приведены исчерпывающие доказательства того, что такая граница может быть проведена через ассиметричную ячейку в пространственной группе так, что можно разделить все пространство на два конгруэнтных региона.

Сорок три семейства поверхностей, полученных таким путем, называют «сбалансированными». Существует также бесконечное число несбалансированных трижды периодических поверхностей, которые, хотя повсюду и минимальны, делят пространство на две неравных области. Примером таких поверхностей являются Ферми-поверхности монетных металлических сплавов.

Таким образом, к середине прошлого века общая теоретическая платформа для ТПП была сформирована. Затем наступил второй этап развития этой проблемы, так как появление вычислительной техники дало возможность приступить к новой ступени этой проблемы, которую можно коротко сформулировать: «Как природа реализует периодические минимальные поверхности в химических структурах?» Исследование, обобщение и использование связей между структурой веществ и их свойствами являются одной из великих проблем химии.

Имеют ли какое-либо место в реальном кристалле поверхности, на которых находятся атомы, кластеры или молекулы, и являются ли они характерной особенностью строения? Ответы на эти вопросы были получены группой выдающихся структурных химиков нашего времени С. Андерсоном, А. Маккеем и Г. фон Шнерингом и их коллегами.

В кристаллических структурах атомы выбирают очень ограниченное множество в бесконечном множестве возможных позиций. В структуре периодические поверхности разделяют области различных взаимодействий между атомами, кластерами и молекулами. В определённом смысле их можно рассматривать как внутренние поверхности, знание которых позволяет обнаружить сущность в организации кристаллического вещества.

Есть много доказательств, что слабосвязанные электроны преимущественно сосредоточены в атомах разделения. Более того, этот подход очень важен для понимания сложных трёхмерных взаимодействий при проектировании их свойств на двумерную поверхность. Структуры молекул и кристаллов поражают воображение не только вследствие их ложной симметрии, но также и симметрии трансляционной, распространяющейся через весь кристалл. Однако не всегда симметрия начальной ячейки (фундаментальной конфигурации) соответствует симметрии всей структуры. Примером может служить квазикристалл. В химических структурах было показано в самом общем виде, что кривизна играет важную роль в адаптации части к целому. После размещения атомов на периодических минимальных поверхностях они стали квалифицироваться как периодические эквипотенциальные поверхности (PEPS), и среди них периодические поверхности нулевого потенциала (POPS).

Любопытно наблюдение А. Маккея, показавшего зависимость кривизны от среднего координационного числа на поверхности KR. Когда координационное число равно 6, получаем плоскую поверхность или цилиндр, если меньше 6, имеем замкнутую сферическую поверхность (как фуллерен), а если больше 6, будут произведены бесконечные структуры, периодические или другие. Как уже упоминалось выше, конкретные расчёты могут быть проведены только с использованием соответствующих программ. Здесь мы только перечислим использованные программы без их детального анализа. Это программы OBERFLEX, MADKUG, LINES, POLIGON, EXPAND, STRUKTUR, KVEXPOL. Графическое построение осуществлялось программами AED 767, FNETZ, RASTER, RAPTURE. Замечательным обобщением этих программ и их развитием является программа TOPOS, предложенная В. А. Блатовым.

Основная идея использования этих представлений состоит в том, что внутренние свойства этих поверхностей в молекулах и кристаллических телах должны предоставить нам информацию о связи между кривизной и химической связью, т. е. как описать химическую связь дифференциальной геометрией. Это поможет понять, как стоят или движутся молекулы в твердых телах и как пористые твердые вещества, такие как цеолиты бочкоподобные белки и молекулы спиралевидной формы, такие как целлюлоза, коллаген и крахмал, поглощают и/или преобразовывают другие молекулы или катализируют реакции. Структура в своей связи и взаимодействии следует метрике своей поверхности. Известно, что сложные структуры можно описывать как построенные из небольших единиц простых структур или строительных блоков.

Блоки всегда повторяются для построения структуры классическими операциями: перемещение, вращение, отражение. Другим важным способом формирования структуры может быть взаимопроникновение двух структур, идентичной или различной, когда гигантская структура цеолита 28 была решена разрешением частей двух более простых цеолитов — содалита и ZK5 (рис. 6).

Стало ясно, что граница раздела между ними может быть описана как периодическая несамопересекающаяся минимальная поверхность. Все структуры, построенные через взаимопроникновения, могут быть описаны получением минимальных поверхностей. Большое количество структур можно описать очень ограниченным количеством минимальных поверхностей. Существует ясная связь между симметрией поверхностей, пространственными группами и структурами.

F-поверхность может использоваться для описания нескольких структур: кристобаллита, алмаза, Mg Ic, Mg VII, MgZn<sub>2</sub>, пирохлора, кубического Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, W<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>C (так называемого быстрореца) — рис. 7–8 — фюзита (рис. 9), цеолита N (рис. 6) и других (рис. 10–13). На рис. 8 показано, как атомы вольфрама и железа располагаются на разных сторонах F-поверхности. Можно предположить, что когда этот материал используется в сверлах, сначала используется железная часть и за резание отвечает вольфрам-углеродная часть октаэдра в форме минимальной поверхности. Используя F-поверхность, можно описать много структур.

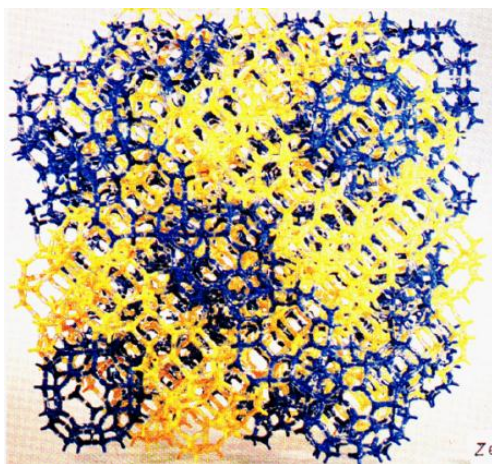


Рис. 6. Структура цеолита N

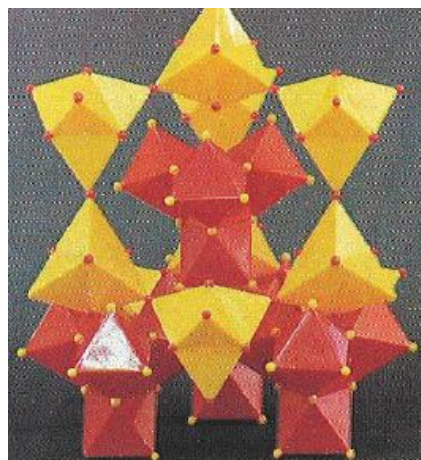


Рис. 7. Структура W<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>C: красные шары — атомы Fe; желтые шары — атомы W [2]

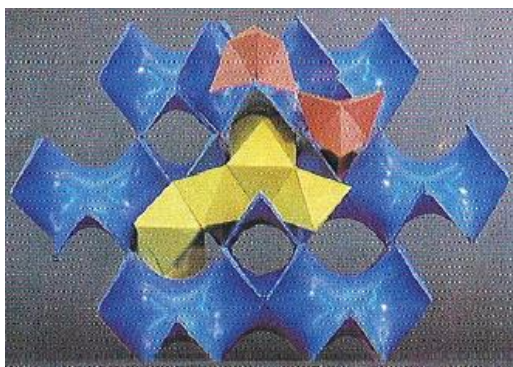


Рис. 8. Структура W<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>C, где F-поверхность разделяет атомы Fe и W [2]

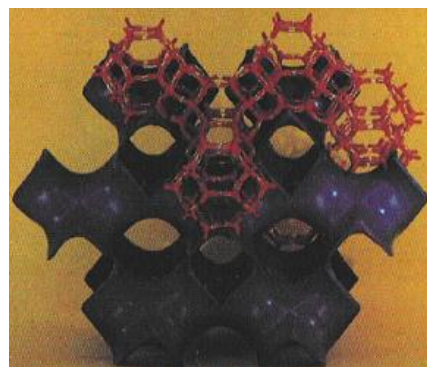


Рис. 9. Структура фюзита, расположенная на одной стороне F-поверхности [2]

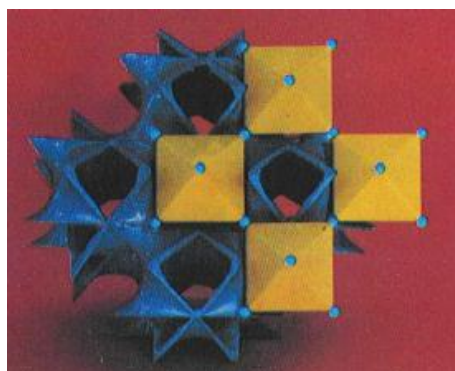


Рис. 10. Структура Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на одной стороне P-поверхности, часть кубической структуры вольфрамовой бронзы Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> [2]

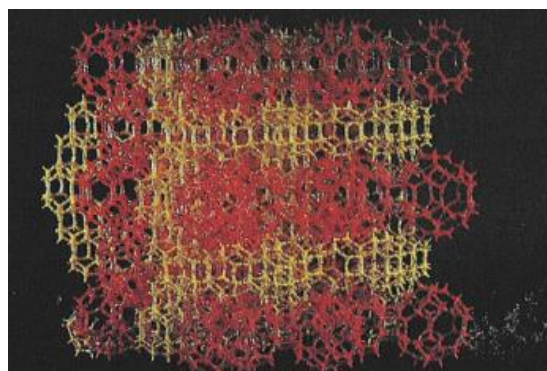


Рис. 11. Структура цеолита N, демонстрирующая структуру содалита (3Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub>·2NaCl — желтый цвет), частично взаимопроникающую в ZK5-структуру. F-поверхность разделяет две структуры [2]



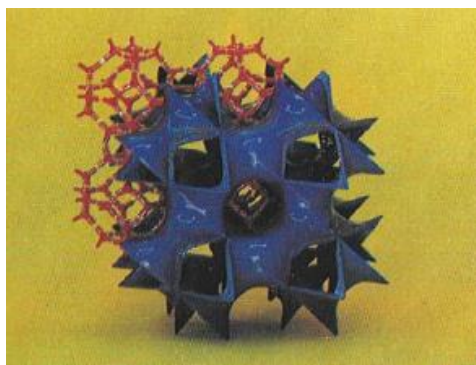


Рис. 12. Линде-А каркас на одной стороне Р-поверхности [2]

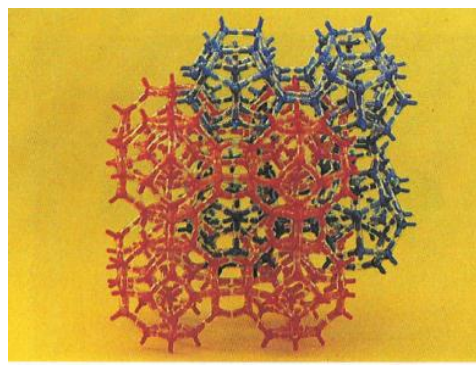


Рис. 13. Целая структура Линде-А, демонстрирующая связанные молекулы воды, взаимопроникающие в каркас цеолита. Структура воды (синий цвет) идеализирована [2]

Полезность минимальных поверхностей при описании структур, возможно, лучше всего демонстрирует структура  $\text{Nb}_6\text{F}_{15}$ . Не вдаваясь в детальное описание структуры, мы видим, что это искривленная структура неевклидова слоя, где слои следуют периодической кривизне Р-поверхности Шварца. Интересно теперь сравнить периодические минимальные поверхности (PMS) и периодические поверхности нулевого потенциала (POPS) — табл. 1.

Таблица 1

Периодические поверхности нулевого потенциала (POPS), их соответствующие точечные конфигурации РК и известные периодические минимальные поверхности PMS [4]

| POPS        | POPS symmetry | Generating SG for POPS | Generating PK                                                                                                | Complete POPS symbol                                               | Synonym                | PMS                                                                                      |
|-------------|---------------|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| $P^*$       | $Im\bar{3}m$  | $Pm\bar{3}m$           | $P\{\frac{1}{12}\}^+ \wedge P\{\frac{1}{12}\}^-$                                                             | $cI\langle P \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} P\rangle$           | CsCl                   | Schwarz's $P$ surface                                                                    |
| $D^*$       | $Pn\bar{3}m$  | $Fd\bar{3}m$           | $D\{\frac{1}{8a}\}^+ f D\{\frac{1}{8a}\}^-$                                                                  | $cP\langle D \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} D\rangle$           | NaTl                   | Schwarz's $D$ surface                                                                    |
| $P^*J^*$    | $Im\bar{3}m$  | $Pm\bar{3}m$           | $P\{\frac{1}{12}\}^+ J\{\frac{1}{3c}\}^+ \wedge P\{\frac{1}{12}\}^- J\{\frac{1}{3c}\}^-$                     | $cI\langle PJ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} PJ\rangle$         | $2\text{ReO}_3$        | Neovius's surface                                                                        |
| $IP_2-J^*$  | $Im\bar{3}m$  | $Im\bar{3}m$           | $I\{\frac{1}{2a}\}^+ P_2\{\frac{1}{8c}\}^+ \wedge J^*\{\frac{1}{8c}\}^-$                                     | $cI\langle IP_2 000 J^*\rangle$                                    | —                      | Schoen's $I-WP$ surface                                                                  |
| $Y^{**}$    | $Ia\bar{3}d$  | $I4_132$               | $Y^*\{\frac{1}{8a}\}^+ \wedge Y^*\{\frac{1}{8b}\}^-$                                                         | $cI\langle Y^* \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} Y^*\rangle$       | —                      | Schoen's gyroid                                                                          |
| $F^*$       | $Pm\bar{3}m$  | $Fm\bar{3}m$           | $F\{\frac{1}{4a}\}^+ \wedge F(1-\frac{1}{4})\langle 4b\rangle$                                               | $cP\langle F \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} F\rangle$           | NaCl                   |                                                                                          |
| $F-P_2$     | $Fm\bar{3}m$  | $Fm\bar{3}m$           | $F\{\frac{1}{4a}\}^+ \wedge P_2\{\frac{1}{8c}\}^-$                                                           | $cF\langle F 000 P_2\rangle$                                       | $\text{CaF}_2$         |                                                                                          |
| $S^*$       | $Ia\bar{3}d$  | $I\bar{4}3d$           | $S\{\frac{1}{12a}\}^+ \wedge S\{\frac{1}{12b}\}^-$                                                           | $cI\langle S \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} S\rangle$           | $2\beta\text{-Ga}$     | Fischer Koch's $S$ surface                                                               |
| $I-W$       | $Pm\bar{3}n$  | $Pm\bar{3}n$           | $I\{\frac{1}{2a}\}^+ \wedge W\{\frac{1}{6c}\}^-$                                                             | $cP\langle I 000 W\rangle$                                         | $\text{Cr}_3\text{Si}$ |                                                                                          |
| $D$         | $Fd\bar{3}m$  | $F\bar{4}3m$           | $F\{\frac{1}{8a}\}^+ \wedge F\{\frac{1}{8b}\}^-$                                                             | $cF\langle F \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} F\rangle$           | ZnS                    |                                                                                          |
| $+Y^*$      | $I4_132$      | $P4_132$               | $+Y\{\frac{1}{4a}\}^+ \wedge +Y\{\frac{1}{4b}\}^-$                                                           | $cI\langle +Y \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} +Y\rangle$         | —                      | Fischer Koch's $Y$ surface                                                               |
| $-Y^*$      | $I4_132$      | $P4_132$               | $-Y\{\frac{1}{4a}\}^+ \wedge -Y\{\frac{1}{4b}\}^-$                                                           | $cI\langle -Y \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}  -Y\rangle$        | —                      | Fischer Koch's $Y$ surface                                                               |
| $W^*$       | $Im\bar{3}m$  | $Pm\bar{3}m$           | $W\{\frac{1}{8a}\}^+ \wedge W\{\frac{1}{8b}\}^-$                                                             | $cI\langle W \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} W\rangle$           | —                      |                                                                                          |
| $PPJP-J$    | $Pm\bar{3}m$  | $Pm\bar{3}m$           | $P\{\frac{1}{12}\}^+ P\{\frac{1}{12}\}^- J\{\frac{1}{3c}\}^+ P\{\frac{1}{12}\}^+ \wedge J\{\frac{1}{3c}\}^-$ | $cP\langle P^*JP8(1/8) 000 J\rangle$                               | —                      | Schoen's $OC-TO$ surface                                                                 |
| $F^*Y^*[x]$ | $I2_13$       | $P2_13$                | $FY\{\frac{1}{4a}\}^+[x] \wedge FY\{\frac{1}{4a}\}^-[x+\frac{1}{2}]$                                         | $cI\langle FY \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} FY\rangle$         | —                      | $x=0$ : $F^*$ , $x=1/8$ $Y^*$                                                            |
| $P^*Y^*[x]$ | $I\bar{4}3d$  | $I2_13$                | $P_2Y^*\{\frac{1}{8a}\}^+[x] \wedge P_2Y^*\{\frac{1}{8a}\}^-[x+\frac{1}{2}]$                                 | $cI\langle P_2Y^* \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} P_2Y^*\rangle$ | —                      | $x=0$ : Schwarz's $P$ , $x=1/8$ : Schoen's gyroid                                        |
| $+Q^*$      | $P6_222$      | $P6_422$               | $+Q\{\frac{1}{3c}\}^+ \wedge +Q\{\frac{1}{3d}\}^-$                                                           | $hP\langle +Q 00\frac{1}{2} +Q\rangle$                             | Quartz                 |                                                                                          |
| $-Q^*$      | $P6_422$      | $P6_222$               | $-Q\{\frac{1}{3c}\}^+ \wedge -Q\{\frac{1}{3d}\}^-$                                                           | $hP\langle -Q 00\frac{1}{2}  -Q\rangle$                            | Quartz                 |                                                                                          |
| $E$         | $P6_3/mmc$    | $P\bar{6}m2$           | $P\{\frac{1}{12}\}^+ \wedge P\{\frac{1}{12}\}^-$                                                             | $hP\langle P \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} P\rangle$           | WC                     |                                                                                          |
| $E^*$       | $P6_3/mcm$    | $P\bar{6}2c$           | $E\{\frac{1}{2c}\}^+ \wedge E\{\frac{1}{2d}\}^-$                                                             | $hP\langle E 00\frac{1}{2} E\rangle$                               | $2\text{WC}$           |                                                                                          |
| $P-G$       | $P6/mmm$      | $P6/mmm$               | $P\{\frac{1}{12}\}^+ \wedge G\{\frac{1}{2d}\}^-$                                                             | $hP\langle P 000 G\rangle$                                         | $\text{AlB}_2$         | Schoen's $H^*-T$ surface (with $c/a=1$ )                                                 |
| $R^*$       | $I\bar{3}m$   | $R\bar{3}m$            | $R\{\frac{1}{3a}\}^+ \wedge R\{\frac{1}{3b}\}^-$                                                             | $hR\langle R 00\frac{1}{2} R\rangle$                               | —                      |                                                                                          |
| $^*D^*$     | $C4_2/amd$    | $I4_1/amd$             | $^*D\{\frac{1}{4a}\}^+ \wedge ^*D\{\frac{1}{4b}\}^-$                                                         | $tC\langle ^*D 00\frac{1}{2} ^*D\rangle$                           | NbAs                   | Schoen's $D_7$ surface (with $c/a=2$ )                                                   |
| $P^*_tI^*$  | $C4_2/mmc$    | $P4_2/mmc$             | $P\{\frac{1}{12}\}^+ I\{\frac{1}{3c}\}^+ \wedge P\{\frac{1}{12}\}^- I\{\frac{1}{3c}\}^-$                     | $tC\langle P_tI \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} P_tI\rangle$     | —                      | Schoen's $CLP$ surface (with $c/a=1/\sqrt{2}$ )                                          |
| $F_d[x]$    | $I4_1/acd$    | $I4_122$               | $^*D2xx\{\frac{1}{8a}\}^+[x] \wedge ^*D2xx\{\frac{1}{8c}\}^-[x+\frac{1}{2}]$                                 | $tI\langle ^*D2xx \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} ^*D2xx\rangle$ | —                      | $\{x=0, c/a=y/2\}$ : $D^*$ , $(x=1/8, c/a=1)$ : $Y^{**}$ ,<br>$\{x=1/4, c/a=2\}$ : $F^*$ |
| $^*D[x]$    | $I4_1/amd$    | $I4_122$               | $^*D2xx\{\frac{1}{8a}\}^+[x] \wedge ^*D2xx\{\frac{1}{8c}\}^-[x]$                                             | $tI\langle ^*D2xx 000 ^*D2xx\rangle$                               | —                      |                                                                                          |

Примечание. В верхних скобках — заряды РК, в нижних скобках — положения атомов (по Вайкоффу); C, h, t обозначают кубический, гексагональный и тетрагональный характер решеток Браве ( $\wedge$  значит n).

Рассмотрим, в заключение, некоторые органические системы. Например, сурфактанты (поверхностно-активные агенты) состоят из молекул, называемых амфифилами, которые имеют гидрофильную головку и гидрофобный хвост (фосфолипиды имеют более одного хвоста). В зависимости от концентрации и температуры можно обнаружить различные формы с различной кривизной (такие как мицеллы, пузырьки ( $\kappa > 0$ ), слои и двойные слои и кубические фазы (рис. 14).

Наиболее сложные из липидно-водных фаз показывают кубическую симметрию. Кубическая липидно-водная фаза состоит из бесконечного двойного мембранного слоя, который на самом деле является бесконечной периодической минимальной поверхностью. Молекулярная жидкокристаллическая фаза также может быть описана как минимальная поверхность с бесконечной кривизной.

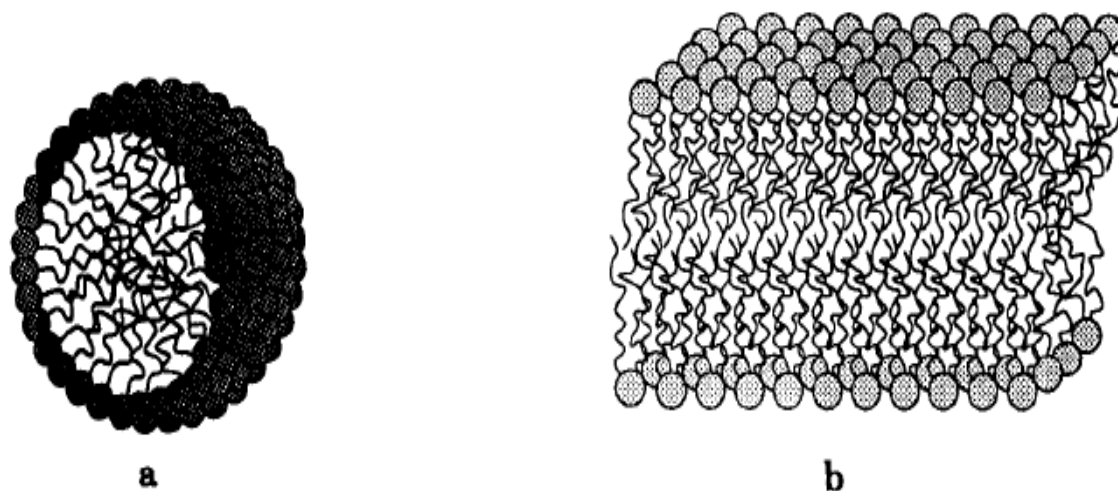


Рис. 14. Мицелла, где  $\kappa > 0$  (a); двойной слой, где  $\kappa = 0$  (b) [1]

## Выводы

Периодические узловые поверхности (PNS) рядов Фурье получаются и классифицируются как фундаментальные инварианты структурированной материи, органически связанные с периодическими минимальными поверхностями (PNS) и периодическими поверхностями нулевого потенциала. Взаимопроникающие (и непересекающиеся) структуры можно описать поверхностями, параллельными минимальным поверхностям. Свойства PNS и POPS дают информацию о связи между кривизной и свойством, т. е. позволяют описать химическую связь дифференциальной геометрией. Это помогает понять как твёрдые тела (или пористые твёрдые тела), такие как цеолиты, бочкоподобные белки и молекулы спиралевидной формы, такие как целлюлоза, коллаген, крахмал и другие, поглощают и/или преобразовывают другие молекулы (атомы) или катализируют реакции, как структура следует метрике своей поверхности.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01382).*

## Литература

1. Terrones H., Mackay A. L. Micelles and foams: 2D manifolds arising from local interactions // *Growth Patterns in Physical Sciences and Biology* / ed. by J. M. Garcia-Ruiz et al. N. Y.: Plenum Press, 1993. P. 315–329.
2. Andersson S., Hyde S. T., von Schnering H. G. The intrinsic curvature of solids // *Zeitschrift für Kristallographie*. 1984. Vol. 168. 1–17.
3. Minimal surfaces and structures: from inorganic and metal crystals to cell membranes and biopolymers / S. Andersson et al. // *Chem. Rev.* 1988. Vol. 88. P. 221–242.
4. von Schnering H. G., Nesper R. How nature adapts chemical structures to curved surfaces // *Angew Chem. Int Ed. Engl.* 1987. Vol. 26. P. 1059–1080.

## Сведения об авторе

### Шевченко Владимир Ярославович

академик РАН, Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург, Россия  
Shevchenko@isc.nw.ru

### Shevchenko Vladimir Yaroslavovich

Academician of RAS, Institute of Silicate Chemistry of the RAS, Saint Petersburg, Russia  
Shevchenko@isc.nw.ru

## СЕКЦИЯ 1

# ПЕРСПЕКТИВЫ ОСВОЕНИЯ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ И ПЕРЕРАБОТКА КОМПЛЕКСНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.115-117  
УДК 669.85 | 86 : 553.493(571.56)

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РУД ТОМТОРСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

**С. И. Ануфриева, Е. Г. Лихникевич**

*Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского,  
г. Москва, Россия*

### Аннотация

Рассматриваются технологические проблемы комплексной переработки руд Томторского рудного поля, связанные с вариациями вещественного состава изучаемых проб.

### Ключевые слова:

*рудное поле, щелочно-кислотная переработка, фосфор, редкоземельные оксиды.*

## TECHNOLOGICAL PROBLEMS OF COMPLEX PROCESSING OF TOMTOR ORE FIELD ORES

**S. I. Anufrieva, E. G. Likhnikovich**

*All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources Named after N. M. Fedorovsky, Moscow,  
Russia*

### Abstract

The article discusses the technological problems of complex processing of Tomtor ore field ores, which are associated with variations of the material composition of the studied samples.

### Keywords:

*ore field, alkali-acid processing, phosphorus, rare earth oxides.*

Томторское месторождение уникально богатыми редкоземельно-редкометалльными рудами находится на выветрелой и закарстованной поверхности одноименного массива щелочно-ультраосновных пород и карбонатитов палеозойского возраста, расположенного на северо-западе Якутии в бассейне р. Анабар. В пределах распространения массива отмечаются линейные коры выветривания, развитые в основном по периферии массива, и площадные двух морфологических типов — плащевая и глубокая, различающиеся по геологическому строению, вещественному составу и по рудоносности. Плащевая кора выветривания по составу наиболее близка к гидрослюдистому типу. В глубокой (латеритной) коре выветривания, обогащенной фосфатами и редкоземельными элементами, выделяются четыре горизонта (сверху вниз): каолинит-крандаллитовый, сидеритовый, гётитовый и франколитовый. В настоящее время Томторское рудное поле включает в себя три обособленных друг от друга участка: Северный, Южный и Буранный, каждый из которых представляет собой крупный рудный объект. Каолинит-крандаллитовый горизонт характеризуется уникальным набором рудных минералов и высоким содержанием редких элементов, что позволяет называть его «рудным пластом» пироксоло-монацит-крандаллитового состава.

В пределах распространения пласта Томторского рудного поля (участки Северный и Южный) наблюдаются значительные вариации содержаний ценных (Nb, PЗЭ, Y, Sc), попутных (Ti, V и др.) и породообразующих (Si, Al, Ca и др.) элементов, а также основных рудных (пироксоло, монацит и др.) и породообразующих минералов (минералы группы крандаллита, минералы титана, сидерита, кварца, каолинита, органики и др.).



С целью оценки вариации вещественного состава руд на их технологические свойства и распределение ценных (Nb, PЗЭ, Sc) и примесных (P, V, U, Th) компонентов проведены исследования по технологическому изучению руд участков Северный и Южный Томторского рудного поля.

Исследования были проведены на 15 малых технологических пробах (МТП) Северного и Южного участков Томторского рудного поля. Для изучаемых проб содержание  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  варьировалось от 0,14 до 2,24;  $\Sigma\text{P}_2\text{O}_5$  — 0,09–13,46;  $\text{Y}_2\text{O}_3$  — 0,01–0,56;  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 0,75–16,81;  $\text{TiO}_2$  — 0,27–6,68;  $\text{V}_2\text{O}_5$  — 0,04–0,6;  $\text{ThO}_2$  — 0,01–0,22 %.

Среди минеральных разновидностей изучаемых проб можно выделить монацит-каолинит-крандаллитовые и каолинит-крандаллитовые пробы. Ряд проб характеризуется повышенным содержанием сидерита и углистого вещества [1].

Исследования проведены на основании анализа ранее проведенных работ и опубликованных данных по моделирующей схеме в едином режиме щелочно-кислотной обработки: щелочная гидратация раствором гидроксида натрия  $C_{\text{NaOH}} = 450$  г/л,  $\tau = 4$  ч,  $t = 90$  °С, Т : Ж = 1 : 5; кислотное выщелачивание щелочного кека  $C_{\text{HNO}_3} = 37$  %,  $t = 90$  °С, Т : Ж = 1 : 5,  $\tau = 2$  ч (рис. 1) [2, 3].

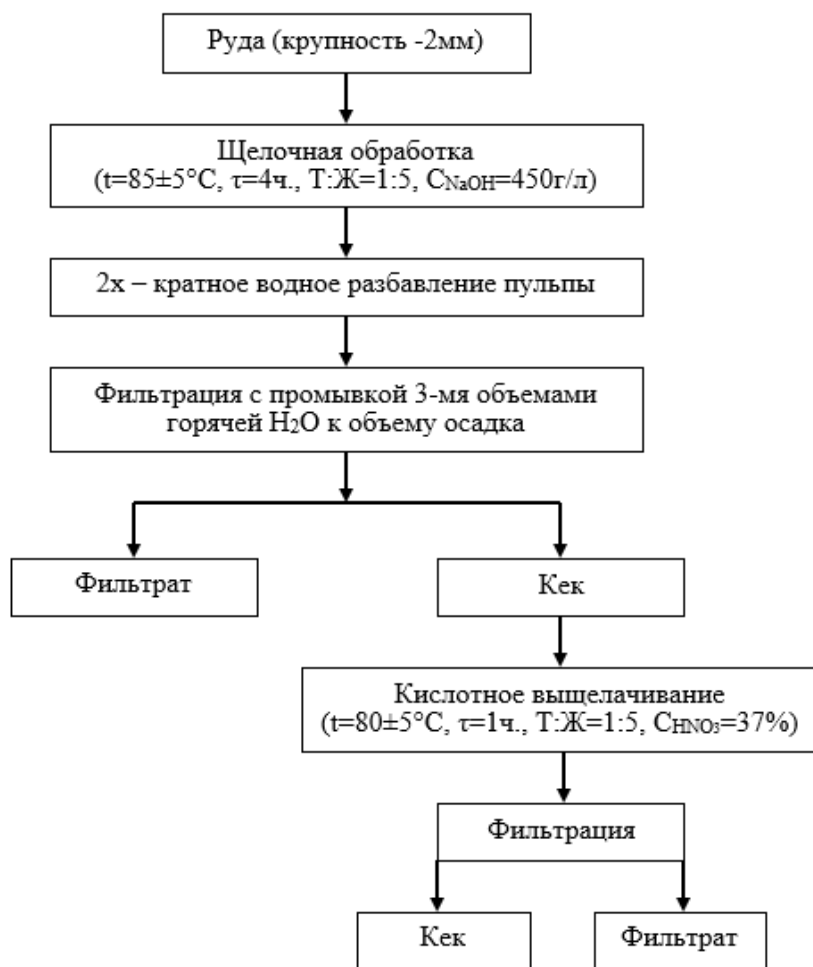


Рис.1. Моделирующая технологическая схема переработки руд Томторского рудного поля

Анализ экспериментальных данных показал, что при общем высоком извлечении фосфора (от 76 до 98 %) распределение его по операциям передела определяется общим вещественным составом, а также соотношением в рудах фосфорсодержащих минералов. Для пробы, характеризующейся повышенным содержанием каолинита, извлечение фосфора в щелочной раствор составляет всего 43 %, что, по всей видимости, связано с повышенным расходом реагента на вскрытие каолинита. Для пробы, содержащей 57 % сидерита, извлечение фосфора в щелочной раствор также не превышает 50 %, так как гематит активно взаимодействует с растворами гидроксида натрия, тем самым препятствуя полноте перехода фосфора в щелочной раствор. Кроме того, прослеживается определенная корреляционная зависимость между показателями по извлечению фосфора и общим содержанием фосфорсодержащих минералов: по мере увеличения содержания в рудах фосфорсодержащих минералов (минералы группы крандаллита, монацит) степень извлечения фосфора в щелочные растворы (при равных условиях проведения эксперимента) падает с 75 до 57 %, что требует увеличения расхода вскрывающего реагента. Большая часть фосфора, недоизвлеченного при щелочном выщелачивании, переходит в раствор при кислотной обработке щелочного кека (рис. 2).

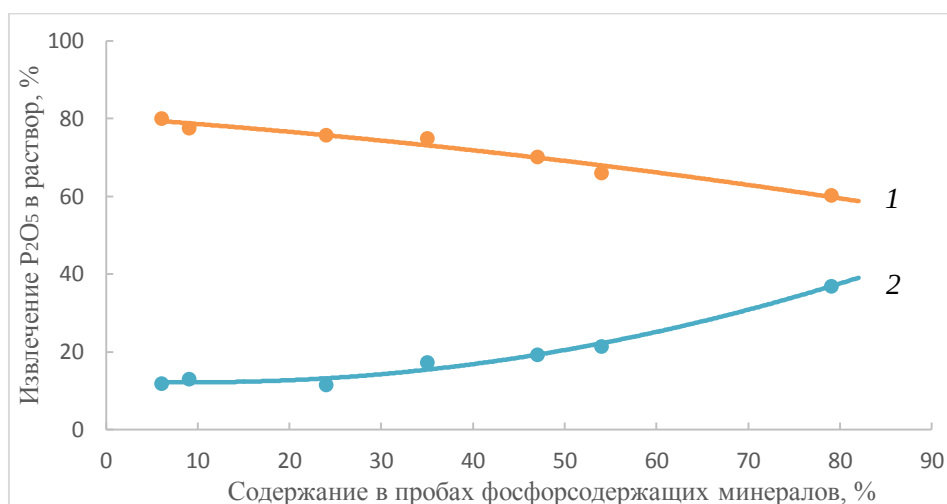


Рис. 2. График зависимости извлечения фосфора в щелочной (1) и кислый (2) растворе

Для проб, характеризующихся повышенным содержанием сидерита и углистого вещества, для удаления летучих соединений ( $CO_2$ ,  $SO_2$  и др.) перед щелочно-кислотной обработкой был проведен предварительный обжиг ( $t = 800$  °C,  $\tau = 2$  ч), который позволил удалить свыше 80 %  $CO_2$  и летучих соединений, содержащихся в исходных пробах. Анализ минерального состава обожженных проб показал, что после обжига в сидеритсодержащих пробах отсутствует сидерит, а при обжиге пробы, содержащей углистое вещество, образовалось большое количество рентгеноаморфной фазы за счёт преобразования каолинита.

Повышенное содержание титана в исходных пробах приводит к его концентрированию в кеке от щелочно-кислотного вскрытия совместно с ниобием, что затрудняет его переработку на товарные соединения ниобия и титана.

Поведение кремния в процессе щелочно-кислотной переработки определяется минеральной формой вхождения его в состав проб, для каолинит-крандаллитовых проб степень извлечения кремния в раствор достигает 75–90 % и падает по мере увеличения в них содержания кварца. Для проб с преобладанием кварца извлечение кремния в раствор не превышает 30–40 %.

Таким образом, в процессе эксперимента установлено, что последовательная щелочно-кислотная переработка проб Томторского рудного поля обеспечивает селекцию основной массы ниобия от фосфора, извлечение в раствор  $P_2O_5$  при кислотном выщелачивании щелочного кека составляет от 73 до 100 %. Однако, отмечен ряд особенностей в поведении изучаемых проб в технологическом процессе. Для проб, характеризующихся повышенным содержанием каолинита, сидерита, углистого вещества, затрудняющих протекание основных операций, необходимо использовать более развернутые технологические схемы с введением дополнительных операций (предварительный обжиг, очистка растворов от Si, Al и др.) и изменение режимов щелочно-кислотного выщелачивания.

## Литература

1. Астахова Ю. М., Лихникевич Е. Г. Минералогические особенности ниобий-редкоземельных руд, определяющие необходимость их гидрометаллургического передела // Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения — 2017): материалы междунар. научн. конф. (Красноярск, 12–15 сентября 2017 г.). Красноярск, 2017. С. 45.
2. Повышение инвестиционной привлекательности редкометалльных месторождений / Л. З. Быховский, Е. И. Котельников, Е. Г. Лихникевич, В. С. Пикалова // Разведка и охрана недр. 2014. № 9. С. 20–25.
3. Лихникевич Е. Г., Петрова Н. В., Ануфриева С. И. Комплексная переработка ниобиево-редкоземельно-фосфатных руд гидрометаллургическим способом // Разведка и охрана недр. 1999. № 1. С. 42–44.

## Сведения об авторах

### Ануфриева Светлана Ивановна

кандидат химических наук, Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского, г. Москва, Россия  
anufrieva.05@mail.ru

### Лихникевич Елена Германовна

кандидат технических наук, Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского, г. Москва, Россия  
likhnikievich@mail.ru

### Anufrieva Svetlana Ivanovna

PhD (Chemistry), All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources Named after N. M. Fedorovsky, Moscow, Russia  
anufrieva.05@mail.ru

### Likhnikievich Elena Germanovna

PhD (Engineering), All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources Named after N. M. Fedorovsky, Moscow Russia  
likhnikievich@mail.ru

## ПРИРОДНЫЕ И ТЕХНОГЕННЫЕ ИСТОЧНИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ И СКАНДИЯ

**С. И. Ануфриева, Л. З. Быховский, Е. Г. Лихникевич, Н. А. Пермякова**

*Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского, г. Москва, Россия*

### Аннотация

Рассматриваются возможные источники получения редкоземельных металлов и скандия из природных источников и техногенных образований, вопросы переработки различных видов минерального сырья, предусматривающие применение малоотходных технологических схем для получения товарной продукции этих металлов.

### Ключевые слова:

*редкоземельные металлы, скандий, природные месторождения, техногенные образования.*

## NATURAL AND TECHNOGENIC SOURCES OF RECEIVING FUNCTIONAL MATERIALS ON THE BASIS OF RARE-EARTH METALS AND SCANDIUM

**S. I. Anufrieva, L. Z. Bykhovskiy, E. G. Likhnikievich, N. A. Permyakova**

*All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources Named after N. M. Fedorovsky, Moscow, Russia*

### Abstract

The article discusses the possible sources of receiving rare earth metals and scandium from natural sources and technogenic formation as well as the problems of processing different types of mineral raw materials, involving the use of non-waste technological schemes to produce marketable products of these metals.

### Keywords:

*rare-earth metals, scandium, natural deposits, technogenic formation.*

Уникальные свойства редкоземельных металлов (РЗМ) и скандия вызывают огромный научный и экономический интерес и являются основой для разработки конструкционных и функциональных материалов с особыми свойствами. Для этих металлов характерно активное вовлечение в сферу высокотехнологичных производств, где их применение, как правило, имеет большое значение. К таким высокотехнологичным производствам можно отнести миниатюризированные электронные изделия и продукцию массового производства на их основе, оптоволокно, люминофоры, детекторы, катализаторы для нефтеперерабатывающей и автомобильной промышленности, современные системы вооружений, «альтернативные» источники электроэнергии, электрические аккумуляторы, батареи, конденсаторы, конструкционные сплавы, керамика и др.

Комплексные соединения РЗМ, в частности европия и тербия, с моно- и полидентатными лигандами, благодаря наличию у них уникальных люминесцентных и фотохимических свойств, используются в качестве новых оптических, в том числе светотрансформирующих, электролюминесцентных и других, материалов [1]. Так, в 2017 г. было произведено несколько миллиардов экземпляров мобильных телефонов разных моделей,

в которых для создания режима вибрации используются микромагниты, включающие неодим, а также микродобавки других редкоземельных металлов (празеодима, диспрозия). РЗМ отвечают и за цветовую гамму экранов (например, европий — за красный цвет, тербий — за зеленый и т. д.) [2]. В связи с этим, одним из важнейших современных направлений в области получения функциональных материалов на основе редкоземельных элементов и скандия является разработка и совершенствование технологических решений по получению их соединений из различных видов минерального сырья.

Распоряжением правительства РФ скандий, иттрий и лантаноиды иттриевой группы отнесены к стратегическим видам минерального сырья. Россия располагает мощным минерально-сырьевым потенциалом редкоземельных металлов и скандия. Запасы редких земель учтены Госбалансом в 17 месторождениях, в том числе в 4 комплексных месторождениях, в которых редкоземельные металлы находятся в качестве основного компонента (Ловозерское, Катугинское, Томторское и Чуктуконское), в 11 месторождениях РЗМ относятся к попутным компонентам (80 % запасов кат. А + В + С<sub>1</sub> + С<sub>2</sub>), в том числе 9 месторождений апатитовых руд (8 хибинских и Селигдарское), в одном титановом (Ярегское), ниобий-танталовом (Улуг-Танзекское) и в техногенном собственно редкоземельном (Куларское месторождение) [3].

В настоящее время разрабатывается только одно собственное месторождение — Ловозерское, где редкие земли, наряду с титаном, танталом и ниобием, являются основным полезным компонентом. Другими реальными

источниками редкоземельного сырья являются 7 хибинских апатитовых месторождений с попутными редкими землями (сегодня здесь редкие земли почти не извлекаются, но зато активно списываются с Госбаланса), а также детально разведанное, подготовленное для промышленного освоения и находящееся в распределенном фонде недр Катугинское месторождение. В настоящее время на Томторском месторождении не апробирована технология в промышленном масштабе. К реальным источникам РЗМ относятся и монацитовые концентраты Госрезерва в количестве 82 тыс. т, хранящиеся в Красноуфимске Свердловской области, которые находятся в распределенном фонде недр; монацитовые концентраты титаноциркониевых россыпей Туганского месторождения в Томской области. Среди потенциальных источников редкоземельного сырья можно выделить Чукотское месторождение, на котором завершены геологоразведочные работы оценочной стадии, разработаны временные кондиции, запасы утверждены ГКЗ и учтены Госбалансом, обоснована целесообразность проведения на них ГРП разведочной стадии. С незавершенной стадией геологоразведочных работ можно выделить: 1) Кийское редкоземельное потенциальное месторождение; 2) перовскит-титаномангнетитовые руды Африканды; 3) ортитовые руды Южно-Богатырского потенциального месторождения; 4) эвдиалитовые руды месторождения Аллуайв; 5) редкоземельно-скандиевые руды рудопроявления Кумир. Перспективы масштабного освоения данных месторождений связаны, прежде всего, с достижениями в разработке инновационных технологий переработки и комплексного использования руд [3, 4, 5].

Месторождения скандия в России имеют весьма значительные запасы и прогнозные ресурсы. Запасы учтены Госбалансом в шести месторождениях. Реально скандий может производиться из титановых концентратов Туганского месторождения и руд Томторского месторождения [3].

Наряду с комплексными месторождениями стратегических редкоземельных металлов и скандия, в качестве источника их получения можно рассматривать техногенные отходы добычи и переработки других видов полезных ископаемых, в составе которых эти металлы присутствуют в виде попутных компонентов [3].

В настоящее время на государственном учете состоит одно техногенное месторождение с учтенными запасами редких земель, заключенных в отходах обогащения первичных руд, — Центральная Нижняя россыпь в Куларском золотороссыпном районе.

Наиболее перспективными техногенными образованиями, имеющими предпосылки перейти в разряд месторождений, являются:

- красные шламы — отходы глиноземного производства (Sc, Y, La + Ga, Zr, Ti и др.);
- фосфогипс — отходы сернокислотного получения удобрений из апатитовых руд (РЗЭ + Sr);
- хвосты Качканарского ГОКа, отрабатывающего Гусевогорское титаномангнетитовое месторождение (Sc + Ge, Ga).

Получение редкоземельной продукции возможно и из хвостов обогащения золотых россыпей Куларского района Якутии, которые содержат от 1,5 до 3 кг/м<sup>3</sup> так называемого серого монацита — куларита. Кроме того, в качестве потенциально перспективных источников можно рассматривать золы и шлаки от сжигания каменного и бурого углей (РЗЭ, Y, Sc + Sr, Ta, Nb, Zr, Ge, Ga, Be и др.), а также разнообразные отходы гидро- и пирометаллургического производств и т. д.

Крупнейшим техногенным образованием являются *красные шламы* — отходы глиноземного производства. При производстве 1 т алюминия образуется до 2–3 т красного шлама.

Пульпа красного шлама — это сильнощелочная среда, содержащая, наряду с оксидами железа (до 40 %), титана, алюминия (до 16 %), кремния, кальция, значительное количество редких элементов (цирконий, лантаноиды, скандий, иттрий, галлий), иногда золото, а также токсичные вещества (соединения мышьяка, хрома, ванадия) и радиоактивные элементы (уран, торий и продукты их распада). Содержание РЗЭ в шламах достигает 0,21 %, в том числе иттрия 0,030–0,04 %, скандия 0,008–0,012 %.

На Уральском алюминиевом заводе ведется работа по переработке красного шлама с получением оксида скандия. Себестоимость извлечения 1 кг Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> чистотой 99 % составляет порядка 370 долл. США [6].

Предложена технология, включающая карбонизацию пульпы шлама печными газами глиноземного производства, приводящую к концентрированию скандия, титана и циркония [7].

Технологическую линию для получения оксида скандия по разработанной схеме создает ООО «Техногория» (г. Москва) на территории завода Богословского алюминиевого завода (ОАО «БАЗ-СУАЛ»).

Крупнотоннажные отходы ОАО «Апатит», перерабатывающего апатитовые руды Хибинских месторождений, также могут стать потенциальным источником получения редких металлов. Накоплено около 1 млрд т отходов, содержащих порядка 500 млн т нефелина, более 20 млн т сфена, около 40 млн т апатита. В составе этих отходов содержатся: в нефелине — глинозем, оксиды щелочных металлов; в сфене — ниобий, тантал, титан; РЗЭ и другое ценное сырье.

Технологическими исследованиями установлена возможность получения из хвостов обогащения сфенового концентрата, содержащего: 28,30 % TiO<sub>2</sub>, 0,38 % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,026 % Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 0,5–0,7% TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В 1 млн т сфена содержится 360–370 тыс. т диоксида титана, 260 т пентаоксида тантала, 3700 т пентаоксида ниобия, 7 тыс. т TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Схемы комплексного использования апатитовых концентратов при разных методах их вскрытия, азотнокислотном и сернокислотном, приведены в ряде публикаций [8].

При вскрытии апатита азотной кислотой содержащиеся в нем РЗЭ до 99 % переходят в азотно-фосфорнокислый (нитратно-фосфорнокислый) раствор. Известны многочисленные способы выделения

редкоземельных элементов из азотно-фосфорнокислого раствора, все они направлены на максимальное извлечение редкоземельных элементов. Вместе с тем предлагаемые технологии имеют ряд существенных недостатков, не позволяющих достигать высокоэффективного извлечения РЗЭ из сырья.

При использовании серноокислотного способа с получением экстракционной фосфорной кислоты значительная масса РЗЭ (до 50–60 %) переходит в состав твердой фазы — отхода производства (фосфогипса). Серноокислотным способом перерабатывается примерно 78–80 % апатитового концентрата в год (~ 6,0 млн т).

За 80 лет освоения Хибинских недр из руды было извлечено 620 млн т апатитового концентрата. С баланса практически списано не менее 6 млн т ценнейших редкоземельных металлов и 20 млн т стронция, которые сейчас частично распределены по многочисленным фосфогипсовым отвалам, накопленное количество которых при перерабатывающих предприятиях колеблется от 10 до 80 млн т.

Учитывая, что утилизация фосфогипса имеет как экологическое, так и экономическое значение, различными организациями был выполнен большой объем работ по разработке приемов и способов создания материалов на основе фосфогипса и поиску областей его использования. Например, в результате лабораторного изучения лежалого фосфогипса из Мелеузовского отвала (Башкирия) с извлечением редкоземельных металлов была предложена технологическая серноокислотная схема концентрирования РЗЭ при использовании сорбционного метода и выделения РЗЭ в виде фторидов с получением редкоземельного концентрата с содержанием РЗЭ 60 % и дальнейшей переработкой кека с получением гипсовых вяжущих [9].

Перспективным источником получения скандия могут служить текущие и лежалые хвосты ММС ОАО «Качканарский ГОК “Ванадий”». Этих хвостов накоплено свыше 1 млрд т. Хвостохранилище занимает площадь более 40 га и ежегодно пополняется примерно 35 млн т свежих отходов.

Хвосты на 90 % состоят из пироксена, на 10 % из амфибола, оливина, титаномagnetита и ильменита. Концентрация скандия в хвостах примерно соответствует его содержанию в минералах-носителях и составляет 0,01–0,02 %. Запасы скандия превышают 120–150 тыс. т.

Источником получения редкоземельных элементов и скандия могут стать золы и шламы, образующиеся при сжигании бурых и каменных углей. Под золоотвалы тепловых электростанций отчуждено более 220 км<sup>2</sup> земель, на которых накоплено свыше 2 млрд т золы и шлаков. С каждым годом эта цифра увеличивается на 25–30 млн т. Ежегодно перерабатывается всего 14–17 % этих отходов, которые используются в строительной индустрии, возведении дамб, отсыпке дорог и т. д. Между тем, золошлаковые отходы представляют собой ценное минеральное сырье, в состав которого входит более 30 химических элементов.

Золы углей Кузнецкого бассейна содержат сумму  $TR_2O_3$  0,1 %, Sc ~ 100 г/т, Та 50–80 г/т. В золах Алексинской ТЭС количество ниобия и редких земель достигает 82 и 690 г/т соответственно. В золах Павловского и Раковского буроугольных месторождений Приморья сумма  $TR_2O_3$  составляет в среднем 610 и 1303 г/т, в том числе содержание иттрия и тяжелых лантаноидов составляет примерно 0,1 % [10].

Для утилизации золошлаковых отходов сжигания углей разработаны различные варианты технологии их переработки. Например, для зол Приморья, по данным ВНИИХТ, применимо кучное выщелачивание, обеспечивающее извлечение до 95 % иттриевых земель. В ИМЕТ им. А. А. Байкова РАН разработан способ переработки золоуносов Новомосковской ГРЭС, где уже накоплено свыше 25 млн т отходов, содержащих по предварительным оценкам 67 т тантала, 860 т скандия, 12500 т РЗЭ и др.

Таким образом, помимо собственных месторождений РЗМ и Sc и месторождений других полезных ископаемых, где эти металлы являются попутными компонентами, их потенциальными источниками могут быть техногенные образования, запасы которых способны не только полностью удовлетворить потребность отечественной промышленности в редких землях и скандии, но и дать России возможность выйти с редкоземельной и скандиевой продукцией на мировой рынок в качестве крупного игрока. Комплексная переработка такого вида сырья предусматривает применение безотходных (малоотходных) технологических схем с получением ликвидной товарной продукции.

Для наиболее эффективного освоения и развития минерально-сырьевой базы необходимо выполнить сравнительную геолого-экономическую оценку всех источников редкоземельных металлов и скандия, включая природные месторождения, техногенные образования и запасы госрезерва (для монацита). Для обоснования целесообразности и очередности освоения необходимо уделить особое внимание оценке и освоению техногенных образований, а также активизировать геологоразведочные работы на перспективных комплексных объектах РЗМ и скандия. Однако только при государственной поддержке может произойти развитие добычи и переработки редкоземельного и скандиевого сырья, только совместные усилия государства и бизнеса могут дать положительные результаты.

## Литература

1. Стеблевская Н. И. Спектроскопическое исследование экстрагирующихся координационных соединений европия с 1, 2, 4, 5-бензолтетракарбоновой кислотой и нейтральными лигандами // Спектроскопия координационных соединений: тез. докл. XII междунар. конф. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2015. С. 26–27.
2. Перспективы обеспечения потребностей высокотехнологичных производств России редкометалльным минеральным сырьем / Л. З. Быховский, Е. Н. Левченко, Т. Д. Онтеева, В. С. Пикалова, А. А. Рогожин // Разведка и охрана недр. 2016. № 9. С. 106–115.

3. Редкоземельное и скандиевое сырье России / Л. З. Быховский, С. Д. Потанин, Е. И. Котельников, С. И. Ануфриева, В. В. Архангельская, Л. В. Игровская, Е. Г. Лихникевич, Л. В. Спорыхина // Минеральное сырье. М.: ВИМС, 2016. № 31. 217 с.
4. Перспектива рационального освоения комплексных ниобий-тантал-редкоземельных месторождений России / Г. А. Машковцев, Л. З. Быховский, А. А. Рогожин, А. В. Темнов // Разведка и охрана недр. 2011. № 6. С. 9–13.
5. Модель развития промышленности и рынка РЗМ в России / Н. А. Архипова, Е. Н. Левченко, Н. М. Волкова, Т. Ю. Усова // Разведка и охрана недр. 2014. № 9. С. 13–18.
6. Получение технического оксида скандия из красного шлама Уральского алюминиевого завода / А. С. Медведев, Р. Т. Хайруллина, С. С. Киров, А. Г. Суус // Цветные металлы. 2015. № 12. С. 47–52.
7. Переработка отвального шлама глиноземного производства с извлечением скандиевого концентрата / И. Н. Пятай, В. Л. Кожевников, Л. А. Пасечник, В. М. Скачков // Записки горного института. 2016. С. 225–232.
8. Экстракционное разделение редкоземельных элементов, выделенных из апатитового концентрата / В. Л. Софронов, А. С. Буйновский, А. В. Вальков, А. В. Муслимова // Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ–2017: сб. материалов междунар. науч.-практич. конф. М.: ОАО «Институт «Гинцветмет», 2017. С. 105–107.
9. Башлыкова Т. В., Вальков А. В., Петров В. И. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса и отходов золотодобычи // Цветные металлы. 2012. № 3. С. 40–42.
10. Повышение инвестиционной привлекательности неликвидных месторождений топливно-энергетического сырья Российской Федерации за счет содержащихся в них редких металлов / В. И. Вялов, И. А. Неженский, А. С. Балахонova, Е. П. Шишов // Разведка и охрана недр. 2014. № 9. С. 18–20.

#### **Сведения об авторах**

##### **Ануфриева Светлана Ивановна**

кандидат химических наук, Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского, г. Москва, Россия

anufrieva.05@mail.ru

##### **Быховский Лев Залманович**

доктор геолого-минералогических наук, Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского, г. Москва, Россия

lev@vims-geo.ru

##### **Лихникевич Елена Германовна**

кандидат технических наук, Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья

им. Н. М. Федоровского, г. Москва, Россия

likhnikievich@mail.ru

##### **Пермякова Наталия Анатольевна**

Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского, г. Москва, Россия

permyakovana@mitht.ru

##### **Anufrieva Svetlana Ivanovna**

PhD (Chemistry), All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources Named after N. M. Fedorovsky, Moscow, Russia

anufrieva.05@mail.ru

##### **Bykhovskii Lev Zalmanovich**

Doctor of Sciences (Geology & Mineralogy), All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources Named after N. M. Fedorovsky, Moscow, Russia

lev@vims-geo.ru

##### **Likhnikievich Elena Germanovna**

PhD (Engineering), All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources Named after N. M. Fedorovsky, Moscow, Russia

likhnikievich@mail.ru

##### **Permyakova Nataliya Anatol'evna**

All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources Named after N. M. Fedorovsky, Moscow, Russia

permyakovana@mitht.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.121-124

УДК 622.349,4

## **СЕРНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРОВСКИТА В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК, ПОВЫШАЮЩИХ УСТОЙЧИВОСТЬ ТИТАНА (IV) В ЖИДКОЙ ФАЗЕ**

**А. Г. Артеменков, Ю. Г. Быченя, Л. Г. Герасимова, А. И. Николаев**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

#### **Аннотация**

Показано, что для инициирования разложения перовскитового концентрата целесообразно предварительно измельчать его до размера частиц 30–40 мкм и проводить процесс серной кислотой концентрации не менее 80 % с добавкой металлического железа. Установлено, что добавка 6–8 % железа способствует более интенсивному разрушению зерен минерала. За счет

высокой активности иона железа (II) в жидкой фазе сернокислотной суспензии образуются его комплексы с титаном (IV), что повышает устойчивость системы к формированию титановой фазы и позволяет проводить процесс в «жидкофазном режиме» с переводом в сернокислотный раствор более 90 % титана. Использование результатов позволяет повысить технологичность известного способа переработки перовскитового концентрата.

**Ключевые слова:**

*перовскитовый концентрат, кислотное разложение, серная кислота, оксид железа (II), порошок металлического железа, титан, кальций, редкоземельные элементы, редкие металлы.*

**SULFURIC ACID DECOMPOSITION OF PEROVSKITE IN THE PRESENCE OF ADDITIVES  
INCREASING THE STABILITY OF TITANIUM (IV) IN THE LIQUID PHASE**

**A. G. Artemenkov, Y. G. Bychenya, L. G. Gerasimova, A. I. Nikolaev**

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*

**Abstract**

It has been shown that in order to initiate the decomposition of perovskite concentrate is expedient preliminary grind it to a particle size of 30–40 micron and conduct the process with sulfuric acid by concentration of not less than 80 % with the addition of metallic iron. It was found that the addition of 6–8 % of iron contributes to the more intensive destruction of mineral grains. Due to the high activity of the iron (II) ion in the liquid phase of the sulfuric acid suspension, its complexes with titanium (IV) are formed, which increases the stability of the system to the formation of the titanium phase and allows to carry out the process in a "liquid phase" regime with conversion of more than 90 % of titanium to the sulfuric acid solution. The use of the results makes it possible to improve the processability of the known method for processing perovskite concentrate.

**Keywords:**

*perovskite concentrate, acid decomposition, sulfuric acid, iron oxide (II), powder of metal iron, titanium, calcium, rare earth elements, rare metals.*

Работы, связанные с кислотными способами переработки титано-редкометалльного сырья, в частности перовскита, лопарита, титанита, проводятся в Институте химии уже в течение длительного времени [1–4]. Основная задача, которую решают исследователи – это достижение максимальной степени перевода компонентов из минерала в состояние удобное для их последующего разделения. Способы, основанные на сернокислотном разложении концентратов, в частности, перовскитового концентрата на наш взгляд заслуживают внимание в большей степени [5]. Так при реализации одного из них [6] происходит перевод в сернокислотную жидкую фазу титана, редких и редкоземельных металлов. При последующей переработке такой сложной по составу жидкой фазы получают диоксида титана, концентраты редких металлов (РМК) и редкоземельных элементов (РЗК). Несмотря на достаточно простую схему технологического передела, достичь высокой степени разложения концентрата авторам не удалось из-за низкой устойчивости жидкофазной системы, образующейся в процессе разложения перовскита.

Цель настоящих исследований заключалась в разработке условий, повышающих устойчивость жидкофазной системы, образующейся в процессе сернокислотного разложения перовскита.

**Объекты исследования и методика эксперимента**

В качестве основного объекта исследования использовали перовскитовый концентрат следующего состава, мас. %:

|                  |                                |                                |       |                  |                                |                                |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| TiO <sub>2</sub> | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CaO   | ThO <sub>2</sub> | TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 50,80            | 1,20                           | 0,14                           | 30,07 | 0,076            | 3,40                           | 3,56                           |

Добавкой, выполняющей роль стабилизатора титана (IV) за счет связывания последнего с образованием комплекса, служили оксид железа FeO и металлическое железо в виде порошка. Количество вводимой добавки изменяли от 6 до 8 % по отношению к массе концентрата, взятого на разложение. Также использовали концентрированную серную кислоту с плотностью 1,8355 г/см<sup>3</sup>.

Методика проведения эксперимента состоит в следующем. Измельченный концентрат (фракция частиц менее 40 мкм) в количестве 70–100 г загружали в раствор серной кислоты концентрации 60–80 %. Расход кислоты к массе концентрата Ж : Т = 4–5 : 1 в пересчете на моногидрат. В полученную пульпу добавляли порошок металлического железа или оксид железа (II), постепенно нагревали ее до 130–150°C и выдерживали при перемешивании с возвратом паро-газовой фазы в зону реакции. В названных выше условиях происходит переход титана, редких и редкоземельных металлов и железа в жидкую фазу. При этом в осадке остаются CaSO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>,

часть Th, РЗЭ и неразложившиеся минералы. По окончании нагревания реакцию суспензию охлаждали и фильтровали, осадок промывали водной репульсацией с удалением кислого маточного раствора. Степень разложения концентрата оценивали по извлечению титана (в расчете на  $\text{TiO}_2$ ) в сернокислотную жидкую фазу с учетом его содержания в промывной воде.

### Результаты и их обсуждение

Взаимодействие перовскита с серной кислотой сопровождается разложением минерала с переходом титана (IV) и редких металлов, расположенных на внешней поверхности кристаллической решетки минерала, в жидкую фазу. Медленнее протекает выщелачивание экранированных РЗЭ и кальция. На рис. 1 приведена зависимость влияния концентрации серной кислоты на степень перехода титана в сернокислотную жидкую фазу. Повышение концентрации ускоряет процесс выщелачивания титана и повышает степень его извлечения. Судя по ходу кривых, можно сделать вывод, что наиболее устойчивы титановые системы при исходной концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60 %. Повышение кислотности снижает устойчивость титана (IV) и приводит к формированию осадка в виде сульфата титана  $\text{TiOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $n = 0-0,1$ ).

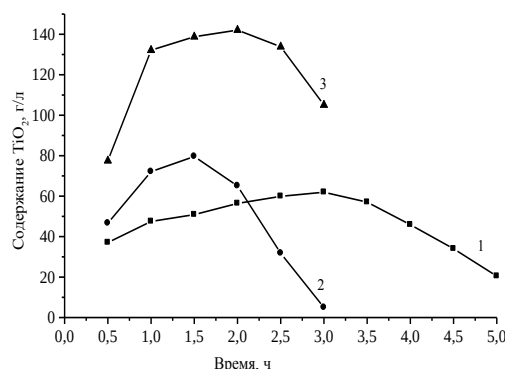


Рис. 1. Изменение содержания титана в жидкой фазе от времени разложения перовскита. Т : Ж = 1 : 4. Концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , %: 1 — 60; 2 — 65; 3 — 80

Как свидетельствуют данные, представленные на рис. 2, добавка FeO в сернокислотную пульпу перед разложением в незначительной степени стабилизируют титан (IV), сохраняя его в растворенном состоянии в течение примерно 1 ч. По-видимому, это обусловлено низкой активностью добавки, требующей определенных условий для её предварительного перевода в раствор. Fe-порошок активируется с высокой скоростью за счет взаимодействия с серной кислотой, что способствует образованию титан-железных комплексов, обладающих более высокой стабильностью, чем титановые комплексы. Устойчивость растворов повышается до 3,5–4 ч. Полученный эффект от введения Fe порошка способствует повышению степени извлечения титана (IV) в раствор до 90 %, что почти на 10 % выше, чем в известных работах. Кроме того, увеличение продолжительности периода устойчивого состояния раствора позволяет провести отделение жидкой фазы от твердого остатка без потери находящихся в ней основных компонентов.

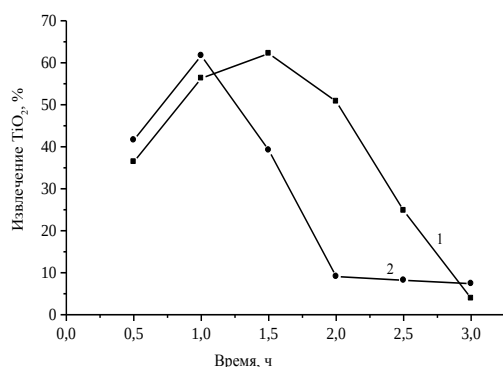


Рис. 2. Извлечение титана в жидкую фазу при исходной концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  65 %: 1 — с добавкой FeO 10 %; 2 — без добавки

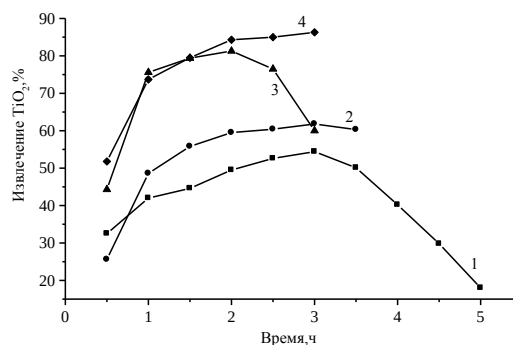


Рис. 3. Извлечение титана в жидкую фазу. Исходная концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60 %: 1 — без добавки; 2 — с добавкой Fe 8 %. Исходная концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  80 %: 3 — без добавки; 4 — с добавкой Fe 6 %



## Выводы

Таким образом, показано, что для инициирования процесса разложения перовскитового концентрата серной кислотой целесообразно предварительно проводить его тонкое измельчение (размер частиц 30–40 мкм), разложение проводить серной кислотой концентрации не менее 80 % с добавкой металлического железа. Установлено, что добавка 6–8 % железа способствует более интенсивному разрушению зерен минерала. За счет высокой активности иона железа (II) в жидкой фазе сернокислотной суспензии образуются его комплексы с титаном (IV), что повышает устойчивость системы к формированию титановой фазы и позволяет проводить процесс в «жидкофазном режиме» с переводом в сернокислотный раствор более 90 % титана. В результате проведенных исследований найдены условия, позволяющие повысить технологичность известного способа переработки перовскитового концентрата.

## Литература

1. Николаев А. И. Переработка нетрадиционного титансодержащего сырья Кольского полуострова. Апатиты: КНЦ АН СССР, 1991. 116 с.
2. Химическая переработка минеральных концентратов Кольского полуострова / С. Г. Федоров и др. Апатиты: КНЦ РАН, 2003. 196 с.
3. Титан и его соединения. Ресурсы, технологии, рынки, перспективы / А. И. Николаев и др. Апатиты: КНЦ РАН, 2011. 152 с.
4. Калинин В. Т., Николаев А. И., Захаров В. И. Гидрометаллургическая комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья. Апатиты: КНЦ РАН, 1999. 225 с.
5. Перовскитовый концентрат — перспективное нетрадиционное сырье для производства титановой и редкометалльной продукции / А. И. Николаев и др. // Комплексное использование минерального сырья (КИМС). 2015. № 2. С. 26–34.
6. Мотов Д. Л. Физикохимия и сульфатная технология титано-редкометалльного сырья. Апатиты: КНЦ РАН, 2002. Ч. 1. 189 с.; Ч. 2. 163 с.

## Сведения об авторах

### Артеменков Анатолий Григорьевич

кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

### Бычевна Юлия Германовна

инженер-технолог, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

### Герасимова Лидия Георгиевна

доктор технических наук, главный научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

### Николаев Анатолий Иванович

доктор технических наук, член-корреспондент РАН, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru

### Artemenkov Anatoly Grigorevich

PhD (Engineering), Senior Researcher, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

### Bychenya Yuliya Germanovna

Industrial Engineer, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

### Gerasimova Lidia Georgievna

Dr. Sc.(Engineering), Senior Researcher, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

### Nikolaev Anatoly Ivanovich

Dr. Sc.(Engineering), Corresponding Member of the RAS, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru

## ИНВЕСТИЦИОННАЯ ПРИВЛЕКАТЕЛЬНОСТЬ ОСВОЕНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗОЛОТА

**Ю. А. Архипова, И. А. Краденых**

*ФГБУН Институт горного дела Дальневосточного отделения РАН, г. Хабаровск, Россия*

### Аннотация

Снижение добычи золота из россыпей привело к некоторому социально-экономическому кризису в ряде регионов Дальнего Востока, где она являлась традиционной. В связи с этим необходимо искать новые объекты для освоения. Наиболее рациональным резервом россыпной золотодобычи являются техногенные образования. Обоснование их освоения является не только научной задачей, но и средством привлечения внимания властных структур и недропользователей для решения экономических, социальных и экологических проблем в Дальневосточном регионе.

### Ключевые слова.

*техногенные месторождения, эффективность, инвестиционная привлекательность, чистый дисконтированный доход.*

## INVESTMENT ATTRACTIVENESS OF DEVELOPMENT OF TECHNOGENIC GOLD DEPOSITS

**Yu. A. Arkhipova, I. A. Kradenykh**

*Mining Institute of the Far-Eastern Branch of the RAS, Khabarovsk, Russia*

### Abstract

Decrease in gold mining from scatterings has led to some social economic crisis in a number of regions of the Far East where it was traditional. In this regard it is necessary to look for new objects for development. The most rational reserve of loose gold mining is technogenic deposits. Justification of their development is not only a scientific task, but also means of drawing attention of power structures and subsoil users to solution of economic, social and environmental problems in the Far East Region.

### Keywords:

*technogenic deposits, efficiency, investment attractiveness, net discounted income.*

Золотодобывающая промышленность остается одной из важнейших отраслей экономики России. Однако современная сырьевая база россыпного золота, вследствие длительной эксплуатации, значительно истощена. На современном этапе фактически все запасы изучены, разведаны и освоены, поэтому перспективы их прироста в случае открытия новых россыпных месторождений незначительны [1].

Однако дефицит запасов промышленной добычи могут восполнить техногенные россыпи, обладающие существенным ресурсным потенциалом, ведь в России россыпи осваиваются почти 200 лет, и за весь период добыто более 18 000 т золота. Следует отметить, что ежегодная добыча из россыпей сохраняется на уровне более 60 т. По мнению исследователей, минимальный уровень потерь при добыче и обогащении составляет от 10 до 30 %, а в некоторых случаях доходит до 50 % [2, 3].

В Хабаровском крае уровень развития золотодобывающей отрасли также может быть поддержан за счет вовлечения в освоение техногенных золотороссыпных месторождений, прогнозные ресурсы которых составляют около 4–4,5 тыс. т. Немаловажно, что большинство техногенных россыпных объектов расположены в хорошо освоенных районах с достаточно развитой инфраструктурой.

В отличие от целиковых, техногенные россыпи обладают рядом особенностей. К таким характеристикам можно отнести: более низкое содержание золота; преобладание мелких фракций; существенный разброс объемов горных масс в зависимости от способов отработки первичной россыпи; хорошая промывистость техногенных образований; гранулометрическая однородность материала отвалов; отсутствие необходимости ведения вскрышных работ. Сочетание этих факторов является основанием для оценки перспектив отработки техногенных образований, рентабельности и инвестиционной привлекательности исследуемых объектов [4].

При определении инвестиционной привлекательности участков недр под инвестициями следует понимать вложения денежных средств в разведку и освоение выявленных и прогнозируемых месторождений полезных ископаемых. Определение инвестиционной привлекательности направлено на формирование объективной и целенаправленной информации для принятия инвестиционного решения. Таким образом, инвестиционная привлекательность представляет собой оценку целесообразности вложения средств в интересующий инвестора проект с учетом факторов, характеризующих деятельность субъекта [5].

В основу исследования положены горно-геологические данные о техногенных месторождениях, представляющих собой россыпной узел, территориально расположенный в Бекчи-Ульском районе центральной части Хабаровского края. В таблице 1 представлены данные, послужившие основой для дальнейших расчетов экономических показателей. Цена за грамм золота принята как средняя за первое полугодие 2017 г.

Таблица 1

Исходные горно-геологические и экономические данные

| Показатель                                      | Принято в расчете |
|-------------------------------------------------|-------------------|
| Объем горной массы, тыс. м <sup>3</sup>         | 699,1             |
| Ресурсы золота в горной массе, кг               | 322               |
| Коэффициент извлечения золота, доля ед.         | 0,7               |
| Производство золота, кг                         | 225,4             |
| Цена металла за 1 г, руб.                       | 2165              |
| Стоимость годовой товарной продукции, тыс. руб. | 487125            |

*Примечание.* Составлено авторами по [6].

Добыча техногенного золота представляет собой далеко не простую задачу. Это связано со сложной морфологией отвальных комплексов, резко дискретным распределением в них металла, находящегося к тому же преимущественно в тонких фракциях. В связи с этим наиболее рациональным решением является применение определенных технологических комплексов. Техногенные россыпи отличаются особенностью строения и залегания золотоносного пласта, качеством рыхлых отложений и ценных компонентов, гидрологическими условиями и т. д. Это позволяет при подводном способе эффективно использовать следующее оборудование: 1) добычные земснаряды в комплексе с модульной обогатительной установкой (остаточные целики целесообразно разрабатывать мобильной мини-драгой, оснащенной совершенным обогатительным оборудованием); 2) промывочные комплексы с предварительным сгущением промпродукта и развитой технологией обогащения; 3) драги с емкостью черпаков 250 л после технологического перевооружения обогатительного цикла, оборудованные всасывающим устройством для зачистки плотика.

В исследовании расчеты проведены для двух технологических вариантов способа их отработки: первый вариант — открытый бульдозерно-гидравлический способ (с применением промывочного прибора «ПГШ-П-50» производительностью 50 м<sup>3</sup>/ч); второй вариант — дражный способ (драга 80Д производительностью 100 м<sup>3</sup>/ч).

В таблице 2 представлены результаты расчетов по величине капитальных и удельных годовых эксплуатационных затрат при отработке техногенной россыпи двумя вариантами. Анализ структуры затрат показал, что основными составляющими являются горюче-смазочные материалы, заработная плата с начислениями и электроэнергия.

Таблица 2

Расчетные экономические данные

| Показатель                                                                       | Первый вариант | Второй вариант |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|
| Капитальные вложения, тыс. руб.                                                  | 166161         | 312340         |
| Чистый годовой доход, тыс. руб.                                                  | 181074         | 137717         |
| Удельные эксплуатационные затраты на 1 м <sup>3</sup> песков, руб/м <sup>3</sup> | 313,2          | 383,5          |
| Удельные эксплуатационные затраты на 1 г золота, руб/г                           | 971,2          | 1189           |

*Примечание.* Составлено авторами по расчетным данным.

В качестве метода исследования инвестиционной привлекательности техногенных россыпных месторождений предлагается доходный метод, основанный на приведении будущих (проектируемых) доходов и расходов к текущему моменту времени.

Основными критериями оценки являются следующие показатели:

- (NPV) чистый дисконтированный доход, который показывает сегодняшнюю стоимость проекта с точки зрения будущих затрат и доходов — отражает прогнозную оценку экономического потенциала предприятия в случае принятия рассматриваемого решения;
- (IRR) внутренняя норма прибыли или внутренний уровень доходности — определяет максимальный уровень затрат, который может быть ассоциирован с данным проектом по освоению техногенной россыпи;
- (PP) срок окупаемости — показывает число базовых периодов, за которое исходная инвестиция будет полностью возмещена за счет генерируемых проектом притоков денежных средств;
- (PI) индекс рентабельности — показывает во сколько раз приведенные (дисконтированные) доходы превышают приведенные затраты.

Пороговыми, критическими значениями риска проекта служат: чистый дисконтированный доход, равный нулю (NPV = 0), индекс рентабельности, равный единице (PI = 1), внутренняя норма доходности (IRR), равная принятой минимальной ставке на капитал [7].

Также эффективность золотодобывающих предприятий зависит от изменения таких внешних факторов, как система ценообразования, налогообложение и др., и таких внутренних факторов, как обеспеченность экономически активными запасами с их структурой и показателями качества, применением современной техники и геотехнологий [8, 9].

В таблице 3 представлены результаты расчетов главных показателей, на которые могут ориентироваться недропользователи и инвесторы при определении инвестиционной привлекательности объектов недр.

Таблица 3

Показатели инвестиционной привлекательности освоения техногенных месторождений золота

| Способ отработки                   | NPV    | IRR   | PI    | PP   |
|------------------------------------|--------|-------|-------|------|
| <i>Ставка дисконтирования 15 %</i> |        |       |       |      |
| Первый вариант                     | 440827 | 72,6  | 3,653 | 1,06 |
| Второй вариант                     | 149309 | 32,34 | 1,47  | 3    |
| <i>Ставка дисконтирования 20 %</i> |        |       |       |      |
| Первый вариант                     | 375361 | 69,32 | 3,259 | 1,12 |
| Второй вариант                     | 99518  | 24,16 | 1,319 | 3,33 |
| <i>Ставка дисконтирования 25 %</i> |        |       |       |      |
| Первый вариант                     | 320797 | 65,88 | 2,931 | 1,19 |
| Второй вариант                     | 58019  | 15,67 | 1,186 | 3,77 |

*Примечание.* Составлено авторами по расчетным данным.

В проведенном исследовании расчеты выполнены с учетом трех вариантов величины ставки дисконтирования. Данный показатель определяет стоимость денег с учетом временного фактора, а также включает в себя минимальный гарантированный уровень доходности, темп инфляции и степень риска инвестиционного проекта.

Наиболее важным показателем эффективности проектов с точки зрения стоимостной оценки месторождений и участков недр является чистый дисконтированный доход NPV. Как показали расчеты, NPV для варианта 1 почти в три раза превышает величину NPV варианта 2.

Согласно полученным данным, при бульдозерно-гидравлической технологии показатель IRR выше дражного варианта более чем на 40 %. Следует отметить, что при увеличении ставки дисконтирования до 25 % бульдозерно-гидравлическая технология добычи обеспечит предприятию внутреннюю норму дохода лишь в 15,67 %. Это говорит о недостаточной прибыльности данного варианта и может привести предприятие к различным финансовым проблемам, например, при возврате кредитных средств банку, взятых под более высокий процент.

Сроки окупаемости PP для первого и второго вариантов составляют существенную разницу. Если в первом случае инвестиции окупаются примерно за один год, то во втором варианте понадобится три года и более, чтобы инвестор смог окупить вложенные средства.

Индекс рентабельности, показывающий уровень генерируемых проектом доходов, получаемых на одну единицу капитальных вложений, еще раз подтвердил, что первый вариант с применением бульдозерно-гидравлической технологии является более привлекательным для инвесторов и экономически эффективным, чем дражный способ.

Немало важным является и то, что большинство техногенных россыпей являются комплексными, что может способствовать повышению эффективности их освоения, если при разработке и в экономических расчетах учитывать их многокомпонентность [10].

## Выводы

Предварительная оценка экономической эффективности проекта освоения техногенных месторождений россыпного узла в Бекчи-Ульском районе Хабаровского края позволяет сделать объективное заключение о его рентабельности.

Проведенное исследование позволяет не только создать основу для практических рекомендаций недропользователям при освоении техногенных месторождений россыпного золота в центральных районах Хабаровского края, но и способствует формированию механизма оценки их экономической эффективности и инвестиционной привлекательности, что является важной научной задачей.

## Литература

1. Литвинцев В. С. Проблемы рационального освоения техногенных россыпных месторождений благородных металлов в восточных районах России // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2015. № 1. С. 97–104.
2. Брайко В. Н., Иванов В. Н. Итоги работы отрасли по добыче и производству драгоценных металлов и драгоценных камней в 2010 г. и прогноз ее развития на ближайшие годы // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2011. № 3. С. 51–71.
3. Литвинцев В. С. О ресурсном потенциале техногенных золотороссыпных месторождений // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2013. № 1. С. 118–126.

4. Быховский Л. З., Спорыхина Л. В. Техногенные отходы как резерв пополнения минерально-сырьевой базы: состояние и проблемы освоения // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2011. № 4. С. 15–20.
5. Пешкова М. Х. Экономическая оценка горных проектов. М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2003. 422 с.
6. Оценка природно-техногенного потенциала россыпных месторождений и способов их освоения в Хабаровском крае: отчет о НИР / науч. рук. Ю. А. Мамаев; отв. исполн. А. П. Ван-Ван-Е. Хабаровск, 2001. 98 с.
7. Ампилов Ю. П., Герт А. А. Экономическая геология. М.: Геоинформмарк, 2006. 329 с.
8. Witcher B. J., Chau V. S. Balanced score card and hoshin kanri: dynamic capabilities for managing strategic fit / Management Decision. 2007. Vol. 45, Iss. 3. P. 518–538
9. Lee R. G., Dale B. G. Policy deployment: an examination of the theory // International Journal of Quality & Reliability Management. 1998. Vol. 15, Iss. 5. P. 520–540.
10. Архипова Ю. А., Краденых И. А. Вариант повышения эффективности функционирования горнодобывающих предприятий в современных условиях // Горный информационно-аналитический бюллетень. Отдельный выпуск: Дальний Восток–1. 2010. № ОВ 4. С. 442–450.

#### **Сведения об авторах**

##### **Архипова Юлия Александровна**

кандидат экономических наук, ФГБУН Институт горного дела Дальневосточного отделения РАН, г. Хабаровск, Россия  
arhipova@igd.khv.ru

##### **Краденых Ирина Анатольевна**

научный сотрудник, ФГБУН Институт горного дела Дальневосточного отделения РАН, г. Хабаровск, Россия  
kradenyh\_igd@mail.ru

##### **Arkhipova Yulia Aleksandrovna**

PhD (Economics), Mining Institute of the Far-Eastern Branch of the RAS, Khabarovsk, Russia  
arhipova@igd.khv.ru

##### **Kradenikh Irina Anatolievna**

Researcher, Mining Institute of the Far-Eastern Branch of the RAS, Khabarovsk, Russia  
kradenyh\_igd@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.128-133

УДК 666.616; 552.11

## **ОСОБЕННОСТИ И ПУТИ РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**С. Е. Баранцева<sup>1</sup>, А. И. Позняк<sup>2</sup>, О. А. Сергиевич<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

#### **Аннотация**

Приведены результаты исследования технологических характеристик базальтовых пород Пинского участка Республики Беларусь и установлена возможность их использования для синтеза минеральных волокон, стекол, стеклокристаллических и керамических материалов.

#### **Ключевые слова:**

базальт, минеральное волокно, стеклокристаллический материал, керамогранит, пористый заполнитель.

## **FEATURES AND WAYS OF RATIONAL USE OF MINERAL RESOURCES OF THE REPUBLIC OF BELARUS IN OBTAINING SILICATE MATERIALS**

**S. E. Barantseva<sup>1</sup>, A. I. Poznyak<sup>2</sup>, O. A. Sergievich<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

<sup>2</sup> National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russia

#### **Abstract**

The results of research of technological characteristics of basalt rocks of the Pinsk area of the Republic of Belarus are given. The possibility of their use for synthesis of mineral fibers, glasses, glassceramic and ceramic materials has been shown.

#### **Keywords:**

basalt, mineral fiber, glassceramic material, porcelain stoneware, porous aggregate.

Особое место в экономике Белоруссии длительное время занимают такие полезные ископаемые, как калийные и каменная соли, нефть, торф, сапропель, подземные воды и строительное минеральное сырье. Основная задача освоения этих полезных ископаемых — наращивание промышленных запасов для обеспечения потребностей действующих и создания новых производственных мощностей и анализ возможных экологических последствий разработки месторождений. Следует отметить, что наиболее благоприятная ситуация создалась с минеральными строительными материалами, разведанные запасы которых по промышленным категориям обеспечивают работу соответствующей отрасли на длительную перспективу [1].

В недрах республики выявлено и разведано свыше 6 тыс. месторождений, большую часть из которых составляют полезные ископаемые, используемые для производства строительных материалов. По степени геологической изученности и промышленному освоению месторождения можно разделить на две группы [2]. Первая включает месторождения, разработка которых осуществляется либо является технически возможной и экономически целесообразной. В эту группу входят глины, суглинки, карбонатные породы (мел, доломит, мергель); различные по составу и крупности пески; песчано-гравийные материалы; строительный и облицовочный камень. На базе этих месторождений в Белоруссии функционируют предприятия по добыче и производству строительных материалов довольно широкой номенклатуры. Ко второй группе относятся месторождения, степень изученности которых не позволяет в данный момент проектировать их разработку. Для установления экономической целесообразности их освоения требуется проведение геологоразведочных работ, применение новых инновационных способов добычи и переработки полезных ископаемых. Это месторождения гипса, каолинов, базальтов и базальтовых туфов, пироксилитов, бентонитовых глин, цеолитсодержащих силицитов (трепелы, опоки и кремнеземистые мергели).

По результатам выполненных государственным предприятием «НПЦ по геологии» научно-исследовательских работ были выделены три перспективные площади — Ивановская, Пограничная и Пинская — на выявление месторождений базальтов [3]. Наименьшая глубина залегания кровли базальтовых покровов составляет (49,0–65,0) м, при достаточной степени изученности буровыми (13 скважин) и геофизическими работами определили Пинскую перспективную площадь как первоочередной объект для постановки здесь поисковых и поисково-оценочных работ на базальты как силикатное сырье и сапонитсодержащие базальтовые туфы, применение которых возможно также в качестве агрохимического сырья.

В настоящей работе выполнение экспериментальных исследований включало изучение 7 технологических проб базальтов и базальтовых туфов вендской трапповой формации Новодворского месторождения Пинского участка Брестской области Республики Беларусь. Породы формации широко распространены на юго-западе Восточно-Европейской платформы в составе Волыньско-Брестской магматической провинции (восток Польши, юго-запад Белоруссии, запад Украины, Молдова, Румыния). На дневную поверхность породы выходят в пределах западного склона Украинского щита (Ровенская, Хмельницкая области Украины) [4]. Основными критериями оценки сырья на пригодность его использования для производства минерального волокна, а также силикатных материалов различного назначения, в частности стекол, петроситаллов, каменного литья, керамических материалов и пористых заполнителей, являются минералогический (вещественный) состав пород, температура плавления, температурная зависимость вязкости и кристаллизационная способность расплава и стекла, смачиваемость платинородиевых и других жаростойких материалов, из которых изготовлены питатели для выработки волокон, температурный интервал выработки и свойства волокон, а также способность стекол провариваться и кристаллизоваться при введении стимуляторов кристаллизации в процессе термической обработки. При этом для получения конкретных типов силикатных материалов избирательно прогнозируются составы сырьевых композиций.

На первом этапе исследований проводилось изучение основных характеристик базальтовых пород, геологические типы, химический и минеральный состав которых приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Средний химический состав исследуемых пород

| Индекс породы | Геологический тип сырья                      | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(общ.) | MgO        | MnO       | CaO       | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O | ППП        |
|---------------|----------------------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|------------------------------------------|------------|-----------|-----------|-------------------------------|--------------------------------------|------------|
| 1Б            | Базальт толеитовый                           | 47,54–52,76      | 12,79–14,69                    | 1,87–2,71        | 13,6–15,97                               | 3,48–6,78  | 0,12–0,24 | 3,92–7,34 | 0,42–0,51                     | 2,54–4,35                            | 1,73–5,61  |
| 2Б            | Базальт толеитовый, измененный               | 39,1–49,07       | 10,6–12,70                     | 1,87–2,71        | 12,6–18,69                               | 2,27–10,9  | 0,05–0,23 | 1,66–11,3 | 0,3–0,58                      | 1,80–5,23                            | 4,05–13,87 |
| 3Б            | Базальт толеитовый, измененный окварцованный | 44,6–55,16       | 11,3–15,03                     | 1,60–2,55        | 12,3–17,36                               | 2,99–10,8  | 0,06–0,22 | 2,65–7,10 | 0,3–0,59                      | 2,11–4,62                            | 2,60–10,04 |
| 4Б            | Интрузивная брекчия долерита                 | 39,8–55,86       | 4,87–13,04                     | 1,05–1,90        | 10,6–15,86                               | 5,23–12,8  | 0,07–0,32 | 1,41–6,00 | 0,1–0,28                      | 1,99–5,58                            | 6,90–16,67 |
| 5Б            | Долерит                                      | 42,57–52,25      | 10,83–14,15                    | 1,46–2,05        | 12,45–15,38                              | 6,81–11,73 | 0,09–0,29 | 5,27–9,03 | 0,17–0,32                     | 5,54–9,27                            | 5,97–11,48 |
| 6Б            | Туф, туффит сапонитсодержащие (верхний)      | 39,0–52,29       | 10,6–13,86                     | 0,91–2,08        | 8,69–18,93                               | 4,63–11,2  | 0,05–0,29 | 1,02–6,06 | 0,01–0,40                     | 1,76–6,57                            | 9,05–20,46 |
| 7Б            | Туф, туффит сапонитсодержащие (нижний)       |                  |                                |                  |                                          |            |           |           |                               |                                      |            |

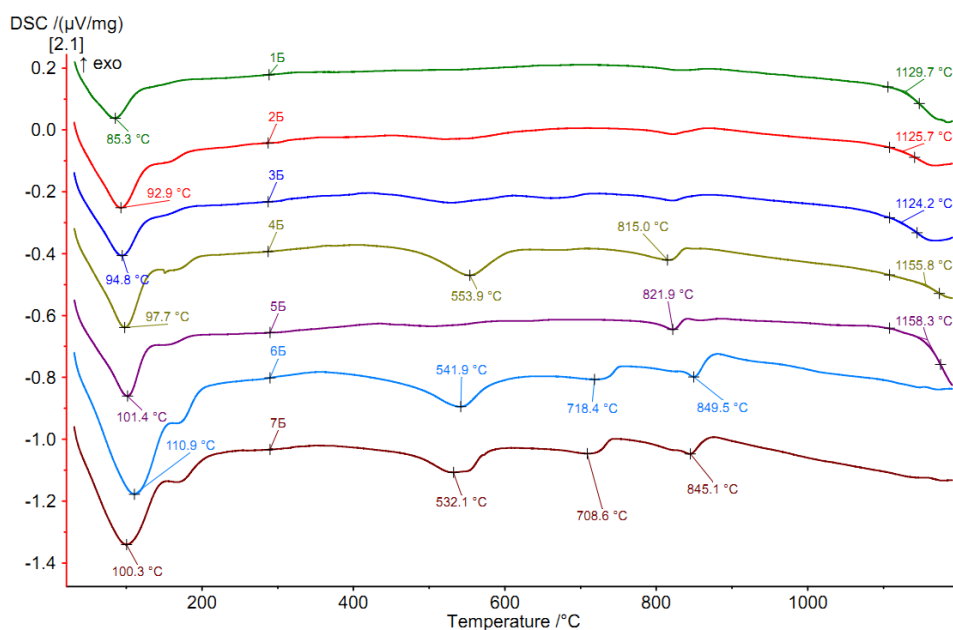
## Минеральный состав исследуемых пород

| Минералы исследуемых пород                                            | Индекс проб и содержание минерала, % |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                                                       | 1Б                                   | 2Б    | 3Б    | 4Б    | 5Б    | 6Б    | 7Б    |
| Плагноклаз (андезин-лабрадор)                                         | 55–60                                | 10–50 | 10–50 | 10–25 | 20–25 | 0–25  | 0–25  |
| Моноклинный пироксен (авгит, в меньшей степени пижонит)               | 25–30                                | 0–20  | 0–30  | 0–30  | 30–40 | 0–10  | 0–10  |
| Рудный (титаномагнетит, ильменит, магнетит)                           | 8–10                                 | 8–10  | 8–10  | 3–7   | 3–7   | 0–7   | 0–7   |
| Хлорофеит (водосодержащий литогель)                                   | 7–20                                 | –     | –     | –     | 0–10  | –     | –     |
| Фиброхлорофеит (в разной степени хлоритизированный и глинизированный) | –                                    | 0–30  | 0–20  | 0–20  | –     | –     | –     |
| Вулканическое стекло                                                  | 1–15                                 | –     | –     | –     | 0–10  | –     | –     |
| Цеолиты (анальцит, клиноптилолит, морденит)                           | 0–1                                  | 0–7   | 0–7   | 0–7   | 0–1   | 0–1   | 0–1   |
| Хлорит                                                                | –                                    | 3–30  | 0–15  | 3–30  | –     | 0–5   | 0–5   |
| Биотит, мусковит                                                      | –                                    | –     | –     | –     | –     | 0–1   | 0–1   |
| Кальцит                                                               | –                                    | 0–2   | 0–2   | 0–2   | –     | 0–1   | 0–1   |
| Доломит                                                               | –                                    | –     | –     | –     | –     | 0–5   | 0–5   |
| Кварц, халцедон                                                       | –                                    | –     | 5–20  | 0–10  | –     | 0–1   | 10–20 |
| Гематит                                                               | –                                    | 0–7   | 0–7   | 0–10  | –     | 0–10  | 0–10  |
| Глинистые минералы<br>монтмориллонит, сапонит                         | –                                    | 5–30  | 0–20  | 5–40  | –     | 40–50 | 10–40 |
| гидрослюда, смешаннослойные образования                               | –                                    | 0–10  | 0–10  | 0–10  | –     | 0–10  | 0–10  |
| каолинит                                                              | –                                    | 0–1   | 0–1   | 0–1   | –     | 0–5   | 0–5   |

Многостадийная термическая обработка проб исследованных пород проводилась в градиентной печи “ЛАС” (Чехия) в корундизовых тиглях в температурном интервале 1070–1300 °С при скорости подъема 300 °С/ч с выдержкой при максимальной температуре 30 мин. Визуальная оценка изменения агрегатного состояния пород позволила определить наиболее характерные особенности их поведения при нагревании. Для конкретизации критериальных температур, являющихся основными при оценке пригодности базальтовых пород для получения минеральных волокон, проведена дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) на приборе “NETZSCH DSC 404 F3” (Германия). Кривые ДСК, приведенные на рисунке, совместно с результатами многостадийной термической обработки свидетельствуют о том, что температура начала плавления базальтов проб 1Б–3Б составляет ~1125–1130 °С; для проб долеритов 4Б и 5Б она находится в пределах ~1155–1160 °С; базальтовые туфы 6Б и 7Б начинают плавиться при температуре 1200 °С. Температура верхнего предела кристаллизации составляет: для пород составов 1Б, 2Б и 3Б — 1250 ± 5 °С; 4Б и 5Б — 1270 ± 5 °С; 6Б и 7Б — 1260 ± 5 °С. Установлено полное соответствие температур изменения агрегатного состояния белорусских базальтов при нагревании таковым для украинских базальтов, что обуславливает и аналогию основных физико-химических свойств.

Для исследования возможности получения минеральных волокон из исследуемых базальтовых проб был проведен синтез стекол на основе каждого типа породы, определен краевой угол смачивания и рассчитаны значения вязкости расплавов. Вышеуказанные характеристики наряду с температурой начала плавления и верхним пределом кристаллизации являются критериями оценки пригодности минерального состава магматических горных пород для базальтоволоконного производства.

Краевой угол смачивания определялся с помощью нагревательного микроскопа “Misura” (Италия) при температурах 1250 и 1350 °С. Результаты показали, что значения краевого угла смачивания находятся в прямой зависимости от содержания оксидов железа. Так, для расплавов, полученных из пород составов 2Б, 6Б и 7Б, характеризующихся максимальным количеством оксидов железа (12,6–18,93 %), краевой угол смачивания составляет 7–8 °. Значения краевого угла смачивания расплавов всех исследованных пород находятся в пределах 7–13 °, что соответствует требованиям нормативно-технической документации [5]. Таким образом, при использовании исследованных пород для получения и выработки минерального волокна не будет происходить нежелательное растекание расплава по полю фильерной пластины. Вязкость расплава является одним из важнейших показателей, характеризующих пригодность пород для получения непрерывных волокон. Эта характеристика оказывает влияние на весь технологический процесс, начиная от гомогенизации расплава и заканчивая формированием волокна. В связи со сложностью экспериментального определения высокотемпературной вязкости ее показатели, приведенные в табл. 3, рассчитывались по уравнению, предложенному О. С. Татаринцевой [6].



Кривые ДСК проб исследуемых пород

Показатели вязкости экспериментальных базальтовых стекол

Таблица 3

| Температура, °C | Индекс породы и значения вязкости расплавов, Па·с |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|---------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|                 | 1Б                                                | 2Б   | 3Б   | 4Б   | 5Б   | 6Б   | 7Б   |
| 1250            | 106,6                                             | 60,1 | 94,5 | 80,1 | 28,6 | 91,4 | 84,5 |
| 1300            | 50,7                                              | 28,6 | 44,9 | 38,1 | 13,6 | 43,5 | 40,2 |
| 1400            | 17,8                                              | 10,1 | 15,8 | 13,4 | 4,8  | 15,3 | 14,1 |

Анализ данных, приведенных в табл. 3, показал, что повышенную вязкость при температурах 1250–1300 °C имеют расплавы базальтов, в составе которых содержится больше основных оксидов ( $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). При повышении температуры вязкость расплавов резко падает, практически выравняваясь при 1400 °C, и ее значения находятся в пределах, рекомендуемых для выработки минерального волокна [5].

Таким образом, по определенным экспериментально технологическим характеристикам исследованных пород базальтов и базальтовых туфов можно сделать вывод об их пригодности для получения базальтового волокна.

На следующем этапе исследований проводился синтез материалов на основе базальтовых пород: синтезировались стеклокристаллические материалы из стекла на основе базальта и дополнительных компонентов, обеспечивающих формирование пироксеновых фаз; изучалась возможность использования базальтовой породы в качестве флюсующей добавки в керамическую массу при изготовлении керамогранита и как основного компонента сырьевой композиции для получения пористых заполнителей.

Базальты использовались также в качестве основного компонента сырьевых композиций для получения петроситалла и каменного литья. При проведении эксперимента было синтезировано опытное стекло и пироксеновые стеклокристаллические материалы на его основе. Шихтовой состав опытного стекла включал усредненную пробу базальтовых пород, мел и стимулятор кристаллизации — оксид хрома. Получение петроситалла осуществлялось по классической ситалловой технологии из отожденного стекла с его последующей термической обработкой «снизу» до 850 °C с выдержкой в течение 2 ч, а каменное литье — кристаллизацией горячих отливок «сверху» при температуре 840 °C с выдержкой в течение 1 ч. В обоих случаях охлаждение осуществлялось инерционно. Полученные материалы на основе базальтов имеют идентичный фазовый состав, представленный пироксеновым твердым раствором типа авгита  $(\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6)$ , обеспечивающим высокие показатели физико-химических свойств (износостойкости, кислотостойкости). Центрами кристаллизации по результатам локального микрозондового анализа являются с наибольшей вероятностью кристаллы хромпикотита  $((\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4)$ . Известно, что кристаллизация стекол пироксенового состава, стимулированная хромом, происходит через метастабильную шпинелидную фазу, которая формируется первой в результате благоприятного сочетания энергетических и кристаллохимических особенностей катионов и структурных элементов, участвующих в ее образовании, а также благодаря высокой симметрии, простоте и прочности кристаллической решетки шпинелидов [7]. На шпинелидных образованиях происходит интенсивное формирование основной пироксеновой кристаллической фазы.



Таким образом, подтверждена эффективность использования белорусских базальтов для получения различных видов стеклокристаллических материалов. Положительным фактором является возможность корректировки количества добавок (мела, кальцинированной соды, доломита) и стимулятора кристаллизации для увеличения количества кристаллических фаз и обеспечения направленного структуро- и фазообразования, обуславливающих необходимые физико-химические свойства синтезируемых материалов. Не исключается возможность получения базальтовых ситаллов хорошо известным термопластическим прессованием по порошковой технологии, позволяющим получать малогабаритные изделия сложной конфигурации, например износостойкую нитепроводящую гарнитуру для легкого машиностроения и индустриального текстиля.

При изучении возможности применения базальтовых пород Республики Беларусь в качестве флюсующего компонента при получении керамического гранита в качестве базовой системы выбраны сырьевые материалы: огнеупорные глины (Украина), песок кварцевый (Республика Беларусь), полевой шпат Вишневогорского месторождения (Россия) и пегматит. В качестве компонента сырьевой композиции использовалась валовая проба базальта, включающая все 7 предоставленных пород, которой заменялся пегматит в количестве от 2 до 12 %. По визуальной оценке наилучшими характеристиками обладают составы с содержанием базальта от 2 до 6 %, образцы из которых характеризуются равномерной окраской светло-серых тонов. Увеличение содержания базальта в составах керамических масс приводит к постепенному усилению интенсивности окраски образцов в темные тона, что является закономерным. Керамический гранит относится к материалам с плотноспекшимся черепком (водопоглощение не более 0,5 %), что достигается за счет высокого содержания стекловидной фазы. Оксид железа, который входит в состав базальта, постепенно вовлекается в процесс спекания и растворяется в образующемся при обжиге расплаве, что и приводит к равномерной окраске образцов в более темные тона по сравнению с исходной.

Введение базальта взамен пегматита до 10 % способствует снижению водопоглощения образцов керамического гранита, что является целесообразным и способствует более эффективному спеканию массы с образованием плотной структуры. Однако при содержании базальта в количестве от 10 до 14 % в составе сырьевых композиций наблюдается склонность образцов к вспучиванию и деформации.

При получении пористых заполнителей в качестве основных компонентов сырьевых смесей выбраны: базальтовая валовая проба определенного фракционного состава; порообразователь — карбид кремния, применение которого обосновано реологическими характеристиками базальтовых пород; глинозем; пластифицирующие добавки и связующее. Технология изготовления пористого заполнителя включала следующие стадии: подготовку сырьевых компонентов (сушка, измельчение до прохождения через сито 0,25 мм); приготовление массы (дозирование компонентов, совместный помол и перемешивание); увлажнение шихты до придания необходимой пластичности и формование гранул окатыванием; предварительная подсушка на воздухе при комнатной температуре; проведение комплексной термообработки, включающей стадию плавного подъема температуры до 600 °С с выдержкой в течение 10 мин, обжиг при разработанных оптимальных температурно-временных параметрах ( $1170 \pm 5$ ) °С, быстрое охлаждение печи до 800 °С, затем инерционное.

Полученный пористый заполнитель по физико-химическим свойствам удовлетворяет требованиям нормативно-технической документации и характеризуется следующими показателями: объемная плотность 310–320 кг/м<sup>3</sup>; теплопроводность 0,08–0,09 Вт/(м·К); механическая прочность при сжатии 1,9–2,0 МПа и коэффициент вспучивания 2,8–2,9. Таким образом, разработанный пористый заполнитель может использоваться многофункционально, а именно: в качестве заполнителя легких бетонов, для изготовления термоблоков, а также самостоятельного засыпчного материала для теплоизоляции стен и потолков в гражданском строительстве.

Результаты экспериментального изучения базальтовых пород Новодворского месторождения Пинского участка Брестской области показали, что по геолого-структурной позиции и вещественному составу они являются перспективным отечественным объектом для многоцелевого использования в качестве компонента сырьевой композиции при получении силикатных материалов. В результате проведенных исследований определены основные направления возможного использования базальтовых пород для получения широкого спектра силикатных материалов, к которым относятся следующие: базальтовое волокно (грубое, тонкое, супертонкое); пористый заполнитель (теплоизоляционные блоки «Термокомфорт», заполнитель для легких бетонов; теплоизоляционный засыпчный материал); стекло (архитектурно-строительное, художественное, сортовое, стекловидные покрытия); стеклокристаллические материалы (петроситаллы, каменное литье); керамические плитки (облицовочные, фасадные, керамогранит).

Организация промышленной разработки месторождения базальтов в Республике Беларусь позволит расширить минерально-сырьевую базу силикатной промышленности, внести весомый вклад в решение актуальных вопросов импортозамещения и ресурсосбережения.

## Литература

1. Айсберг Р. Е. Минерально-сырьевые ресурсы Беларуси: состояние и перспективы освоения // Материалы Междунар. науч. конф., посв. 215-летию со дня рожд. И. Домейко. Минск, 2017. С. 74–83.
2. Ковхута А. М. Состояние, перспективы развития минерально-сырьевой базы Республики Беларусь и инновационные технологии добычи полезных ископаемых для использования в промышленности строительных материалов // Материалы междунар. науч. конф. «Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы их развития». Минск: БГТУ, 2013. С. 6–10.

3. Базальты Пинской поисковой площади: геология и перспективы использования / О. Ф. Кузьменкова и др. // Проблемы рационального использования природных ресурсов и устойчивое развитие Полесья: сб. докл. междунар. науч. конф. Минск: Беларуская навука, 2016. Т. 1. С. 544–550.
4. Кузьменкова О. Ф. Геохимия трапповой формации венда Беларуси: автореф. дис. ...канд. геол.-мин. наук / Республиканское унитарное предприятие «Белорусский научно-исследовательский геолого-разведочный институт. Минск, 2009. 22 с.
5. ТУ ВУ 192018546.016–2017. Сырье из горных пород для производства волокна базальтового. Технические условия. Минск, 2017. 10 с.
6. Татаринцева О. С. Прогнозирование вязкости базальтовых расплавов по химическому составу горных пород // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 220–223.
7. Жунина Л. А., Кузьменков М. И., Яглов Н. В. Пироксеновые ситаллы. Минск: БГУ, 1974. 222 с.

#### **Сведения об авторах**

##### **Баранцева Светлана Евгеньевна**

кандидат технических наук, Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь  
svetbar@tut.by

##### **Позняк Анна Ивановна**

кандидат технических наук, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия,  
poznyak.a87@gmail.com

##### **Сергиевич Ольга Александровна**

кандидат технических наук, Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь,  
topochka.83@mail.ru

##### **Barantseva Svetlana Evgenievna**

PhD (Engineering), Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus  
svetbar@tut.by

##### **Poznyak Anna Ivanovna**

PhD (Engineering), National University of Science and Technology, Moscow, Russia  
poznyak.a87@gmail.com

##### **Sergievich Olga Alexandrovna**

PhD (Engineering), Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus  
topochka.83@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.133-137

УДК 622.349.4 : 661.882

## **ИННОВАЦИОННЫЕ РАЗРАБОТКИ — ОСНОВА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

**Л. Г. Герасимова, Е. С. Щукина, М. В. Маслова, А. И. Николаев**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ  
КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

#### **Аннотация**

Эффективность использования апатитонегелиновых руд Хибинских месторождений нуждается в улучшении. Добывая огромное количество руды, богатой различными полезными минералами, фактически используют с пользой лишь малую их часть. Отходы ОАО «Апатит», накопленные за годы эксплуатации этого предприятия, составляют около 1 млрд т. На месте хвостохранилищ образуются новые «месторождения». В частности, ежегодно в хвостохранилище отправляются 200 тыс. т по  $TiO_2$  титаносодержащих минералов (титанит и титаномагнетит). Это значительно больше ввозимых из-за рубежа соединений титана. Показано, что из титанита целесообразно получать дорогую и дефицитную продукцию функционального назначения, потребность в которой складывается в десятки тонн.

#### **Ключевые слова:**

*титанит, сульфат титанил аммония, диоксид титана, рутил, титаносиликат.*

## **THE INNOVATIVE DEVELOPMENTS ARE THE BASIS FOR SOLVING THE PROBLEM OF INTEGRATED USE OF MINERAL RAW MATERIALS**

**L. G. Gerasimova, E. S. Shchukina, M. V. Maslova, A. I. Nikolaev**

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia*

## Abstract

The efficiency of using apatite-nepheline ores of the Khibiny deposits needs to be improved. An enormous amount of ore is now obtaining, rich in various useful minerals, only a small part of them is actually used. The waste of "Apatit", OJSC accumulated over the years of operation of this enterprise, is about 1 billion tons. On the site of the tailings, new "deposits" have been formed. In particular, 200 thousand tons of  $\text{TiO}_2$  titanium-containing minerals (titanite and titanomagnetite) are sent annually to the tailings pond. This is much more than imported titanium compounds from abroad. It has been shown that from titanite it is expedient to receive expensive and scarce products of a functional purpose, the need for which is within tens of tons.

## Keywords:

*titanite, ammonium titanate sulfate, titanium dioxide, rutile, titanosilicate.*

Повышение эффективности использования минерального сырья — важнейшая общегосударственная задача. Необходимость рационального использования минеральных ресурсов диктуется их ограниченностью и невоспроизводимостью, что приобретает особое значение в условиях высокой интенсивности эксплуатации месторождений. Это находится в соответствии с международной концепцией устойчивого развития, которая рассматривает в качестве одного из основополагающих принципов принцип рационального использования невозобновляемых сырьевых ресурсов и поиск альтернативных источников сырья. С этой точки зрения эффективность использования апатитонефелиновых руд Хибинских месторождений нуждается в улучшении. Добывая огромное количество руды, богатой различными полезными минералами, фактически используют с пользой лишь малую их часть. Отходы ОАО «Апатит», накопленные за годы эксплуатации этого предприятия, составляют около 1 млрд т. На месте хвостохранилищ образуются новые «месторождения». В частности, ежегодно в хвостохранилище отправляются 200 тыс. т по  $\text{TiO}_2$  титаносодержащих минералов (титанит и титаномagnetит). Это значительно больше ввозимых из-за рубежа соединений титана [1].

Говоря о возможности организации производства по переработке титанита, авторы не имеют в виду создание многотоннажного производства, например, пигментного диоксида титана. Очевидно, что такое производство будет нерентабельным, поскольку титанит относится к низкоконцентрированному титановому сырью. Целесообразнее получать из титанита дорогую и дефицитную продукцию функционального назначения, потребность в которой укладывается в десятки тонн. К таким продуктам относятся, например, титановые дубители кож, нетоксичность которых повышает вероятность их использования по назначению взамен традиционных соединений хрома, диоксид титана для получения полимерных дисперсий в виде клеев и герметиков двойного назначения, титаносодержащие сорбенты широкого ассортимента и др.

Цель исследований состояла в разработке инновационной технологии титанита с получением универсального прекурсора для синтеза широкого ассортимента функциональных материалов.

На основе данных физико-химических исследований в системе  $\text{TiO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$  [2] была выбрана концентрационная область, в которой титан (IV) находится преимущественно в виде мономерных и низкополимерных комплексов сульфатооксотитана (IV), устойчивых к фазообразованию. Именно эти условия ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  450–600 г·л<sup>-1</sup>) были воспроизведены при проведении сернокислотного разложения титанита. Для повышения скорости выщелачивания титана (IV) из минерала в жидкую фазу использовали исходную серную кислоту с концентрацией не менее 550 г·л<sup>-1</sup> при отношении  $T : V_{\text{к-ты}} = 1 : 3$ , титанит предварительно измельчали до крупности частиц менее 40 мкм. За 10 ч выдержки суспензии при кипении степень извлечения титана составила 90–94 %. Далее продукты реакции в виде кальций-силикатного остатка отделялись фильтрацией, фильтрат использовали для получения двойной титановой соли методом кристаллизации. Кристаллизация соли аммоний-титанит сульфата — СТА — из сульфатного раствора происходит в условии «пересыщения» системы. В известных работах «пересыщение» системы при кристаллизации СТА достигалось добавкой высаливающих реагентов в виде кристаллического сульфата аммония и дополнительного количества серной кислоты, поскольку содержание в исходном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$  не превышало 150 г·л<sup>-1</sup>. Оптимальным было суммарное количество вводимых компонентов  $[\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_{\text{своб.}}$  — 550 г·л<sup>-1</sup>, а их массовое соотношение равнялось 1 : 1,0–1,2. В этих условиях образование титановой фазы идет по реакции:  $\text{TiOSO}_4(\text{ж}) + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{т}) + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{т})$ . Высокая кислотность исследуемых растворов (350–450 г·л<sup>-1</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$ ) исключает добавку в них серной кислоты. На высаливание вводится только сульфат аммония. На рис. 1 приведена зависимость между количеством  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , вводимого в раствор титана (IV) и степенью его осаждения в виде двойной титановой соли.

На основании химического анализа и данных термографии (ДТА и ТГ) установлен состав титановой твердой фазы: при кислотности раствора 350 г·л<sup>-1</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$  соответствует формуле  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0,12\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 1,05\text{H}_2\text{O}$ ; при кислотности раствора 450 г·л<sup>-1</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$  —  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0,34\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 0,93\text{H}_2\text{O}$ . Менее кислая форма СТА пригодна для использования в качестве эффективного дубителя кож.

Титановую соль СТА использовали в качестве прекурсора при получении диоксида титана рутильной модификации, применяемой в производстве клеев и герметиков. Работа выполнялась по заказу ОАО «Композит» (корпорация «Роскосмос»), был заказан функциональный диоксид титана для термостойких клеев с диэлектрическими свойствами. В данной работе рассмотрен один из вариантов технологии, основанный на термическом гидролизе раствора СТА [3]. Образующийся при кипении раствор содержал  $\text{TiO}_2$  100–120 г·л<sup>-1</sup>, гидроксидный осадок (ГО) отмывали водой от кислого маточника, после чего в жидкофазном режиме проводили его обработку допанатами, которыми служили соединения цинка и ниобия. Оксид цинка вводили для инициирования рутилизации, оксид ниобия — для повышения термостойкости диоксида титана. Предварительно порошки активировали с помощью лабораторной вибрационной мельницы «К-1». Расход добавок, вводимых

в суспензию ГО, к массе диоксида титана варьировали, мас. %: 0–2,5 по ZnO и 0–2,5 по Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Смесь интенсивно перемешивается (число оборотов мешалки 150 об/мин) в течение 0,5 ч, обработанный осадок прокаливали при температуре 850–870 °С. Полученный продукт измельчали. Результаты экспериментов приведены в табл. 1.

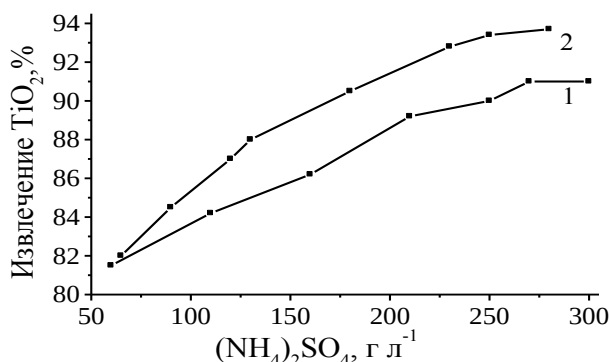


Рис. 1. Влияние количества вводимого (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на степень осаждения титана (IV) при различной кислотности раствора. Содержание TiO<sub>2</sub> — 80 г·л<sup>-1</sup>:  
1 — H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> своб. — 450 г·л<sup>-1</sup>; 2 — H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> своб. — 350 г·л<sup>-1</sup>

Таблица 1

Влияние количества допантов на структуру и удельную поверхность частиц TiO<sub>2</sub>

| № п/п | Допанты, % к TiO <sub>2</sub> в ГО |                                | S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г | Рутил, %<br>по данным РФА | Расчетный размер частиц, нм<br>(средний) |
|-------|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|------------------------------------------|
|       | ZnO                                | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |                                      |                           |                                          |
| 1     | 0                                  | 0                              | 6,7                                  | 60                        | 225                                      |
| 2     | 1,5                                | 1,5                            | 16,0                                 | 95                        | 93                                       |
| 3     | 1                                  | 2                              | 14,7                                 | 85                        | 102                                      |
| 4     | 0,5                                | 2,5                            | 13,8                                 | 80                        | 108                                      |
| 5     | 2                                  | 1                              | 8,3                                  | 95                        | 180                                      |

Получаемый по «жидкофазному» способу диоксид титана имеет достаточно развитую поверхность, и средний размер его частиц колеблется от 90 до 225 нм. При постепенном подъеме температуры равномерно распределенная в ГО оксидная добавка эффективнее участвует в формировании промежуточных фаз и конечной фазы в виде рутила. Содержание рутила повышается до 95 %. Причем влияние оксида цинка на рутилизацию проявляется сильнее, чем оксида ниобия. Однако добавка Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> необходима, поскольку её присутствие в диоксиде титана служит повышению его термостойкости и, соответственно, термостойкости изделий на основе такого диоксида титана. Принято считать, что сам диоксид титана термостоек до 600 °С [4]. С повышением температуры его термостойкость уменьшается, что обусловлено спекаемостью частиц и уменьшением удельной поверхности. Поскольку в исследуемых образцах удельная поверхность частиц увеличивается по мере повышения концентрации в нем пенаоксида ниобия, то можно сказать, что и термостойкость диоксида титана должна увеличиваться. Таким образом, можно сделать вывод о том, что модифицирование диоксида титана предпочтительно проводить путем обработки суспензии ГО оксидами ZnO и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при их расходе соответственно 1,5 и 1,5 мас. % к TiO<sub>2</sub>. Опытная партия диоксида титана прошла испытания при изготовлении термостойких полимерных клеев.

Титановую соль СТА использовали также для получения титаносодержащих сорбентов ионообменного типа со структурой каркасных титаносиликатов, например зорита, известного за рубежом под маркой “ETS-4”. В основе технологии — гидротермальный синтез прекурсора, приготовленного по золь-гель методу. При получении прекурсора в раствор СТА концентрации 1 моль·л<sup>-1</sup> по TiO<sub>2</sub> добавляли при перемешивании раствор силиката натрия с исходной концентрацией 0,5 моль·л<sup>-1</sup> по SiO<sub>2</sub>. Далее в смесь последовательно вводили раствор натриевой щелочи и фторид калия и образовавшуюся гелеобразную массу с pH 10,5–11 помещали в лабораторный автоклав. Время перемешивания в автоклаве 2 ч. Продолжительность гидротермального синтеза 24–48 ч при температуре 180–200 °С. Полученный осадок промывали водой и сушили при 70–75 °С. Показано, что расход компонентов оказывает влияние на фазовый состав титаносиликата ETS-4. Оптимальные условия для получения монофазного продукта отвечают следующие мольные отношения SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> — 4,5, а Na<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> — 4,8. Избыточное количество в прекурсор реакционно-активного кремния по отношению к титану (IV) и щелочная среда pH 10–11 обеспечивают стабильность структуры формирующихся твердых фаз, что гарантирует постоянство поверхностных и сорбционных свойств конечных продуктов. Средний диаметр пор не превышает 8 нм, что классифицирует их как мезопористые материалы [5].

На рисунке 2 представлена микротофотография частиц синтезированного титаносиликата, свидетельствующая о присутствии слоевых фрагментов в структуре его агломерированных частиц. Дифрактограмма (рис. 3) идентифицирует образец как титаносиликат со структурой, подобной минералу зориту, с формулой Na<sub>8</sub>(Ti<sub>2</sub>)<sub>5</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub>)<sub>2</sub>(OH, O)<sub>5</sub>·12H<sub>2</sub>O.

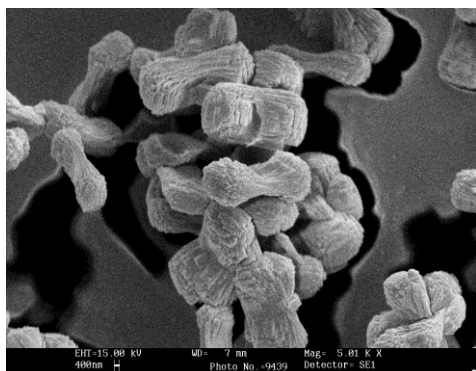


Рис. 2. СЭМ-изображение зорита ETS-4

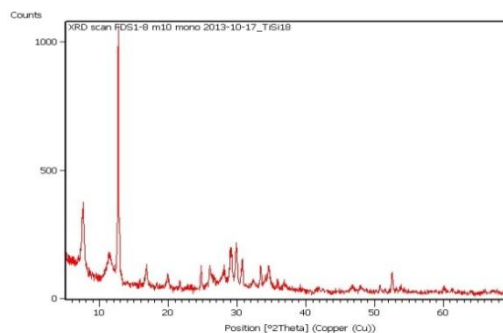


Рис. 3. Рентгенограмма ETS-4

Морфологические особенности частиц титаносиликатов во многом определяют их сорбционные свойства (табл. 2). В табл. 3 приведены данные, характеризующие пористость синтезированных продуктов.

Таблица 2

Сорбционная емкость титаносиликатов (стационарный режим)

| Образцы | Cs <sup>+</sup> (исх. 1,09 г·л <sup>-1</sup> ) |           | Sr <sup>2+</sup> (исх. 0,75 г·л <sup>-1</sup> ) |           | Cu <sup>2+</sup> (исх. 0,35 г·л <sup>-1</sup> ) |           |
|---------|------------------------------------------------|-----------|-------------------------------------------------|-----------|-------------------------------------------------|-----------|
|         | E, мг/г                                        | % от исх. | E, мг/г                                         | % от исх. | E, мг/г                                         | % от исх. |
| ETS-4   | 42,7                                           | 19,6      | 132,4                                           | 88,3      | 68,5                                            | 97,8      |

Таблица 3

Характеристика поверхностных свойств титаносиликатов

| Образцы | S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г | V пор, см <sup>3</sup> /г | V микропор, см <sup>3</sup> /г | D пор средний, Å |
|---------|-------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|------------------|
| ETS-4   | 17,15                               | 0,0230                    | 0,0034                         | 41,8             |

Отмечается, что для ETS-4 поровая система представлена узкой фракцией пор, фактически это узкие мезопоры размером около 40 Å. Однородность поровой системы предполагает селективные свойства такого материала (рис. 4), в частности к катионам с валентностью 2. Невысокий показатель удельной поверхности титаносиликатного материала свидетельствует о плотной упаковке структурных звеньев, что определяет низкий энергетический заряд материала, что и снижает его сорбционную способность по отношению к катиону Cs<sup>+</sup>. [6]

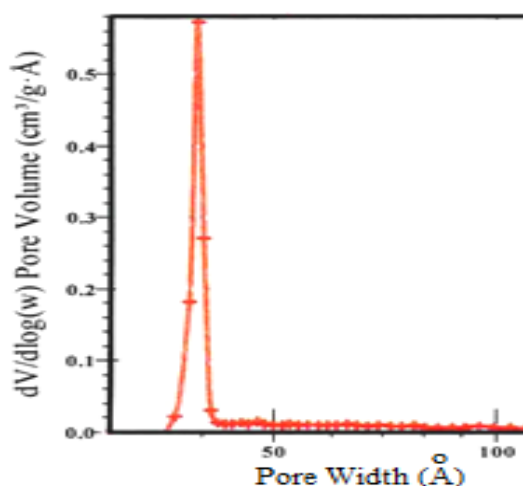


Рис. 4. ВЖН-кривые распределения пор для образца ETS-4

Высокая химическая стабильность позволяет использовать такие материалы для очистки агрессивных стоков, в том числе содержащих радионуклиды.

Таким образом, показано, что путем разработки инновационных технологических приемов удалось решить проблему получения большого ассортимента дефицитных функциональных титансодержащих материалов из титанида, являющегося одним из компонентов комплексных апатитонефелиновых руд Хибинского месторождения.

## Литература

1. Титан и его соединения: ресурсы, производство, рынки, перспективы / А. И. Николаев и др. Апатиты: КНЦ РАН, 2011. 152 с.
2. Мотов Д. Л. Физикохимия и сульфатная технология титано-редкометалльного сырья. Ч. 1. Апатиты: КНЦ РАН, 2002. 189 с.
3. Preparation of titanium dioxide for heat-resistant sealants / L. G. Gerasimova et al. // ISSN 0040\_5795, Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2013. Vol. 47, no. 5. P. 617–621.
4. Добровольский И. П. Химия и технология оксидных соединений титана. Свердловск: УОАН, 1988. 170 с.
5. Титаносиликаты с каркасной структурой, синтез и сорбционные свойства / Л. Г. Герасимова и др. // Перспективные материалы. 2014. № 3. С. 21–27.
6. Noh S. H. et al. // Micropor. Mezpor. Mat. 2006. No. 88. P. 197–204.
7. Anderson M. W., Terasaki O., Oshuna T. // Philos. Mag. B. 1995. No. 71. P. 813.

## Сведения об авторах

### Герасимова Лидия Георгиевна

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

### Щукина Екатерина Сергеевна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
shuki\_es@chemy.kolasc.net.ru

### Маслова Марина Валентиновна

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
maslova@chemy.kolasc.net.ru

### Николаев Анатолий Иванович

член-корреспондент РАН, доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru

### Gerasimova Lidia Georgievna

Dr. Sc.(Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

### Shchukina Ekaterina Sergeevna

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
shuki\_es@chemy.kolasc.net.ru

### Maslova Marina Valentinovna

Dr. Sc.(Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
maslova@chemy.kolasc.net.ru

### Nikolaev Anatoly Ivanovich

Corr. Member of the RAS, Dr. Sc.(Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.137-141

УДК 622.765.06

## ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ И АРОМАТИЧЕСКИЕ АЗОСОЕДИНЕНИЯ — НОВЫЕ СОБИРАТЕЛИ ДЛЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД

**В. Ю. Гусев, Л. Г. Чеканова, Е. В. Байгачёва, К. О. Манылова, В. О. Гоголишвили**

*Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия*

## Аннотация

Исследована флотация сульфидной медно-никелевой руды гетероциклическими и ароматическими азосоединениями. Полученные результаты по извлечению цветных металлов (ЦМ) сопоставимы с результатами для бутилксантогената калия (БКК). В ряде случаев достигнуты более высокие показатели по качеству концентрата, хвостов и степени извлечения ЦМ. Применение смесей азосоединений с БКК (1 : 1), как правило, повышает степень извлечения ЦМ при сопоставимом качестве концентрата и лучшем качестве хвостов. Увеличение количества соды до 5 кг/т приводит к повышению степени извлечения ЦМ и качества концентратов и хвостов.

## Ключевые слова:

*ароматические и гетероциклические азосоединения, флотация, сульфидная медно-никелевая руда.*

# HETEROCYCLIC AND AROMATIC AZOCOMPOUNDS ARE THE NEW COLLECTORS FOR SULPHIDIC ORES

V. Yu. Gusev, L. G. Chekanova, E. V. Baygacheva, K. O. Manylova, V. O. Gogolishvili

Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Perm, Russia

## Abstract

Flotation of sulphidic copper-nickel ore with heterocyclic and aromatic azocompounds has been investigated. The results on non-ferrous metal recovery obtained are comparable with the results for potassium butyl xanthate (PBX). In a number of cases the higher qualitative indices of concentrates, residuals and the rate of non-ferrous metal recovery have been achieved. As a rule, the use of azocompounds — PBX mixtures (1 : 1) — increases the recovery degree of non-ferrous metals at the comparable quality of concentrates and residuals. The increase of the soda quantity till 5 kg/t leads to increasing the recovery degree of non-ferrous metals and improving the quality of concentrates and residuals.

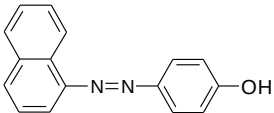
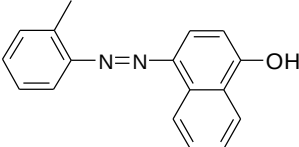
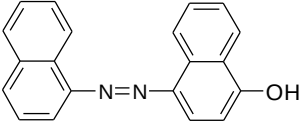
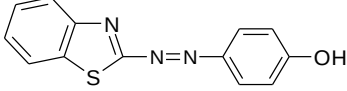
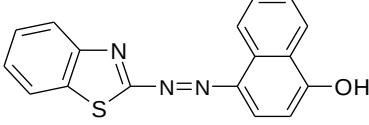
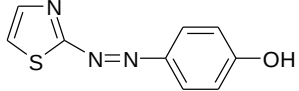
## Keywords:

aromatic and heterocyclic azocompounds, flotation, sulphidic copper-nickel ore.

Азосоединения — хорошо известные вещества. Имея в своём составе гетероатомы и функциональные группы, они способны образовывать комплексы с ионами металлов, что обусловило их применение в качестве металлоиндикаторов и реагентов для фотометрического анализа [1]. Наличие таких атомов и групп позволяет предположить, что за счёт образования физических и химических связей с ионами металлов, расположенными на поверхности минералов, азосоединения могут проявлять флотоактивность по отношению к рудам ЦМ. В литературе имеется единичное упоминание об использовании нескольких ароматических азосоединений для флотации окисленных руд ЦМ [2]. Целью работы являлось изучение азосоединений как возможных собирателей при флотации сульфидной медно-никелевой руды. Исследованы шесть соединений, для синтеза которых в качестве диазосоставляющей использовались ароматические (о-толуидин, 1-нафтиламин) и гетероциклические (2-аминобензотиазол, 2-аминотиазол) соединения, а в качестве азосоставляющей — фенол и 1-нафтол (табл. 1).

Таблица 1

Исследуемые реагенты и их обозначения

| Реагент                        | Формула                                                                              | Обозначение |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 4-(1-нафтилазо)-фенол          |   | НАФ         |
| 4-(o-толилазо)-нафтол-1        |  | o-ТолАН     |
| 4-(1-нафтилазо)-нафтол-1       |  | НАН         |
| 4-(2-бензтиазолилазо)-фенол    |  | БеТАФ       |
| 4-(2-бензтиазолилазо)-нафтол-1 |  | БеТАН       |
| 4-(2-тиазолилазо)-фенол        |  | ТАФ         |

Синтез реагентов осуществляли по обычной методике путём получения диазосоли взаимодействием соответствующего амина с нитритом натрия в кислой среде и последующим азосочетанием с гидроксилсодержащим ароматическим соединением [3]. Их строение подтверждено данными ИК- и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии.

Изучение флотоактивности реагентов проводили на сульфидной медно-никелевой руде Печенгского промышленного района текущей переработки с содержанием, %: Cu — 0,21, Ni — 0,39, Co — 0,014 крупности 0,08 мм не менее 65 % по коллективной схеме флотации, включающей основную (10 мин) и контрольную флотацию (15 мин). В качестве пенообразователя использовали бутиловый аэрофлот натрия (Аф); в качестве собирателей — исследуемые азосоединения или их композиции с БКК. Собиратели вводили в процесс в виде 1 %-го раствора в 0,1 моль/л NaOH. Результаты сравнивались с показателями обогащения, полученными при использовании в качестве собирателя только БКК (стандартный режим).

В таблице 2 приведены результаты флотации сульфидной медно-никелевой руды с исследуемыми реагентами в сравнении с БКК в условиях стандартного режима. Из таблицы видно, что реагенты проявляют собирательные свойства по отношению к минералам цветных металлов. В условиях базового опыта в случае применения азосоединений в качестве собирателей степень извлечения для Ni сопоставима с результатами, полученными для БКК, для Cu она находится на том же уровне или ниже на 1–2 %, для Co — на том же уровне или выше на 2–9 %. В соединениях, у которых азосоставляющей является 1-нафтол, лучшие результаты получены с БеТАН, который эффективнее, чем БКК, флотирует Cu и Co. У производных фенола лучшие показатели достигнуты с НАФ, у которого выше степень извлечения Ni и Co при одинаковом с БКК извлечении меди.

Таблица 2

Результаты коллективной флотации медно-никелевой руды в черновой концентрат с БКК и исследуемыми собирателями

| Собиратель    | Параметры сравнения            | Ni    | Cu    | Co     |
|---------------|--------------------------------|-------|-------|--------|
| Базовый с БКК | Выход пенного продукта 51,06 % |       |       |        |
|               | Извлечение, %                  | 81,33 | 93,64 | 74,30  |
|               | Качество концентрата, %        | 0,678 | 0,404 | 0,0255 |
|               | Качество хвостов, %            | 0,162 | 0,029 | 0,009  |
| БеТАФ         | Выход пенного продукта 44,65 % |       |       |        |
|               | Извлечение, %                  | 80,53 | 91,51 | 74,48  |
|               | Качество концентрата, %        | 0,693 | 0,416 | 0,0273 |
|               | Качество хвостов, %            | 0,135 | 0,031 | 0,008  |
| БеТАН         | Выход пенного продукта 53,19 % |       |       |        |
|               | Извлечение, %                  | 83,68 | 92,75 | 80,58  |
|               | Качество концентрата, %        | 0,694 | 0,351 | 0,023  |
|               | Качество хвостов, %            | 0,154 | 0,031 | 0,006  |
| ТАФ           | Выход пенного продукта 46,98 % |       |       |        |
|               | Извлечение, %                  | 80,24 | 93,07 | 76,46  |
|               | Качество концентрата, %        | 0,741 | 0,456 | 0,023  |
|               | Качество хвостов, %            | 0,162 | 0,030 | 0,006  |
| НАФ           | Выход пенного продукта 52,74 % |       |       |        |
|               | Извлечение, %                  | 83,97 | 93,78 | 83,36  |
|               | Качество концентрата, %        | 0,679 | 0,367 | 0,021  |
|               | Качество хвостов, %            | 0,145 | 0,027 | 0,005  |
| НАН           | Выход пенного продукта 46,5 %  |       |       |        |
|               | Извлечение, %                  | 80,40 | 91,72 | 72,19  |
|               | Качество концентрата, %        | 0,629 | 0,403 | 0,019  |
|               | Качество хвостов, %            | 0,133 | 0,032 | 0,006  |
| ТолАН         | Выход пенного продукта 54,55 % |       |       |        |
|               | Извлечение, %                  | 80,64 | 92,36 | 78,68  |
|               | Качество концентрата, %        | 0,664 | 0,340 | 0,020  |
|               | Качество хвостов, %            | 0,191 | 0,034 | 0,007  |

*Примечание.* Расход реагентов: основная флотация — реагент 100 г/т;  $\text{CuSO}_4$  — 15 г/т; Аф — 60 г/т; контрольная флотация — реагент 35 г/т;  $\text{CuSO}_4$  — 15 г/т; Аф — 35 г/т; масса навески руды 200 г; размол руды с содой (3 кг/т) 50 мин.

Увеличение концентрации реагентов нецелесообразно, так как не дает существенного роста эффективности флотации по сравнению с базовым опытом.

При увеличении концентрации соды наблюдается тенденция к повышению как степени извлечения, так и качества концентрата по Ni и Cu для всех реагентов. Так, лучший результат достигается при расходе соды 5 кг/т



(например, для БеТАФ общее извлечение в черновой концентрат Ni составляет 83,12 % против 81,33 % для БКК). Потери ценных компонентов с хвостами ниже по сравнению с базовым опытом. Влияние соды может быть связано со смещением протолитического равновесия в сторону образования активной анионной формы реагента.

Применение смеси реагентов с БКК в соотношении 1 : 1 приводит к улучшению флотационных характеристик практически всех соединений (табл. 3). Степень извлечения Ni возрастает по сравнению с БКК на 1–4 %, Co — на 4–11 %, Cu извлекается на том же уровне.

Таблица 3

Результаты коллективной флотации медно-никелевой руды в черновой концентрат смесями БКК : реагент (1 : 1)

| Собиратель    | Параметры сравнения            | Ni    | Cu    | Co     |
|---------------|--------------------------------|-------|-------|--------|
| Базовый с БКК | Выход пенного продукта 51,06 % |       |       |        |
|               | Извлечение, %                  | 81,33 | 93,64 | 74,30  |
|               | Качество концентрата, %        | 0,678 | 0,404 | 0,0255 |
|               | Качество хвостов, %            | 0,162 | 0,029 | 0,009  |
| БКК : БеТАФ   | Выход пенного продукта 44,69 % |       |       |        |
|               | Извлечение, %                  | 80,67 | 91,47 | 84,72  |
|               | Качество концентрата, %        | 0,673 | 0,389 | 0,022  |
|               | Качество хвостов, %            | 0,130 | 0,029 | 0,003  |
| БКК : БеТАН   | Выход пенного продукта 48,40 % |       |       |        |
|               | Извлечение, %                  | 85,36 | 93,33 | 83,26  |
|               | Качество концентрата, %        | 0,798 | 0,393 | 0,026  |
|               | Качество хвостов, %            | 0,128 | 0,026 | 0,005  |
| БКК : ТАФ     | Выход пенного продукта 48,24 % |       |       |        |
|               | Извлечение, %                  | 84,44 | 93,81 | 81,03  |
|               | Качество концентрата, %        | 0,738 | 0,413 | 0,023  |
|               | Качество хвостов, %            | 0,127 | 0,025 | 0,005  |
| БКК : НАФ     | Выход пенного продукта 52,57 % |       |       |        |
|               | Извлечение, %                  | 84,77 | 94,50 | 85,72  |
|               | Качество концентрата, %        | 0,722 | 0,391 | 0,023  |
|               | Качество хвостов, %            | 0,144 | 0,028 | 0,007  |
| БКК : НАН     | Выход пенного продукта 47,04 % |       |       |        |
|               | Извлечение, %                  | 85,24 | 92,37 | 78,07  |
|               | Качество концентрата, %        | 0,698 | 0,383 | 0,020  |
|               | Качество хвостов, %            | 0,107 | 0,028 | 0,007  |
| БКК : ТолАН   | Выход пенного продукта 51,23 % |       |       |        |
|               | Извлечение, %                  | 85,35 | 93,95 | 82,19  |
|               | Качество концентрата, %        | 0,783 | 0,384 | 0,024  |
|               | Качество хвостов, %            | 0,164 | 0,026 | 0,006  |

Примечание. Условия проведения опытов те же, что и в табл. 2.

В случае смесей реагентов с БКК при увеличении расхода соды до 5 кг/т наблюдается та же тенденция, что и с индивидуальными реагентами (табл. 4, пример для БеТАФ). При улучшении качества пенного продукта и уменьшения потерь металлов с хвостами увеличивается извлечение элементов по сравнению с БКК (№ 1): Ni — на 2–6 %, Co — на 3–10 %, Cu остаётся на том же уровне. Лучшие результаты получены для смеси БКК : БеТАФ = 7 : 3 (№ 2).

Таблица 4

Результаты коллективной флотации сульфидной медно-никелевой руды в черновой концентрат смесями БКК : БеТАФ

| № | Собиратель<br>БКК : БеТАФ | Параметры сравнения            | Ni    | Cu    | Co     |
|---|---------------------------|--------------------------------|-------|-------|--------|
| 1 | 2                         | 3                              | 4     | 5     | 6      |
| 1 | 100 : 0                   | Выход пенного продукта 51,06 % |       |       |        |
|   |                           | Извлечение, %                  | 81,33 | 93,64 | 74,30  |
|   |                           | Качество концентрата, %        | 0,678 | 0,404 | 0,0255 |
|   |                           | Качество хвостов, %            | 0,162 | 0,029 | 0,009  |
| 2 | 70 : 30                   | Выход пенного продукта 50,76 % |       |       |        |
|   |                           | Извлечение, %                  | 87,12 | 94,5  | 82,20  |
|   |                           | Качество концентрата, %        | 0,756 | 0,390 | 0,022  |
|   |                           | Качество хвостов, %            | 0,115 | 0,023 | 0,005  |

| 1 | 2       | 3                              | 4     | 5     | 6     |
|---|---------|--------------------------------|-------|-------|-------|
| 3 | 50 : 50 | Выход пенного продукта 49,13 % |       |       |       |
|   |         | Извлечение, %                  | 84,01 | 93,43 | 85,72 |
|   |         | Качество концентрата, %        | 0,657 | 0,387 | 0,021 |
|   |         | Качество хвостов, %            | 0,121 | 0,026 | 0,004 |
| 4 | 30 : 70 | Выход пенного продукта 48,20 % |       |       |       |
|   |         | Извлечение, %                  | 85,49 | 93,50 | 77,25 |
|   |         | Качество концентрата, %        | 0,793 | 0,390 | 0,020 |
|   |         | Качество хвостов, %            | 0,125 | 0,025 | 0,005 |
| 5 | 0 : 100 | Выход пенного продукта 46,99 % |       |       |       |
|   |         | Извлечение, %                  | 83,12 | 92,71 | 82,17 |
|   |         | Качество концентрата, %        | 0,767 | 0,442 | 0,027 |
|   |         | Качество хвостов, %            | 0,138 | 0,031 | 0,005 |

*Примечание.* Условия проведения опытов те же, что и в табл. 2; содержание соды 5 кг/т.

Таким образом, исследуемые реагенты проявляют собирательные свойства по отношению к минералам цветных металлов. В условиях базового опыта степень извлечения металлов с азосоединениями сопоставимы с результатами, полученными для БКК. Увеличение концентрации соды до 5 кг/т приводит к повышению как степени извлечения, так и качества концентрата для всех металлов. Применение синергетических смесей БКК и азосоединений повышает показатели флотации по сравнению с одним БКК, что позволяет рассматривать эти соединения как перспективные собиратели для флотации руд цветных металлов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-03-00727 а.*

#### Литература

1. Иванов В. И. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982. 230 с.
2. Шубов Л. Я., Иванков С. И., Щеглова Н. К. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья: справочник. В 2 кн. / под ред. Л. В. Кондратьевой. М.: Недра, 1990. Кн. 1. 400 с.
3. Awale A. G., Gholse S. B., Utale P. S. // Res. J. Chem. Sci. 2013. Vol. 3 (10). P. 81–87.

#### Сведения об авторах

##### Гусев Вадим Юрьевич

доктор химических наук, Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия  
gusevvu53@mail.ru

##### Чеканова Лариса Геннадьевна

кандидат химических наук, Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия  
larchek.07@mail.ru

##### Байгачёва Елена Васильевна

кандидат технических наук, Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия  
baylena59@mail.ru

##### Манылова Ксения Олеговна

кандидат химических наук, Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия  
ksenimanilova@mail.ru

##### Гоголишвили Виктория Олеговна

аспирант, Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия  
viktoria.gogolishvili@yandex.ru

##### Gusev Vadim Yuryevich

Dr. Sc. (Chemistry), Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Perm, Russia  
gusevvu53@mail.ru

##### Chekanova Larisa Gennadievna,

PhD (Chemistry), Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Perm, Russia  
larchek.07@mail.ru

##### Bygacheva Elena Vasilyevna

PhD (Engineering), Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Perm, Russia  
baylena59@mail.ru

##### Manylova Kseniya Olegovna

PhD (Chemistry), Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Perm, Russia  
ksenimanilova@mail.ru

##### Gogolishvili Victoriya Olegovna

Postgraduate Student, Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Perm, Russia  
viktoria.gogolishvili@yandex.ru

## КОМПЛЕКСНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РУД, ПОРОД И ПРОДУКТОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

**С. В. Дрогобужская<sup>1</sup>, А. И. Новиков<sup>1</sup>, Т. Б. Баянова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

<sup>2</sup> *Институт геологии ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

### Аннотация

Рассматривается возможность применения современного метода ИСП МС и ЛА ИСП МС для анализа руд, пород, концентратов и продуктов технологической переработки. Особое внимание уделено методикам определения редкоземельных, редких элементов и благородных металлов в объектах разной природы. Методики ЛА ИСП МС анализа применены для определения РЗЭ, редких элементов, благородных и сопутствующих металлов в акцессорных минералах — цирконе и бадделеите — и в минералах, содержащих металлы платиновой группы. Правильность разработанных методик доказана посредством анализа отечественных и международных стандартных образцов, участием в международных сличительных измерениях и разработках новых стандартных образцов состава.

### Ключевые слова:

*масс-спектрометрия, руды, породы, концентраты.*

## COMPREHENSIVE STUDY OF ORES, ROCKS AND PRODUCTS OF TECHNOLOGICAL PROCESSING BY MASS SPECTROMETRY

**S. V. Drogobuzhskaya<sup>1</sup>, A. I. Novikov<sup>1</sup>, T. B. Bayanova<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*

<sup>2</sup> *Institute of Geology of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*

### Abstract

The paper discusses the possibility of applying the modern technique — ICP MS and LA ICP MS — for the analysis of ores, rocks, concentrates and by-products of technological processing. Special attention is paid to methods of determining rare earth, rare elements and precious metals in the objects of different nature. LA ICP MS analysis was performed to determine REE, rare elements, noble and accompanying metals in the accessory minerals — zircon and baddeleyite — and minerals containing platinum group metals. The correctness of the developed methods has been proved through the analysis of Russian and international reference materials, participation in the international comparison measurements and development of new certified reference materials.

### Keywords:

*mass spectrometry, ores, rocks, concentrates.*

Комплексные исследования в области обнаружения, разведки и переработки руд от первичных концентратов до получения функциональных материалов невозможны без современного метода анализа — масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС), обеспечивающего анализ большого числа элементов, а также изотопных отношений. Современные масс-спектральные методы применимы для определения массовых концентраций благородных (БМ) и сопутствующих им металлов и металлоидов, редких и редкоземельных элементов (РЗЭ) и других рудных компонентов. Применение лазерного пробоотбора в сочетании с ИСП МС (ЛА ИСП МС) расширяет её потенциал и дает возможность проводить элементный и изотопный анализ в отдельных минеральных зернах (in situ). Относительное удешевление квадрупольных масс-спектрометров делает их более доступными и удобными для рутинной аналитической практики. Благодаря низким пределам обнаружения метода и возможности определения большого числа элементов за короткое время можно существенно упростить анализ объектов. Масс-спектрометрия предоставляет уникальные возможности, так как анализ 20–40 элементов в нескольких десятках проб на уровне до  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  % может быть выполнен в течение одного дня.

Для осуществления проводимых исследований в лаборатории химических и оптических методов анализа Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева разработан комплекс методик масс-спектрометрического анализа различных объектов — металлов и металлоидов в образцах

различной природы. Измерения проводили на квадрупольном масс-спектрометре низкого разрешения “ELAN 9000 DRC-e” (Perkin Elmer) с лазерным испарителем “UP 266 MACRO” (New Wave Research).

Метод ИСП МС эффективен при определении РЗЭ, U и Th, особенно в геологических объектах — рудах, породах и отдельных минеральных зернах. Для разложения образцов использовали сплавление ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{LiBO}_2$ ) или кислотное разложение (HF,  $\text{HNO}_3$ , HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в разных соотношениях). Выбор способа разложения зависел от состава образца. Разработанные методики позволяют учитывать матричное влияние при определении микрокомпонентов и интерференции, возникающие на приборах низкого разрешения: оксиды «легких» редкоземельных элементов (Ce, La, Nd, Sm, Gd, Dy) создают проблемы при определении «тяжелых» элементов. Предложенный алгоритм математической коррекции позволил учесть наложения молекулярных ионов. Разработанные методики были использованы при определении РЗЭ и других элементов в кианитах, карбонатитах, сподуменовых пегматитах, метагаббро-анортозитах, гранито-гнейсах, метавулканитах и др. и минеральных фракциях — мусковите, кварце, графите. Для проверки правильности методик применяли стандартные образцы состава геологических пород: ГСО 8670–2005 (СГД–2А) — габбро эссекситовое, ГСО 8671–2005 (СТ–2А) — трапп, ГСО 2463–82 (АР) — апатит, ГСО 10135–2012 (СГ–4) — субщелочной гранит и другие. ЛА ИСП МС использовали для определения РЗЭ, U, Th, Ti, Hf, Zr и Si в минеральных зернах, для чего были разработаны методики анализа акцессорных циркона и бадделеита. Для проведения измерений единичные зерна упаковывали в шайбы или использовали аншлифы. Электронные, оптические и катодоллюминесцентные изображения кристаллов или их отдельных фрагментов использовали для выбора зон пробоотбора. Для оценки правильности методик использовали стандартные образцы циркона 91500, TEMORA 1, Mud Tank, имеющие международное признание. Дополнительным доказательством правильности послужило сравнение результатов определения микропримесей с результатами, полученными методами ЛА ИСП МС в ЦИИ ВСЕГЕИ (прибор “ELEMENT II” с DUV–193) и вторично-ионной масс-спектрометрией в ЯФ ФТИАН (прибор “Cameca IMS–4F”) при изучении одних и тех же фрагментов природных цирконов. Сравнение полученных результатов с мировым опытом и межлабораторные сличения позволили провести валидацию методик.

Для аналитического сопровождения технологий экстракционного извлечения ниобия и тантала при переработке пировскита, пирохлора, плюмбомикролита, танталита, колумбита и лопарита разработаны методики определения Ti, Nb, Ta, U, Th, РЗЭ и иных элементов в рудах, концентратах и продуктах технологической переработки — резкстрактах и водной фазе, репульпате, твердофазном кеке и др. Для каждого образца определены условия разложения с применением реактивов, описанных выше. Прямое определение ниобия и тантала и ряда других элементов из плавиковокислых растворов позволило существенно сократить время анализа при хороших метрологических характеристиках. Правильность разработанных методик была проверена путем сличительных анализов (с результатами, полученными другими методами) и анализа ГСО (руды тантало-ниобиевые, нефелинового сиенита, апатитового, лопаритового и ниобиевого концентратов).

Одним из достоинств метода МС ИСП является возможность определять почти все элементы периодической системы, от лития до урана. Мы располагаем опытом определения редких и рассеянных элементов (Li, Be, B, Zr, Sc, Mo, V, W, Hf и др.) в минералах (гадолините, турмалине), рудах (apatит-штаффеллитовой, молибденовой и др.), породах (биотит-гранат-кварцевом метасоматите, турмалин-биотит-кварцевом метасоматите, сподуменовом пегматите, метагаббро-анортозите, гранито-гнейсах и метавулканитах) и концентратах (бадделеитовом, апатит-штаффеллитовом, железном). Разложения образцов проводили кислотами в открытых и закрытых системах с привлечением установки микроволнового разложения (BERGHOF MWS–3+ и MW 4) с автоклавами “DAC–100” из материала PTFM, объемом 100 мл, выдерживающие максимальное давление 100 бар и максимальную температуру разложения 210 °С.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой является наиболее подходящим для определения БМ. Сложность прямого определения БМ на квадрупольных масс-спектрометрах низкого разрешения связана не только с их ультрамалыми концентрациями и неомогенным распределением в объектах. Кроме матричного влияния, основные макрокомпоненты создают интерференции в виде аргидов при определении Pd, Rh и Ru. Проблемы, связанные с определением данных элементов, решены нами путем разработки алгоритма учета масс-спектральных помех с помощью математической коррекции. Для разложения образцов использовали кислоты HF,  $\text{HNO}_3$ , HCl в разных соотношениях (в зависимости от состава образца); для предотвращения потери БМ, особенно осмия, разложение образцов проводили в автоклавах микроволновой системы. Определению Os уделено особое внимание. Для предотвращения потерь на стадии анализа введение осмия в масс-спектрометр проводили в виде комплексного соединения. Комплексообразователь не оказывает отрицательного действия на определение остальных БМ, что позволяет проводить анализ всех благородных металлов, а также рения и макроэлементов из одной навески.

Известно, что в рудах металлы платиновой группы (МПГ) находятся в виде многочисленных минералов. Они могут образовывать интерметаллические соединения с Bi, Sn, Te, As, Pb, Sb, твердые растворы с Sn, Pb и Fe, а также арсениды и сульфиды разной стехиометрии. При этом основными рудными минералами являются пирротин, халькопирит и петландит. Определение элементов в зернах перечисленных минералов и сплавах МПГ проводили методом ЛА ИСП МС. Разработанные методики позволили определить металлы платиновой группы, сопутствующие и РЗЭ в минералах, *in situ*. Ввиду отсутствия микроомогенных стандартных образцов состава использовали разные приемы для градуировки спектрометра с нормированием на матричный элемент.

Разработанные методики способны обеспечить комплексные исследования пород и руд медно-никелевых и платино-палладиевых месторождений Кольского полуострова.

В ходе переработки медно-никелевых и никелевых окисленных руд МПГ перераспределяются на всех технологических переделах, поэтому были разработаны методики определения благородных и других металлов не только в рудах, но и в концентратах, кеках, штейнах, фэйштейнах, шпурштейнах, огарках, шлаках, шламах, пылях, а также готовой продукции — никеле, кобальте и меди. При разложении образцов и определении металлов использовали те же приемы, что и при анализе руд, для каждого типа определена представительная масса анализируемого образца. Правильность разработанных методик проверена путем анализа стандартных образцов состава смеси пирротиновых руд (РПТ-7), руды сульфидной медно-никелевой медистой (РМК-4), штейна рудотермичной плавки (ШТ-1), концентратов медного (КМ), никелевого (КН), гравитационного («Нельсон»), международных стандартов (SARM-7, LDI-2, LDI-3), а также в ходе межлабораторных сличительных измерений (МСИ).

Если концентрации МПГ, Au и Re в платиновых рудах составляют  $10^{-8}$ – $10^{-4}$  %, концентрации сопутствующих элементов (Ag, Se, Te, In, Tl, Ga, Ge, Mo, Bi, Cd, Co, Zn, Pb, Ti, V) варьируются ещё в большей степени — от  $10^{-4}$  до  $n$  %. Руды могут содержать токсичные примеси — As, Sb, Cd, Pb, Tl, иногда Hg. Проблемы определения сурьмы, мышьяка, селена, теллура и ртути связаны не только с их конечным определением, но и с возможными потерями на стадии вскрытия при использовании соляной кислоты. Поэтому разложение образцов проводили в автоклавах в микроволновой системе. Определение перечисленных элементов допустимо проводить вместе с МПГ из одной навески. В настоящее время разработаны методики вскрытия и анализа руд, пород, концентратов, пыли с целью определения перечисленных элементов. Определение мышьяка и селена проводили с привлечением динамической реакционной ячейки для устранения интерференций, для определения ртути в анализируемый раствор вводили золото. Разработанные методики позволили провести анализ данных элементов в породах (амфибол-кварцевых метасоматитах, гранатовых амфиболитах, гранат-биотитовых плагиогнейсах, гранат-кварцевых метасоматитах и др.) и распространить их на разные типы руд (медно-цинковые, цинковые, медно-кобальтовые, медные, сульфидные медно-никелевые, железные, марганцевые, сурьмяные и т. д.). Оценку правильности проводили с помощью стандартных образцов руды (РУС-1 — РУС-4, пирротиновой) и в ходе межлабораторных сличений.

Описанные методики были использованы для разработки стандартных образцов состава — руды сурьмяной, гравитационного и апатитового концентратов, анодного и катодного никеля, кобальта, оксида кобальта в рамках межлабораторного эксперимента.

Описанные выше методики применялись для анализа различных объектов АО «Кольская ГМК», ПАО «Южуралникель», ОАО «Уфалейникель», ПАО «ГМК «Норильский никель», ОАО «Красцветмет», АО «Ковдорский ГОК» и др. (в том числе в рамках внешнего контроля), а также использовались при выполнении ряда работ в Геологическом и Горном институтах КНЦ РАН.

В завершение сказанного и учитывая особенность Кольского региона и основные направления деятельности институтов ФИЦ КНЦ РАН, следует отметить, что методы масс-спектрометрического анализа с индуктивно-связанной плазмой и лазерным пробоотбором способны обеспечить основные потребности в анализе геологических, технологических объектов и функциональных материалов.

#### *Сведения об авторах*

##### **Дрогобужская Светлана Витальевна**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
Drogo\_sv@chemy.kolasc.net.ru

##### **Новиков Андрей Игоревич**

и. о. младшего научного сотрудника, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия 9537519571@mail.ru

##### **Баянова Тамара Борисовна**

доктор геолого-минералогических наук, зав. лабораторией, Институт геологии ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
tamara@geoksc.apatity.ru

##### **Drogobuzhskaya Svetlana Vitalievna**

PhD (Chemistry), Senior Researcher, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
Drogo\_sv@chemy.kolasc.net.ru

##### **Novikov Andrey Igorevich**

Acting Junior Researcher, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
9537519571@mail.ru

##### **Bayanova Tamara Borisovna**

Dr. Sc. (Geology & Mineralogy), Head of Laboratory, Geological Institute of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
tamara@geoksc.apatity.ru

## КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЛОПАРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ПО ФТОРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Г. Ф. Крысенко<sup>1</sup>, Д. Г. Эпов<sup>1</sup>, П. В. Ситник<sup>2</sup>, М. А. Медков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Россия

<sup>2</sup> Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

### Аннотация

Представлены результаты исследования распределения и форм нахождения титана, ниобия, тантала и редкоземельных элементов при вскрытии лопаритового концентрата гидроdifторидом аммония. Показано, что в процессе водного выщелачивания профторированного гидроdifторидом аммония концентрата ниобий и тантал переходят в раствор вместе с фтораммониевыми солями титана и кремния, а редкоземельные элементы в виде комплексных фторнатриевых солей полностью остаются в нерастворимом остатке вместе с  $\text{CaF}_2$ . Исследованы условия выделения редкоземельных элементов из нерастворимого остатка и отделения их от кальция, тория и продуктов его радиоактивного распада.

### Ключевые слова:

лопаритовый концентрат, гидроdifторид аммония, фторирование, фтораммониевые соли, выщелачивание, редкоземельные элементы.

## COMPLEX PROCESSING OF LOPARITE CONCENTRATE BY FLUORIDE TECHNOLOGY

G. F. Krysenko<sup>1</sup>, D. G. Epov<sup>1</sup>, P. V. Sitnik<sup>2</sup>, M. A. Medkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Chemistry of Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

<sup>2</sup> Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

### Abstract

The paper presents the results of investigation of distribution and forms of the titanium, niobium, tantalum, and rare-earths in processing of loparite concentrate with ammonium hydrodifluoride. It has been shown that in the process of aqueous leaching of the concentrate fluorinated with ammonium hydrodifluoride niobium and tantalum passed into solution together with titanium and silicon fluoroammonium salts while all the rare-earths stayed in the insoluble residue as complex fluorosodium salts together with  $\text{CaF}_2$ . The conditions of the rare-earths separation from the insoluble residue and their following separation from calcium, thorium, and its decay products were investigated.

### Keywords:

loparite concentrate, ammonium hydrodifluoride, fluorination, fluoroammonium salts, leaching, rare-earth elements.

В последнее время все большее внимание привлекают способы переработки минерального сырья с использованием гидроdifторида аммония [1, 2]. Гидроdifторид аммония  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  — кристаллическое вещество, имеющее большую химическую активность и комплекс благоприятных в технологическом плане физико-химических свойств: температура плавления 126,2 °С, температура кипения 238 °С (кипение сопровождается разложением на  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$ ), хорошая растворимость в воде (434 г/л).

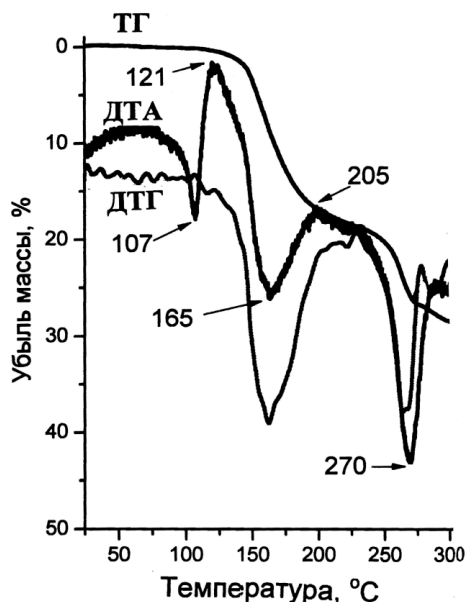
Физико-химической основой процесса фторирования гидроdifторидом аммония является то, что кислородсодержащие соединения переходных и многих непереходных элементов при взаимодействии с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  образуют очень удобные для переработки фторо- или оксофторометаллаты аммония, которые в силу своих физико-химических свойств обеспечивают растворимость продуктов и возможность разделения смесей путем возгонки [3]. Большим достоинством этих комплексных солей является селективная склонность к сублимации или к термической диссоциации до нелетучих фторидов, что гарантирует глубокое разделение компонентов.

В настоящее время лопаритовый концентрат, производимый ОАО «Ловозерская ГМК», в промышленном масштабе перерабатывают по хлорной технологии (ОАО «СМЗ», г. Соликамск) [4]. Схема предусматривает хлорирование концентрата с выделением легколетучих хлоридов ниобия, тантала и титана, растворение плава хлоридов РЗМ и последующее осаждение их в виде карбонатов. Очевидно, что эта схема не безупречна с точки зрения экологической и технологической безопасности. Для переработки лопаритового концентрата предлагались и другие технологические схемы. В частности, схема, предложенная в [5], предусматривает выщелачивание концентрата концентрированной азотной кислотой с переводом РЗМ в раствор и последующее их осаждение. Нерастворимую часть концентрата для извлечения титана, ниобия и тантала по этой схеме выщелачивают фтористоводородной кислотой.

В данной работе представлены результаты исследования возможности гидрофторидной переработки лопаритового концентрата Ловозерского месторождения Кольского полуострова с извлечением всех ценных компонентов.

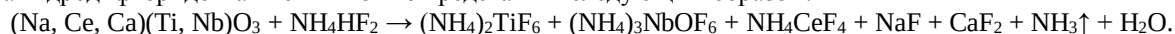
По данным рентгенофазового анализа исследуемый концентрат был представлен преимущественно лопаритом  $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$ . Кроме того, лопариту в нем сопутствовали кремний, железо, алюминий, торий и распространенный породообразующий минерал эгирин, являющийся силикатом натрия и железа.

Термогравиметрическое исследование показало, что взаимодействие лопаритового концентрата с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  начинается в сухой шихте при 100 °С с выделением тепла, выше 121°С на этот процесс накладывается эндотермический эффект плавления фторирующего реагента, и далее реакция протекает в расплаве, с максимальной скоростью при 165 °С и завершается при 205 °С (рис.).



Термограмма взаимодействия лопаритового концентрата с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$

Продукт, выделенный при 205 °С, по данным рентгенофазового анализа представлял собой смесь в основном фтораммониевых солей  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . Таким образом, процесс фторирования лопарита гидрофторидом аммония можно представить следующим образом:



Кинетические исследования процесса фторирования лопаритового концентрата гидрофторидом аммония проводили по количеству выделившегося аммиака при температурах 140, 150, 160 и 165 °С и массовом соотношении концентрата к фторирующему реагенту 1 : 1,7. На основании полученных экспериментальных данных были выполнены расчеты энергии активации, порядка реакций и констант скоростей реакций взаимодействия лопаритового концентрата с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Для расчета использовали обобщенное топохимическое уравнение Колмогорова — Ерофеева [6]. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения порядка реакции и констант скоростей фторирования лопаритового концентрата гидрофторидом аммония при различных температурах

| Температура, °С | Порядок реакции | Константа скорости, мин <sup>-1</sup> |
|-----------------|-----------------|---------------------------------------|
| 140             | 1,54            | 0,00847                               |
| 150             | 1,70            | 0,01314                               |
| 160             | 1,85            | 0,02286                               |
| 165             | 1,87            | 0,02544                               |

74,39 кДж/моль.

Анализ изменения констант скоростей показал, что в расплаве фторирующего реагента взаимодействие протекает в кинетической области. Невысокое значение величины энергии активации взаимодействия лопаритового концентрата с гидрофторидом аммония указывает на то, что лопаритовые концентраты должны сравнительно легко вскрываться этим фторирующим реагентом.

Исходя из результатов термогравиметрического и кинетического анализов, вскрытие лопаритового концентрата проводили при температуре 170–180 °С и массовом соотношении концентрата к фторирующему реагенту 1 : 1,7. Процесс фторирования проводили ступенчато, добавляя необходимое количество  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  в две

стадии. Это позволяет избежать перегрева смеси вследствие экзотермического протекания процесса, образования расплава и выкипания фторирующего реагента. Профторированный продукт представлял собой рассыпчатый порошок сероватого цвета и по данным рентгенофазового анализа состоял в основном из смеси фтораммониевых солей  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ .

Фтораммониевые соли титана, ниобия и кремния хорошо растворимы в воде, поэтому на следующей стадии переработки целесообразно эти соли перевести в раствор. Исследование показало, что нерастворимый остаток, полученный при водном выщелачивании профторированного концентрата, составляет ~ 26 % от массы исходного профторированного продукта. Выпаренный фильтрат по данным рентгенофазового анализа был представлен смесью комплексных фтораммониевых солей титана  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ , ниобия  $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$  и кремния  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . Результаты рентгено-флюоресцентного определения содержания элементов (табл. 2) подтверждают полное извлечение фтораммониевых солей титана, ниобия, тантала, кремния и железа в фильтрат при водном выщелачивании профторированного концентрата.

Таблица 2

Содержание основных компонентов фракций на стадиях фторирования  
и водного выщелачивания лопаритового концентрата, мас. %

| Фракция                  | Ti    | Ln    | Nb   | Ta   | Ca   | Fe   | Si   | Na   | Th   |
|--------------------------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| Профторированный продукт | 11,85 | 15,18 | 2,58 | 0,25 | 2,39 | 0,81 | 0,48 | 2,01 | 0,24 |
| Нерастворимый остаток    |       | 56,84 |      |      | 8,85 |      |      | 9,11 | 0,91 |
| Выпаренный фильтрат      | 16,15 |       | 3,52 | 0,34 |      | 1,10 | 0,65 | 2,08 |      |

При дальнейшей переработке фильтрата ниобий и тантал можно селективно отделить от титана, кремния и железа, например, экстракцией. Экстракционное отделение ниобия и тантала от титана осуществляют, например, алифатическими спиртами с переводом ниобия и тантала в органическую фазу [7]. Фтораммониевые соли титана, железа и кремния целесообразно разделять методом возгонки, поскольку высокие температуры испарения фторидов железа создают условия для глубокого разделения летучих фторометаллатов аммония (титан и кремний) и нелетучих (железо), которые образуют шлам. Смесь гексафторотитаната и гексафторосиликата аммония легко разделяется под действием водяного пара при пиролизе возгона на стадии получения  $\text{TiO}_2$ .

На рентгенограмме нерастворимого остатка присутствовали рефлексы только  $\text{NaCeF}_4$ . После отжига на воздухе при 650 °C его рентгенограмма имела рефлексы  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{LaOF}$  и  $\beta\text{-NaNdF}_4$ , что указывает на присутствие в нерастворимом остатке и комплексных фторнатриевых солей лантана и неодима, которые изоструктурны с  $\text{NaCeF}_4$  и относятся к структурному типу минерала гагаринита  $\text{NaCaYF}_6$  [8]. Элементный состав нерастворимого остатка в пересчете на фториды приведен в табл. 3.

Таблица 3

Результаты рентгено-флюоресцентного определения элементного состава нерастворимого остатка

| Соединение     | Концентрация, мас. % |
|----------------|----------------------|
| $\text{LnF}_3$ | 74,4                 |
| $\text{NaF}$   | 15,5                 |
| $\text{CaF}_2$ | 9,0                  |
| $\text{ThF}_4$ | 1,0                  |

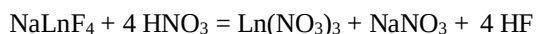
Таким образом, нерастворимый остаток, полученный при водном выщелачивании профторированного концентрата, представляет собой смесь комплексных солей церия, лантана и неодима состава  $\text{NaLnF}_4$ , фторида кальция и содержит торий. Поскольку в ИК-спектре нерастворимого остатка отсутствуют полосы поглощения в области 1400–1430 и 3140  $\text{см}^{-1}$ , характерные для валентных и деформационных колебаний иона  $\text{NH}_4^+$ , то, скорее всего, торий, как и редкоземельные элементы, в нерастворимом остатке находится в виде фторнатриевой соли.

Для выделения редкоземельных элементов из нерастворимого остатка, полученного при водном выщелачивании профторированного лопаритового концентрата, в данной работе использовано растворение его в растворах азотной кислоты.

Как известно, фторид кальция является трудно растворимым соединением. В работе [9] была изучена растворимость  $\text{CaF}_2$  в растворах азотной кислоты различной концентрации и температуры и установлено существование максимума растворимости  $\text{CaF}_2$  при концентрации кислоты, равной 6 М. Причина снижения растворимости  $\text{CaF}_2$  с увеличением концентрации кислоты выше 6 М авторами не исследовалась, но предполагалось, что она обусловлена эффектом высаливания.

Исследование, проведенное на модельных смесях фторнатриевых солей РЗМ и  $\text{CaF}_2$ , показало, что при кислотном выщелачивании наблюдается взаимодействие фторнатриевых солей РЗМ и  $\text{CaF}_2$  с  $\text{HNO}_3$  с образованием соответствующих нитратов и их растворение. Исходные навески модельных смесей составляли 1–5 г. Необходимое для растворения исследуемых навесок количество  $\text{HNO}_3$  определяли из уравнения:





и изотермы растворимости  $\text{CaF}_2 - \text{HNO}_3$  [9]. Для получения 1,5 М, 3 М и 6 М  $\text{HNO}_3$  к расчетному количеству концентрированной  $\text{HNO}_3$  добавляли необходимые объемы воды.

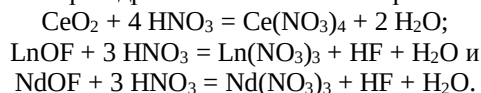
Исследование показало, что степень растворения модельных смесей фторнатриевых солей РЗМ и  $\text{CaF}_2$  увеличивается при использовании более разбавленной кислоты с повышением температуры и увеличением продолжительности операции. Так, при выщелачивании при 50 °С в течение 1 ч азотной кислотой концентрации 6 М, 3 М и 1,5 М в раствор переходит соответственно 73, 81 и 85 % осадка, а при увеличении продолжительности операции до 2 ч в случае 1,5 М кислоты в раствор переходит уже 92 % осадка. Причина увеличения степени растворимости осадка при использовании для кислотного выщелачивания более разбавленной кислоты связана с тем, что использование более разбавленной кислоты приводит к увеличению объема раствора выщелачивания, содержащего расчетное количество  $\text{HNO}_3$ , и, как следствие, к увеличению массы солей, растворенных в этом объеме жидкой фазы. Кроме того, результаты элементного анализа показали, что в результате проведения этой операции процентное содержание редкоземельных элементов и кальция в выпаренном фильтрате примерно такое же, как в исходном образце. Таким образом, путем кислотного выщелачивания не удастся отделить фторнатриевые соли РЗМ от кальция, и целесообразно фторокомплексы РЗМ перевести в соединения, которые более легко вступают в реакцию с  $\text{HNO}_3$ , а именно в оксиды или оксифториды.

Исследование показало, что пирогидролит не растворимого остатка при температуре 800 °С в течение 3 ч приводит к получению продукта, согласно данным рентгенофазового анализа представляющего смесь  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{NdF}_2$ ,  $\text{NaLnF}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{Th}_2\text{F}_{11}$ . И путем изменения условий проведения пирогидролита (температуры, скорости подачи водяного пара, продолжительности процесса) не удастся получить продукт, не содержащий  $\text{NaLnF}_4$ . Это может быть обусловлено инконгруэнтным плавлением комплексных солей  $\text{NaLnF}_4$  с образованием трифторидов РЗЭ [10], которые затем подвергаются пирогидролиту.

Разрушить комплексные фторнатриевые соли РЗМ удастся действием концентрированной фтористоводородной кислоты при небольшом нагревании в течение 1 ч. После разбавления смеси водой осадок отделяли фильтрованием. По данным рентгенофазового анализа полученный не растворимый осадок представлял собой смесь фторидов РЗМ и кальция, а выпаренный фильтрат —  $\text{NaF}$ . Данные радиометрического определения содержания тория в образцах указывали, что при нагревании во фтористоводородной кислоте весь торий остается в не растворимом остатке.

Пирогидролит не растворимого остаток, полученного после обработки концентрированной  $\text{HF}$ , при температуре 800 °С приводит к получению продукта, по данным рентгенофазового анализа представляющего собой смесь  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{LnOF}$ ,  $\text{NdOF}$  и  $\text{CaF}_2$ .

Исследование процесса растворения продукта пирогидролита в азотной кислоте показало, что кислотное выщелачивание протекает с взаимодействием оксида церия и оксифторидов лантана и неодима с  $\text{HNO}_3$  с образованием нитратов. Кроме того, наблюдается частичный переход в раствор кальция в виде  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в соответствии с изотермой растворимости  $\text{CaF}_2 - \text{HNO}_3$ . Не растворимый остаток по данным рентгенофазового анализа представлен  $\text{CaF}_2$ . Необходимые для растворения продукта пирогидролита объемы кислоты рассчитывали из уравнений:



Согласно проведенным расчетам при кислотном выщелачивании 1 г продукта пирогидролита необходимо ~ 2,5 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ .

Кислотное выщелачивание продукта пирогидролита проводили при температуре 50 °С стехиометрическим количеством концентрированной или разбавленной (3 М)  $\text{HNO}_3$  и 100 %-м избытком кислоты. Исследование показало, что степень растворения продукта пирогидролита составляет ~ 90 %. Результаты элементного анализа на содержание РЗМ и Са в выпаренных до сухих солей фильтратах приведены в табл. 4.

Таблица 4

Степень извлечения РЗМ и Са в раствор при кислотном выщелачивании продукта пирогидролита (масса исходного образца 1 г)

| Условия проведения опыта                                 | Масса не растворимого остатка, г | Содержание в выпаренном фильтрате, мас. % |       | Степень извлечения, % |      |
|----------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------|-------|-----------------------|------|
|                                                          |                                  | Са                                        | Σ РЗМ | РЗМ                   | Са   |
| 12 М $\text{HNO}_3$ ; 50 °С; V = 2,5 мл                  | 0,1097                           | 0,7                                       | 43,1  | 98,0                  | 5,4  |
| 12 М $\text{HNO}_3$ ; 50 °С; V = 5 мл<br>(100 % избытка) | 0,0973                           | 1,1                                       | 41,9  | 96,6                  | 9,3  |
| 3 М $\text{HNO}_3$ ; 50 °С; V = 10 мл                    | 0,0856                           | 1,4                                       | 40,4  | 96,0                  | 13,0 |

Из таблицы 4 видно, что при выщелачивании продукта пирогидролита азотной кислотой на степень растворения исследуемого образца влияет объем жидкой фазы: с увеличением объема жидкой фазы наблюдается увеличение степени растворения образца. Однако при этом степень извлечения РЗМ в раствор снижается, что может быть связано с увеличением степени растворения в этих условиях  $\text{CaF}_2$  в  $\text{HNO}_3$  и, соответственно, с повышением содержания ионов фтора в растворе.

Дезактивацию полученного азотнокислого раствора осуществляли путем соосаждения тория с сульфатом бария. Элементный анализ показал, что одновременно с дезактивацией происходит дополнительное удаление из раствора примесей кальция и стронция в результате связывания их в малорастворимые сульфаты при взаимодействии с сульфатом аммония и получение раствора нитратов только РЗМ и аммония.

Полученный в результате фильтрации нитратный раствор РЗМ может быть исходным продуктом для получения из него соединений редкоземельных элементов, например карбонатов, оксидов и т. д. Так, в технологии переработки минерального сырья для извлечения РЗМ из растворов широко используются методы ступенчатой нейтрализации. При осаждении гидроксидов лантаноидов из растворов нитратов pH начала осаждения гидроксидов РЗМ колеблется от 6,95 (Y) до 7,82 (La).

Проведенное нами исследование показало, что при добавлении к фильтрату, полученному после отделения радиоактивного осадка, раствора аммиака до  $\text{pH} \approx 7$  образуется гелеобразный осадок, который коагулирует при стоянии или при небольшом нагреве. Полученный осадок отделяли фильтрованием и сушили при температуре 70 °С. По данным рентгенофазового анализа осадок содержал смесь оксидов РЗМ. Состав осадка по данным рентгено-флуоресцентного анализа (мас. %):  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (59,2),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (19,4),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (17,8),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (0,08). Таким образом, полученный осадок представлял собой смесь оксидов редкоземельных элементов с содержанием суммы оксидов РЗМ более 96 %.

Необходимо отметить, что с экологической точки зрения эта схема более привлекательна по сравнению с хлорной, поскольку образующиеся газообразные продукты и растворы могут быть использованы в обороте в замкнутом цикле. Кроме того, эта схема извлечения РЗМ является универсальной и может быть использована применительно не только к лопаритовому концентрату, но и к другим концентратам, содержащим РЗМ.

## Литература

1. Карелин В. А., Карелин А. И. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов. Томск: НТЛ, 2004. 221 с.
2. Patent US № 7182925 B2. 27.02.2007. Tantalum concentrates dissolution and purification method / Gaur Raj P. Singh, Mendenhall Robert G..
3. Раков Э. Г. Фториды аммония: Итоги науки и техники // Неорганическая химия. М.: ВИНТИ, 1988. Т. 15. 154 с.
4. Hedrick J. B., Sinha Sh. P., Kosynkin V. D. Loparite, a rare-earth ore (Ce, Na, Sr, Ca)(Ti, Nb, Ta,  $\text{Fe}^{+3}$ ) $\text{O}_3$  // J. of Alloy and Compounds 1997. Vol. 250, no. 1–2. P. 467–470.
5. Новые направления в гидрометаллургии лопаритового концентрата / Л. И. Склокин и др. // Цветные металлы. 2000. № 10. С. 48–53.
6. Болдырев В. В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Томск: ТГУ, 1958. С. 62.
7. Пат. Рос. Федерация 2182887. Способ переработки лопаритового концентрата; опубл. 27.05.2002.
8. Burns J. H. // J. Inorg. Chem. 1965. Vol. 4, no. 6. P. 881–886.
9. Wilding M. W., Rhodes D. W. Solubility isotherms for calcium fluoride in nitric acid solution // Journal of Chemical and Engineering Data. 1970. Vol. 15, no. 2. P. 297–298.
10. Sobolev B. P. The rare earth trifluorides. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2000. 520 p.

## Сведения об авторах

### Крысенко Галина Филипповна

кандидат химических наук, Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Россия  
Krisenko@ich.dvo.ru

### Эпов Дантий Григорьевич

кандидат химических наук, Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Россия

### Ситник Павел Валентинович

Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия  
sitnik.pavel@mail.ru

### Медков Михаил Азаревич

доктор химических наук, Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Россия  
Medkov@ich.dvo.ru

### Krysenko Galina Filippovna

PhD (Chemistry), Institute of Chemistry of Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia  
Krisenko@ich.dvo.ru

### Epov Dantiy Grigorievich

PhD (Chemistry), Institute of Chemistry of Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

### Sitnik Pavel Valentinovich

Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia  
sitnik.pavel@mail.ru

### Medkov Mihail Azarevich

Dr. Sc. (Chemistry), Institute of Chemistry of Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia  
Medkov@ich.dvo.ru

## НОВЫЙ ПОДХОД К ПРОБЛЕМЕ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ

**В. Г. Крюков<sup>1</sup>, Л. А. Коневцов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Институт горного дела ДВО РАН, г. Хабаровск, Россия*

<sup>2</sup> *Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН, г. Хабаровск, Россия*

### Аннотация

Приоритетная позиция горной промышленности на Дальнем Востоке прогнозируется на длительную перспективу. Это обусловливается высокой рентабельностью производства и оптимистичной оценкой потенциала недр. Развитие региона связывается с формированием металлургического комплекса на новых технологических разработках в сфере производства композиционных, сварочных и наплавочных материалов, ферросплавов, а также применения малоформатного металлургического производства, пространственно совмещенного с горнодобывающими предприятиями.

### Ключевые слова:

минеральное сырье, комплексность, металлургия, новые технологии, материаловедение.

## THE NEW APPROACH TO THE PROBLEM OF PROCESSING OF MINERAL RAW MATERIALS OF THE FAR EAST OF RUSSIA

**V. G. Kryukov<sup>1</sup>, L. A. Konevtsov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Mining Institute of the Far-Eastern Branch of the RAS, Khabarovsk, Russia*

<sup>2</sup> *Institute of Materials Science of the Khabarovsk Scientific Center of the Far-Eastern Branch of the RAS, Khabarovsk, Russia*

### Abstract

The priority position of mining industry in the Far East is predicted on long prospect. It is caused by high profitability of manufacture and an optimistical estimation of potential of bowels. Region development contacts formation of a metallurgical complex on new technological workings out in sphere of manufacture composite, welding and surfacing materials, ferroalloys as well as application of small-scale metallurgical manufacture spatially combined with the mining enterprises.

### Keywords:

mineral raw materials, integrated approach, metallurgy, new technologies, materials science.

Цель настоящего исследования заключается в создании модели развития высокотехнологичного металлургического производства на основе использования местного минерального сырья.

Авторы развивают идеи профессора А. Д. Верхотурова, стоявшего у истоков формирования нового направления в металлургии — материаловедения — и внесшего весомый вклад в отечественную науку о материалах [1]. Работа основывается на анализе развития технологий переработки сырья и отходов в сфере «сырьевой экономики» (Курчатовский институт, институты ДВО РАН машиноведения и металлургии, материаловедения, водных и экологических проблем, Дальневосточный государственный университет путей сообщения — ДВГУПС), а также новых глобальных тенденций в получении материалов из сырья и отходов с использованием принципиально новых технологий. Это позволило сформулировать новую парадигму дальнейшего развития Дальневосточного региона на основе индустриализации промышленности (табл. 1).

Под индустриализацией авторы понимают высокотехнологичное получение материалов из минерального сырья, промышленных отходов на основе использования концентрированных потоков энергии. При этом применяются технологии и оборудование, обеспечивающие комплексную, рациональную переработку сырья в экологически приемлемых условиях, исключающих электрозатратные, экологически опасные химические, пиро- и гидрометаллургические производства. Технологии и оборудование позволяют выпускать материалы из минерального сырья и отходов на мини-предприятиях. К высокотехнологичным способам относятся плазменные процессы, металлотермия, электрошлаковый переплав и др. [1, 2].

В институтах ДВО РАН (материаловедения, машиноведения и металлургии, СВЭП, а также Дальневосточного государственного университета путей сообщения (ДВГУПС)) выполнен значительный объем исследований по получению материалов с использованием методов порошковой металлургии, алюминотермии, электрошлакового переплава, СВС-метода. Эти исследования подтвердили возможность производства материалов непосредственно из минерального сырья на участке его добычи. Изучены возможности комплексного использования сырья месторождений вольфрама, бора, титана и циркона [1, 3–5].

## Модель новой индустриализации на Дальнем Востоке России

| Основное содержание работ по этапам                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Ожидаемые результаты                                                                                                                                                                                   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Анализ современных экологических и технологических проблем переработки минерального сырья и отходов и тенденций их дальнейшего развития. Разработка методики исследования перерабатывающих комплексов, использующих инновационные технологии. Выяснение позитивных и негативных факторов в деятельности успешных предприятий     | Основные тенденции в развитии технологии по переработке минерального сырья и отходов в условиях устойчивого развития Дальнего Востока, план мероприятий по ликвидации негативных факторов производства |
| Совершенствование модельных экспериментов по воздействию концентрированных потоков энергии на минеральное сырье и отходы. Определение влияния энергетических параметров обработки и содержания восстановителей на эффективность переработки минерального сырья и отходов. Установление закономерностей технологии их переработки | Регламент лабораторных исследований, проект нормативных положений полупромышленных исследований                                                                                                        |
| Разработка технологии комплексной переработки минерального сырья и отходов                                                                                                                                                                                                                                                       | Теоретические основы переработки минерального сырья и отходов. Монография с характеристикой технологии переработки шеелитового, бадделеитового концентратов и оловосодержащих отходов                  |
| Разработка комплексного раздела науки по переработке минерального сырья и отходов — энтропийно-экологической материалографии                                                                                                                                                                                                     | Предложения по формированию минерало-материалогического кластера                                                                                                                                       |

Формирование металлургической отрасли, являющейся основой экономики государства в Дальневосточном федеральном округе (ДФО), представляется одной из первоочередных задач развития Дальнего Востока. Для этого имеются определенные предпосылки. В регионе функционирует металлургическое предприятие со сталелитейным и прокатным производством — ОАО «Восток-металл». Компаниями ГК «Петропавловск» начато освоение железо-титанового месторождения Куранахское в Амурской области, а также Кимканское и Сутарское месторождения железных руд в ЕАО. На этой базе планируется создание Дальневосточного металлургического кластера. Это крупные базовые структуры черной металлургии. Их развитие требует постоянной поддержки со стороны государства и тщательно сбалансированной стратегии действий каждого комплекса.

Вместе с тем в металлургической отрасли могут функционировать малые предприятия, производящие композиционные, сварочные и наплавочные материалы, ферросплавы, электроискровое легирование, а также малоформатные предприятия, приближенные к местам добычи полезных ископаемых. В последние годы появились разработки по компьютерному объемному моделированию с использованием местного минерального сырья. Эти направления обеспечивают передовой фронт инновационных процессов и достаточно высокую их рентабельность. Следует подчеркнуть, что объемы минерального сырья для отмеченных направлений промышленности определяются первыми тоннами, реже — десятками тысяч тонн.

**Композиционные материалы.** Дальневосточными институтами Российской академии наук определена технология синтеза циркониевой лигатуры из бадделеитового концентрата. Цирконий обнаруживается в рудах многих комплексных месторождений редкометалльно-редкоземельного сырья на Дальнем Востоке. Методами порошковой металлургии в лабораторном варианте изготовлена композиционная оксидная и боридная керамика на основе бадделеитовых концентратов Алгагинского месторождения [3]. Руды комплексные, содержания элементов (%): оксид циркония — 0,1–12, вольфрам — до 1,5, иттрий — до 0,3, уран — до 0,1, гафний — 0,066, ниобий — 0,052, тантал. Пробы для исследований отбирались из руд с крайне низкими содержаниями радиоактивных минералов. Следует подчеркнуть, что объемы минерального сырья для этой отрасли определяются первыми сотнями, реже тысячами тонн.

**Сварочные материалы.** В настоящее время для получения легирующих сварочных материалов, как правило, используются дорогостоящие и дефицитные химически чистые элементы или их соединения. Их вводят в состав сварочных проволок, флюсов, электродных обмазок или присадочных ферросплавов. Это ограничивает экономически выгодные масштабы применения легированных сплавов и покрытий, значительно усложняет процессы технологической сварки, наплавки и переплава металлов. При всех способах, кроме способа в среде защитных газов, электродный материал от начала его плавления до кристаллизации находится в контакте с жидким шлаком, образующимся при плавлении флюсов или электродных обмазок. Высокий градиент температур и большое количество тепла в ограниченном объеме позволяют легировать его элементами, находящимися в шлаке, и использовать для этого не чистые металлы, а минеральное сырье.

В г. Хабаровск, в Институте материаловедения ДВО РАН, ТОГУ, ДВГУПС [1, 3–5], произведены новые сварочно-наплавочные материалы на основе использования шеелитового концентрата месторождений Лермонтовское и Восток–2. Фазовый состав концентрата достаточно сложен (%):  $\text{WO}_3$  — 59,5;  $\text{SiO}_2$  — 2,9;  $\text{CaO}$  — 26,8;  $\text{MgO}$  — 1,6;  $\text{TiO}_2$  — 0,2;  $\text{FeO}$  — 0,6;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 3,8;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  — 1,7;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 0,3;  $\text{K}_2\text{O}$  — 0,1 и другие. Методом алюмотермии получены вольфрамсодержащие соединения (табл. 2), пригодные для изготовления электродов при электроискровом легировании металлических поверхностей в составе W–Me, где Me — Fe, Cr, Mo, Zr, Co, Ni.

Таблица 2

Состав электродов из шеелитового концентрата

| Состав электрода | Среднее содержание элемента, мас. % |      |      |      |      |     |     |     |     |        |
|------------------|-------------------------------------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|--------|
|                  | W                                   | Fe   | Ni   | Co   | Mo   | Zr  | Cr  | Al  | Si  | оксиды |
| W—Fe             | 75,0                                | 21,0 | 0,3  | 0,4  | 0,2  | —   | —   | 1,1 | 1,0 | 1,0    |
| W—Ni             | 65,0                                | 1,6  | 28,0 | 0,3  | 0,4  | —   | —   | 1,6 | 1,5 | 1,6    |
| W—Co             | 62,0                                | 2,0  | 0,2  | 32,0 | 0,2  | —   | —   | 1,2 | 1,0 | 1,4    |
| W—Zr             | 77,5                                | 3,2  | 6,0  | 0,3  | 0,4  | 5,3 | —   | 2,8 | 1,6 | 2,9    |
| W—Cr             | 77,0                                | 1,6  | 0,4  | 0,3  | 0,3  | —   | 5,3 | 1,5 | 1,5 | 1,4    |
| W—Mo—Co          | 62,0                                | 2,6  | 0,2  | 10,0 | 20,0 | —   | —   | 1,8 | 1,2 | 2,1    |
| W—Ni—Mo          | 61,5                                | 2,4  | 24,0 | 0,3  | 6,5  | —   | —   | 2,0 | 1,3 | 2,0    |
| W—Ni—Zr          | 61,5                                | 2,3  | 25,0 | 0,3  | 0,2  | 6,0 | —   | 2,0 | 1,1 | 1,5    |
| W—Cr—Mo          | 62,9                                | 1,5  | 0,3  | 0,4  | 12,0 | —   | 6,0 | 1,7 | 1,4 | 1,8    |
| W—Cr—Co          | 52,1                                | 0,9  | 0,2  | 19,1 | 0,3  | —   | —   | 1,2 | 1,1 | 0,9    |
| W—Ni—Cr          | 50,3                                | 1,2  | 26,9 | 0,3  | 0,1  | —   | —   | 1,1 | 1,1 | 0,9    |
| W—Ni—Co          | 50,2                                | 1,4  | 26,3 | 18,3 | 0,2  | —   | —   | 1,1 | 1,0 | 1,3    |
| W—Fe—Ti          | 49,0                                | 29,5 | 0,3  | 0,2  | 0,2  | —   | —   | 1,2 | 1,0 | 1,1    |

Составлялась специальная шихта из смеси шеелита, оксидов перечисленных металлов и алюминия. Оптимальный подбор состава шихты обеспечивал необходимый температурный режим для полного восстановления оксидов и устойчивое распределение продуктов реакции на металлическую и шлаковую составляющие. Эти материалы превосходят стандартные сплавы по изнашиванию в 1,5 раза, по жаростойкости в 1,2–1,5 раза.

Разработана технология изготовления железомедных сплавов и лигатур на основе минеральных концентратов месторождений Комсомольского рудного района в Хабаровском крае. Это направление определяется подготовленностью сырьевой базы таких металлов, как вольфрам, медь, молибден, железо, хром, никель и кобальт. Вольфрам в настоящее время добывается из руд месторождений Восток–2 и Лермонтовское. Руды месторождения Восток–2 комплексные, содержат вольфрам (3,9 % оксида вольфрама), медь, свинец, цинк, висмут, кадмий, серебро, золото, таллий и другие компоненты. Минеральные формы вольфрама — шеелит, в меньшей мере вольфрамит. К этому объекту близки по составу руд Лермонтовское, Скрытое, Малиновское в Приморье. Подобные проявления выявлены и изучаются в Амурской области (Геткачинское). В Хабаровском крае шеелитовый концентрат получали из руд олово-сульфидного месторождения Фестивального. Следует отметить наличие в крае недоизученного месторождения вольфрама Богучанского и месторождения Зимовье.

Медь и молибден образуют собственные месторождения медно-молибден-порфировой формации (месторождение Малмыж в Хабаровском крае) и участвуют в сложении руд комплексных, чаще всего олово-сульфидных, объектов. К числу последних относятся эксплуатируемые месторождения Комсомольского рудного района (Фестивальное и Перевальное), а также подготовленные к освоению Соболиное и Октябрьское. Так, например, руды Фестивального месторождения включают (%): олово — 1,41, медь — 0,65–1,48, вольфрам — 0,05–0,12, висмут — 0,021–0,044, свинец — 0,05, цинк — 0,11, сера, мышьяк. В повышенных количествах присутствуют: индий, золото, серебро, скандий, молибден, сурьма, кадмий и другие элементы.

*Никель и кобальт.* Медно-никелевые месторождения, представленные рудами пирротин-пентландит-халькопиритового состава, выявлены на границе Хабаровского края и Амурской области. В пределах Восточной Становой зоны установлена никеленосность тел мафит-ультрамафитов [6]. Запасы подготовлены на месторождении Кун-Маньё. Содержания основных компонентов: никель 0,5–1,0 (до 1,5) %, кобальт и медь — десятки доли процента.

**Автоматическая дуговая наплавка.** Для наплавки применяются керамические легирующие флюсы на основе шеелитового концентрата. По результатам экспериментальных исследований серии флюсов с различными восстановителями установлено, что наиболее оптимальным из них является ферросилиций в количестве 10 мас. %. Для повышения технологических свойств и более качественной металлургической обработки жидкого сплава в состав шихты вводились гранит и флюоритовый концентрат (табл. 3, ОФ 4). При таком составе флюса наблюдается максимальный переход вольфрама (8,9 мас. %) в переплавляемую низкоуглеродистую электродную сталь.

Состав опытных флюсов

| Флюс | Состав, мас. % |         |        |        |          |      |
|------|----------------|---------|--------|--------|----------|------|
|      | шеелит         | флюорит | гранит | графит | алюминий | FeSi |
| ОФ 1 | 70             | 20      | —      | 10     | —        | —    |
| ОФ 2 | 70             | 20      | 10     | —      | —        | —    |
| ОФ 3 | 60             | 15      | 10     | —      | 15       | —    |
| ОФ 4 | 75             | 10      | 5      | —      | —        | 10   |

Это направление также достаточно хорошо обеспечено минеральными ресурсами. Наиболее доступны граниты. Практически во всех дальневосточных субъектах эксплуатируются карьерами месторождения гранитов. Остальные компоненты в концентрированном виде встречаются реже. Число подготовленных для освоения объектов не превышает двух десятков. Графит в настоящее время не добывается, но имеются месторождения в ЕАО (Союзное, Сутарское, Бирское и др.) и в Приморском крае (Тургеневское). Флюорит добывается на месторождении Вознесенском, расположенном в Приморском крае.

Известны также комплексные с флюоритом месторождения олова (Хинганское в ЕАО, Тигриное, Арсеньевское, Искра и др. в Приморье, Правоурмийское в Хабаровском крае), бериллия (Преображенское в ЕАО, Учаминское в Хабаровском крае), вольфрама (Богучанское в Хабаровском крае, Забытое в Приморье, Гетканчинское в Амурской области).

Источником алюминия могут служить вторичные кварциты (алунитовая фация), анортозитовые массивы, силлиманитовые сланцы. Перспективны для получения глинозема анортозиты. Это комплексные железо-титан-фосфорные руды со значительным количеством алюминийсодержащих минералов андезина и лабрадора (содержание оксида алюминия 27–32 %) во вмещающих андезинитах. Такие месторождения известны в Амурской области (Куранахское, Большой Сейим) и Хабаровском крае (Маймаканское, Богидз, Гаюмское, Урожайное).

**Малоформатное перерабатывающее производство.** На Дальнем Востоке должно найти поддержку государства формирование стационарных перерабатывающих, в том числе железорудного (сталелитейного и прокатного), и гидрометаллургического производств. На базе последнего рекомендуется перерабатывать не только концентраты упорных золотых руд, но и концентраты медно-порфировых объектов, месторождений олова, поскольку все они содержат золото и другие ценные компоненты. Это позволит обеспечить комплекс достаточным объемом концентратов, а регион — рабочими местами и доходами.

Учитывая мировой опыт пространственного совмещения добывающих предприятий и металлургических комплексов, актуальным становится перемещение перерабатывающих производств к местам добычи ресурсов. В настоящее время конструируются или уже используются мини-предприятия по переработке продукции горнодобывающей промышленности: плазменные котлы, электрошлаковый переплав, металлотермия, порошковая металлургия, установки типа MACRO. Определенная ограниченность мобильных установок в части полного извлечения всех компонентов делает необходимым их кооперирование со стационарными предприятиями, начинёнными более сложным комплексом приборов и оборудования.

Таким образом, научно-исследовательскими институтами Хабаровского и Приморского краев осуществлены комплексные работы по использованию минерального сырья и отходов без существенной их переработки для получения материалов и изделий (композиты, сварочные и наплавочные электроды, ферросплавы и др.). При этом были объединены усилия геологов, горняков, материаловедов, механиков, экологов и экономистов. Новым представляется выбор технологий, исключающих использование различных химикатов, прежде всего кислот и щелочей, и замена их перспективными технологиями концентрированных потоков энергии (дугового, искрового разрядов, плазмы, методов порошковой металлургии).

Высокотехнологичная продукция получается из сырья или рудных концентратов месторождений циркония, титана, вольфрама, бора. При производстве используется весь комплекс элементов составляющих руду. Продукция по качественным характеристикам превосходит лучшие мировые образцы, произведенные из чистых металлов или их соединений. Для получения относительно чистых металлов предусматривается территориальное совмещение малоформатных перерабатывающих комплексов с ГОКа. Реализация новых направлений не требует больших капитальных затрат, крупных инвестиций в горнодобывающую промышленность, сооружения мощных перерабатывающих предприятий.

## Литература

1. Получение новых материалов в Дальневосточном регионе. В 2 ч. Ч. 1 / А. Д. Верхотуров и др. / под ред. А. Д. Верхотурова. Хабаровск: ДВГУПС, 2013. 293 с.
2. Синтез научно-технических и экономических прогнозов. Тихоокеанская Россия — 2050 / ред. ак. П. А. Минакир, ак. В. И. Сергиенко. Владивосток: Дальнаука, 2011. 912 с.
3. Формирование горно-металлургических кластеров в Дальневосточном федеральном округе как основы его устойчивого развития / А. Д. Верхотуров и др. // Труды VI Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата (Якутск, 24–29 июня 2013 г.). Якутск: Ахсаан, 2013. Т. 1. С. 107–116.

4. Верхотуров А. Д., Романовский Н. П., Шнайдер А. А. К вопросу о промышленном получении материалов из вольфрамсодержащего минерального сырья в Дальневосточном регионе // Вестник ДВО РАН. 2010. № 1. С. 75–80.
5. Верхотуров А. Д., Мулин Ю. И., Гостищев В. В. Получение электродов из шеелитового концентрата при применении метода металлотермии // Электронная обработка металлов. 1994. № 5. С. 70–73.
6. Новый тип медно-никелевых месторождений юго-востока Алдано-Станового щита / В. А. Гурьянов и др. // ДАН. 2009. Т. 425, № 4. С. 505–508.

#### *Сведения об авторах*

##### **Крюков Виктор Глебович**

кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Институт горного дела ДВО РАН, г. Хабаровск, Россия

kryukov-vl@mail.ru

##### **Коневцов Леонид Алексеевич**

кандидат технических наук, Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН, г. Хабаровск, Россия  
konevts@narod.ru

##### **Kryukov Viktor Glebovich**

PhD (Geology & Mineralogy), Leading Researcher, Mining Institute of the Far-Eastern Branch of the RAS, Khabarovsk, Russia  
kryukov-vl@mail.ru

##### **Konevtsov Leonid Alekseevich**

PhD (Engineering), Institute of Materials Science of the Khabarovsk Scientific Center of the Far-Eastern Branch of the RAS, Khabarovsk, Russia  
konevts@narod.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.154-159

УДК 66 – 952

## **СОРЕЦИОННАЯ КОНВЕРСИЯ — ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

**Э. П. Локшин**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

#### **Аннотация**

Предложено обрабатывать редкоземельные концентраты низкоконтентированным кислотным раствором в присутствии сульфокатионита. При этом редкометалльные и часть примесных катионов поглощаются сорбентом, а анионы накапливаются в пульпе. Десорбция осуществляется растворами солей аммония или щелочных металлов с получением слабокислых элюатов. Это обеспечивает минимальный расход реагентов на нейтрализацию элюатов, проводимую с целью осаждения концентратов редких металлов и регенерации десорбата.

#### **Ключевые слова:**

минеральное сырьё редких элементов, переработка, кислотные методы, сорбция.

## **SORPTION CONVERSION IS A PERSPECTIVE METHOD OF PROCESSING OF RARE EARTH RAW MATERIALS**

**E. P. Lokshin**

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*

#### **Abstract**

The paper proposes to treat rare-earth concentrates with low-concentrated acid solution in presence of a cation exchanger. During this process the sorbent absorbs the rare metals and a part of the extrinsic cations, while the anions are cumulated in the pulp. Desorption is carried out by solutions of salts of ammonium or alkali metals and subacid eluates are received. This ensures minimal reagent consumption for the eluate neutralization, which is necessary for precipitation of the rare metal concentrates and regeneration of the desorbate.

#### **Keywords:**

raw material of rare elements, processing, acid-based methods, sorption.

Редкометалльное минеральное сырьё в России, как правило, существенно отличается от используемого в мировой практике: обычно оно имеет сложный состав, являясь комплексным, и низкое содержание целевых компонентов, оно труднообогатимо. Так, лопаритовый концентрат содержит редкоземельные элементы (РЗЭ), ниобий, тантал, титан; эвдиалитовый концентрат — цирконий, РЗЭ, ниобий; томторский полиметаллический концентрат — РЗЭ и ниобий. Значительная часть запасов РЗЭ связана с хибинским апатитом, содержащим лишь  $\approx 1$  мас. % суммы оксидов РЗЭ ( $\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$ ), в то время как широко используемый в мире бабстезитовый концентрат содержит 73–77, а монацитовый  $> 50$  мас. %  $\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$ . Для получения конкурентной по качеству и себестоимости редкометалльной продукции необходима разработка новых методов переработки такого сырья.

Известные гидрохимические методы переработки основаны на переводе в раствор редких элементов путём разложения концентрированными кислотами или щелочами и последующей переработке получающихся растворов. Такие технологии характеризуются высоким расходом реагентов и, как следствие, большим объёмом образующихся попутно солесодержащих жидких отходов. Утилизация этих отходов сложна и часто определяет экономическую бесперспективность технологий. Использование концентрированных реагентов и повышенных температур усложняет конструирование и обслуживание технологической аппаратуры.

Хотя редкие металлы остро нужны промышленности России, вовлечение в промышленную переработку многих определяющих государственные запасы сырьевых источников редких элементов, например эвдиалита, пока невозможно из-за отсутствия эффективных технологий их переработки.

Как правило, редкометалльное природное и техногенное сырьё представляет собой соли слабых кислот: силикаты (эвдиалит и др.), фосфаты (ксенотим, монацит, осаждаемые при азотнокислотной переработке апатитового концентрата фосфатные концентраты РЗЭ и др.), фториды и фторкарбонаты (бабстезит, иттрофлюорит и др.), титанаты (ильменит, титаномагнетит, лопарит и др.).

Подход, названный методом сорбционной конверсии, основан на следующих соображениях. Пусть минерал хотя бы в малой степени растворим в слабокислом растворе. Создадим реакционную систему, включающую редкометалльный природный или техногенный концентрат, кислотный сорбент (сульфокатионит) и раствор минеральной кислоты, в которой концентрация и количество кислоты недостаточны для удержания в растворе всего количества компонентов, которые могут быть выщелочены из разлагающихся кислотами минералов, но обеспечивают, хотя и в малой степени, переход в раствор катионов металлов.

Если в реакционной системе будут условия для сорбции перешедших в раствор катионов металлов, при использовании сорбента в  $\text{H}^+$ -форме минеральная кислота будет регенерироваться, обеспечивая продолжение выщелачивания катионов из минерала или его растворение. В этом случае расход минеральной кислоты формально может быть значительно меньше стехиометрически необходимого для разложения минерала, так как «недостающая» часть катиона водорода поступает из сорбента.

В некоторых случаях, например, при переработке фторидных или фосфатных концентратов, будут высвобождаться фтористоводородная или ортофосфорная кислоты с увеличением кислотности используемого раствора.

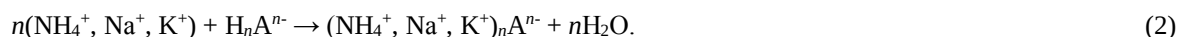
При достаточном расходе сорбента разложение редкометалльного концентрата может осуществляться практически до конца, при этом анионная часть концентрата накапливается в маточной пульпе.

Процессы сорбции сульфокатионитом формально могут быть описаны уравнениями:



где  $n$  — заряд сорбированного катиона  $\text{Me}$ , при этом в десорбат переходят  $\text{H}^+$  или  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  в количестве, эквивалентном количеству сорбированных катионов.

Интерес к использованию сульфокатионита в  $\text{NH}_4^+$ -,  $\text{Na}^+$ - или  $\text{K}^+$ -формах определяется тем, что такая форма может получаться, если для десорбции применять концентрированные растворы соответственно солей аммония, натрия или калия. При использовании сорбента в  $\text{NH}_4^+$ -,  $\text{Na}^+$ - или  $\text{K}^+$ -форме кислотность раствора постепенно снижается вследствие протекания реакций:



Поэтому количество кислоты должно быть достаточным, чтобы обеспечивать требуемую кислотность до конца разложения минерала.

В процессе сорбционной конверсии концентрация свободной кислоты постепенно снижается, так как часть кислоты нейтрализуется растворяющимися катионами металлов, что особенно заметно при использовании сорбентов в  $\text{NH}_4^+$ -,  $\text{Na}^+$ - или  $\text{K}^+$ -формах. Это определяет постепенное снижение эффективности разложения составляющих концентрат минералов и, как следствие, концентраций переходящих в раствор компонентов. Если «высвобождающийся» в процессе анион хорошо растворим (например,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ), по мере его накопления в растворе растворимость минерала и, следовательно, концентрация компонента в растворе будут снижаться.



Распределение компонента между сорбентом и раствором определяется коэффициентом распределения, характеризующим отношение равновесных концентраций компонента в сорбенте и растворе:

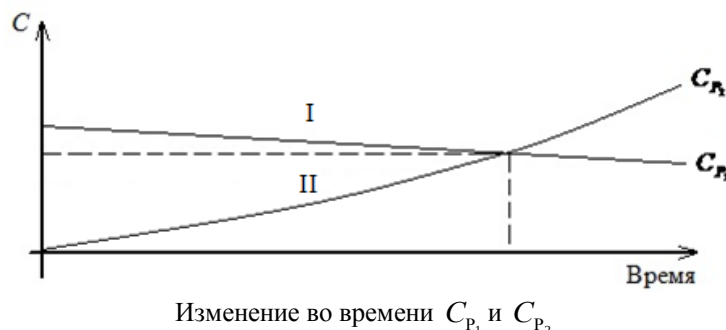
$$K_d = \frac{m_c \cdot V_p}{m_p \cdot V_c} = \frac{C_c}{C_p}, \quad (3)$$

где  $m_c$  и  $m_p$  — масса компонентов в равновесном сорбенте и растворе;  $V_p$  — объем раствора;  $V_c$  — объем сорбента;  $C_c$  и  $C_p$  — равновесные концентрации компонента в сорбенте и растворе соответственно.

Масса поглощённого сорбентом компонента прямо пропорциональна коэффициенту его распределения, концентрации в растворе  $m_p/V_p$  и объёму сорбента  $V_c$ :

$$m_c = \frac{K_d \cdot m_p \cdot V_c}{V_p}. \quad (4)$$

Качественно закономерности сорбции компонентов в процессе сорбционной конверсии представлены на рисунке. Концентрация сорбируемого компонента  $C_{p_1}$  в растворе невелика и, как отмечалось выше, постепенно снижается (кривая I), но не так заметно, как при обычной статической сорбции, так как продолжается растворение минерала. С другой стороны, по мере насыщения сорбента, чтобы сорбция продолжалась, требуется всё большая текущая концентрация компонента в растворе  $C_{p_2} = C_c / K_d$  (кривая II). Когда  $C_{p_1}$  и  $C_{p_2}$  сравняются, процесс сорбционной конверсии прекратится. При этом будет достигнута предельно возможная концентрация компонента в сорбенте. Если сорбционная конверсия материала не завершилась, расход сорбента потребует увеличения.



Изменение во времени  $C_{p_1}$  и  $C_{p_2}$

В насыщенном сорбенте концентрация компонента определяется его видом, составом подвергающегося сорбционной конверсии минерала, кислотностью раствора, видом использующейся в процессе минеральной кислоты. Кроме того, различные компоненты при сорбции конкурируют, поэтому их сорбция определяется не только свойствами конкретного катиона, но и катионным составом раствора, а также кислотностью, влияющей на состав и устойчивость образуемых элементом катионных комплексов.

Хотя достаточно распространена точка зрения, что сульфокатионитом сорбируются катионы  $Me^{n+}$ , показано, что из низкоконцентрированных сульфатных сред РЗЭ сорбируются не только в виде катионов  $Tr^{3+}$ , но также, хотя и в значительно меньшей степени, в виде катиона  $TrSO_4^+$  [1], а из азотно-фосфорнокислых растворов, образующихся в процессе азотнокислотной переработки хибинского апатитового концентрата, полизарядные металлы сорбируются в виде положительно заряженных комплексов (вероятно, однозарядных), содержащих нитратные или/и фосфатные лиганды [2]. При этом составы доминирующего в растворе и сорбируемого комплексов могут не совпадать. Информация о составе комплексов титана, циркония, гафния, ниобия, тантала в таких растворах, возможности их сорбции сульфокатионитом, составе и заряде сорбируемых комплексов очень ограничена.

В таблице приведены рассчитанные по уравнению (3) на основе полученных экспериментальных данных значения коэффициентов распределения  $K_d$  для некоторых исследованных процессов.

Величины  $K_d$  основных редких и примесных металлов в процессах сорбционной конверсии редкоземельного сырья

| №<br>п/п                                                                                         | Среда              | $t$ ,<br>°C | $K_d$ |   |      |      |    |      |      |      |    |    |    |    |      |      |             |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------|-------|---|------|------|----|------|------|------|----|----|----|----|------|------|-------------|
|                                                                                                  |                    |             | Na    | K | Mg   | Ca   | Sr | Al   | Ti   | Fe   | Zr | Hf | Nb | Mn | Th   | U    | $\Sigma Tr$ |
| 1                                                                                                | 2                  | 3           | 4     | 5 | 6    | 7    | 8  | 9    | 10   | 11   | 12 | 13 | 14 | 15 | 16   | 17   | 18          |
| <i>Фторфосфатный редкоземельный концентрат</i>                                                   |                    |             |       |   |      |      |    |      |      |      |    |    |    |    |      |      |             |
| 1                                                                                                | 2 мас. % $H_2SO_4$ | 20          | 1,53  | — | 3,87 | 9,3  | —  | 0,50 | —    | 0,75 | —  | —  | —  | —  | 17,8 | 0,63 | 35,4        |
| <i>Фосфатный концентрат РЗЭ (азотнокислотная переработка хибинского апатитового концентрата)</i> |                    |             |       |   |      |      |    |      |      |      |    |    |    |    |      |      |             |
| 2                                                                                                | 2 мас. % $HNO_3$   | 80          | 3,57  | — | 35,6 | 19,4 | —  | 11,1 | 3,05 | 7,21 | —  | —  | —  | —  | 5,75 | 5,71 | 22,9        |
| 3*                                                                                               | 2 мас. % $HNO_3$   | 80          | 3,05  | — | 2,23 | 39,2 | —  | 2,67 | 0,11 | 5,61 | —  | —  | —  | —  | 3,21 | 7,52 | 37,8        |

| 1                                                               | 2                                 | 3  | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   | 13   | 14   | 15   | 16    | 17   | 18   |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| <i>Апатитовый концентрат (4–7 — хибинский, 8 — ловозёрский)</i> |                                   |    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |      |      |
| 4                                                               | 5 мас. % $\text{H}_3\text{PO}_4$  | 20 | 10,4 | 15,2 | 30,3 | 142  | 237  | 1,64 | 3,51 | 3,28 | —    | —    | —    | —    | 3,23  | 0,62 | 714  |
| 5                                                               | 10 мас. % $\text{H}_3\text{PO}_4$ | 20 | 11,2 | 17,6 | 17,6 | 88,6 | 178  | 2,02 | 3,19 | 2,65 | —    | —    | —    | —    | 1,90  | 0,45 | 178  |
| 6                                                               | 38 мас. % $\text{H}_3\text{PO}_4$ | 20 | 5,1  | 4,3  | 5,6  | 7,1  | 112  | 0,78 | 4,98 | 1,91 | —    | —    | —    | —    | 0,064 | 0,07 | 4,61 |
| 7                                                               | 38 мас. % $\text{H}_3\text{PO}_4$ | 80 | 3,3  | 2,00 | 1,43 | 4,7  | —    | 0,07 | 0,42 | 0,63 | —    | —    | —    | —    | 0,17  | 0,43 | 2,64 |
| 8                                                               | 5 мас. % $\text{H}_3\text{PO}_4$  | 20 | 8,1  | 4,9  | 11,7 | 51,2 | 152  | 2,44 | 8,07 | 9,27 | —    | —    | —    | —    | 6,47  | 2,28 | 682  |
| <i>Эвдиалитовый концентрат</i>                                  |                                   |    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |      |      |
| 9                                                               | 2 мас. % $\text{HNO}_3$           | 80 | 3,95 | 42,7 | 503  | 51,3 | 48,5 | 756  | 42,4 | 1238 | 74,5 | 41,0 | 7,08 | 65,2 | 2830  | 348  | 1903 |
| 10**                                                            | 2 мас. % $\text{HNO}_3$           | 80 | 3,07 | 25,6 | 325  | 33,1 | 104  | 283  | 52,6 | 456  | 275  | 151  | 44,1 | 43,5 | 1050  | 203  | 1089 |
| 11**                                                            | 2 мас. % $\text{HNO}_3$           | 80 | 4,19 | 14,8 | 351  | 33,0 | 116  | 293  | 24,0 | 329  | 209  | 164  | 27,7 | 30,2 | 370   | 148  | 584  |
| 12                                                              | 2 мас. % $\text{H}_2\text{SO}_4$  | 80 | 4,48 | 40,3 | 512  | 85,1 | 114  | 771  | 11,6 | 123  | 7,95 | 22,1 | 1,63 | 102  | 454   | 164  | 659  |
| 13                                                              | 2 мас. % $\text{H}_2\text{SO}_4$  | 80 | 6,58 | 29,7 | 214  | 40,4 | 329  | 780  | 10,0 | 145  | 5,11 | 16,6 | 0,46 | 124  | 243   | 104  | 1516 |
| <i>Иттрофлюоритовый концентрат</i>                              |                                   |    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |      |      |
| 14                                                              | 2,5 мас. % $\text{HNO}_3$         | 80 | 2,16 | —    | 0,12 | 90,2 | 108  | 1,38 | 3,11 | 87,7 | 0,21 | —    | —    | —    | 119   | 10,7 | 1040 |
| 15                                                              | 1 мас. % $\text{HF}$              | 80 | —    | —    | —    | 346  | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 240   | 7,6  | 688  |

\* Предварительно концентрат термообработан при температуре 95 °С.

\*\* Сорбент в  $\text{NH}_4^+$ -форме.

Из данных таблицы следует.

1. При 80 °С для процесса сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата раствором 2 мас. %  $\text{HNO}_3$   $K_d^{80}$  уменьшается в ряду  $\text{PЗЭ} \approx \text{Th} > \text{Fe} > \text{Al} \approx \text{Mg} > \text{Zr} \approx \text{U} > \text{Hf} > \text{Sr} > \text{Mn} > \text{Ti} \approx \text{Nb} \approx \text{Ca} > \text{K} \gg \text{Ta} > \text{Na}$ .

2. В процессе сорбционной конверсии апатитового концентрата растворами  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $K_d$  щелочных, щелочноземельных, редкоземельных элементов, тория и урана сильно зависит от концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а алюминия, титана, железа зависит от концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в меньшей степени. Влияние концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  определяется двумя факторами: изменением состава образуемых катионами комплексов и в меньшей степени конкуренцией протона по реакции (1). При этом для тория и урана в растворе 38 мас. %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при 20 °С доминирующей формой являются анионные комплексы, переходящие при нагревании в катионную форму.

При сорбционной конверсии хибинского апатитового концентрата в растворах  $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 5\text{--}38$  мас. %  $K_d^{20}$  уменьшается в ряду  $\text{PЗЭ} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Na} > \text{Ti} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{U}$ , а при сорбционной конверсии ловозёрского апатитового концентрата  $K_d^{20}$  образует ряд  $\text{PЗЭ} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Na} = \text{Ti} > \text{K} > \text{Al} \approx \text{U}$ .  $K_d^{20}$  Th при  $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 5\text{--}10$  мас. % примерно равен  $K_d^{20}$  Fe, при  $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 38$  мас. %  $K_d^{20}$  Th и U очень мал ( $\leq 0,07$ ).  $K_d^{80}$  в растворах  $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 38$  мас. % уменьшается в ряду  $\text{Ca} > \text{Na} > \text{PЗЭ} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Ti} > \text{Th} = \text{U} > \text{Al}$ .

Следует учитывать, что в апатитовом концентрате есть фтор, который при недостатке в растворе гидратированного кремнезёма может связывать фторацепторные примеси в анионные комплексы.

3. При сорбционной конверсии осаждённого из азотнокислотной вымороженной вытяжки фосфатного концентрата в растворе, содержащем 2,5 мас. %  $\text{HNO}_3$  и переменное количество фтор-иона,  $K_d^{80}$   $\text{PЗЭ}$  уменьшается в ряду  $\text{PЗЭ} \gg \text{Th} \approx \text{Sr} > \text{Ca} \approx \text{Fe} \gg \text{U} > \text{Ti} > \text{Na} > \text{Al} \gg \text{Mg}$ .

4. При сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата в растворе 2 мас. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $K_d^{80}$  уменьшается в ряду  $\text{PЗЭ} > \text{Al} > \text{Th} \approx \text{Mg} > \text{Sr} > \text{Fe} \approx \text{Mn} \approx \text{U} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Hf} > \text{Ti} > \text{Zr} > \text{Na} > \text{Nb}$ , а для осаждённого из ЭФК фторфосфатного редкоземельного концентрата  $K_d^{20}$  уменьшается в ряду  $\text{PЗЭ} > \text{Th} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{Fe} \approx \text{Al} \approx \text{U}$ .

5. При сорбционной конверсии иттрофлюоритового концентрата в среде 1 мас. %  $\text{HF}$   $K_d^{80}$  уменьшается в ряду  $\text{PЗЭ} > \text{Th} > \text{Ca} \gg \text{U}$ .

Таким образом, величины коэффициентов распределения зависят от состава исходного кислотного раствора, его изменения в процессе конверсии; состава концентрата, в том числе от соотношения концентраций сорбируемых компонентов, содержания анионных примесей, таких как фтор и фосфор, а также температуры получения концентрата; температуры процесса.

Во всех случаях (исключение — сорбция из 38 мас. %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) наибольшая величина  $K_d$  у  $\text{PЗЭ}$ . Для  $\text{PЗЭ}$  минимальное значение  $K_d$  имеет место в содержащих фосфат-ион растворах (использование для разложения растворов фосфорной кислоты, разложение фосфатных концентратов низкоконцентрированным азотнокислым раствором). Это указывает на образование в таких растворах трудносорбируемых, достаточно прочных комплексов с фосфатными лигандами.

В растворах 2–2,5 мас. %  $\text{HNO}_3$ , 2 мас. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5–10 мас. %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 1 мас. %  $\text{HF}$ , как правило, величины  $K_d$  щелочноземельных металлов достаточно велики, уступая только  $K_d$  редкоземельных элементов.

С повышением концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в фосфорнокислых растворах особенно заметно снижаются величины  $K_d$  магния, кальция, тория и урана, в меньшей степени — стронция.

Алюминий, торий, уран, железо и титан легко сорбируются из азотно- и сернокислого раствора, но появление в растворах фтора и фосфат-иона резко снижает величины  $K_d$  этих элементов.

При сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата в азотнокислой среде величина  $K_d$  циркония значительно больше, чем в сернокислой. Однако из модельных азотнокислых растворов наблюдалась очень низкая эффективность сорбции циркония, а в условиях, соответствующих имеющимся при сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата (концентрации циркония и азотной кислоты, температуре), сорбция циркония не проходила совсем. Вероятной причиной этого отличия является полимеризация циркония в модельных растворах, готовившихся растворением гидроксида или нитрата цирконила, приводящая к образованию трудносорбируемых или несорбируемых полимеризованных ассоциатов, в то время как при разложении эвдиалита цирконий выщелачивается в мономерной форме, которая хорошо поглощается сорбентом до полимеризации.

Предварительная термообработка осаждённого из АКВВ фосфатного концентрата РЗЭ при температуре  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  вызвала значительное снижение  $K_d$  магния, алюминия, титана и урана из-за перехода содержащих их соединений в более труднорастворимые формы.

Поскольку, как показано выше, сорбция катионов с большим зарядом, например РЗЭ, щелочноземельных металлов, обычно эффективнее сорбции катионов с меньшим зарядом (особенно щелочных элементов), можно ожидать, что при недостатке сорбента катионы щелочных металлов и другие трудносорбирующиеся катионы будут накапливаться в растворе. Следовательно, расход сорбента может быть меньше стехиометрически необходимого для сорбции всех переходящих в раствор катионов.

На эффективность процесса сорбционной конверсии влияют химический состав минерала, концентрация и расход кислоты, расход сорбента, температура и продолжительность процесса.

Химический состав минерала определяет его устойчивость в кислотном растворе, вид и соотношение переходящих в раствор катионов.

Увеличение концентрации кислоты повышает скорость разложения минералов, влияет на состав и устойчивость катионных комплексов в растворе, но затрудняет сорбцию, поскольку катионы  $\text{H}^+$ , как видно из уравнения (1), являются конкурентами при сорбции переходящих в раствор катионов металлов. Кроме того, концентрация кислоты влияет на скорость и полноту коагуляции золя кремниевой кислоты.

Расход кислоты должен влиять на полноту химического разложения компонентов концентрата. При использовании сорбента в  $\text{NH}_4^+$ -,  $\text{Na}^+$ - или  $\text{K}^+$ -формах он не может быть меньше требуемого для связывания в соль выделяющихся из сорбента катионов  $\text{Na}$  или  $\text{K}$ .

Количество используемого сорбента должно быть достаточно, прежде всего, для сорбции из раствора наиболее ценных компонентов — РЗЭ, циркония, гафния, ниобия, тантала.

Повышение температуры процесса, как правило, ускоряет разложение концентратов, повышает эффективность сорбции сульфокатионитом, но требует расхода энергоресурсов. Температура, как и концентрация кислоты в растворе, также может влиять на устойчивость золя кремниевой кислоты и состав образуемых катионами комплексов.

Наконец, увеличение продолжительности процесса должно увеличивать его эффективность, но потребует увеличения объёма технологического оборудования. На продолжительность процесса должна влиять степень измельчения поступающего на переработку концентрата. Хотя влияние параметров процесса качественно понятно, их оптимальные значения могут быть установлены только экспериментально.

В процессе получают промежуточные продукты: насыщенный катионами сорбент и пульпа на основе кислотного раствора, содержащая слабокислый раствор и твёрдые компоненты — нескрытые минералы и нерастворимые в растворе анионные остатки перерабатываемого минерала.

Существенное отличие физико-химических свойств сорбента и образующегося минерального остатка позволяют обеспечить их простое разделение. Из сорбента проводится десорбция поглощённых катионов. При необходимости он регенерируется в необходимую катионную форму. Целевые компоненты выделяются из элюата его нейтрализацией с регенерацией десорбата. После регенерации сорбент и элюат используются в обороте.

При переработке полиметаллических концентратов сложного состава представляется возможным в процессах разложения, сорбции и десорбции разделять редкометалльные, а также примесные катионы на групповые концентраты. В зависимости от состава кислотного раствора, количество которого в разы меньше образующегося при использовании традиционных методов переработки редкометалльных концентратов, он используется в обороте или утилизируется.

Возможность разделения извлекаемых компонентов на групповые концентраты при нейтрализации элюата была показана прежде. Так, ступенчатой нейтрализацией элюата аммиаком или его смесью с углекислым газом металлы, кроме щелочных, в принципе могут быть осаждены с одновременным разделением на групповые концентраты [3].

Определённый опыт по десорбции и выделению целевых элементов из десорбатов накоплен при разработке технологий выделения РЗЭ из промпродуктов и техногенных отходов переработки хибинского апатитового концентрата на минеральные удобрения [1]. Это облегчит разработку оптимальных решений.

Таким образом, разрабатываемые технологические схемы должны включать следующие операции:

- кислотное разложение целевых минералов концентрата в присутствии сульфокатионита;
- выделение сорбента из пульпы, разделение пульпы на неразложившийся остаток и маточный раствор;
- десорбцию сорбированных катионов концентрированными растворами солей аммония или щелочных металлов с получением элюата и регенерацией сорбента;
- переработку элюата нейтрализацией с осаждением в одну или несколько твёрдых фаз сорбированных катионов металлов и регенерацией используемого для десорбции раствора; низкая кислотность элюатов обеспечивает минимальный расход используемых для нейтрализации реагентов;
- при необходимости конверсию сорбента в используемую для кислотного разложения минералов катионную форму;
- кондиционирование получаемого при переработке концентрата маточного раствора для использования в обороте, а при невозможности использования в обороте его утилизацию.

Исследования по разработке технологий, результаты которых частично сообщаются в отдельных докладах, подтверждают несомненную перспективность предложенного метода. Он ляжет в основу ряда объединённых единым подходом новых гидрохимических технологий, обеспечивающих качественное повышение эффективности переработки многих видов минерального сырья, позволит значительно ускорить и удешевить разработку конкретных технологических решений.

### Литература

1. Локшин Э. П., Тареева О. А. Разработка технологий извлечения редкоземельных элементов при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата на минеральные удобрения. Апатиты: КНЦ РАН, 2015. 268 с.
2. Локшин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р. О сорбционном извлечении редкоземельных элементов при азотнокислотной переработке хибинского апатитового концентрата // ЖПХ. 2016. Т. 89, № 4. С. 453–460.
3. Локшин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р. Выделение редкоземельных элементов из растворов аммонийных солей // Химическая технология. 2014. № 4. С. 222–226 = Lokshin E. P., Tareeva O. A. and Elizarova I. R. Isolation of Rare Earth Elements from Ammonium Salts Solutions // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2015. Vol. 49, no. 4. P. 555–559. DOI 10.1134/S0040559515040144.

### Сведения об авторе

#### Локшин Эфроим Пинхусович

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
lokshin.ep@gmail.com

#### Lokshin Efroim Pinhusovich

Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
lokshin.ep@gmail.com

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.159-165

УДК 622.36'368 : 66.081 : 622'15'364.1

### РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ТОРИЯ ПРИ СОРБЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ ФОСФАТНОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО КОНЦЕНТРАТА

**Э. П. Локшин, О. А. Тареева, И. Р. Елизарова**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ  
КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

### Аннотация

Разработаны два метода проведения процесса сорбционной конверсии фосфатного редкоземельного концентрата, обеспечивающие отделение редкоземельных элементов от фосфора, тория и значительной части титана, алюминия, железа. Они исключают получение радиоактивных отходов с повышенным содержанием тория.

#### Ключевые слова:

*редкоземельные элементы, торий, разделение, сорбция.*

## SEPARATION OF RARE-EARTH ELEMENTS AND THORIUM BY SORPTION CONVERSION OF RARE-EARTH PHOSPHATE CONCENTRATE

*E. P. Lokshin, O. A. Tareeva, I. R. Elizarova*

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*

### Abstract

Two techniques have been developed for realization of sorption conversion of phosphate rare earth concentrate, that ensure separation of rare-earth elements from phosphorus, thorium and significant part of titanium, aluminium and iron. This techniques exclude the production of radioactive wastes with increased content of thorium.

### Keywords:

*rare earth elements, thorium, separation, sorption.*

При выделении редкоземельных элементов (РЗЭ) в виде фосфатного концентрата при азотнокислотной переработке хибинского апатитового концентрата в него попадает практически весь содержащийся в апатите торий, при этом содержание  $\text{ThO}_2$  относительно суммы оксидов РЗЭ ( $\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$ ) составляет 0,24–0,27 мас. %.

Для отделения фосфора предлагался ряд подходов. Наиболее развит метод, основанный на растворении концентрата в 56–58 мас. %  $\text{HNO}_3$ , содержащей добавку  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В раствор переходит до 98,4 % РЗЭ при расходе на разложение 1 кг сухого концентрата  $1,4 \pm 0,06$  кг  $\text{HNO}_3$  и 0,175 кг 30 мас. %  $\text{H}_2\text{O}_2$  [1]. Вместе с РЗЭ растворяется торий, поэтому необходимо его последующее отделение.

Из фтор-фосфатного концентрата, осаждавшегося при введении фторид-иона в экстракционную фосфорную кислоту, фосфор, фтор и значительная часть примесных катионов отделялись от РЗЭ методом сорбционной конверсии в сернокислой среде [2]. При этом РЗЭ и торий количественно поглощались сульфокатионитом, а фосфор и фтор попадали в маточный сульфатный раствор. Торий из сульфокатионита избирательно десорбируется низко концентрированным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [2], но утилизация сульфатного торийсодержащего раствора при азотнокислотной переработке апатитового концентрата невозможна.

При сорбционной конверсии в 2 мас. %-м растворе  $\text{HNO}_3$  достигалось эффективное отделение фосфора и фтора, а торий и РЗЭ количественно попадали в сорбент [2]. Концентрированными растворами  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  или  $\text{HNO}_3$  десорбируются только РЗЭ [3]. Этот метод разделения РЗЭ и тория бесперспективен, так как сорбент быстро становится радиоактивным материалом [4].

Нами разработаны два метода проведения сорбционной конверсии фосфатного концентрата РЗЭ, обеспечивающие отделение РЗЭ не только от фосфора, но и тория.

Прежде показано, что растворимость фторида тория в растворах 3–4 мас. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  значительно меньше, чем фторидов РЗЭ [2]. При разработке первого метода допустили, что эта закономерность сохраняется и в низко концентрированных азотнокислых растворах. Тогда можно ожидать, что при введении в азотнокислый раствор фторид-иона существуют условия, при которых РЗЭ будут поглощаться сорбентом, а торий накапливаться в маточной пульпе.

Анализ продуктов осуществляли масс-спектрометрическим методом (масс-спектрометр "ICP-MS", Perkin Elmer, США), фтор определяли потенциометрическим, фосфор-фотоколориметрическими методами.

В качестве источника фторид-иона исследовали  $\text{NaF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ,  $\text{HF}$ . Процесс проводили в течение 2 ч при непрерывном перемешивании и температуре 80 °C в растворах, содержащих 1–2,5 мас. %  $\text{HNO}_3$ . Отношение массы концентрата к объемам кислотного раствора и сорбента равнялось 1 : 10 : 6. В зависимости от концентрации  $\text{HNO}_3$  ( $C_{\text{HNO}_3}$ ) её расход оставлял 21,6–54 % от теоретически необходимого для образования нитратов металлическими катионами концентрата. Использовали сульфокатионит КУ-2-8чС ( $\text{H}^+$ -форма) в количестве, позволявшем сорбировать 85 % содержащихся в концентрате катионов РЗЭ, щелочных, щелочноземельных металлов, алюминия, титана и железа(III). При этом учитывали, что:

- сорбция РЗЭ из низко концентрированных азотнокислых растворов проходит значительно эффективнее, чем сорбция многих примесей [2];
- при введении некоторых содержащих фтор-ион соединений в растворе увеличивается концентрация катионов аммония или натрия, конкурирующих при сорбции с переходящими в раствор из концентрата катионами металлов;
- в процессе сорбционной конверсии в растворе образуется  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , концентрация которой в условиях эксперимента при полном разложении концентрата могла достигать  $\approx 3,3$  мас. %.

Состав исходного концентрата (мас. %): 12,21  $\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$ ; 0,15  $\text{Me}_2\text{O}$ ; 3,76  $\text{NH}_4^+$ ; 0,04  $\text{MgO}$ ; 5,70  $\text{CaO}$ ; 0,59  $\text{SrO}$ ; 2,09  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,85  $\text{TiO}_2$ ; 3,52  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 1,03  $\text{SiO}_2$ ; 0,0294  $\text{ThO}_2$ ;  $1 \cdot 10^{-4}$   $\text{UO}_2$ ; 31,84  $\text{PO}_4^{3-}$  и 1,55 F. Вклад урана в общую радиоактивность  $\approx 1$  %. В таблицах 1 и 2 приведены основные экспериментальные данные. Расход фторид-иона приведён на 1 кг концентрата.

Таблица 1

Влияние условий проведения сорбционной конверсии на извлечение в сорбент РЗЭ ( $\varepsilon_{\text{Tr}}$ ), тория ( $\varepsilon_{\text{Th}}$ ) и величину  $A_{\text{эфф.}}$  суммы оксидов РЗЭ

| Опыт | Раствор                    |                                 |                             |                                            |                                          | Сорбент  |                                    |                                    |                                                   |                                          |
|------|----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------|----------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------|
|      | введено F <sup>-</sup> , г | Соединение                      | $C_{\text{HNO}_3}$ , мас. % | $C_{\text{NH}_4^+}$ , моль·л <sup>-1</sup> | $C_{\text{Na}^+}$ , моль·л <sup>-1</sup> | $t$ , °C | $\varepsilon_{\text{Tr}}$ , отн. % | $\varepsilon_{\text{Th}}$ , отн. % | $\varepsilon_{\text{Tr}}/\varepsilon_{\text{Th}}$ | $A_{\text{эфф.}}$ , КБк·кг <sup>-1</sup> |
| 1    | 25                         | NaF                             | 2                           | 0,21                                       | 0,13                                     | 80       | 97,7                               | 53,7                               | 1,82                                              | 3,59                                     |
| 2    | 50                         | NaF                             | 2                           | 0,21                                       | 0,26                                     | 80       | 95,5                               | 45,9                               | 2,08                                              | 3,32                                     |
| 3    | 75                         | NaF                             | 2                           | 0,21                                       | 0,39                                     | 80       | 93,1                               | 22,4                               | 4,16                                              | 1,61                                     |
| 4    | 100                        | NaF                             | 2                           | 0,21                                       | 0,53                                     | 80       | 82,9                               | 15,0                               | 5,53                                              | 1,21                                     |
| 5    | 125                        | NaF                             | 2                           | 0,21                                       | 0,66                                     | 80       | 67,6                               | 3,1                                | 21,8                                              | 0,31                                     |
| 6    | 125                        | NaF                             | 2,5                         | 0,21                                       | 0,66                                     | 80       | 75,1                               | 26,8                               | 2,80                                              | 2,38                                     |
| 7    | 50                         | NH <sub>4</sub> F               | 1                           | 0,47                                       | –                                        | 80       | 70,2                               | 24,5                               | 2,86                                              | 2,3                                      |
| 8    | 75                         | NH <sub>4</sub> F               | 1                           | 0,60                                       | –                                        | 80       | 70,8                               | 25,5                               | 2,78                                              | 2,4                                      |
| 9    | 75                         | NH <sub>4</sub> F               | 2                           | 0,60                                       | –                                        | 20       | 64,3                               | 31,2                               | 2,06                                              | 3,24                                     |
| 10   | 75                         | NH <sub>4</sub> F               | 2,5                         | 0,60                                       | –                                        | 20       | 66,2                               | 35,4                               | 1,87                                              | 3,57                                     |
| 11   | 75                         | NH <sub>4</sub> F               | 2                           | 0,60                                       | –                                        | 80       | 82,8                               | 30,6                               | 2,70                                              | 2,46                                     |
| 12   | 100                        | NH <sub>4</sub> F               | 2,5                         | 0,74                                       | –                                        | 80       | 81,6                               | 28,6                               | 2,85                                              | 2,32                                     |
| 13   | 125                        | NH <sub>4</sub> F               | 2,5                         | 0,87                                       | –                                        | 80       | 68,0                               | 12,9                               | 5,27                                              | 1,27                                     |
| 14   | 100                        | NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> | 1                           | 0,47                                       | –                                        | 80       | 92,7                               | 5,4                                | 17,2                                              | 0,39                                     |
| 15   | 125                        | NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> | 1                           | 0,54                                       | –                                        | 80       | 88,1                               | 1,4                                | 62,9                                              | 0,11                                     |
| 16   | 100                        | HF                              | 1                           | 0,21                                       | –                                        | 80       | 95,7                               | 3,0                                | 31,9                                              | 0,21                                     |
| 17   | 125                        | HF                              | 1                           | 0,21                                       | –                                        | 80       | 91,8                               | 1,7                                | 54,0                                              | 0,12                                     |

Таблица 2

Извлечение примесных катионов в сорбент

| Опыт | Извлечение, отн. % |      |      |      |      |      |      |          |
|------|--------------------|------|------|------|------|------|------|----------|
|      | Na                 | K    | Mg   | Ca   | Al   | Ti   | Fe   | U        |
| 1    | 67,9               | 22,6 | 75,6 | 94,1 | 56,8 | 39,3 | 73,6 | Не анал. |
| 2    | 72,3               | 22,6 | 71,7 | 93,9 | 52,3 | 37,6 | 70,7 | Не анал. |
| 3    | 67,3               | 22,3 | 31,2 | 90,4 | 50,5 | 26,1 | 59,4 | Не анал. |
| 4    | 56,4               | 22,3 | 27,2 | 91,4 | 47,8 | 30,0 | 65,3 | Не анал. |
| 5    | 67,2               | 61,3 | 14,6 | 88,2 | 43,4 | 28,1 | 55,4 | Не анал. |
| 6    | 69,8               | 3,2  | 58,5 | 86,7 | 38,3 | 36,1 | 59,4 | 70,0     |
| 7    | 8,3                | 22,6 | 0,7  | 88,5 | 60,2 | 13,8 | 81,3 | 65,0     |
| 8    | 37,4               | 30,0 | 4,9  | 91,9 | 63,8 | 35,0 | 84,3 | 65,0     |
| 9    | 6,0                | 6,8  | 53,7 | 81,1 | 32,1 | 20,5 | 41,2 | 60,0     |
| 10   | 14,4               | 6,5  | 54,8 | 81,1 | 36,6 | 30,3 | 51,9 | 60,0     |
| 11   | 13,4               | 23,2 | 54,6 | 88,6 | 45,0 | 31,6 | 72,7 | 71,0     |
| 12   | 13,1               | 1,0  | 48,0 | 88,8 | 40,2 | 32,1 | 69,3 | 68,0     |
| 13   | 12,7               | 15,2 | 34,9 | 85,9 | 36,4 | 22,5 | 65,9 | 65,0     |
| 14   | 6,0                | 3,2  | 51,2 | 92,8 | 42,6 | 66,0 | 73,6 | Не анал. |
| 15   | 6,0                | 3,2  | 51,2 | 90,9 | 37,8 | 63,7 | 73,6 | Не анал. |
| 16   | 6,0                | 3,2  | 56,1 | 92,8 | 47,4 | 23,9 | 72,2 | Не анал. |
| 17   | 6,0                | 3,2  | 51,2 | 93,9 | 42,6 | 23,9 | 74,7 | Не анал. |

Из данных таблиц 1, 2 следует, что при оптимальной кислотности раствора введение в азотнокислый раствор фтор-иона в виде NaF принципиально позволяет эффективно отделить торий от РЗЭ (см. опыт 5), но при необходимой степени отделения тория извлечение РЗЭ в сорбент недостаточно. Введение NaF мало влияло на извлечение в сорбент кальция, но снижало извлечение фторакцепторных примесей алюминия, титана и железа, что объясняется образованием анионных фторсодержащих комплексов этих элементов. При небольшом повышении кислотности (сравни опыты 5 и 6) эффективность разделения РЗЭ и тория резко снижалась.

При использовании NH<sub>4</sub>F (опыты 7–13) из-за конкуренции дополнительно введенных катионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> снижались поглощение сорбентом натрия и калия и концентрация РЗЭ. При увеличении расхода фторид-иона до 125 г переход в сорбент тория уменьшился в 2,5 раза, а РЗЭ примерно на 14 %, т. е. относительное содержание тория снижалось, но необходимая эффективность разделения РЗЭ и тория не достигалась. Как и при отсутствии

содержащих фтор-ион добавок, уменьшение температуры с 80 до 20 °С затрудняло процесс сорбционной конверсии и ухудшало эффективность разделения РЗЭ и тория.

Высокая эффективность отделения тория при приемлемой степени конверсии была достигнута при  $C_{\text{HNO}_3} = 1$  мас. % и использовании  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (опыт 14), особенно HF (опыт 16). Заметного отличия в сорбции разных РЗЭ не наблюдалось. Содержание суммы оксидов РЗЭ составляло 17,9–19,5 г в 1 л сорбента, т. е. их десорбция концентрированным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  не проблематична. В производстве по азотнокислотной переработке апатитового концентрата регенерация сорбента из  $\text{NH}_4^+$ - в  $\text{H}^+$ -форму, а также утилизация маточной пульпы, содержащей около 40 г·л<sup>-1</sup>  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\approx 0,003$  мас. % Th, не представляют трудностей. Недостатком метода является большой расход достаточно дорогих фтористых соединений.

Во втором методе использовано существование тория в фосфорнокислой среде при определённых условиях в несорбируемой форме — аниона или недиссоциированной молекулы. Для исследований использовали химически обогащённые по специально разработанной методике концентраты состава (мас. %): 23,4–25,6  $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ ; 0,08–0,10  $\text{Me}_2\text{O}$ ; 0,04–0,05  $\text{MgO}$ ; 3,46–3,56  $\text{CaO}$ ; 0,58–0,61  $\text{SrO}$ ; 0,65–0,80  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 1,56–1,75  $\text{TiO}_2$ ; 5,65–6,32  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0,058–0,064  $\text{ThO}_2$ ;  $(1-2) \cdot 10^{-4}$   $\text{UO}_2$ ; 34,1–37,3  $\text{PO}_4^{3-}$ ; 1,44–2,58 F.

При сорбционной конверсии в растворе 38 мас. %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (расход сорбента 123 % от стехиометрически необходимого, отношение массы редкоземельного концентрата и объёма фосфорнокислого раствора 1 : 15, температура 20 °С) величина  $\varepsilon_{\text{Tr}}/\varepsilon_{\text{Th}}$  составила 4,33 и возросла до 13,3 и 15,8 при введении в раствор фторид-иона в виде  $\text{NH}_4\text{F}$  в количестве 15 и 50 г на 1 кг концентрата соответственно. Однако извлечение РЗЭ в сорбент было  $\leq 61,6$  % из-за низкого извлечения церия, составлявшего лишь 6,8–24,3 %. Увеличение расхода сорбента до 200 % от стехиометрически необходимого приводило к некоторому повышению извлечения всех РЗЭ, кроме церия. Добавка в фосфорнокислый раствор  $\text{NH}_4\text{F}$  при прочих равных условиях вызывала снижение извлечения в сорбент и РЗЭ, и тория, но эффективность разделения РЗЭ и тория возрастала. Это указывает на образование в содержащих фтор-ион фосфорнокислых растворах фтор-фосфатных комплексов тория.

Предположили, что причиной «аномального» поведения церия являлось его постепенное окисление кислородом воздуха при хранении фосфатного концентрата в воздушной атмосфере. Поэтому в дальнейшем в пульпу добавляли  $\text{H}_2\text{O}_2$  для восстановления  $\text{Ce}^{4+}$  в  $\text{Ce}^{3+}$ .

Исследовали влияние концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и температуры на эффективность разделения РЗЭ и тория. Условия проведения опытов: расход сорбента в  $\text{H}^+$ -форме 132 % от стехиометрически необходимого, 30 мас. % раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  650 % от стехиометрически необходимого,  $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$  15–38 мас. %,  $V_p : V_c = 1,95 : 1$ , температура 20–60 °С, длительность процесса 4 ч. Результаты опытов при 20 °С приведены в таблицах 3–5. Из приведённых в таблицах данных видно, что добавка пероксида водорода обеспечивала переход церия в сорбент и, как следствие, высокую эффективность сорбционной конверсии, постепенно снижавшуюся при увеличении кислотности раствора. Величина  $\varepsilon_{\Sigma\text{Tr}}/\varepsilon_{\text{Th}}$ , напротив, при увеличении кислотности раствора возрастала с 2,3 при  $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 15$  мас. % до 14,6 при  $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 38$  мас. %.

Таблица 3

Влияние концентрации фосфорной кислоты на извлечение компонентов в сорбент при 20 °С

| Опыт | $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ ,<br>мас. % | Извлечение, отн. % |      |      |      |      |      |      |                   |      |      |
|------|-----------------------------------------|--------------------|------|------|------|------|------|------|-------------------|------|------|
|      |                                         | Y                  | La   | Ce   | Pr   | Nd   | Sm   | Eu   | Gd                |      |      |
| 1    | 15                                      | 99,1               | 99,6 | 99,4 | 99,4 | 99,4 | 99,0 | 99,1 | 99,1              |      |      |
| 2    | 20                                      | 96,9               | 99,0 | 98,7 | 98,6 | 98,5 | 97,3 | 97,4 | 97,7              |      |      |
| 3    | 25                                      | 95,4               | 98,6 | 98,0 | 97,8 | 97,7 | 95,9 | 96,2 | 96,7              |      |      |
| 4    | 38                                      | 86,1               | 95,8 | 94,1 | 93,3 | 92,8 | 87,7 | 89,0 | 90,5              |      |      |
|      |                                         | Tb                 | Dy   | Ho   | Er   | Tm   | Yb   | Lu   | $\Sigma\text{Tr}$ |      |      |
| 1    | 15                                      | 99,1               | 99,0 | 99,0 | 98,9 | 98,8 | 98,6 | 99,1 | 99,4              |      |      |
| 2    | 20                                      | 97,6               | 97,0 | 97,2 | 97,0 | 97,0 | 96,3 | 96,8 | 98,6              |      |      |
| 3    | 25                                      | 96,5               | 95,8 | 96,0 | 95,6 | 95,5 | 94,4 | 95,1 | 97,9              |      |      |
| 4    | 38                                      | 90,8               | 89,0 | 88,9 | 88,6 | 87,6 | 85,5 | 87,5 | 93,8              |      |      |
|      |                                         | Na                 | K    | Mg   | Ca   | Sr   | Al   | Ti   | Fe                | Th   | U    |
| 1    | 15                                      | 80,0               | 49,9 | 79,6 | 84,4 | 98,6 | 64,0 | 1,43 | 44,0              | 43,2 | 26,8 |
| 2    | 20                                      | 78,5               | 47,9 | 74,0 | 80,8 | 97,9 | 53,7 | 2,03 | 16,1              | 11,5 | 14,8 |
| 3    | 25                                      | 74,5               | 37,6 | 68,4 | 75,3 | 97,4 | 48,0 | 1,90 | 20,1              | 9,31 | 19,1 |
| 4    | 38                                      | 83,9               | 54,1 | 81,8 | 86,6 | 95,8 | 53,3 | 1,77 | 24,3              | 6,40 | 30,6 |

Таблица 4

## Концентрация компонентов в маточных растворах

| Опыт | Концентрация, мг·л <sup>-1</sup> |  |                                |  |                                |  |                                |  |                                |  |                                |  |                                |  |                                 |  |                  |  |                 |  |
|------|----------------------------------|--|--------------------------------|--|--------------------------------|--|--------------------------------|--|--------------------------------|--|--------------------------------|--|--------------------------------|--|---------------------------------|--|------------------|--|-----------------|--|
|      | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    |  | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  | Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  | Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |  |                  |  |                 |  |
| 1    | 2,43                             |  | 8,72                           |  | 20,9                           |  | 2,04                           |  | 8,46                           |  | 2,34                           |  | 0,69                           |  | 2,20                            |  |                  |  |                 |  |
| 2    | 9,89                             |  | 31,9                           |  | 77,9                           |  | 8,61                           |  | 34,4                           |  | 8,51                           |  | 2,45                           |  | 7,58                            |  |                  |  |                 |  |
| 3    | 14,7                             |  | 50,8                           |  | 126                            |  | 13,7                           |  | 57,7                           |  | 13,2                           |  | 3,72                           |  | 11,4                            |  |                  |  |                 |  |
| 4    | 51,4                             |  | 191                            |  | 492                            |  | 53,0                           |  | 216                            |  | 46,3                           |  | 12,5                           |  | 38,5                            |  |                  |  |                 |  |
|      | Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |  | Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  | Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  | Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  | Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  | Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  | ΣTr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  |                  |  |                 |  |
| 1    | 0,25                             |  | 1,06                           |  | 0,13                           |  | 0,23                           |  | 0,018                          |  | 0,092                          |  | 0,008                          |  | 49,5                            |  |                  |  |                 |  |
| 2    | 0,86                             |  | 3,57                           |  | 0,43                           |  | 0,80                           |  | 0,061                          |  | 0,30                           |  | 0,027                          |  | 187                             |  |                  |  |                 |  |
| 3    | 1,29                             |  | 5,14                           |  | 0,63                           |  | 1,20                           |  | 0,092                          |  | 0,47                           |  | 0,048                          |  | 300                             |  |                  |  |                 |  |
| 4    | 3,89                             |  | 15,7                           |  | 1,95                           |  | 3,57                           |  | 0,297                          |  | 1,43                           |  | 0,132                          |  | 1128                            |  |                  |  |                 |  |
|      | Na <sub>2</sub> O                |  | K <sub>2</sub> O               |  | MgO                            |  | CaO                            |  | SrO                            |  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  | TiO <sub>2</sub>               |  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |  | ThO <sub>2</sub> |  | UO <sub>2</sub> |  |
| 1    | 12,6                             |  | 2,57                           |  | 1,09                           |  | 62,5                           |  | 3,87                           |  | 147                            |  | 1070                           |  | 2701                            |  | 28,3             |  | 0,074           |  |
| 2    | 14,9                             |  | 3,56                           |  | 1,87                           |  | 141                            |  | 8,11                           |  | 209                            |  | 1097                           |  | 4177                            |  | 43,2             |  | 0,088           |  |
| 3    | 17,8                             |  | 4,13                           |  | 1,72                           |  | 161                            |  | 9,86                           |  | 228                            |  | 1087                           |  | 3597                            |  | 44,4             |  | 0,081           |  |
| 4    | 15,3                             |  | 6,74                           |  | 4,50                           |  | 312                            |  | 20,6                           |  | 236                            |  | 1220                           |  | 4225                            |  | 52,1             |  | 0,067           |  |

Таблица 5

## Характеристика остатков

| Опыт | Масса, отн. % | Содержание, мас. % |       |                                |                  |                                |                  |                     |                                 |                               |      |
|------|---------------|--------------------|-------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|---------------------|---------------------------------|-------------------------------|------|
|      |               | CaO                | SrO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ThO <sub>2</sub> | UO <sub>2</sub>     | ΣTr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | F    |
| 1    | 19,0          | 2,93               | 0,024 | 0,27                           | 0,93             | 1,42                           | 0,0036           | 7·10 <sup>-5</sup>  | 0,42                            | 9,81                          | 1,29 |
| 2    | 17,0          | 3,45               | 0,022 | 0,22                           | 0,73             | 1,21                           | 0,014            | 7·10 <sup>-5</sup>  | 0,51                            | 2,72                          | 1,47 |
| 3    | 15,0          | 5,24               | 0,032 | 0,36                           | 0,95             | 1,50                           | 0,015            | 11·10 <sup>-5</sup> | 0,68                            | 2,65                          | 1,36 |
| 4    | 14,0          | 0,95               | 0,028 | 0,26                           | 0,92             | 0,92                           | 0,0046           | 2·10 <sup>-4</sup>  | 0,96                            | 12,0                          | 1,14 |

При 20 °С и  $C_{H_3PO_4} = 20\text{--}25$  мас. % получена высокая степень конверсии (извлечение суммы РЗЭ в сорбент 97,9–98,6 %) и достаточная степень разделения ( $\epsilon_{\Sigma Tr} / \epsilon_{Th}$  8,55–10,5). При этом в сорбенте содержание тория относительно  $\Sigma Tr_2O_3$  составит 0,024–0,029 мас. %, что позволит получать редкоземельные материалы с  $A_{эф.} \leq 0,74$  КБк·кг<sup>-1</sup> (с учётом, что вклад урана в  $A_{эф.}$  не превышает 1 отн. %).

На операции сорбционной конверсии отделялся не только торий, но и титан, а также значительная часть железа и алюминия. Эти примеси накапливались в маточных растворах (табл. 4), что указывает на образование ими также анионных комплексов или недиссоциированных молекул.

Неразлагавшиеся остатки представляли собой нерадиоактивные продукты на основе гидратированного кремнезёма (табл. 5). Их утилизация не представляет трудностей.

В таблице 6 приведены коэффициенты распределения, рассчитанные по уравнению:

$$K_d = \frac{C_k \cdot V_p}{(100 - C_k) \cdot V_c},$$

где  $C_k$  — сорбция компонента;  $V_p$  и  $V_c$  — объёмы раствора и сорбента соответственно.

Таблица 6

Величины  $K_d$  при сорбционной конверсии фосфатного концентрата с использованием фосфорнокислых растворов различной концентрации

| Опыт | $C_{H_3PO_4}$ , мас. % | $K_d$ |     |      |      |      |     |      |      |      |      |      |
|------|------------------------|-------|-----|------|------|------|-----|------|------|------|------|------|
|      |                        | Na    | K   | Mg   | Ca   | Sr   | Al  | Ti   | Fe   | Th   | U    | ΣTr  |
| 1    | 15                     | 20,6  | 5,8 | 47,3 | 73,0 | 252  | 4,3 | 0,03 | 1,63 | 1,51 | 0,68 | 700  |
| 2    | 20                     | 17,1  | 7,9 | 25,7 | 31,0 | 120  | 2,5 | 0,04 | 0,38 | 0,26 | 0,38 | 184  |
| 3    | 25                     | 95,1  | 5,3 | 25,8 | 25,3 | 98,0 | 2,1 | 0,04 | 0,04 | 0,21 | 0,64 | 114  |
| 4    | 38                     | 19,8  | 5,2 | 13,1 | 16,1 | 51,1 | 2,5 | 0,04 | 0,64 | 0,13 | 1,13 | 32,2 |



Для щелочноземельных и редкоземельных металлов, тория величины  $K_d$  закономерно снижаются при увеличении  $C_{H_3PO_4}$ , для алюминия, титана, железа и урана такой корреляции нет из-за сложного характера их комплексообразования в фосфорнокислых средах.

При конверсии в среде 20 мас. %  $H_3PO_4$ , как видно из данных табл. 7, повышение температуры до 40–60 °С обеспечивало высокую эффективность конверсии (извлечение РЗЭ в сорбент 98,4–98,9 %), но резко ухудшалось отделение тория: величина отношения  $\epsilon_{\Sigma Tr} / \epsilon_{Th}$  снижалась до 2,06 при 40 °С и до 1,86 при 60 °С.

Таблица 7

Влияние температуры ( $t$ ) на извлечение в сорбент при сорбционной конверсии в 20 мас. %  $H_3PO_4$

| Опыт | $t, ^\circ C$ | Извлечение, отн. % |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|------|---------------|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|      |               | Na                 | K    | Mg   | Ca   | Sr   | Al   | Ti   | Fe   | Th   | U    | Tr   |
| 1    | 20            | 78,5               | 47,9 | 74,0 | 80,8 | 97,9 | 53,7 | 2,03 | 16,1 | 11,5 | 14,8 | 98,6 |
| 2    | 40            | 97,0               | 83,0 | 88,7 | 97,2 | 98,8 | 61,5 | 8,3  | 42,4 | 48,1 | 20,4 | 98,9 |
| 3    | 60            | 97,8               | 86,2 | 78,1 | 97,9 | 98,5 | 63,3 | 22,9 | 41,0 | 52,8 | 25,9 | 98,4 |

## Выводы

1. Найдены условия проведения процесса сорбционной конверсии фосфатного редкоземельного концентрата, осаждаемого при азотнокислотной переработке хибинского апатитового концентрата, при которых РЗЭ количественно сорбируются сульфокатионитом, а торий преимущественно остаётся в маточной пульпе вместе с фосфором и фтором. При этом исключается образование требующих специального обращения радиоактивных промпродуктов и отходов с повышенным содержанием тория.

2. Отделение тория достигается либо при проведении сорбционной конверсии при температуре 80 °С в низкоконцентрированном растворе азотной кислоты, содержащем 100–125 г фторид-иона на 1 кг редкоземельного концентрата, либо при температуре 20 °С в растворах фосфорной кислоты, содержащих  $\geq 20$  мас. %  $H_3PO_4$ . Одновременно достигается и отделение значительной части титана, железа и алюминия.

3. Введение пероксида водорода в фосфорнокислый раствор обеспечивает полноту разложения фосфатного концентрата, не снижая эффективности разделения РЗЭ и тория. При проведении сорбционной конверсии в азотнокислой среде применение пероксида водорода не требуется.

## Литература

1. Пат. 2532773 Рос. Федерация, МПК С 22 В 59/00, 3/06, 3/26 (2006.01). Способ переработки фосфатного редкоземельного концентрата / Таук М. В., Николаева И. И., Маклашина Е. А., Салдаева Г. В.; ОАО «Акрон». № 2013134737/02; заявл. 25.07.2013; опубл. 10.11.2014, Бюл. № 31.
2. Локшин Э. П., Тареева О. А. Разработка технологий извлечения редкоземельных элементов при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата на минеральные удобрения. Апатиты: КНЦ РАН, 2015. 268 с.
3. Пат. 2559476 Рос. Федерация, МПК С 01 F 17/00, С 22 В 59/00 (2006.01). Способ извлечения редкоземельных металлов из нитрофосфатного раствора при азотнокислотной переработке апатитового концентрата / Осьмак А. В., Николаева И. Н., Базюкина Т. В., Маклашина Е. А.; ОАО «Акрон». № 2014122464/05; заявл. 04.06.2014; опубл. 10.08.2015, Бюл. № 22.
4. Локшин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р. О сорбционном извлечении редкоземельных элементов при азотнокислотной переработке хибинского апатитового концентрата // ЖПХ. 2016. Т. 89, № 4. С. 453–460.

## Сведения об авторах

### Локшин Эфроим Пинхусович

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
lokshin.ep@gmail.com

### Тареева Ольга Альбертовна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
tareeva@chemy.kolasc.net.ru

### Елизарова Ирина Рудольфовна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
elizarir@chemy.kolasc.net.ru

### Lokshin Efroim Pinhusovich

Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
lokshin.ep@gmail.com

**Tareeva Olga Albertovna**

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
tareeva@chemy.kolasc.net.ru

**Elizarova Irina Rudolfovna**

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
elizarir@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.165-169

УДК 661.865'481

## НОВЫЙ МЕТОД ОБЕСФТОРИВАНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

**Э. П. Локшин, О. А. Тареева, И. Р. Елизарова**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

### Аннотация

Предложено обесфторивать иттрофлюоритовый концентрат обработкой в присутствии сульфокатионита при 80 °С раствором HNO<sub>3</sub> концентрацией ≤ 2,5 мас. % с расходом ≤ 58 % от стехиометрически необходимого для полного растворения концентрата или раствором 1 мас. % HF, которая не расходуется в процессе. Обсуждаются преимущества метода.

### Ключевые слова:

*редкоземельное сырьё, фтор, отделение.*

## A NOVEL TECHNIQUE FOR FLUORINE SEPARATION FROM RARE-EARTH RAW MATERIALS

**E. P. Lokshin, O. A. Tareeva, I. R. Elizarova**

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia*

### Abstract

The paper proposes a novel technique for separation of fluorine from rare earth raw materials: rare earth concentrates are treated by acid solutions: ≤ 2,5 mass % HNO<sub>3</sub> or 1 mass % HF at 80 °C in presence of a cation exchanger. Advantages of the technique are discussed.

### Keywords:

*raw material of rare elements, fluorine, separation.*

Фторсодержащие редкоземельные минералы, такие как бастнезит, иттротрихлит, имеют важное промышленное значение. Представляло интерес исследовать возможность применения метода сорбционной конверсии для переработки такого сырья. При переработке фторидного сырья предварительно необходимо его обесфторивать.

Известные методы обесфторивания энерго- и реагентозатратны, приводят к образованию повышенного количества отходов [1–3]. Соединения фтора переходят в газовую фазу, что определяет необходимость применения герметической аппаратуры и использования сложных систем газоочистки. Целью работы являлась разработка метода обесфторивания фторсодержащего редкоземельного сырья, свободного от указанных недостатков.

На Кольском полуострове имеется малое месторождение иттрофлюорита, представляющего собой твёрдый раствор фторидов преимущественно кальция и РЗЭ. Высокое содержание в сумме РЗЭ элементов иттриевой группы (табл. 1) определяет интерес к использованию этого сырья.

Таблица 1

Соотношение РЗЭ в сумме РЗЭ иттрофлюорита

| Содержание, мас. %             |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                 |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| 57,05                          | 3,92                           | 8,63                           | 0,86                           | 2,59                           | 0,77                           | 0,10                           | 1,11                            |
| Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ΣTr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 0,30                           | 3,20                           | 0,94                           | 4,97                           | 1,15                           | 13,15                          | 1,26                           | 100,00                          |

Выбор в качестве объекта исследования иттрофлюорита определялся тем, что он, по сравнению с другими видами фторсодержащего редкоземельного сырья, содержит максимальное количество фтора, и полученные знания окажутся полезными при разработке технологий переработки других видов фторсодержащего редкоземельного сырья.

Состав иттрофлюоритового концентрата (в пересчёте на оксиды) приведён в табл. 2. Видно, что кроме РЗЭ основными компонентами являются кальций и кремний. Из соотношения концентраций катионов и фтора следует, что кроме иттрофлюорита концентрат содержал акцессорные оксидные минералы. Удельная эффективная радиоактивность концентрата  $A_{эфф.}$  составляла  $\approx 5,2 \text{ КБк} \cdot \text{кг}^{-1}$ , т. е. он относится к IV классу материалов с повышенным содержанием природных радионуклидов [4].

Таблица 2

Состав иттрофлюоритового концентрата

| Содержание, мас. %             |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                 |                                |                  |                 |      |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|------|
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |                                |                  |                 |      |
| 8,512                          | 0,585                          | 1,287                          | 0,128                          | 0,387                          | 0,1156                         | 0,0145                         | 0,1652                          |                                |                  |                 |      |
| Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ΣTr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                |                  |                 |      |
| 0,0441                         | 0,4775                         | 0,1398                         | 0,7412                         | 0,1713                         | 1,962                          | 0,1887                         | 13,15                           |                                |                  |                 |      |
| Na <sub>2</sub> O              | K <sub>2</sub> O               | MgO                            | CaO                            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub>               | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub>                | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | ThO <sub>2</sub> | UO <sub>2</sub> | F    |
| 1,15                           | 0,051                          | 0,030                          | 66,4                           | 0,373                          | 0,099                          | 0,414                          | 6,49                            | 0,0041                         | 0,159            | 0,0017          | 40,0 |

Гранулометрический состав концентрата: 20 % класса крупности +0,25 мм; 21,75 % класса крупности - 0,25 + 0,14 мм; 31,25 % класса крупности -0,14 + 0,07 мм и 27,0 % класса крупности -0,07 мм. В ряде опытов концентрат дополнительно измельчался до 100 % класса крупности -0,07 мм.

В нашей работе в качестве жидкой среды для проведения сорбционной конверсии вначале использовались низкоконцентрированные растворы HNO<sub>3</sub>. Данные о растворимости фторидов редкоземельных элементов (РЗЭ) в растворах очень ограничены. В кислых растворах при 20 °С растворимость фторидов РЗЭ при увеличении концентрации кислоты сначала возрастает, затем, достигнув максимума, уменьшается. Так, максимальная растворимость YF<sub>3</sub> наблюдалась при концентрации азотной кислоты  $\approx 4,5 \text{ М}$  и составила  $1,12 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  (23,1 мг-экв·л<sup>-1</sup> иттрия), а LaF<sub>3</sub> при концентрации HNO<sub>3</sub>  $\approx 3,3 \text{ М}$   $0,42 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  (6,43 мг-экв·л<sup>-1</sup> лантана) [5, 6].

Полагали, что в низкоконцентрированных растворах HNO<sub>3</sub> иттрофлюорит будет слабо растворяться по реакциям:



По мере разложения концентрата содержание фтора в растворе будет непрерывно возрастать и при исследовавшемся соотношении Ж : Т и полном растворении концентрата может достигать  $10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ , что должно затруднять растворение иттрофлюорита.

Данные о растворимости фторидов трёхвалентных РЗЭ в растворах фтористоводородной кислоты практически неизвестны. Сообщалось, что при 0 °С растворимость YF<sub>3</sub> в системе H<sub>2</sub>O — YF<sub>3</sub> — HF не превышает  $0,015\text{--}0,05 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  [5].

При концентрации HF 14,99–40,08 мас. % растворимость CeF<sub>4</sub> изменялась в пределах  $0,92\text{--}8,49 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ , возрастая при снижении  $C_{\text{HF}}$  с 36,97 до 14,99 мас. %. Найдено, что равновесной твёрдой фазы является HF·CeF<sub>4</sub> [6].

Присутствие HF в водном растворе увеличивает и растворимость ThF<sub>4</sub>, которая при комнатной температуре в воде равна лишь  $0,17 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$  [7], однако в водном растворе, содержащем  $36 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  HF, достигает  $23 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$  [8]. Это может определить высокую степень перехода тория в сорбент.

Механизм растворения фторидов кальция, РЗЭ и тория в растворах HF не ясен, но, как показано дальше, в этих растворах кальций, РЗЭ и торий присутствуют в виде катионных комплексов, поскольку количественно сорбировались сульфокатионитом.

Определили растворимость при 20 и 80 °С фторида кальция, являющегося основным компонентом иттрофлюоритового концентрата, в растворах 1–3 мас. % HNO<sub>3</sub> и 1–2 мас. % HF (табл. 3).

Таблица 3

Растворимость CaF<sub>2</sub> ( $C_{\text{CaF}_2}$ , г·л<sup>-1</sup>) в низкоконцентрированных растворах HNO<sub>3</sub> и HF

| Растворимость при температуре 20 °С, г·л <sup>-1</sup> |                    |                 |                    | Растворимость при температуре 80 °С, г·л <sup>-1</sup> |                    |                 |                    |
|--------------------------------------------------------|--------------------|-----------------|--------------------|--------------------------------------------------------|--------------------|-----------------|--------------------|
| $C_{\text{HNO}_3}$                                     | $C_{\text{CaF}_2}$ | $C_{\text{HF}}$ | $C_{\text{CaF}_2}$ | $C_{\text{HNO}_3}$                                     | $C_{\text{CaF}_2}$ | $C_{\text{HF}}$ | $C_{\text{CaF}_2}$ |
| 10                                                     | 0,09               | 10              | 0,028              | 10                                                     | 0,34               | 10              | 0,0028             |
| 20                                                     | 0,33               | 15              | 0,014              | 20                                                     | 0,66               | 15              | 0,0042             |
| 30                                                     | 0,37               | 20              | 0,007              | 30                                                     | 0,86               | 20              | 0,0098             |

Примечание.  $C_{\text{HNO}_3}$  и  $C_{\text{HF}}$  — концентрации кислот в растворах, мас. %.

Из данных таблицы 3 следует, что уже при комнатной температуре введение в раствор небольших концентраций  $\text{HNO}_3$  значительно увеличивает растворимость  $\text{CaF}_2$ , равную в воде  $0,02 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  [9]. Повышение температуры, особенно при использовании раствора с  $C_{\text{HNO}_3} \approx 1 \text{ мас. \%}$ , увеличивает растворимость.

Растворимость  $\text{CaF}_2$  в растворах  $\text{HF}$  мала, но выше рассчитанной в предположении, что вводимый фтор-ион высаливает  $\text{CaF}_2$ . При температуре  $20^\circ\text{C}$  с увеличением концентрации  $\text{HF}$  растворимость  $\text{CaF}_2$  снижалась при температуре  $20^\circ\text{C}$  и увеличивалась при  $80^\circ\text{C}$ .

В начальной стадии исследований использовали растворы, содержавшие 2,0–2,5 мас. %  $\text{HNO}_3$ . Поисковый опыт показал, что принципиально возможно использование раствора, содержащего 1 мас. %  $\text{HNO}_3$ , но при равных условиях скорость разложения концентрата была в два раза меньше, чем при использовании раствора с 2,5 мас. %  $\text{HNO}_3$ . Позже, при анализе полученных результатов, возникла и была экспериментально подтверждена гипотеза о возможности использования в качестве жидкой среды низко концентрированного раствора  $\text{HF}$ .

Заданные количества концентрата и сорбента (КУ-2-8чС, ГОСТ 20298-74) помещали в кислотный раствор. Соотношение объёма раствора и массы концентрата Ж : Т во всех опытах равнялось 40. Достаточно большая величина Ж : Т определялась необходимостью гарантированного погружения сорбента в раствор. Она может быть значительно уменьшена при оптимальном аппаратном оформлении. Сорбент, как правило, использовался в  $\text{H}^+$ -форме. Под стехиометрически необходимым понимали расход сорбента, при котором количество мг-экв, содержащихся в навеске концентрата катионов, равнялось количеству мг-экв функциональных групп, содержащихся в навеске сорбента. Смесь, перемешивая, выдерживали заданное время при постоянной температуре. Сорбент отделяли на сетчатом фильтре от пульпы, состоявшей из раствора и непрореагировавшей части концентрата. Затем из пульпы фильтрацией извлекали непрореагировавший твёрдый остаток. Анализировали составы раствора и твёрдого остатка. Количества поглощённых сорбентом компонентов определяли по разности их количеств в исходном концентрате и суммарного количества в растворе и твёрдом остатке. В отдельных опытах степень разложения концентрата ориентировочно оценивали по величине массы твёрдого остатка.

Для анализа продуктов использовали масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (“ICP-MS”). Содержание фтора определяли потенциометрическим методом с использованием фторселективного электрода.

В таблице 4 суммированы данные по условиям и результатам проведенных экспериментов, а в табл. 5 приведено полученное в опыте 3 распределение металлов между продуктами переработки: твёрдым остатком, раствором и сорбентом.

Таблица 4

Условия и результаты опытов по обесфториванию иттрофлюоритового концентрата

| № п/п | Среда          | Кислота   |                | Время, ч | $t, ^\circ\text{C}$ | Сорбент         |                |                           | Убыль массы, % | Сорбировано, %    |       |       |       |
|-------|----------------|-----------|----------------|----------|---------------------|-----------------|----------------|---------------------------|----------------|-------------------|-------|-------|-------|
|       |                | C, мас. % | Расход, отн. % |          |                     | форма           | расход, отн. % | использование COE, отн. % |                | $\Sigma\text{Tr}$ | Ca    | Th    | U     |
| 1*    | $\text{HNO}_3$ | 2,5       | 58             | 7        | 80                  | $\text{H}^+$    | 93             | 70,0                      | 66,0           | 72,1              | 72,6  | 64,1  | 50,4  |
| 2*    | $\text{HNO}_3$ | 2,5       | 58             | 7        | 80                  | $\text{H}^+$    | 139            | 56,8                      | 80,0           | Н. а.             | Н. а. | Н. а. | Н. а. |
| 3*    | $\text{HNO}_3$ | 2,0       | 46,5           | 6        | 80                  | $\text{H}^+$    | 200            | 35,5                      | 72,0           | Н. а.             | Н. а. | Н. а. | Н. а. |
| 4     | $\text{HNO}_3$ | 2,5       | 58             | 4        | 80                  | $\text{H}^+$    | 265            | 35,0                      | 94,0           | Н. а.             | Н. а. | Н. а. | Н. а. |
| 5     | $\text{HNO}_3$ | 2,5       | 58             | 6        | 80                  | $\text{H}^+$    | 265            | 35,0                      | 94,0           | 93,9              | 93,0  | 93,2  | 86,5  |
| 6     | $\text{HNO}_3$ | 2,5       | 58             | 6        | 80                  | $\text{NH}_4^+$ | 265            | 32,8                      | 88,0           | Н. а.             | Н. а. | Н. а. | Н. а. |
| 9*    | $\text{HF}$    | 1,0       | —              | 4        | 20                  | $\text{H}^+$    | 265            | 18,0                      | 50,0           | 50,0              | 49,9  | 50,0  | 25,9  |
| 10*   | $\text{HF}$    | 1,0       | —              | 4        | 80                  | $\text{H}^+$    | 265            | 25,3                      | 70,0           | 70,0              | 69,9  | 70,0  | 62,3  |
| 11*   | $\text{HF}$    | 1,0       | —              | 8        | 80                  | $\text{H}^+$    | 265            | 32,5                      | 90,0           | 89,8              | 89,7  | 89,5  | 76,5  |

\* Концентрат дополнительно измельчён до крупности  $-0,07 \text{ мм}$ .

Таблица 5

Распределение металлов между продуктами переработки, полученными в опыте 4

| Продукт    | Попало в продукт, отн. % |       |       |       |       |       |       |                   |
|------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------|
|            | Y                        | La    | Ce    | Pr    | Nd    | Sm    | Eu    | Gd                |
| Концентрат | 100                      | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100               |
| 1          | 6,00                     | 6,01  | 5,99  | 6,01  | 5,98  | 6,00  | 5.52  | 6.05              |
| 2          | 0,06                     | 0,25  | 0,26  | 0,28  | 0,20  | 0,17  | 0.28  | 0.11              |
| 3          | 93,94                    | 93,74 | 93,75 | 93,71 | 93,82 | 93,83 | 94.20 | 93.84             |
|            | Tb                       | Dy    | Ho    | Er    | Tm    | Yb    | Lu    | $\Sigma\text{Tr}$ |
| Концентрат | 100                      | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100               |
| 1          | 5,90                     | 5,99  | 6,01  | 5,99  | 5,95  | 6,01  | 6.04  | 6.00              |
| 2          | 0,09                     | 0,06  | 0,06  | 0,06  | 0,06  | 0,04  | 0.10  | 0.09              |
| 3          | 94,01                    | 93,95 | 93,93 | 93,95 | 93,99 | 93,95 | 93.87 | 93.91             |

| Продукт    | Попало в продукт, отн. % |                  |       |       |       |       |
|------------|--------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|
|            | Na                       | Mg               | Ca    | Sr    | Al    | Ti    |
| Концентрат | 100                      | 100              | 100   | 100   | 100   | 100   |
| 1          | 6,00                     | 6,00             | 6,00  | 6,00  | 5,99  | 6,06  |
| 2          | 29,7                     | 56,0             | 1,03  | 0,86  | 39,46 | 22,83 |
| 3          | 64,3                     | 38,0             | 92,97 | 93,14 | 54,54 | 71,11 |
|            | Fe                       | SiO <sub>2</sub> | Zr    | Nb    | Th    | U     |
| Концентрат | 100                      | 100              | 100   | 100   | 100   | 100   |
| 1          | 5,99                     | 92,45            | 5,81  | 4,88  | 6,04  | 11,77 |
| 2          | 1,06                     | 7,55             | 77,67 | 88,39 | 0,78  | 7,53  |
| 3          | 92,95                    | —                | 16,52 | 6,73  | 93,18 | 80,70 |

Примечание. 1 — твёрдый остаток, 2 — раствор, 3 — сорбент.

Из экспериментальных данных видно, что при использовании азотнокислого раствора достигается разложение концентрата по крайней мере на 94 %. Для осуществления процесса достаточен расход  $\text{HNO}_3$  58 % от стехиометрически необходимого для протекания реакций (1) и (2). Степень поглощения сорбентом РЗЭ, кальция и тория практически одинакова. Поглощение отдельных РЗЭ отличается в пределах точности анализа. Расход сорбента 265 % от стехиометрически необходимого обеспечивал высокую степень разложения концентрата, при этом степень заполнения его функциональных групп, рассчитанная из допущения, что сорбируются катионы  $\text{Me}^{n+}$ , составила 35 %. При таком расходе сорбента увеличение продолжительности процесса с 4 до 6 ч не повышало степень разложения иттрофлюорита. Использование сорбента в  $\text{NH}_4^+$ -форме при прочих равных условиях уменьшало эффективность разложения иттрофлюорита. Более низкая степень поглощения алюминия, титана, циркония и ниобия связана с частичным образованием ими анионных фторидных комплексов. Снижение расхода сорбента приводило к уменьшению степени разложения концентрата, но повышало эффективность его использования, как следствие, концентрации в сорбенте поглощённых катионов.

Таким образом, исследованный метод позволяет эффективно отделять фтор-ион от катионов иттрофлюоритового концентрата, но маточный раствор содержит одновременно азотную и фтористоводородную кислоту, что затрудняет его утилизацию.

Высокая степень разложения концентрата, достигавшаяся несмотря на накопление фтора в растворе, позволила предположить принципиальную возможность использования в качестве кислотного раствора низкоконтрированной фтористоводородной кислоты.

Как видно из данных табл. 3, растворимость  $\text{CaF}_2$  в низкоконтрированных растворах фтористоводородной кислоты при 20 °С больше, чем при 80 °С. При 20 °С в течение 4 ч степень разложения иттрофлюорита составила 50 % и возрастала при увеличении продолжительности процесса. Однако при 80 °С процесс разложения концентрата протекает с большей скоростью, что определяется, по-видимому, увеличением эффективности сорбции катионов из кислых растворов сульфокатионитом и скорости растворения иттрофлюорита. Достигнутая при 80 °С степень разложения 90 % достаточно высока и может быть увеличена при оптимизации параметров проведения процесса.

Как и при использовании азотнокислого раствора, поглощение сорбентом РЗЭ, кальция и тория практически одинаково. Получающийся в процессе кислотный маточный раствор содержит только фтористоводородную кислоту, что значительно упрощает его регенерацию.

Немного более низкая степень поглощения сорбентом урана, по-видимому, связана с тем, что часть урана входит в состав акцессорных минералов, труднее разлагающихся при использованном методе переработки концентрата.

Как видно из табл. 5, безвозвратные потери РЗЭ с маточным азотнокисло-фторидным раствором малы. Такой раствор опыта 4 содержал ( $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ ): 24600  $\text{NO}_3^-$ ; 9400 F; 3,3  $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ ; 85,4  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 172 CaO; 1,5 SrO; 36,9  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 5,6  $\text{TiO}_2$ ; 1,1  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 1500  $\text{SiO}_2$ ; 6,0  $\text{ZrO}_2$ ; 0,31  $\text{ThO}_2$ ; 0,032  $\text{UO}_2$ . Таким образом, раствор был нерадиоактивным, а содержание фтора примерно в 3 раза превышало необходимое для связывания во фторидные комплексы фторакцепторных катионов (алюминия, кремния, титана, циркония, железа). Маточный раствор опыта 8 содержал ( $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ ): 19000 F; 5,4  $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ ; 54 CaO; 0,19  $\text{ThO}_2$ ; 0,057  $\text{UO}_2$ .

В получавшихся сорбентах содержалось ( $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ ): 3,0–6,6  $\Sigma\text{Tr}$ ; 0,14–0,33 Na; 11,0–24,6 Ca; 0,14–0,29 Sr; 0,03–0,04 Al; 0,006–0,012 Ti; 0,07–0,19 Fe; 0,032–0,064 Th; 3,0–5,2·10<sup>-4</sup> U. Метод переработки таких сорбентов с получением нерадиоактивного карбонатного концентрата РЗЭ, карбоната кальция и отделением радионуклидов и других примесей известен [10]. Снижение расхода сорбента приводило к снижению степени разложения концентрата, но значительно увеличивало концентрацию компонентов в сорбенте, что упрощает проведение десорбции и последующего извлечения целевых продуктов из элюата. Наблюдаемое при этом уменьшение степени разложения концентрата не является критическим, так как неразложившийся остаток может быть направлен в оборот.

Таким образом, при обработке фторсодержащего редкоземельного сырья низкоконтрированными кислотными растворами в присутствии сульфокатионита фтор переходит в жидкую фазу, а редкоземельные элементы, кальций и значительная часть примесных катионов поглощается сорбентом.

Для иттрофлюоритового концентрата найдены условия эффективного проведения процесса обесфторивания путём его обработки в растворе  $\text{HNO}_3$  концентрацией  $\leq 2,5$  мас. % с расходом  $\leq 58$  % от стехиометрически необходимого для полного растворения концентрата или в растворе не расходующейся в процессе 1 мас. %  $\text{HF}$  (её концентрация в процессе возрастает).

В исследованных условиях РЗЭ и торий поглощались сорбентом в равной степени. Следовательно, торий в таких растворах образует катионные комплексы.

Достоинствами предлагаемого метода обесфторивания фторсодержащего редкоземельного сырья являются низкие концентрация и расход азотной кислоты, а при использовании фтористоводородной кислоты — исключение её расхода, что упрощает утилизацию маточных растворов. Низкая температура процесса (принципиально проведение процесса возможно даже при комнатной температуре) позволяет использовать изготовленную из пластмасс (полиэтилен, полипропилен) аппаратуру, значительно упростить газоочистку.

Отметим, что предложенный метод [11] принципиально применим и для переработки плавленого шпата. При этом вместо отвального фторогипса можно будет получать карбонат кальция, использование которого возможно в ряде производств.

## Литература

1. Kul M., Topkaya Y., Karakaya I. Rare earth double sulfates from pre-concentrated bastnasite // Hydrometallurgy. 2008. Vol. 93, no. 3–4. P. 129–135.
2. Preparation of enriched cerium oxide from bastnasite with hydrochloric acid by two-step leaching / R. Chi et al. // Met. and Mater. Trans. B. 2006. Vol. 37, no. 2. P. 155–160.
3. Rare earth extraction from bastnaesite concentrate by stepwise carbochlorination-chemical vapor transport-oxidation / Zhang Li-Qing et al. // Met. and Mater. Trans. B. 2004. Vol. 35, no. 2. P. 217–221.
4. Обращение с минеральным сырьём и материалами с повышенным содержанием природных радионуклидов. Санитарные правила и нормы СП-2.6.1.798-99. М.: Минздрав России, 2000. 11 с.
5. Определение произведения растворимости фторида иттрия / А. Махмадмуродов и др. // ДАН Таджикской ССР. 1972. Т. 15, № 9. С. 40–43.
6. Икрами Д. Д., Комилова Г., Хаитова М. О растворимости фторидов лантана и скандия в азотной кислоте // ДАН Таджикской ССР. 1973. Т. 16, № 3. С. 65–69.
7. Рахматуллаев К., Талипов Ш. Т., Юсупова Р. Исследование растворимости четыреххлористого церия в плавиковой кислоте // ДАН Узбекской ССР. 1962. № 4. С. 46–49.
8. Буслаев Ю. А., Густякова М. П. О растворимости  $\text{ThF}_4$  в  $\text{HF}$  // ЖНХ. 1965. Т. 10, № 3. С. 662–665.
9. Киргинцев А. Н., Трушников Л. Н., Лаврентьев В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Л.: Химия, 1972. 248 с.
10. Локшин Э. П., Тареева О. А. Разработка технологий извлечения редкоземельных элементов при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата на минеральные удобрения: Апатиты: КНЦ РАН, 2015. 268 с.
11. Пат. 2630989 Рос. Федерация, МПК С 22 В 59/00, 3/06, 3/24 (2006.01). Способ обработки фторидного редкоземельного концентрата / Локшин Э. П., Тареева О. А.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2016148325/02; заявл. 08.12.2016; опубл. 15.09.2017, Бюл. № 26.

## Сведения об авторах

### Локшин Эфроим Пинхусович

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
lokshin.ep@gmail.com

### Тареева Ольга Альбертовна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
tareeva@chemy.kolasc.net.ru

### Елизарова Ирина Рудольфовна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
elizarir@chemy.kolasc.net.ru

### Lokshin Efroim Pinhusovich

Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
lokshin.ep@gmail.com

### Tareeva Olga Albertovna

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
tareeva@chemy.kolasc.net.ru

### Elizarova Irina Rudolfovna

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
elizarir@chemy.kolasc.net.ru

## О ПОТЕРЯХ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ КИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Э. П. Локшин, О. А. Тареева, И. Р. Елизарова

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ  
КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

### Аннотация

Показано, что при кислотной переработке эвдиалитового концентрата значительная часть потерь циркония и других редких элементов определяется попаданием этих элементов в кремнегели. Для уменьшения потерь предложено проводить разложение эвдиалитового концентрата с получением в начальной стадии золя.

### Ключевые слова:

*эвдиалитовый концентрат, кислотная переработка, редкие элементы, причины потерь.*

## ON RARE ELEMENTS LOSSES DURING ACIDIC TREATMENT OF EUDIALYTE CONCENTRATED PRODUCT

E. P. Lokshin, O. A. Tareeva, I. R. Elizarova

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*

### Abstract

Considerable part of zirconium and other rare elements losses during acidic treatment of eudialyte concentrate is due to the fact that these elements get into the silica gel. To reduce the losses we propose to carry out the decomposition of eudialyte concentrate with receiving of a sol at the initial stage.

### Keywords:

*eudialyte concentrate, acidic processing, rare elements, causes of losses.*

На Кольском полуострове и в ряде других районов мира имеются большие запасы эвдиалита, содержащего кроме циркония и гафния заметные концентрации редкоземельных элементов (РЗЭ) и ниобия. Хотя концентрации редких элементов в эвдиалите не очень высоки, в перспективе он может стать их важным сырьевым источником. Широко исследуются кислотные методы переработки эвдиалита. При разумном расходе минеральных кислот извлечение циркония в раствор не превышает 75–77 % [1–9].

Мнения о причинах потерь циркония противоречивы. Утверждалось, что это определяется неравномерным распределением титана и ниобия в структуре эвдиалита, повышенное содержание которых затрудняет разложение минерала. Утверждалось, что эвдиалитовый концентрат, содержащий 1,9 мас. %  $\text{TiO}_2$ , разлагался соляной кислотой на 65–70 %, а содержащий 1,1 %  $\text{TiO}_2$  — на 95–97 % [10]. Наши опыты это не подтвердили. Предполагалось, что кремнезём в эвдиалите содержится в трёх формах: кислоторастворимой, нерастворимой в кислотах, но растворимой в растворах едкой щёлочи, и в виде кремний-циркониевых комплексов, нерастворимых ни в кислотах, ни в щелочах. Присутствие последних и определяет потери циркония в процессе кислотного разложения [11]. Среди причин назывались блокирование крупных зёрен эвдиалита слоем гидратированного кремнезёма, препятствующего диффузии кислоты, попадание в кремнезёмный остаток кислотостойких циркониевых минералов — вадеита  $(\text{K}, \text{Na})_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$  и видоизменённого эвдиалита, образующихся в результате гидротермального изменения обычного эвдиалита, который вскрывается только плавиковой кислотой или при спекании со щелочами или известью [12].

Основными минералами эвдиалитового концентрата являются эвдиалит  $\text{Na}_4(\text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Y})\text{ZrSi}_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{Cl})_2$ , лопарит  $(\text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ , нефелин  $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4$ , лампрофиллит  $\text{Na}_2(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Ti}_3(\text{SiO}_4)_4(\text{OH}, \text{F})$ , альбит  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  и эгирин  $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ .

Химический анализ мономинеральных фракций эвдиалитового концентрата показал, что цирконий количественно связан только с эвдиалитом. Заметная часть РЗЭ и ниобия входит в состав лопарита.

Навески эвдиалитового концентрата (далее концентрата), состав которого приведён в табл. 1, обрабатывали в течение 4 ч при температуре 80 °С 2 мас. % растворами  $\text{HNO}_3$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии сульфокатионита КУ-2-8с в  $\text{H}^+$ -форме.

Расход сульфокатионита составлял 70 % от стехиометрически необходимого для сорбции катионов концентрата, расход  $\text{HNO}_3$  равнялся 30 % и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  39% от стехиометрически необходимого для их выщелачивания. Увеличение расхода сорбента до 100 % от стехиометрически необходимого повышало извлечение в сорбент щелочных и щелочноземельных элементов, но не влияло на извлечение редких элементов.

Поскольку степень диссоциации  $H_2SO_4$  по второй ступени составляет около 50 %, концентрация ионов водорода в обоих растворах в начале процесса была примерно равной. Она постепенно снижалась по мере разложения концентрата, но при использовании сульфокатионита в  $H^+$ - форме оставалась приемлемой, так как при поглощении катионов из сорбента в раствор выделялось эквивалентное количество катионов водорода. Сорбент отделяли на сетчатом фильтре от пульпы, которую центрифугированием разделяли на остаток неразложившихся или частично разложившихся минералов, кремнегель и раствор.

Таблица 1

Содержание основных компонентов и наиболее значимых примесей в концентрате

| Содержание, мас. % |        |         |         |           |           |         |                  |
|--------------------|--------|---------|---------|-----------|-----------|---------|------------------|
| $Na_2O$            | $K_2O$ | $MgO$   | $CaO$   | $SrO$     | $Al_2O_3$ | $TiO_2$ | $SiO_2$          |
| 12,96              | 1,32   | 0,98    | 3,95    | 2,02      | 3,69      | 2,06    | 41,83            |
| $Fe_2O_3$          | $MnO$  | $ZrO_2$ | $HfO_2$ | $Nb_2O_5$ | $Ta_2O_5$ | $ThO_2$ | $\Sigma Tr_2O_3$ |
| 3,95               | 1,96   | 9,32    | 0,25    | 0,61      | 0,03      | 0,010   | 1,85             |

Содержание компонентов в полученных продуктах определяли масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой (масс-спектрометр “ELAN 9000 DRC-e”, Perkin Elmer, США). Твёрдые продукты предварительно полностью растворяли в концентрированных кислотах и автоклавных условиях.

Эффективность разложения эвдиалита, судя по суммарному извлечению циркония в сорбент и маточный раствор, составившему 77,2 % при азотнокислотной и 76,3 % при сернокислотной обработке, была примерно равной. Потери циркония с остатком неразложившихся минералов, обусловленные неполным разложением эвдиалита, составили 11,3 % при азотнокислотной и 6,6 % при сернокислотной обработке. Оптимизацией режимов проведения процесса или возвратом остатков на повторную кислотную обработку эти потери могут быть уменьшены. Извлечение РЗЭ в обоих случаях достигало 87 %, т. е. вскрытие эвдиалита было практически полным, поскольку невыщелоченные РЗЭ (11–12 % общего количества РЗЭ в концентрате) входят в состав не разлагающегося при использовавшихся режимах обработки лопарита. Степень разложения эвдиалита была разной: частично он разлагался до кремнегеля, а частично оставались зёрна, из которых РЗЭ выщелачивались достаточно полно, но цирконий и некоторые другие редкие элементы выщелачивались слабо.

В таблице 2 приведены данные об извлечении компонентов концентрата в кремнегели. Из неё видно, что составы кремнегелей по содержанию РЗЭ близки, но содержание Ti, Zr, Hf, Th относительно кремнезёма в «сернокислотном» кремнегеле больше, а Nb меньше, чем в «азотнокислотном».

Таблица 2

Извлечение компонентов концентрата в кремнегели

| Среда     | Извлечение, отн. % |       |       |       |       |             |       |       |
|-----------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------|-------|
|           | Na                 | K     | Mg    | Ca    | Sr    | Al          | Ti    | Si    |
| $HNO_3$   | 9,27               | 12,71 | 2,47  | 6,35  | 6,76  | 3,71        | 9,38  | 42,42 |
| $H_2SO_4$ | 9,51               | 4,12  | 3,37  | 6,44  | 1,50  | 4,52        | 18,51 | 46,02 |
|           | Mn                 | Fe    | Zr    | Hf    | Nb    | $\Sigma Tr$ | Th    | U     |
| $HNO_3$   | 4,38               | 10,07 | 11,47 | 14,00 | 35,38 | 3,96        | 7,45  | 4,77  |
| $H_2SO_4$ | 4,04               | 11,75 | 18,48 | 36,58 | 16,73 | 4,28        | 11,37 | 4,77  |

Рассчитали количество компонентов в составе полимеров с гидратированным кремнезёмом (табл. 3). При этом допускали, что состав содержащихся в кремнегелях дисперсионных растворов соответствует составу маточных растворов, в которых формировались кремнегели, а количество дисперсионных растворов оценили по убыли массы при сушке кремнегелей при температуре 80 °С.

Таблица 3

Извлечение в полимеры на основе гидратированного кремнезёма

| Среда     | Извлечение, отн. % |       |       |       |      |       |             |       |
|-----------|--------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------------|-------|
|           | Na                 | K     | Mg    | Ca    | Sr   | Al    | $\Sigma Tr$ | Ti    |
| $HNO_3$   | 2,48               | 11,81 | 2,37  | 5,57  | 5,96 | 3,65  | 3,93        | 8,62  |
| $H_2SO_4$ | 4,60               | 3,21  | 3,30  | 6,04  | 1,16 | 4,32  | 4,22        | 17,23 |
|           | Zr                 | Hf    | Nb    | Ta    | Mn   | Fe    | Th          | U     |
| $HNO_3$   | 10,92              | 13,00 | 32,73 | Н. о. | 3,70 | 10,04 | 7,44        | 4,63  |
| $H_2SO_4$ | 14,97              | 33,95 | 14,30 | Н. о. | 3,68 | 11,50 | 11,30       | 4,53  |

Исследовали возможность кислотного выщелачивания редких элементов из кремнегелей. Содержание оксидов в кремнегелях, высушенных при температуре 80 °С до постоянной массы, приведено в табл.4.



Таблица 4

Содержание оксидов металлов в кремнегелях, высушенных при 80 °С

| Кремнегель                     | Содержание, мас. %             |                  |                  |                                |                                |                                |                                 |                  |                  |
|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------|------------------|
|                                | Na <sub>2</sub> O              | K <sub>2</sub> O | MgO              | CaO                            | SrO                            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ΣTr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> |
| HNO <sub>3</sub>               | 3,15                           | 0,52             | 0,075            | 0,78                           | 0,42                           | 0,42                           | 0,23                            | 0,60             | 55,1             |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2,99                           | 0,16             | 0,095            | 0,73                           | 0,39                           | 0,48                           | 0,23                            | 1,01             | 55,3             |
|                                | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZrO <sub>2</sub> | HfO <sub>2</sub> | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO                            | ThO <sub>2</sub>                | UO <sub>2</sub>  |                  |
| HNO <sub>3</sub>               | 1,24                           | 3,32             | 0,11             | 0,67                           | 0,044                          | 0,27                           | 0,0024                          | 0,0013           |                  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,33                           | 4,48             | 0,13             | 0,64                           | 0,046                          | 0,23                           | 0,0034                          | 0,0012           |                  |

Для выщелачивания использовали ту же кислоту, в среде которой получали кремнегели. Расходы сорбента (550–600 %) и кислот (260–300 %) значительно превышали стехиометрически необходимые. После 4-часового перемешивания нагретой до 80 °С смеси разделяли сорбент, раствор и кремнегель, анализировали два последних продукта. По разнице масс в исходных кремнегелях и их суммы в полученных кремнегелях и растворах определяли степень перехода компонентов в сульфокатионит. Полученные данные приведены в таблицах 5 и 6, в табл. 7 — значения коэффициентов распределения, рассчитанные по уравнению:

$$K_d = \frac{m_c \cdot V_p}{m_p \cdot V_c},$$

где  $m_c$  и  $m_p$  — масса компонента в равновесном сорбенте и растворе;  $V_p$  — объем раствора;  $V_c$  — объем сорбента.

Таблица 5

Распределение компонентов при кислотной обработке кремнегелей

| Продукт |                                | Извлечение в продукт, отн. % |       |       |       |       |       |       |       |
|---------|--------------------------------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|         |                                | Na                           | K     | Mg    | Ca    | Sr    | Al    | Ti    | Si    |
| Сорбент | HNO <sub>3</sub>               | 59,6                         | 70,0  | 48,3  | 67,9  | 70,3  | 56,7  | 57,3  | —     |
|         | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 63,2                         | 47,1  | 51,4  | 53,7  | 58,4  | 52,2  | 70,5  | —     |
| Раствор | HNO <sub>3</sub>               | 24,0                         | 12,4  | 3,13  | 0,84  | 0,73  | 0,77  | 2,13  | 7,40  |
|         | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 15,0                         | 5,21  | 0,22  | 4,29  | 1,42  | 0,27  | 1,53  | 5,32  |
| Остаток | HNO <sub>3</sub>               | 16,4                         | 17,6  | 48,57 | 31,26 | 28,97 | 42,53 | 40,57 | 92,60 |
|         | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 21,8                         | 47,69 | 48,38 | 42,01 | 40,18 | 47,53 | 27,97 | 94,68 |
|         |                                | Mn                           | Fe    | Zr    | Hf    | Nb    | ΣTr   | Th    | U     |
| Сорбент | HNO <sub>3</sub>               | 67,3                         | 56,2  | 49,8  | 37,2  | 27,4  | 56,6  | 55,2  | 57,2  |
|         | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 52,4                         | 48,8  | 47,7  | 33,5  | 4,29  | 44,4  | 58,3  | 49,0  |
| Раствор | HNO <sub>3</sub>               | 0,82                         | 0,01  | 0,80  | 1,60  | 1,95  | 0,24  | 0,09  | 0,56  |
|         | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,42                         | 0,01  | 0,63  | 3,32  | 2,62  | 1,14  | 2,00  | 1,00  |
| Остаток | HNO <sub>3</sub>               | 31,88                        | 43,79 | 49,40 | 61,20 | 70,65 | 43,16 | 44,71 | 42,24 |
|         | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 47,18                        | 51,19 | 51,67 | 63,18 | 93,09 | 54,46 | 39,70 | 50,00 |

Примечание. Распределение тантала близко к распределению ниобия.

Таблица 6

Содержание элементов (в пересчёте на оксиды) в маточных растворах сорбционной конверсии кремнегелей

| Среда                          | Концентрация в маточном растворе, мг·л <sup>-1</sup> |                  |                  |                                |                                |                                 |                  |                 |
|--------------------------------|------------------------------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------|-----------------|
|                                | Na <sub>2</sub> O                                    | K <sub>2</sub> O | MgO              | CaO                            | SrO                            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | TiO <sub>2</sub> | MnO             |
| HNO <sub>3</sub>               | 65,51                                                | 5,6              | 0,204            | 0,57                           | 0,270                          | 0,28                            | 1,11             | 0,19            |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 46,45                                                | 0,01             | 0,022            | 3,25                           | 0,128                          | 0,14                            | 1,74             | 0,10            |
|                                | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                       | ZrO <sub>2</sub> | HfO <sub>2</sub> | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | ΣTr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ThO <sub>2</sub> | UO <sub>2</sub> |
| HNO <sub>3</sub>               | 0,01                                                 | 2,32             | 0,15             | 1,12                           | 0,15                           | 0,05                            | 0,00016          | 0,00040         |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,011                                                | 29,1             | 0,46             | 1,72                           | 0,20                           | 0,27                            | 0,00604          | 0,00139         |

Таблица 7

Коэффициенты распределения при кислотном выщелачивании из кремнегелей

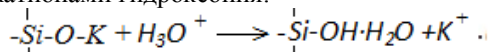
| Среда                          | $K_d$ |      |      |      |      |      |      |     |
|--------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|-----|
|                                | Na    | K    | Mg   | Ca   | Sr   | Al   | Ti   | Mn  |
| HNO <sub>3</sub>               | 6,21  | 14,1 | 38,6 | 202  | 241  | 184  | 67,2 | 205 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 10,5  | 1090 | 584  | 31,3 | 103  | 483  | 115  | 312 |
|                                | Fe    | Zr   | Hf   | Nb   | ΣTr  | Th   | U    |     |
| HNO <sub>3</sub>               | 14050 | 156  | 58,1 | 35,1 | 590  | 1533 | 255  |     |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 12200 | 189  | 25,2 | 4,1  | 97,4 | 72,9 | 104  |     |

Как видно из таблиц 5–7, извлечение циркония и большинства компонентов (исключения — натрий и титан) из полученного в процессе сернокислотной конверсии кремнегеля меньше, чем из кремнегеля, полученного при азотнокислотной конверсии. Немного меньшее извлечение кальция и стронция может определяться пониженной растворимостью сульфатов этих элементов в сернокислотной среде. Концентрации редких элементов в маточных растворах малы, а значения  $K_d$  для большинства катионов велики, что указывает на высокую эффективность их сорбции. Следовательно, недостаточное извлечение редких элементов определяется трудностью их выщелачивания из кремнегеля.

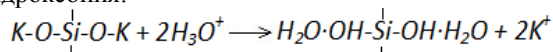
Механизм удержания кремнегелем циркония и других элементов может быть объяснён следующим образом. В молекуле эвдиалита 22 атома кислорода частично образуют связи O-Si-O-Si-O, частично связи -O-Si-O-K (K-катион металла). Общее количество связей 44. Учитывая, что группы OH<sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup> связаны с одним из катионов, из формулы эвдиалита следует, что количество связей второго вида от 12 до 15 (27,3–34,1 % общего количества связей кремний — кислород).

Исследование кинетики выщелачивания эвдиалита 3 мас. %-м раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре 20–100 °C показало, что концентрация натрия и циркония со временем растёт, а кремния сначала увеличивается симбатно с концентрацией этих элементов, а затем снижается и в дальнейшем остаётся постоянной [13]. Таким образом, основная часть кремнезёма эвдиалита при использовавшихся условиях в раствор не переходит.

Поэтому процесс кислотного разложения эвдиалита преимущественно состоит в замещении катионов металлов в кристаллах эвдиалита катионами гидроксония:



У атомов кремния, координированных с двумя катионами, при выщелачивании катионов могут присоединяться два катиона гидроксония:



Протекает и отщепление молекул воды с образованием «свободных» гидроксильных групп. В процессе диффузии катионов гидроксония в зерно эвдиалита и замещения ими легко гидролизующегося циркония существуют условия для образования его гидроксокомплексов. В геле происходит полимеризация кремния и циркония с образованием соединённых гидроксильными (оляция) или кислородными (оксоляция) мостиками соединений, выщелачивание циркония из которых затруднено. Схожим образом в кремнегель попадают катионы гафния, ниобия, тантала, РЗЭ и др.

Можно полагать, что при выщелачивании кислородные связи более устойчивы, чем гидроксидные. В сернокислотной и азотнокислотной среде соотношение числа гидроксильных и кислородных мостиков может отличаться, что определяет отличие в эффективности выщелачивания циркония из разных кремнегелей.

Более высокое содержание ZrO<sub>2</sub> относительно SiO<sub>2</sub> в кремнегеле сернокислотной конверсии и более низкое его извлечение при кислотной обработке может дополнительно определяться затруднением его сорбции сульфокатионитом из сернокислотных растворов, что подтверждается его более высокой концентрацией в маточных растворах сернокислотной обработки как эвдиалита, так и кремнегеля. Поскольку кислотность азотнокислотного и сернокислотного растворов практически не отличается, это определяется различным составом и, как следствие, сорбционной способностью образующихся комплексов.

Увеличение извлечения циркония в азотнокислотный раствор при увеличении расхода и концентрации азотной кислоты [1] обеспечивалось увеличением количества растворённого кремнезёма при возрастании объёма раствора и, как следствие, значительным уменьшением количества образовавшегося кремнегеля.

Введение в кислотный раствор имеющего высокое сродство к цирконии фтора способствует увеличению извлечения циркония в раствор за счёт образования комплексов ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup> и ZrF<sub>5</sub><sup>-</sup> [14].

Наконец, при проведении процесса в среде 2 мас. % HNO<sub>3</sub> в условиях, обеспечивших на начальной стадии образование кремнезоля, при его распаде получен кремнегель (табл. 8), в котором концентрация всех компонентов, кроме натрия, меньше по сравнению с гелем, обычно получавшимся при разложении эвдиалитового концентрата, в том числе в 2 раза меньше циркония, в 14 раз — гафния и в 31 раз — РЗЭ.

Таблица 8

Состав высушенного при 80 °C кремнегеля, полученного при распаде азотнокислотного золя

| Содержание, мас. %             |                  |                  |                                |                                |                                |                                 |                  |                  |
|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------|------------------|
| Na <sub>2</sub> O              | K <sub>2</sub> O | MgO              | CaO                            | SrO                            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ΣTr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> |
| 4,72                           | 0,10             | 0,037            | 0,22                           | 0,026                          | 0,023                          | 0,0075                          | 0,116            | 57,3             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZrO <sub>2</sub> | HfO <sub>2</sub> | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO                            | ThO <sub>2</sub>                | UO <sub>2</sub>  |                  |
| 0,02                           | 1,78             | 0,0081           | 0,526                          | 0,0658                         | 0,051                          | 0,00001                         | 0,00006          |                  |

Таким образом, значительная часть потерь циркония и других редких элементов определяется попаданием их в кремнегели, где они присутствуют в виде связанных гидроксильными (оляция) и кислородными (оксоляция) мостиками полимеров на основе гидратированного кремнезёма. Из кремнегелей их можно дополнительно извлечь кислотной обработкой. Потери с кремнегелями циркония и других редких элементов могут быть уменьшены проведением разложения с получением в начальной стадии золя.

## Литература

1. Мотов Д. Л., Лештаева Т. Г. Изучение процесса сернокислотного разложения эвдиалитового концентрата // Химическая технология редкоземельного сырья: сб. ст. М.; Л.: Наука, 1966. С. 5–16.
2. Сернокислотное разложение эвдиалитового концентрата и переработка полученных растворов / В. И. Захаров и др. // Химическая технология редких элементов и минерального сырья. Апатиты: КНЦ РАН, 1986. С. 8–12.
3. Оптимизация процесса сернокислотного вскрытия эвдиалитового концентрата / А. М. Чекмарёв и др. // Химия и технология редких металлов: сб. науч. тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1986. Вып. 143. С. 3–7.
4. Вскрытие эвдиалитового концентрата азотной кислотой / В. И. Захаров и др. // Химическая технология редких элементов и минерального сырья. Апатиты: КНЦ РАН, 1986. С. 5–7.
5. Исследование азотнокислотного вскрытия эвдиалита / В. В. Кислых и др. // Химическая технология комплексной переработки редкометалльного сырья. Апатиты: КНЦ РАН, 1988. С. 3–5.
6. Исследования по извлечению циркония, ниобия и РЗЭ из эвдиалитового концентрата / М. А. Коленкова и др. // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1982. № 1. С. 543–551.
7. Лебедев В. Н. Сернокислотная технология эвдиалитового концентрата // ЖПХ. 2003. Т. 76, № 10. С. 1601–1605.
8. Укрупнённые испытания солянокислотного вскрытия эвдиалита / Г. С. Скиба и др. // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов: мат-лы науч.-технич. конф. Апатиты: КНЦ РАН, 2008. Ч. 1. С. 172–174.
9. Пат. 2522074 Рос. Федерация, МПК С 22 В 59/00, 34/14, 3/06 (2006.01). Способ переработки эвдиалитового концентрата / Матвеев В. А., Калинин В. Т., Майоров Д. В., Красиков С. А.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2013121267/02; заявл. 07.05.2013; опубл. 10.07.2014, Бюл. № 19.
10. Особенности кислотного разложения эвдиалита и некоторых редкометалльных концентратов Кольского полуострова / В. Н. Лебедев и др. // ЖПХ. 2003. Т. 76, № 3. С. 1233–1237.
11. Некоторые особенности процесса кислотного разложения эвдиалита / В. И. Захаров и др. // Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов: мат-лы науч. конф. (Апатиты, 27–30 ноября 2010 г.). Апатиты, 2010. С. 37–38.
12. О причинах недоизвлечения циркония при кислотной переработке ловозёрского эвдиалитового концентрата / В. И. Захаров и др. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2011. № 5. С. 26–31.
13. Челищев Н. Ф., Мотов Д. Л., Бучко С. Т. Кинетика взаимодействия эвдиалита с разбавленной серной кислотой // ЖПХ. 1982. № 3. С. 1840–1842.
14. Дибров И. А., Чиркст Д. Э., Литвинова Т. Е. Термодинамическое исследование кислотного вскрытия эвдиалитового концентрата // ЖПХ. 1996. Т. 69, № 5. С. 727–730.

## Сведения об авторах

### Локшин Эфройм Пинхусович

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
lokshin.ep@gmail.com

### Тареева Ольга Альбертовна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
tareeva@chemy.kolasc.net.ru

### Елизарова Ирина Рудольфовна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
elizarir@chemy.kolasc.net.ru

### Lokshin Efroim Pinhusovich

Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
lokshin.ep@gmail.com

### Tareeva Olga Albertovna

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
tareeva@chemy.kolasc.net.ru

### Elizarova Irina Rudolfovna

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
elizarir@chemy.kolasc.net.ru

## ПЕРЕРАБОТКА АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕТОДОМ СОРЕЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ

**Э. П. Локшин, О. А. Тареева, И. Р. Елизарова**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

### Аннотация

Разработаны научные основы комплексной технологии переработки апатитового концентрата, позволяющей извлекать все ценные компоненты (карбонат кальция, карбонатные концентраты РЗЭ и стронция, фторсиликаты натрия или калия, ортофосфорную кислоту с пониженным содержанием катионных примесей) при практическом отсутствии расхода реагентов.

### Ключевые слова:

*apatitovyy koncentrat, kompleksnaya pererabotka, novyy metod.*

## PROCESSING OF APATITE CONCENTRATE BY SORPTION CONVERSION

**E. P. Lokshin, O. A. Tareeva, I. R. Elizarova**

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*

### Abstract

The paper describes the scientific basis for a complex treatment of apatite concentrate. The technology recovers all the valuable components:  $\text{CaCO}_3$ , RE and strontium carbonate concentrated products,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  or  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  with less cationic impurities. The proposed treatment requires practically no reagent consumption.

### Keywords:

*apatite concentrate, complex processing, new method.*

Для гидрохимической переработки апатита на минеральные удобрения в промышленности используют серноокислотную и азотнокислотную технологии. Им свойственен ряд недостатков, поэтому разработка более эффективных методов переработки апатитового концентрата представляет практический интерес.

Фосфорная кислота или её смесь с  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  может быть получена взаимодействием в водной среде апатитовой руды с сорбентом в  $\text{H}^+$ -форме. При рекомендованном отношении реагирующих компонентов получали кислоту концентрацией 1,8 мас. %. Применяя полученную кислоту вместо воды для разложения новых порций апатитовой руды, за 26 циклов концентрацию кислоты увеличили до 20 мас. % [1].

Предлагалось разлагать апатит в фосфорнокислых растворах различной концентрации в присутствии сульфокатионита при повышенных температурах [2, 3]. В качестве продуктов получали содержащий кальций сорбент, фосфорную кислоту, её смесь с фосфатом кальция. Фосфатное сырьё содержит значительную концентрацию фтора, загрязняющего фосфорнокислый раствор. Методы очистки фосфорнокислого раствора от фтора не изучались. Регенерация сорбента обычно также не изучалась. Не исследовалось поведение РЗЭ, радионуклидов и других примесей, переходящих в раствор при разложении фосфатного сырья, отсутствовала информация о составе получавшейся фосфорной кислоты. Таким образом, технология переработки апатитового концентрата, основанная на его разложении фосфорной кислотой в присутствии сорбента, не разработана. Проведенные нами исследования направлены на разработку такой технологии.

Состав использовавшегося апатитового концентрата (мас. %): 50,0  $\text{CaO}$ ; 3,11  $\text{SrO}$ ; 39,06  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 3,03 F; 0,93  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0,26  $\text{K}_2\text{O}$ ; 0,09  $\text{MgO}$ ; 0,62  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,31  $\text{TiO}_2$ ; 0,71  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 1,04  $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ ; 0,003  $\text{ThO}_2$ ;  $4,5 \cdot 10^{-4}$   $\text{UO}_2$ .

В работе применяли сорбенты в  $\text{H}^+$ -,  $\text{NH}_4^+$ -,  $\text{Na}^+$ - и  $\text{K}^+$ -формах. Навеску апатитового концентрата и заданное количество сорбента КУ-2-8ЧС помещали в раствор  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (марка «хч», ГОСТ 6552-80) заданной концентрации  $\text{C}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ . Пульпу выдерживали 4 ч при заданной температуре, перемешивая. Расход сорбента оценивали в процентах к теоретически необходимому для полной сорбции катионов концентрата в предположении, что катионы сорбируются в виде  $\text{Me}^{n+}$ . Отношение массы концентрата и объёма фосфорнокислого раствора 1 : 10. После взаимодействия пульпу отделяли от сорбента на сетчатом фильтре, из пульпы фильтрованием отделяли твёрдый остаток, если он оставался. Маточный раствор и твёрдый остаток анализировали на содержание катионов аттестованным масс-спектрометрическим методом (масс-спектрометр "ELAN 9000 DRC-e", Perkin Elmer, США). Концентрацию фосфора в продуктах определяли спектрофотометрическим, фтора — потенциометрическими методами.

Условия проведения опытов по сорбционной конверсии апатитового концентрата с использованием сорбента в  $H^+$ - и  $NH_4^+$ -формах обобщены в табл. 1, а основные результаты в таблицах 2 и 3.

Таблица 1

Условия проведения опытов по разложению апатитового концентрата с использованием сорбента в  $H^+$ - или  $NH_4^+$ -форме

| Опыт | $C_{H_3PO_4}$ , мас. % | Расход сорбента $\alpha$ , % | Форма сорбента | Температура, °C | Масса твёрдого остатка, отн. % |
|------|------------------------|------------------------------|----------------|-----------------|--------------------------------|
| 1    | 5                      | 127                          | $H^+$          | 20              | Не найден                      |
| 2    | 10                     | 127                          | $H^+$          | 20              | Не найден                      |
| 3    | 38                     | 90                           | $H^+$          | 20              | 0,67                           |
| 4    | 38                     | 90                           | $H^+$          | 80              | Не найден                      |
| 5    | 38                     | 127                          | $NH_4^+$       | 80              | Не найден                      |
| 6    | 38                     | 100                          | $NH_4^+$       | 20              | 0,6                            |
| 7    | 38                     | 127                          | $H^+$          | 20              | < 0,3                          |

Таблица 2

Извлечение катионов в сорбент

| Опыт | Извлечение, % |      |      |      |       |      |      |      |      |      |             |
|------|---------------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|-------------|
|      | Na            | K    | Mg   | Ca   | Sr    | Al   | Ti   | Fe   | Th   | U    | $\Sigma Tr$ |
| 1    | 93,6          | 95,5 | 97,7 | 99,5 | 99,7  | 69,6 | 83,1 | 82,1 | 81,9 | 46,6 | 99,9        |
| 2    | 94,0          | 96,1 | 96,1 | 99,2 | 99,6  | 73,9 | 81,7 | 78,8 | 72,7 | 38,5 | 99,6        |
| 3    | 72,4          | 80,2 | 83,1 | 92,4 | 94,4  | 42,3 | 70,2 | 71,5 | 30,1 | 34,0 | 87,2        |
| 4    | 76,5          | 66,6 | 58,8 | 82,5 | Н. а. | 6,4  | 5,4  | 38,7 | 14,3 | 30,0 | 72,5        |
| 5    | 98,9          | 85,6 | 88,8 | 96,0 | 98,4  | 47,7 | 63,0 | 51,9 | 25,0 | 29,1 | 94,3        |
| 6    | 84,8          | 82,5 | 86,0 | 88,7 | 99,2  | 46,4 | 84,6 | 67,8 | 7,0  | 32,0 | 83,6        |
| 7    | 85,6          | 86,9 | 81,8 | 94,8 | 97,5  | 54,6 | 83,6 | 68,4 | 8,2  | 8,9  | 95,1        |

Таблица 3

Содержание РЗЭ и основных катионных примесей в «маточном» фосфорнокислом растворе

| Опыт | Концентрация, мг·л <sup>-1</sup> |                  |      |      |       |                                |                  |                                |                  |                 |                  |
|------|----------------------------------|------------------|------|------|-------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|------------------|
|      | Na <sub>2</sub> O                | K <sub>2</sub> O | MgO  | CaO  | SrO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ThO <sub>2</sub> | UO <sub>2</sub> | $\Sigma Tr_2O_3$ |
| 1    | 60                               | 11,6             | 2,0  | 269  | 8,7   | 189                            | 52,4             | 128                            | 0,54             | 0,24            | 0,82             |
| 2    | 56                               | 10,2             | 3,4  | 383  | 11,3  | 162                            | 56,9             | 151                            | 0,82             | 0,28            | 4,5              |
| 3    | 238                              | 58,4             | 17,2 | 5312 | 172   | 414                            | 70,2             | 210                            | 2,22             | 0,27            | 133              |
| 4    | 220                              | 86,2             | 36,3 | 8750 | Н. а. | 580                            | 294              | 437                            | 2,56             | 0,32            | 286              |
| 5    | 9,9                              | 37,2             | 9,9  | 2012 | 67,2  | 324                            | 115              | 343                            | 2,25             | 0,32            | 5,95             |
| 6    | 118                              | 37,6             | 10,2 | 4700 | 164   | 277                            | 39,8             | 191                            | 2,40             | 0,34            | 143              |
| 7    | 135                              | 33,8             | 16,0 | 2608 | 79,2  | 281                            | 51,1             | 225                            | 2,94             | 0,46            | 51,4             |

Количественное разложение апатитового концентрата достигалось уже при температуре 20 °C. Возможно использование сорбента и в водородной, и в аммонийной форме. Концентрация фосфора в растворе после разложения апатитового концентрата возрастала на 2,6–3,1 мас. %.

Уменьшение  $C_{H_3PO_4}$  в исходном растворе до 5–10 мас. %, использование сорбента в  $H^+$ -форме и повышение температуры с 20 до 80 °C повышали эффективность разложения апатитового концентрата (табл. 2). Это связано с тем, что при снижении  $C_{H_3PO_4}$  возрастает эффективность сорбции. Высокая полнота разложения апатитового концентрата достигалась даже при расходе сорбента, равном 90 % от стехиометрически необходимого (опыты 3 и 4). С повышением расхода сорбента возрастала полнота поглощения катионов, следовательно, снижалась их концентрация в фосфорнокислых растворах (табл. 3). Сорбентом хорошо поглощались щелочные, щелочноземельные и редкоземельные элементы, труднее — титан, ещё труднее — алюминий и железо (табл. 2). На остаточное содержание катионных примесей влияли расход сорбента, температура процесса, концентрация  $H_3PO_4$  в исходном растворе. При расходе сорбента 90–100 % от стехиометрического остаточное содержание CaO составляло 8,75 и 4,7 г·л<sup>-1</sup> соответственно, снижаясь до ≤ 2,3 г·л<sup>-1</sup> при расходе сорбента 127 %. Стронций поглощался не хуже, чем кальций.

При снижении расхода сорбента (табл. 3, опыты 3, 4 и 6) возрастало остаточное содержание в маточном растворе РЗЭ. При недостатке сорбента и повышении температуры особенно уменьшалось извлечение в сорбент

алюминия, титана и железа (опыт 4). Как следствие, возрастала их концентрация в фосфорнокислом растворе. В фосфорнокислых растворах титан присутствует как в катионной, так и в анионной форме [4]. При исследовании электродиализной очистки фосфорнокислых растворов найдено, что значительная часть титана в них может быть в виде недиссоциированных молекул. Вероятно, этим же объясняется затруднение сорбции алюминия и железа. Степень поглощения алюминия, титана и железа возрастала при снижении  $C_{H_3PO_4}$  и температуры процесса, а при 80 °С — при использовании сорбента в  $NH_4^+$ -форме. Оба последних параметра вызывают снижение кислотности раствора: переходящий из сорбента катион  $NH_4^+$  частично нейтрализует  $H_3PO_4$ , а при повышении температуры с 20 до 80 °С, судя по данным [5], первая константа диссоциации  $H_3PO_4$  уменьшается на 33 %. Снижение кислотности раствора приводит к уменьшению доли анионных форм титана в растворе и, вероятно, алюминия и железа. При одинаковом расходе сорбента (табл. 3, опыты 3, 4 или 5 и 7) снижение температуры процесса увеличивало остаточную концентрацию щелочных, щелочноземельных, редкоземельных и радиоактивных элементов из-за снижения эффективности сорбции их сульфокатионитом.

Степень замещения функциональных групп сорбента при допущении, что сорбируются катионы  $Me^{n+}$ , составляла 74,2–100 %. При пониженном расходе сорбента РЗЭ иттриевой группы сорбировались труднее, чем РЗЭ цериевой группы. При повышении расхода сорбента разница в эффективности сорбции РЗЭ уменьшалась.

Из растворов на основе 38 мас. %  $H_3PO_4$  основная часть тория и урана не поглощалась сульфокатионитом, но они, особенно торий, хорошо сорбировались из растворов, содержавших 5–10 мас. %  $H_3PO_4$ . Судя по содержанию урана и тория (вклад калия ничтожно мал), удельная эффективная радиоактивность полученных растворов  $A_{эфф.}$  не превышала 14, а сорбента — 10 Бк·кг<sup>-1</sup>.

Содержание катионных примесей в получаемых фосфорнокислых растворах значительно ниже, чем в продукционной экстракционной фосфорной кислоте дигидратного процесса предприятий России, содержащей (г·л<sup>-1</sup>): CaO 3,7–10,0; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,5–5,0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,2–6,2; 1,2–1,5  $\Sigma Tr_2O_3$ . Как видно из данных табл. 4, оно может быть уменьшено обработкой «свежим» сорбентом. При этом хуже выделяются титан, железо, торий и уран, так как, по-видимому, их анионные или электронейтральные комплексы достаточно устойчивы.

Таблица 4

Сорбционная очистка фосфорной кислоты, полученной разложением при 20 °С

| Раствор  | Содержание в фосфорнокислом растворе, мг·л <sup>-1</sup> |                  |      |      |      |                                |                  |                                |                  |                  |                 |
|----------|----------------------------------------------------------|------------------|------|------|------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-----------------|
|          | Na <sub>2</sub> O                                        | K <sub>2</sub> O | MgO  | CaO  | SrO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | $\Sigma Tr_2O_3$ | ThO <sub>2</sub> | UO <sub>2</sub> |
| Исходный | 135                                                      | 33,8             | 16,0 | 2608 | 79,2 | 281                            | 51,1             | 225                            | 51,4             | 2,94             | 0,46            |
| Конечный | 23,6                                                     | 0,64             | 0,8  | 17,4 | 0,69 | 33,2                           | 37,4             | 145                            | 0,38             | 1,42             | 0,36            |

Примечание. Расход сорбента в H<sup>+</sup>-форме — 1,4 дм<sup>3</sup> на 1 дм<sup>3</sup> раствора, 20 °С, время — 2 ч.

Таким образом, при комнатной температуре апатитовый концентрат в присутствии сульфокатионита в H<sup>+</sup>- или  $NH_4^+$ -форме количественно разлагается в фосфорной кислоте, при этом получается фосфорнокислый раствор с увеличенной концентрацией фосфора, не содержащий сульфат-ион и с пониженной по сравнению с ЭФК концентрацией катионных примесей. При использовании сульфокатионита в H<sup>+</sup>-форме метод применим для получения фосфорной кислоты, при использовании сульфокатионита в  $NH_4^+$ -форме — для получения аммонийфосфатных удобрений.

Главный недостаток исследованного подхода — необходимость применения получаемой по традиционным технологиям ортофосфорной кислоты. Кроме того, требуется организация извлечения фтора из фосфорнокислых растворов.

Исследовали переработку полученных сорбентов. Их состав приведен в табл. 5.

Таблица 5

Содержание металлов в сорбентах (в пересчёте на оксиды)

| № | Содержание, мг·л <sup>-1</sup> |                  |     |       |      |                                |                  |                                |                                |                  |                 |
|---|--------------------------------|------------------|-----|-------|------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|
|   | Na <sub>2</sub> O              | K <sub>2</sub> O | MgO | CaO   | SrO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Tr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ThO <sub>2</sub> | UO <sub>2</sub> |
| 1 | 570                            | 160              | 52  | 33850 | 2164 | 242                            | 186              | 348                            | 707                            | 0,15             | 0,10            |
| 2 | 626                            | 177              | 61  | 35443 | 2214 | 327                            | 181              | 401                            | 740                            | 0,52             | 0,15            |
| 3 | 675                            | 207              | 73  | 46208 | 2938 | 262                            | 218              | 510                            | 909                            | 0,90             | 0,15            |

Опыты по десорбции проводили в статических условиях растворами 5 М NaCl (1), 5 М NaNO<sub>3</sub> (2), 7 М NaNO<sub>3</sub> (3), 5 М NaCl + 1 г·л<sup>-1</sup> HCl (4) и 5 М NaNO<sub>3</sub> + 1 г·л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> (5) при отношении объёмов раствора и сорбента  $V_p : V_c = 4 : 1$ . Найдено, что, хотя основная часть компонентов десорбировалась через 0,5 ч, равновесие не достигалось даже в течение 1,5 ч, но уже после часовой выдержки концентрации компонентов в элюате менялись незначительно. В табл. 6 приведены данные по равновесной эффективности десорбции (выдержка 2 ч).

Из данных табл. 6 следует, что существенных отличий при десорбции с использованием NaCl и NaNO<sub>3</sub> нет. Более эффективно катионы калия, щелочноземельных и редкоземельных металлов, алюминия и железа десорбируют 5 М растворы NaCl и NaNO<sub>3</sub>, чем раствор NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Десорбция калия, щелочноземельных,

редкоземельных элементов, алюминия и железа значительно уменьшается при повышении температуры процесса от 20 до 80 °С, а тория значительно увеличивается при повышении температуры до 80 °С и уменьшается при небольшом подкислении десорбата. Повышение концентрации  $\text{NaNO}_3$  до 7 М снижало эффективность десорбции щелочноземельных элементов, алюминия и железа.

Таблица 6

Зависимость эффективности десорбции от условий её проведения

| № опыта | Сорбент | t, °С | Десорбент |                  |                  | Десорбция, отн. % |      |      |      |      |     |      |      |      |      |
|---------|---------|-------|-----------|------------------|------------------|-------------------|------|------|------|------|-----|------|------|------|------|
|         |         |       | №         | pH <sub>н.</sub> | pH <sub>к.</sub> | K                 | Mg   | Ca   | Sr   | Al   | Ti  | Fe   | ΣTr  | Th   | U    |
| 1       | 3       | 20    | 1         | 7                | 0,36             | 90,2              | 84,0 | 94,3 | 87,2 | 78,2 | 3,7 | 68,7 | 72,9 | 10,6 | 8,6  |
| 2       | 1       | 80    | 1         | 7                | 0,1              | 58,8              | 55,5 | 66,9 | 65,7 | 72,5 | 1,5 | 3,9  | 42,0 | 76,6 | 12,2 |
| 3       | 3       | 20    | 2         | 7                | 0,6              | 91,4              | 84,5 | 93,0 | 81,9 | 77,2 | 3,3 | 50,7 | 61,8 | 8,9  | 4,2  |
| 4       | 1       | 80    | 2         | 7                | 0,16             | 90,0              | 45,7 | 69,3 | 72,9 | 68,8 | 1,4 | 15,1 | 41,4 | 76,7 | 7,3  |
| 5       | 1       | 80    | 3         | 7                | 0,18             | 86,5              | 29,6 | 58,8 | 67,2 | 49,0 | 1,5 | 8,4  | 45,4 | 72,4 | 59,6 |
| 6       | 2       | 80    | 4         | 1,6              | 0,04             | 61,1              | 40,9 | 96,0 | 62,4 | 70,7 | 1,2 | 10,6 | 41,8 | 9,1  | 10,0 |
| 7       | 2       | 80    | 5         | 1,8              | 0,28             | 59,6              | 23,9 | 97,0 | 78,4 | 47,2 | 0,3 | 12,1 | 38,6 | 6,3  | 11,0 |

В элюатах концентрация фосфора в пересчёте на  $\text{P}_2\text{O}_5$  не превышала 20,4, фтора — 0,006 мг·л<sup>-1</sup>, следовательно, отмывка водой катионита гелевой структуры от фосфорной кислоты проходит эффективно.

При нейтрализации содовым раствором до pH 5 из элюата на основе 5 М раствора  $\text{NaNO}_3$  98,2 % РЗЭ выделяется в продукт с содержанием  $\Sigma\text{Tг}_2\text{O}_3$  относительно суммы оксидов других элементов 6,7 мас. %, при этом основной примесью является карбонат кальция. В оптимальных условиях проведения нейтрализации при pH = 8,0 степень осаждения кальция составляла 98,2–98,8 %, в то время как 77,3–78,1 % стронция оставалось в растворе. При нейтрализации до pH = 9,0 с выходом > 77 % были получены стронциевые концентраты, содержавшие 68,5–74,5 мас. % SrO относительно суммы SrO и CaO. Осаждение компонентов при нейтрализации элюата на основе хлорида натрия протекало сходным образом. Разделение РЗЭ и щелочноземельных элементов, а также кальция и стронция при использовании для нейтрализации раствора гидроксида натрия оказалось менее эффективным.

При использовании для десорбции солей натрия получается сульфокатионит в  $\text{Na}^+$ -форме. Исследовали возможность проведения сорбционной конверсии апатитового концентрата с использованием сульфокатионита в  $\text{Na}^+$ - и  $\text{K}^+$ -формах. Судя по величинам коэффициентов распределения при сорбции из кислых растворов, полизарядные катионы образуют более прочные связи с функциональной группой  $-\text{SO}_3$  сорбента, чем катионы натрия или калия. Поэтому предположили, что сорбция полизарядных катионов будет проходить в приемлемой степени. Условия и результаты опытов приведены в табл. 7–9.

Таблица 7

Условия проведения опытов, извлечение кальция в сорбент и раствор, степень разложения апатитового концентрата β

| Опыт | Ж : Т | Расход сорбента α, % | Форма сорбента | Температура, °С | Извлечение кальция, отн. % |           | β, отн. % |
|------|-------|----------------------|----------------|-----------------|----------------------------|-----------|-----------|
|      |       |                      |                |                 | в сорбент                  | в раствор |           |
| 1    | 12    | 115                  | $\text{Na}^+$  | 20              | 73,3                       | 15,8      | 89,1      |
| 2    | 12    | 170                  | $\text{Na}^+$  | 20              | 83,1                       | 6,6       | 89,7      |
| 3    | 12    | 115                  | $\text{Na}^+$  | 50              | 78,3                       | 20,0      | 98,3      |
| 4    | 17    | 115                  | $\text{Na}^+$  | 50              | 90,2                       | 9,3       | 99,5      |
| 5    | 12    | 115                  | $\text{K}^+$   | 20              | 72,8                       | 8,0       | 80,8      |
| 6    | 12    | 165                  | $\text{K}^+$   | 20              | 90,2                       | 5,6       | 95,8      |

Примечание. Исходная концентрация фосфорной кислоты во всех опытах 32 мас. %.

Таблица 8

Извлечение металлов в сорбент

| Опыт | Извлечение, % |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|------|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|      | Na            | K    | Mg   | Ca   | Sr   | Al   | Ti   | Fe   | Th   | U    | ΣTr  |
| 1    | —             | 74,2 | 69,2 | 73,3 | 82,9 | 35,5 | 74,0 | 56,9 | 0,66 | 11,1 | 64,8 |
| 2    | —             | 70,0 | 48,2 | 83,1 | 79,6 | 31,6 | 63,8 | 54,8 | 6,63 | 24,7 | 70,1 |
| 3    | —             | 23,6 | 31,3 | 78,3 | 83,9 | 9,12 | 69,2 | 57,8 | 22,1 | 24,8 | 52,0 |
| 4    | —             | 59,7 | 40,8 | 90,2 | 83,7 | 7,50 | 66,9 | 59,4 | 16,3 | 23,1 | 55,3 |
| 5    | 12,6          | —    | 46,8 | 72,8 | 72,9 | 26,2 | 67,4 | 57,4 | 22,8 | 29,4 | 59,6 |
| 6    | 77,7          | —    | 78,0 | 90,2 | 93,4 | 42,7 | 77,4 | 67,1 | 32,1 | 27,1 | 84,4 |

Содержание основных катионных примесей и фтора в фосфорнокислых растворах

| Опыт | Концентрация, мг·л <sup>-1</sup> |                  |      |       |                                |                  |                                |                  |                 |                                 |     |
|------|----------------------------------|------------------|------|-------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|---------------------------------|-----|
|      | Na <sub>2</sub> O                | K <sub>2</sub> O | CaO  | SrO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ThO <sub>2</sub> | UO <sub>2</sub> | ΣTr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | F   |
| 1    | 19260                            | 42,4             | 6561 | 167,7 | 286                            | 31,0             | 197,3                          | 2,11             | 0,28            | 217                             | 430 |
| 2    | 20310                            | 21,4             | 2761 | 80,0  | 267                            | 20,9             | 137,9                          | 1,60             | 0,20            | 105                             | 420 |
| 3    | 28272                            | 161,6            | 8327 | 376   | 466                            | 70,5             | 230,8                          | 1,90             | 0,28            | 403                             | 520 |
| 4    | 20426                            | 58,1             | 5684 | 291   | 333                            | 50,5             | 150,7                          | 1,41             | 0,20            | 265                             | 520 |
| 5    | 609                              | 32626            | 3311 | 207   | 353                            | 21,0             | 137,6                          | 1,39             | 0,20            | 212                             | 150 |
| 6    | 122                              | 30550            | 2339 | 76,9  | 230                            | 17,7             | 121,0                          | 1,50             | 0,20            | 106                             | 190 |

Как видно из данных табл. 2–6, при использовании сорбентов как в Na<sup>+</sup>-, так и в K<sup>+</sup>-форме достижима высокая степень разложения апатитового концентрата. При 20 °С увеличение расхода сорбента в Na<sup>+</sup>- или K<sup>+</sup>-формах в 1,5 раза снижало концентрацию кальция в полученном фосфорнокислом растворе и увеличивало количество поглощённого сорбентом кальция — основного катионного компонента апатитового концентрата (см. опыты 1 и 2, 5 и 6).

Полученные растворы при использовании сорбента в Na<sup>+</sup>-форме содержали (г·л<sup>-1</sup>): 19,26–28,27 Na<sub>2</sub>O; 2,76–8,33 CaO; 0,42–0,52 F, а при использовании сорбента в K<sup>+</sup>-форме — 30,55–32,63 K<sub>2</sub>O; 2,34–3,31 CaO и 0,15–0,19 F. В них содержание фтора в пересчёте на 100 мас. % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при использовании сорбента в Na<sup>+</sup>-форме не более 0,11 мас. %, а при использовании сорбента в K<sup>+</sup>-форме — 0,05 мас. %. Таким образом, для большинства технических применений отпадает необходимость проведения дополнительной очистки получающейся фосфорной кислоты от примеси фтора.

При сопоставимых условиях сорбент в K<sup>+</sup>-форме более эффективно поглощал кальций и PЗЭ (см. опыты 2 и 6). Увеличение величины Ж : Т в 1,4 раза мало сказывалось на сорбционной конверсии (опыты 1 и 2), но при использовании сорбента в K<sup>+</sup>-форме эффективность возросла (опыты 5 и 6).

Полученные при использовании сорбентов в Na<sup>+</sup>- или K<sup>+</sup>-формах фосфорнокислые растворы содержат высокие концентрации щелочных элементов, что не позволяет их использовать в обороте для разложения апатитового концентрата. Показана возможность выделения щелочных металлов методом электролиза с получением растворов, содержащих до 100 г·л<sup>-1</sup> гидроксидов натрия или калия (Т. А. Седнева).

Использование сульфокатионита в Na<sup>+</sup>- или K<sup>+</sup>-форме упрощает технологию за счёт исключения операций регенерации сорбента в H<sup>+</sup>-форму и очистки получаемой фосфорной кислоты от примеси фтора.

Достоинствами метода являются: возможность комплексного использования апатитового концентрата с получением карбоната кальция, карбонатных концентратов PЗЭ и стронция, фторсиликатов натрия или калия при исключении потерь фосфора; практическое отсутствие расхода реагентов; получение в качестве товарного продукта ортофосфорной кислоты повышенного качества (не содержащей сульфат-ион, с пониженным содержанием катионных примесей).

## Литература

1. Пат. 18456 ГДР. Verfahren zur Gewinnung von Phosphorsäure aus apatithaltigen Mineralien und Gesteinen / Thilo E., Wodtske F.; опубл. 01.04.1960.
2. Пат. 1474086 Франция, МПК С 01 В 25/18. Perfectionnement aux procédés de fabrication d'acide phosphorique / Dumont P.; Potasse & Engrais Chimiques. № 48459; заявл. 04.02.1966; опубл. 13.02.1967.
3. Пат. 1285466 ФРГ, МПК С 01 В 25/18. Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäure / Cochran L. W.; Multi-Minerali Ltd. № 128466; заявл. 17.05.1967; опубл. 19.12.1968.
4. Горелов А. М., Штин А. П. Исследования свойств фосфорнокислых растворов титана // Труды Института химии УФ АН СССР. 1970. Вып. 20. С. 106–110.
5. Николаева Н. М. Химическое равновесие в водных растворах при повышенных температурах. Новосибирск: Наука, СО АН СССР, 1982. 230 с.

## Сведения об авторах

### Локшин Эфром Пинхусович

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
lokshin.ep@gmail.com

### Тареева Ольга Альбертовна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
tareeva@chemy.kolasc.net.ru

### Елизарова Ирина Рудольфовна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
elizarir@chemy.kolasc.net.ru



**Lokshin Efroim Pinhusovich**

Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia  
lokshin.ep@gmail.com

**Tareeva Olga Albertovna**

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia  
tareeva@chemy.kolasc.net.ru

**Elizarova Irina Rudolfovna**

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia  
elizarir@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.180-184

УДК 553.22 + 551.2

## **СОЗДАНИЕ ОСНОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ (БЛАГОРОДНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, ОСОБО ЧИСТОГО ГРАФИТА И НАНОАЛМАЗОВ) ИЗ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ПОРОД МЕТОДАМИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ И ПЛАЗМОХИМИИ**

**В. П. Молчанов<sup>1</sup>, М. А. Медков<sup>2</sup>, В. А. Достовалов<sup>3</sup>, Н. Н. Молчанова<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> *Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, Россия*

<sup>2</sup> *Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия*

<sup>3</sup> *Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия*

<sup>4</sup> *ООО «Гидрометаллург», г. Владивосток, Россия*

### **Аннотация**

На юге Дальнего Востока открыт новый перспективный источник полезных ископаемых — металлонесущие высокоуглеродистые породы Ружинской площади. Они вмещают значительные запасы кристаллического графита, золота, платины и углеродистых наноструктур (фуллеренов, нанотрубок, алмазоподобного углерода). Разработана схема извлечения из этих пород методами гидрометаллургии особо чистого (99,97 %) кристаллического графита. Он использовался в качестве исходного материала для проведения плазмохимических исследований. В результате эксперимента выделены наноразмерные углеродистые наноматериалы. Часть из них, возможно, унаследована от природных графитонесущих пород. Полученные сведения будут использованы при разработке ресурсосберегающей технологии извлечения полезных компонентов.

### **Ключевые слова:**

*Приморье, высокоуглеродистые породы, технологии извлечения полезных компонентов, гидрометаллургия, плазмохимия, сверхчистый графит, алмазоподобный углерод.*

## **THE FOUNDATIONS OF EXTRACTION OF VALUABLE COMPONENTS (PRECIOUS AND RARE EARTH METALS, HIGH PURITY GRAPHITE AND NANODIAMONDS) FROM HIGH-CARBON ROCKS WITH METHODS OF HYDROMETALLURGY AND PLASMA CHEMISTRY**

**V. P. Molchanov<sup>1</sup>, M. A. Medkov<sup>2</sup>, V. A. Dostovalov<sup>3</sup>, N. N. Molchanova<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> *Far East Geological Institute of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia*

<sup>2</sup> *Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia*

<sup>3</sup> *Far-Eastern Federal University, Vladivostok, Russia*

<sup>4</sup> *LLC "Hydrometallurg", Vladivostok, Russia*

### **Abstract**

In the south of the Russian Far East, a new perspective source of minerals has been pioneered, which is the metal-bearing high carbon rocks of the Ruzhinskaya square. The rocks are rich in crystalline graphite, gold, platinum and carbon nanostructures (fullerene, nanotubes and diamond-like carbon). The technique of extraction of ultrapure (99,98 %) crystalline graphite from these rocks has been developed using hydrometallurgical methods. The obtained graphite was used as a raw material for plasma-chemical tests succeeded in the separation of nanodimensional carbon structures, part of which could be inherited from the natural graphite-bearing rocks. The results of investigation will be used in the development of resource-saving technology of minerals extraction.

### **Keywords:**

*Primorye, high-carbon rocks, technologies for extraction of useful components, hydrometallurgy, plasma chemistry, ultrapure graphite, diamond-like carbon.*

На юге Дальнего Востока открыт новый перспективный источник полезных ископаемых — высокоуглеродистые породы Ружинской площади [1, 2]. Они вмещают значительные ресурсы не только кристаллического графита, но и углеродистых наноструктур, золота, платины, редких земель. Количество и качество полезных компонентов, сосредоточенных в графитовых рудах ружинского типа, свидетельствуют о том, что в ближайшем будущем они будут определять перспективы развития минерально-сырьевой базы Дальневосточного региона России. Основной целью, определившей направление исследований, являлось изучение воздействия различных факторов на графитоносную породу для создания физико-химических основ рентабельной, экологически приемлемой технологии извлечения полезных компонентов. Ружинский графит, как известно [3], включает несколько разновидностей. Одна из них представлена графитом, скорее всего, образовавшимся в результате газоконденсатной кристаллизации из глубинного восстановительного флюида, другая — крупночешуйчатым графитом, продуктом метаморфической перекристаллизации осадочного протолита. В тесной ассоциации с первой разновидностью присутствует алмазоподобный углерод, с второй — фуллерены, нанотрубки. С учетом этого факта были выполнены эксперименты по синтезу углеродистых наноиндивидов из высокочистого графита, выделенного из ружинских рудных образований, под воздействием плазмы.

Обычно исходным материалом для плазмохимического синтеза углеродных наноструктур является кристаллический графит [4]. Данная модификация углерода соответствует состоянию термодинамического равновесия, поэтому получение термодинамически неравновесных метастабильных модификаций углерода возможно лишь в условиях существенного отклонения от термодинамического равновесия. Такие условия легко создаются при воздействии на кристаллический графит интенсивного источника энергии, результатом которого является распыление и атомизация конденсированного углерода. Последующий разлет паров углерода в атмосфере буферного газа сопровождается их охлаждением, что приводит к формированию химически неравновесного состояния паров углерода, в котором содержание свободных атомов углерода на много порядков превышает равновесное значение, определяемое величиной газовой температуры. Дальнейшая конденсация паров углерода в атмосфере буферного газа в рассматриваемых неравновесных условиях может приводить не только к формированию термодинамически равновесной графитовой структуры, но также к образованию множества наноструктур.

Исходным материалом для проведения эксперимента послужило проба ружинской высокоуглеродистой породы с содержанием золота 0,1–0,2 г/т и суммарной концентрацией редкоземельных элементов до 100 г/т, разделенная методом флотации на силикатную и графитовую составляющие. В качестве вспенивателя использовалось сосновое масло. Основной реагент — терпиновые спирты, а в качестве собирателя — длинноцепочечные амины. Основная масса графита, а также соединения редкоземельных элементов, кремния, алюминия, железа, магния, кальция, натрия и титана в условиях флотации концентрировалась в пенном продукте, рудные минералы (золото, платина) — в камерном [5]. Результаты рентгено-флуоресцентного анализа убеждают в том, что в результате флотации получен технический графит с зольностью 4–7 %, соответствующий ГОСТу 829–73 (графит для изготовления смазок, покрытий из электропроводящей резины марки «П» и др.) В то же время для графита, используемого в качестве исходного сырья в плазмохимии, требуется меньшая зольность. Для снижения зольности, как правило, применяют либо обработку графита кислотами, либо сплавление с содой. В нашем случае, как было показано выше, высокая зольность графита обусловлена присутствием, главным образом, редких земель, кремния, алюминия, железа, магния и кальция. В этой связи для удаления примесей из графита представлялась наиболее целесообразной обработка пенного продукта гидрофторидом аммония с последующим кислотным выщелачиванием профторированного продукта (рис. 1).



Рис. 1. Схема очистки графита

Физико-химическая основа процесса фторирования гидродифторидом аммония заключается в способности кислородсодержащих соединений переходных и многих непереходных элементов при взаимодействии с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  образовывать очень удобные для переработки фторометаллаты аммония.

При фторировании 25 г графитового концентрата перемешивали с 5 г  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , растворенными в 5 мл воды. Полученную густую массу медленно нагревали до температуры 190–200 °С, затем повышали температуру до 400 °С. После выдерживания образца при этой температуре в течение 2 ч в никелевом конденсаторе было собрано 2,8 г десублимата  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , а во фторопластовом конденсаторе — 0,8 г смеси  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $\text{NH}_4\text{F}$ , которая в дальнейшем может быть использована для возврата фторирующего реагента в оборот. Сублимированный гексафторосиликат аммония имел высокую чистоту, содержание примесей в нем не превышало 4–10 мас. %. Нелетучий остаток в реакционном контейнере повторно перемешивали с 5 г  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , растворенными в 5 мл воды. Полученную массу нагревали до температуры 190–200 °С и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч. Вес профторированного продукта составил 24,7 г.

Судя по данным рентгенофазового анализа, примеси в профторированном в две стадии продукте были представлены растворимыми в воде фтораммониевыми солями алюминия, титана и железа и нерастворимым флюоритом. Процесс выщелачивания проводили путем 2-кратного растворения профторированного продукта в воде при  $T : Ж = 1 : 10$ . Взвесь отстаивали, прозрачный раствор сливали. Последнюю порцию фильтровали, полученный объединенный фильтрат упаривали до сухих солей. Масса полученного продукта составила 1,44 г. По данным рентгенофазового анализа он представлял собой смесь комплексных фтораммониевых солей алюминия, железа и титана. Зольность очищенного таким способом графита составила 0,56 %.

Повысить чистоту графита можно путем использования кислотного выщелачивания, поскольку в данном случае основными примесями являются нерастворимые в воде фториды кальция и магния. Полученный на этой стадии после водного выщелачивания графит обрабатывали 10 %-м раствором соляной кислоты при  $T : Ж = 1 : 8$  или 15 %-м раствором азотной кислоты при  $T : Ж = 1 : 5$  в течение 1 ч при температуре 700 °С. Далее смесь фильтровали, промывали водой и высушивали. При этом чистота полученного графита составила 99,98 % [6].

Ранее [5] было высказано предположение о вхождении редких земель на наноуровне в структуру природного графита. В связи с этим представлялось важным проанализировать состав раствора кислотного выщелачивания профторированного продукта. Для этого азотнокислый раствор выпаривали досуха. В полученном остатке обнаружено присутствие высоких концентраций редкоземельных элементов (табл.). Эти материалы наглядно подтверждают наши выводы о тесных связях редкоземельных компонентов и природного графита.

Содержание редкоземельных элементов в выпаренном фильтрате, г/т

| Элемент | Содержание, г/т | Элемент | Содержание, г/т |
|---------|-----------------|---------|-----------------|
| Y       | 67,0            | Gd      | 18,2            |
| La      | 640,2           | Tb      | 2,3             |
| Ce      | 263,4           | Dy      | 12,6            |
| Pr      | 33,2            | Ho      | 2,5             |
| Nd      | 102,4           | Er      | 7,0             |
| Sm      | 16,8            | Tm      | 0,9             |
| Eu      | 3,75            | Yb      | 5,3             |

Сверхчистый графит найдет широкое применение в качестве конструкционного материала в атомной энергетике, теплотехнике, а также как исходное сырье для получения коллоидного графита, окиси графита и расширенного графита, микроэлектронике (производство электронных компонентов), авиастроении, автомобилестроении (детали топливной системы, топливopроводы), оборонной промышленности.

Из полученного сверхчистого графита были изготовлены графитовые стержни и шихта, которые использовались для создания электродуговой плазмы. Шихта представляет собой смесь графитового порошка с коллектором в виде стружки низкоуглеродистой стали.

Для проведения эксперимента была создана плазменная установка, представляющая собой герметичную камеру прямоугольной формы и внутренними размерами 1000 x 800 x 80 мм. Камера оснащена системой подачи и откачки буферного газа, а при необходимости и охлаждающего, кварцевыми окнами для оптических наблюдений и измерений. Там же смонтированы термоводы подачи напряжения на плазматрон, который находится внутри камеры. Этот ламинарный плазматрон использовался в эксперименте как генератор низкотемпературной плазмы. Коэффициент сжатия плазмообразующего газа (аргона)  $n$  составил 0,5–0,8. В качестве электродов использовались графитовые стержни из природного материала. В результате горения электрической дуги происходило плавление шихты.

Применение плазмохимического метода позволило выделить дисперсные материалы. Для изучения полученных образцов применялись установка «Дрон», микрозондовый анализатор, атомно-силовой и сканирующие электронные микроскопы. В результате проведенных исследований в порошке установлено наличие высоких содержаний фуллеренов, углеродистых нанотрубок и алмазоподобного графита.

Сопоставление природных углеродистых наноструктур, обнаруженных в ружинском графите (рис. 2), и искусственных наночастиц, синтезированных из него же, показывает их удивительное внешнее и внутреннее сходство.

Возможно, это связано с тем, что часть наноразмерных углеродистых индивидов унаследовано от природных графитоносных пород (в первую очередь, алмазоподобный углерод). Представляется что, изучение процесса генерирования природных и искусственных углеродных нанообъектов должно развиваться по двум взаимодополняемым направлениям. Разработанная на этой основе технология получения углеродных наноматериалов с заданными свойствами будет востребована в различных областях науки и техники. При этом перспективным становится создание новых методик массового производства алмазоподобного углерода, углеродистых нанотрубок, например, для применения в композитах [7] либо нанотрубок с заданными параметрами для электроники и метрологии [8].

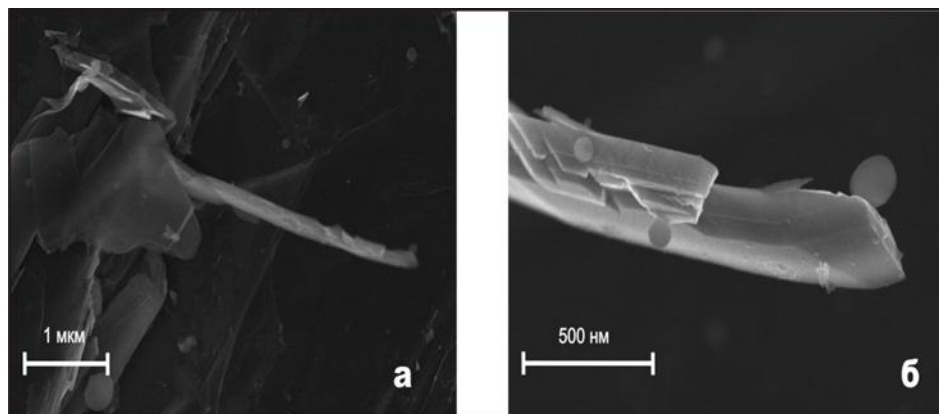


Рис. 2. Выделения углеродистых наноструктур на природном графите (а); б — увеличенный фрагмент многослойной углеродной нанотрубки и фуллеритоподобных образований

Выполненные исследования позволили создать принципиально новую комплексную технологию извлечения полезных компонентов. На первой стадии методами флотации извлекаются благородные металлы и технический графит, на второй стадии из технического графита (гидрофторида аммония) удаляются примеси, в первую очередь редкоземельные элементы. Из полученного сверхчистого графита приемами плазмохимии выделены углеродистые наноструктуры (фуллерены, нанотрубки, алмазоподобный углерод).

Применение плазмохимического метода в сочетании с приемами гидрометаллургии позволило получить первые данные по образованию углеродистых наноиндивидов из природного кристаллического графита. Реализация высоких потенциальных возможностей прикладного использования углеродистых наноструктур зависит от дальнейшего развития методов получения таких структур в промышленных количествах из природного материала.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-05-00910.*

## Литература

1. Благородные металлы в высокоуглеродистых породах Ханкайского террейна, Приморье / А. И. Ханчук и др. // Тихоокеанская геология. 2007. Т. 26, № 1. С. 70–80.
2. Углеродизация и геохимическая специализация графитоносных пород северной части Ханкайского террейна, Приморье / А. И. Ханчук и др. // Геохимия. 2010. № 2. С. 115–125.
3. Получение углеродистых наноструктур из природного графита / А. И. Ханчук и др. // ДАН. 2013. Т. 452, № 2. С. 1–3.
4. Dubrovsky R., Bezmelnitsyn V. N. // Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures. 2004. Vol. 101. P. 712.
5. Distribution of lanthanides during treatment of high-carbon rocks with ammonium hydrogen difluoride / A. I. Khanchuk et al. // Doklady Chemistry. 2015. Vol. 460, no. 1. С. 29–32.
6. Получение малозольного кристаллического графита из высокоуглеродистых пород юга Дальнего Востока / А. И. Ханчук и др. // Химическая технология. 2016. № 7. С. 293–297.
7. Раков Э. Г. Методы непрерывного производства углеродных нановолокон и нанотрубок // Химическая технология. 2003. № 10. С. 2–7.
8. Integrated nanotube circuits: Controlled growth and ohmic contacts to single-walled carbon nanotubes / H. T. Soh et. al. // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75. P. 627–629.

## Сведения об авторах

### Молчанов Владимир Петрович

кандидат геолого-минералогических наук, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, Россия  
vpmol@mail.ru

### Медков Михаил Азарьевич

доктор химических наук, Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия  
medkov@ich.dvo.ru

**Достовалов Виктор Александрович**

доктор технических наук, Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия  
dostovalov2001@mail.ru

**Молчанова Наталья Николаевна**

директор, ООО «Гидрометаллург», г. Владивосток, Россия  
631135@mail.ru

**Molchanov Vladimir Petrovich**

PhD (Geology & Mineralogy), Far East Geological Institute of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia  
vpmol@mail.ru

**Medkov Michael Azarevich**

Dr. Sc. (Chemistry), Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia  
medkov@ich.dvo.ru

**Dostovalov Victor Aleksandrovich**

Dr. Sc. (Engineering), Far-Eastern Federal University, Vladivostok, Russia  
dostovalov2001@mail.ru

**Molchanova Natalia Nikolaevna**

Director, LLC "Hydrometallurg", Vladivostok, Russia  
631135@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.184-187

УДК 553.493 : 669.85.86 + 662.775

## **ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПИРОХЛОР-МОНАЦИТ-ГЁТИТОВЫХ РУД И ВЫБОР ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ**

**Н. А. Пермьякова, Е. Г. Лихникевич, Ф. И. Отрубянников**

*Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского,  
г. Москва, Россия*

### **Аннотация**

Представлена технологическая оценка малообъемных технологических проб пироксид-монацит-гётитовых руд Чукотского рудного поля при гидрометаллургической переработке при проведении геолого-технологического картирования.

### **Ключевые слова:**

*редкоземельные металлы, гидрохимическая технология, автоклавное выщелачивание, азотная кислота.*

## **TECHNOLOGICAL FEATURES OF PYROCHLORE-MONAZITE-GOETHITE ORES AND CHOICE OF PROCESSING TECHNOLOGY**

**N. A. Permyakova, E. G. Likhnikovich, F. I. Otrubyanikov**

*All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources Named after N. M. Fedorovsky, Moscow,  
Russia*

### **Abstract**

The article presents technological evaluation of low-volume metallurgical sampling pyrochlore-monazite-goethite ores of Chukotonskoye ore field in the hydrometallurgical processing within geological-technological mapping.

### **Keywords:**

*rare earth metals, hydrochemical technology, autoclave leaching, nitric acid.*

Освоение богатой по запасам минерально-сырьевой базы редких металлов Российской Федерации имеет ряд сложностей, в частности, достаточно низкое качество руд многих отечественных месторождений по сравнению с мировыми, высокая комплексность руд и их трудная обогатимость, часто повышенная радиоактивность, в некоторых случаях сложные географо-экономические и горнотехнические условия, снижающие инвестиционную привлекательность месторождений. Кроме того, отсутствуют не только необходимые действующие перерабатывающие промышленные производства, но и современные промышленные технологии глубокой переработки редкометалльного минерального сырья.

Актуальным направлением является технологическая оценка отечественного редкометалльного сырья с учетом перспективных технологических решений для извлечения, разделения и получения товарных

соединений редких металлов и их внедрения в промышленное производство. Потенциальным источником редких металлов являются комплексные пироксид-монацит-гётитовые руды Чуктуконского рудного поля.

Чуктуконское рудное поле является неотъемлемой частью истории развития уникальной структуры Сибирской платформы — Чадобецкого куполовидного поднятия, осложненного Теринским и Чуктуконским выступами. Его открытие состоялось в 1956–1960 гг. Рудное поле приурочено к центральной части Чуктуконского выступа Чадобецкого куполовидного поднятия, в минерогеническом отношении входит в состав Чадобецкого фосфатно-редкоземельно-редкометалльного района и генетически связано с латеритными корами выветривания мел-палеогенового возраста. На первых этапах геологического изучения Чуктуконского рудного поля были выявлены третичные бокситоносные отложения — Чадобецкая группа месторождений бокситов. Однако позже были установлены ореолы рассеяния цветных и редких металлов, доказана приуроченность редких металлов к корам выветривания рудоносных карбонатитов [1]. В настоящее время генетическая модель формирования месторождения предполагает его образование в результате латеритного выветривания редкометалльных щелочно-ультраосновных карбонатитов.

Объектом исследования являются пироксид-монацит-гётитовые руды Чуктуконского рудного поля. Минеральный состав исходного сырья весьма специфичен и имеет сложный состав. Основные ценные компоненты представлены пироксидом (Nb), монацитом ( $\Sigma PЗЭ$ ), пиролюзитом и псиломеланом (Mn). Железистые минералы (гётит и гематит) по содержанию значительно преобладают над пироксидом и монацитом, а также марганцевыми минералами. Важно отметить, что руды практически необогатимы магнитными, гравитационными и флотационными методами за счет слабоконтрастных физических свойств рудного материала, а также за счет сложных текстурно-структурных особенностей руды [2]. Поскольку руды труднообогатимы, для извлечения полезных компонентов (PЗЭ, Y, Nb, Mn, Fe) необходимо применение гидрометаллургических технологий, способных обеспечить их комплексное извлечение.

Технологические свойства руд были исследованы в лабораторных условиях на 30 малообъемных технологических пробах (МТП) при проведении геолого-технологического картирования объекта. Пробы характеризуются значительными колебаниями содержаний оксидов ниобия (от 0,18 до 1,73 %), марганца (от 2,92 до 27,12 %), железа (от 31,80 до 68,52 %), PЗО ( $La_2O_3$  — от 0,16 до 2,55 %;  $CeO_2$  — от 0,34 до 3,33 %) и соотношений рудных и порообразующих минералов [3]. МТП представляют собой преимущественно рыхлый и слабо уплотненный (комковатый) материал железистого и глинисто-железистого состава. 25 МТП были отобраны из охристых руд, представляющих природную смесь гидроксидов железа, одна проба представлена дезинтегрированными карбонатитами, 2 пробы глинистые с высокими содержаниями Al, Fe, Mn, P и 2 пробы — бурые железняки.

Для проведения технологической оценки МТП в едином технологическом режиме рекомендована моделирующая гидрометаллургическая схема (рис. 1), основанная на автоклавном азотнокислотном выщелачивании руды с последовательным повышением температуры ( $C_{HNO_3} = 20\%$ ;  $t(I \text{ стадия}) = 140^\circ C$ ,  $t(II \text{ стадия}) = 180^\circ C$ ,  $\tau = 2 \text{ ч}$ ,  $T : Ж = 1 : 4$ ). Выбор азотной кислоты в качестве вскрывающего реагента для гидрометаллургической переработки обусловлен особенностями ее взаимодействия с рудными минералами, а также возможностью разделения PЗЭ экстракцией ТБФ из азотнокислых растворов, проверенной в промышленной практике [4].

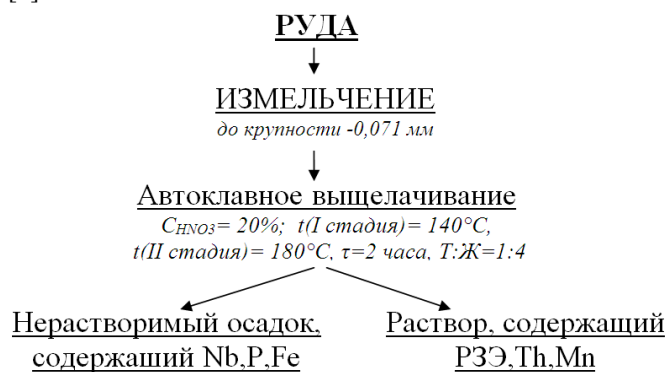


Рис. 1. Моделирующая гидрометаллургическая схема переработки малообъемных технологических проб Чуктуконского рудного поля

Результаты технологических исследований автоклавного азотнокислотного вскрытия указывают на селекцию PЗЭ от основной массы железа и фосфора, в раствор переходит не более 32–37 %  $Fe_2O_3$  и не более 10–12 %  $P_2O_5$ . Наличие в пробах повышенного содержания железосодержащих минералов влияет на показатель степени извлечения  $\Sigma PЗЭ$  в раствор из-за капсулирования фосфатов редкоземельных элементов. Вариации по величине извлечения  $\Sigma PЗЭ$  в жидкую фазу (44,0–100,0 %) также могут быть связаны с влиянием на показатели извлечения PЗЭ соотношения  $Ce^{4+}$  (нерастворимого в минеральных кислотах) и  $Ce^{3+}$  (рис. 2, 3) в пробах.

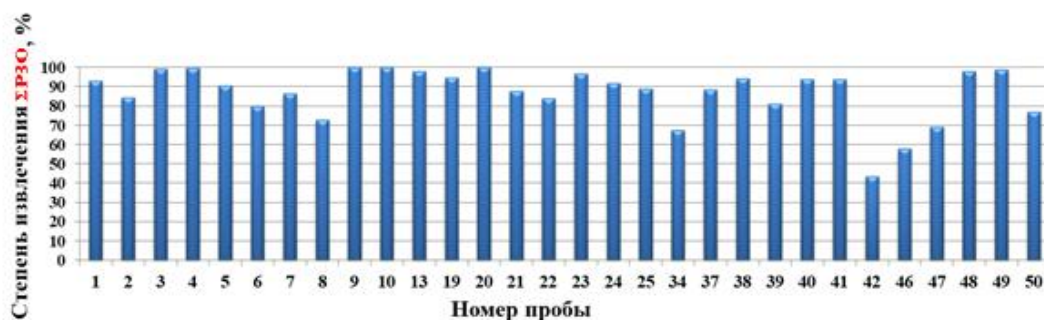


Рис. 2. Извлечение  $\Sigma P_2O_5$  в азотнокислый раствор из малых технологических проб

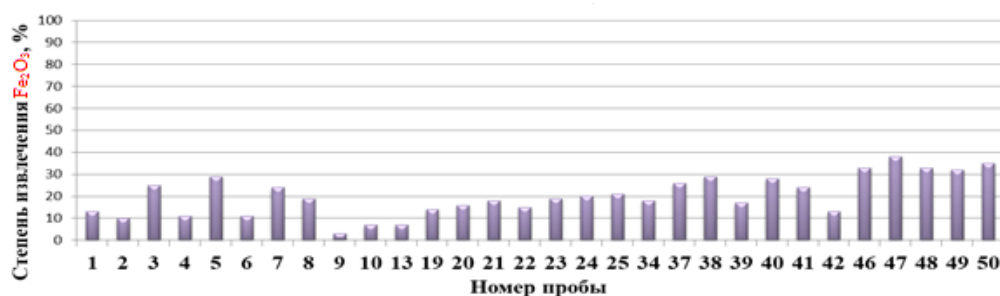


Рис. 3. Извлечение  $Fe_2O_3$  в азотнокислый раствор из малых технологических проб

На стадии гидрометаллургической переработки также может быть решена задача отделения редкоземельных металлов от фосфора. Удаление фосфора из раствора достигается проведением процесса в гидротермальных условиях при 200–230 °С. В этих условиях нитраты железа разлагаются и фосфор осаждается в виде малорастворимых гидроксиферрофосфатов. Таким образом, последовательное повышение температуры автоклавного выщелачивания с 140–160°С до 200–230 °С способствует более селективному концентрированию фосфора и железа в нерастворимом остатке. Ниобий практически полностью концентрируется в кеке от выщелачивания во всех изученных пробах (рис. 4).

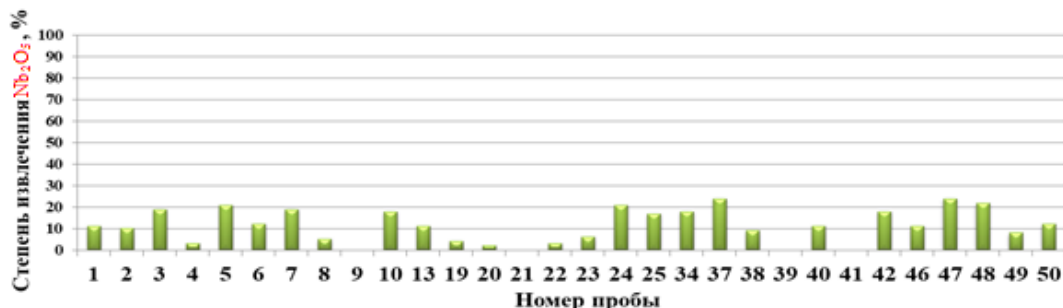


Рис.4. Извлечение  $Nb_2O_5$  в азотнокислый раствор из малых технологических проб

Марганец при гидрометаллургической переработке ведет себя неоднозначно, извлекается в азотнокислый раствор от 12,19 до 98,57 %. При этом для большинства проб извлечение марганца не превышает 30 %. Такое поведение марганца может быть связано как с сорбированием его на поверхности гидроксидов железа, так и с недоизвлечением из марганцевых оксидных минералов (пиролюзита, псиломелана). Корреляционной зависимости между содержаниями в исходных пробах фосфора, железа, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и извлечением марганца не прослеживалось (рис. 5).

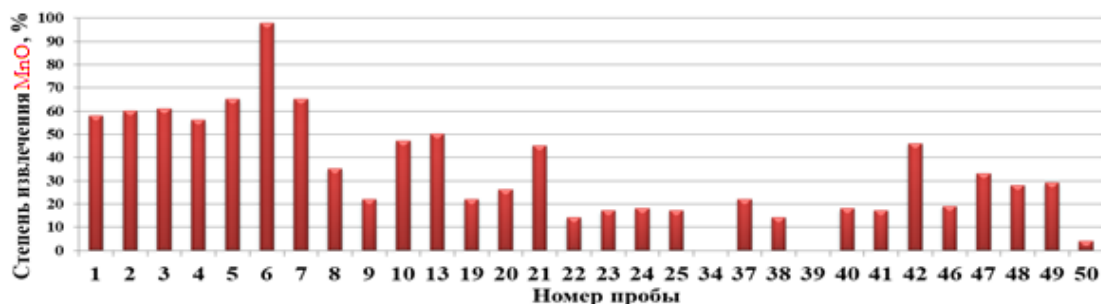


Рис. 5. Извлечение  $MnO$  в азотнокислый раствор из малых технологических проб



Таким образом, технологические исследования малообъемных технологических проб пироксид-монацит-гётитовых руд Чукотского рудного поля при проведении геолого-технологического картирования показали особенности их поведения при гидрометаллургической переработке и характер распределения ценных ( $\Sigma \text{PЗЭ}$ , Nb, Mn, Fe) и примесных компонентов по продуктам передела. Для переработки руды с высоким содержанием железа, ниобия и марганца могут быть введены дополнительные операции (очистка растворов, введение восстановителя с целью повышения степени извлечения марганца в раствор). Изменение режимов азотнокислого выщелачивания с последующим уточнением условий влияет на выбор метода последующей переработки ниобийсодержащего кека.

#### Литература

1. Ультрадисперсные частицы в переработке руд цветных и редких металлов Красноярского края / Ю. Л. Михлин и др.; под ред. Ю. Л. Михлина. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2016. С. 62.
2. Технологическая оценка пироксид-монацит-гётитовых руд Чукотского рудного поля в рамках геолого-технологического картирования / Н. А. Пермякова и др. // Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плакские чтения — 2017): мат-лы междунар. науч. конф. (Красноярск, 12–15 сентября 2017 г.). Красноярск, 2017. С. 66–68.
3. Комплексный подход к технологической оценке пироксид-монацит-гётитовых руд / С. И. Ануфриева и др. // Сборник материалов международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ — 2017» (Москва, 21–22 июня 2017 г.). М., 2017. С. 67–70.
4. Пат. Рос. Федерация 2576763, МПК C22B59/00, C22B3/38. Способ экстракционного разделения редкоземельных металлов из азотнокислых растворов / Бумбуров В. Г., Бекетов А. Р., Евсеев В. П., Поляков Е. В., Литвинов А. Ю.; заявитель и патентообладатель ОАО "НИИД" (RU). № 2014134568/02; заявл. 22.08.2014; опубл. 10.03.2016, Бюл. № 7.

#### Сведения об авторах

##### Пермякова Наталья Анатольевна

Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского, г. Москва, Россия  
permyakovana@mitht.ru

##### Лихникевич Елена Германовна

кандидат технических наук, Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского, г. Москва, Россия  
likhnikkevich@mail.ru

##### Отрубьянников Федор Иванович

Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского, г. Москва, Россия  
otrubbyannikov@vims-geo.ru

##### Permyakova Nataliya Anatol'evna

All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources Named after N. M. Fedorovsky, Moscow, Russia  
permyakovana@mitht.ru

##### Likhnikkevich Elena Germanovna

PhD (Engineering), All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources Named after N. M. Fedorovsky, Moscow, Russia  
likhnikkevich@mail.ru

##### Otrubbyannikov Fedor Ivanovich

All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources Named after N. M. Fedorovsky, Moscow, Russia  
otrubbyannikov@vims-geo.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.187-191

УДК 553.543

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СЕРПЕНТИНИТОВ

**С. А. Сагарунян, А. Г. Арустамян, Э. С. Агамян, Э. М. Назарян, А. С. Сагарунян**

*Институт общей и неорганической химии им. Манвеляна НАН, г. Ереван, Армения*

#### Аннотация

Кислотно-щелочным комбинированным методом проведена переработка серпентинитов. Показано, что при обработке серпентинита растворами сильных минеральных кислот степень выщелачивания магния в раствор можно довести до 95 мас. %. После очистки полученного раствора от примесей металлов нейтрализацией его используют для получения соединения магния по существующим технологиям, а при обработке твердой фазы каустической щелочью около ~ 90 мас. %  $\text{SiO}_2$ , содержащегося в ней, переходит в раствор. Полученные растворы и твердую фазу перерабатывают по существующим технологиям, получают соответствующие химические соединения.

#### Ключевые слова:

*серпентинит, кислота, щелочь, кремнезем, магний.*



## INVESTIGATION OF SERPENTINITE COMPLEX PROCESSING

S. A. Saharunyan, A. G. Arustamyan, E. S. Agamyan, E. M. Nazaryan, A. S. Saharunyan

*Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Republic of Armenia, Yerevan, Armenia*

### Abstract

A complex processing of serpentinites has been carried out by the acid-based combined method. It has been shown that when treating serpentinite solutions with strong mineral acids, the magnesium leaching degree in the solution can be adjusted up to 95 wt. %. After purification of the resulting solution from metal impurities by neutralization it is used to obtain the magnesium compound by existing technologies, while at processing the solid phase by caustic alkali ~ 90 wt. %  $\text{SiO}_2$  contained in it goes into the liquid phase. The obtained solutions and the solid phase are processed by existing technologies with obtaining of the corresponding chemical compounds.

### Keywords:

*serpentinite, acid, alkali, silica, magnesium.*

Серпентинит является вмещающей породой многих полезных ископаемых, поэтому его относят к многотоннажным отходам добывающей и обогащательной промышленности. В частности, на асбестоперерабатывающих предприятиях ежегодно образуются десятки миллионов тонн отхода с высоким содержанием измельченного серпентинита, отвалы которого занимают значительную площадь и представляют экологическую опасность.

В РА находятся высококремнеземистые магнийсодержащие горные породы, состоящие в основном из минералов группы серпентинита, таких как лизардит, хризотил, хризотил-асбест, антитеридит и др.

Для получения высококачественного магнезита и других соединений магния из горных пород и указанных отходов возникает необходимость их комплексной переработки, что позволит извлекать из них все полезные компоненты, получать дешевые товарные продукты, что, как следствие, приведет к снижению себестоимости производимых продуктов.

Существует много способов переработки серпентинитов, однако, наряду с преимуществами каждого способа, в них имеются и недостатки, которые ограничивают их применение. Рассмотрим их в отдельности.

1. Переработка серпентинитов растворами серной кислоты концентрации 20–50 мас. %. Процесс ведут при постоянном перемешивании в течение 2–3 ч. Получают осадок аморфного кремнезема с неразложившимися хромагнетитовыми минералами и жидкую фазу. Осадок подвергают электромагнитной сепарации, отделяют диоксид кремния от хромагнетитового концентрата. Для осаждения растворенных металлических примесей из жидкой фазы раствор нейтрализуют до  $\text{pH} = 7\text{--}8,5$ , осаждают ионы хрома, никеля и железа в виде гидроксидов. После отделения осадка фильтрат карбонизируют кальцинированной содой с выделением осадка (карбоната магния), который разлагают при  $700^\circ\text{C}$ , в результате чего получают оксид магния. Жидкую фазу выпаривают, получают сульфат натрия [1]. Несмотря на то что способ позволяет разлагать серпентинит, получать оксид магния, рудный концентрат и аморфный кремнезем, процесс переработки длительный и трудоемкий, а получаемый кремнезем имеет ограниченное применение.

2. Получение оксида магния из серпентинита. Сырье сплавляют с сульфатом аммония при  $250\text{--}400^\circ\text{C}$ , сплав выщелачивают водой, раствор нейтрализуют, осаждают примеси металлов в виде гидроксидов и отделяют фильтрацией [2]. Из фильтрата аммиаком сначала осаждают  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  при  $\text{pH} = 10,0\text{--}10,5$ , а затем при  $\text{pH} = 11,0\text{--}11,5$  карбонатом аммония осаждают карбонат магния. После этого оба осадка отмывают от сульфат-иона, далее подвергают термообработке при  $750^\circ\text{C}$ , в результате чего получают оксид магния. Полученный на стадии осаждения гидроксида магния раствор сульфата аммония упаривают и направляют на стадию спекания с серпентинитом, а выделившийся на этой стадии аммиак улавливают и используют для осаждения  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Несмотря на то что этот способ позволяет почти полностью извлекать магний из сырья в виде  $\text{MgO}$ , процесс переработки длительный, с большими энергетическими затратами. Кроме того, отделенные примеси металлов и кремнезема не перерабатываются.

3. Комплексная переработка магнии-силикатсодержащего сырья. Согласно этому способу обработку сырья проводят двухстадийным выщелачиванием серной кислотой [3]. Полученную пульпу фильтруют, раствор нейтрализуют аммиаком, разбавляют его 10–20 раз, вводят зародыши карбоната магния и проводят его карбонизацию газообразным углекислым газом при  $\text{pH} = 9,5\text{--}11,0$ . Полученный  $\text{MgCO}_3$  сушат при  $105\text{--}200^\circ\text{C}$ , затем прокаливают при температуре  $480\text{--}650^\circ\text{C}$ , в результате чего получают  $\text{MgO}$ . Несмотря на то что этот способ позволяет разлагать серпентинит, получать оксид магния, процесс переработки длительный, трудоемкий с большими материальными и энергетическими затратами.

4. Способ переработки серпентинитов, при котором их прокаливают при температуре  $680\text{--}750^\circ\text{C}$ , после чего обрабатывают 4–8 %-м раствором соляной кислоты при соотношении серпентинит : соляная кислота = 1 : (15–40). Затем горячую пульпу декантируют и фильтруют. Осадок высушивают, получают кремнезем, загрязненный примесями, а фильтрат выпаривают и отделяют кремниевую кислоту в виде золь-геля. В раствор, содержащий хлориды магния и

железа (III), добавляют соляную кислоту, исходя из расчета получения 4–8 %-го раствора соляной кислоты. Полученный раствор используют для обработки новой порции серпентинита. Далее эту процедуру повторяют 3–5 раз, используя новые порции прокаленного серпентинита. Концентрированный таким способом раствор при температуре 90 °С смешивают с серпентинитом, фильтруют, отделяют раствор хлорида магния от осадка, содержащего гидроксид железа (III). Осадок прокаливают при температуре 350–400 °С, получают красный пигмент, в котором содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  доходит до 16 мас. % [4]. Несмотря на то что предложенный способ переработки серпентинитов позволяет извлекать из них основную часть полезных компонентов, он имеет основной недостаток, ограничивающий его внедрение, который заключается в том, что проводят предварительную термообработку сырья при высоких температурах, а это с экономической и экологической точки зрения нецелесообразно.

5. Переработка серпентинитов соляной кислотой [5]. Установлено, что оптимальными являются следующие условия разложения: концентрация  $\text{HCl}$  19–20 мас. %, температура 95–100 °С, время выщелачивания 200 мин. Очистку раствора от примесей следует вести стехиометрическим количеством гидроксида магния при температуре не менее 80 °С. В результате переработки серпентинита образуется товарный раствор хлорида магния, высокодисперсный кремнезем и концентрат, содержащий хром, никель, железо и др. Несмотря на то что в работе проводится комплексная переработка серпентинита, процесс переработки длительный, полученный загрязненный примесями кремнезем будет иметь ограниченное применение.

6. Переработка серпентинитов азотной кислотой [6]. Согласно этому методу измельченное сырье подвергают магнитной сепарации, разделяют магнитную часть от немагнитной. Немагнитную часть выщелачивают азотной кислотой, отделяют  $\text{SiO}_2$ . Раствор нейтрализуют, осаждают Fe, Mn, Cr, Ni в виде гидроксидов, их промывают, смешивают с магнитной частью и используют для получения легирующей стали. Очищенный раствор нитрата магния упаривают, осаждают  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , который при 500–650 °С подвергают термическому гидролизу перегретыми парами воды, получая  $\text{MgO}$  и азотную кислоту. Несмотря на то что данный метод позволяет извлекать из серпентинита почти все ценные компоненты, полученный этим способом кремнезем по чистоте находит ограниченное применение.

Известны также другие способы кислотного разложения серпентинитов, которые существенно не отличаются друг от друга, и каждый из них имеет некоторые недостатки, что ограничивает их массовое применение.

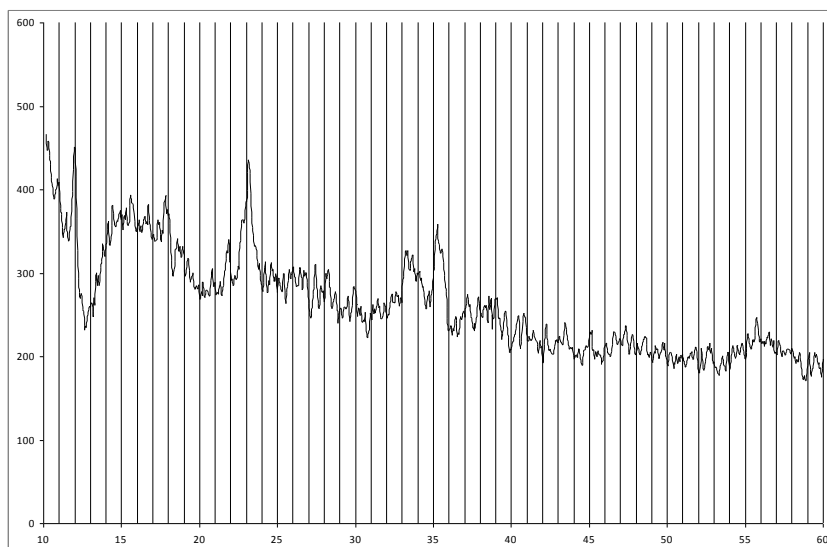
Исходя из вышеизложенного, целью настоящей работы является переработка серпентинитов по экономически выгодной, экологически чистой безотходной технологии.

Из серпентинитов Севанского месторождения взята проба, среднее содержание компонентов которой приведено в табл. 1.

Таблица 1

| Содержание компонентов в серпентините, мас. % |                  |                                |                                |                                |      |     |          |
|-----------------------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----|----------|
| MgO                                           | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | NiO | n. n. n. |
| 36,20                                         | 36,07            | 7,27                           | 2,70                           | 0,60                           | 0,20 | –   | 16,80    |

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошкообразных образцов серпентинита проводился методом порошков на дифрактометре “URD–63” с использованием  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения и никелевого фильтра. Идентификация линий дифрактограмм проводилась по данным JCPDS-ICDD 2004. Результаты анализа пробы серпентинита, обработанные на компьютере, приведены на рисунке. Из рентгенограммы видно, что серпентинит в основном состоит из серпентина + лизардита ( $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), карточка № 86-0403;  $d/n = 7,29_{100}$ ; тридимита ( $\text{SiO}_2$ ), карточка № 85-0419;  $d/n = 3,86_{100}$  и гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), карточка № 86-0550;  $d/n = 2,70_{100}$ .



Рентгенограмма пробы исходного серпентинита

Переработка серпентинита вышеуказанного состава проводилась предложенным нами кислотно-щелочным комбинированным способом [7]. Согласно предложенному способу, переработка серпентинита проводится в две стадии. На первой стадии процесс разложения серпентинита проводится растворами сильных минеральных кислот (соляной, серной, азотной) концентрации 15–20 % при температуре 80–90 °С. Процесс переработки ведется при постоянном перемешивании в течение 40 мин соляной кислотой. Кислота подается исходя из расчета растворения всех металлов, находящихся в серпентините. После кислотной обработки полученную суспензию фильтруют, твердую фазу промывают. В этом процессе примерно 57 % исходного сырья переходит в раствор. Выход компонентов в жидкую фазу составляет (мас. %): MgO — 94; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 97; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 100; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 2,01. Количество свободной соляной кислоты в растворе составляет ~ 6,1 % от её исходного содержания. В твердой фазе остаются в основном аморфный кремнезем и неразложившаяся часть сырья.

С целью очистки раствора хлористого магния от примесей металлов в него подают исходный серпентинит, примерно в полтора раза превышающий необходимое его количество, нужное для нейтрализации свободной кислоты и цементации металлических примесей. Процесс ведут при постоянном перемешивании при температуре 80 °С в течение 30 мин. В этом процессе свободная соляная кислота вступает в реакцию с серпентинитом, образуя хлорид магния в жидкой фазе и аморфный кремнезем в твердой фазе. При этом хлориды железа и хрома вступают в реакцию с серпентинитом, образуя гидроксиды трехвалентных железа, хрома и смесь MgO и SiO<sub>2</sub> в твердой фазе, а также MgCl<sub>2</sub> в жидкой фазе. О получении трехвалентного гидроксида железа свидетельствовало также окрашивание пульпы в красно-коричневый цвет.

Несмотря на то что в этом процессе pH пульпы доходит до 4–5, химический анализ раствора показал, что после переработки 100 г серпентинита, дальнейшего выщелачивания и промывки осадка остаточное количество железа в фильтрате в пересчете на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляло ~ 1,5 г. При дальнейшем увеличении количества подаваемого для осаждения железа серпентинита его остаточное содержание в растворе не менялось. По всей вероятности, указанное количество железа в растворе находилось в двухвалентном состоянии, которое при данном значении pH среды не осаждалось. Для конечной очистки раствора хлористого магния в условиях опыта в него подавали Mg(OH)<sub>2</sub> в количестве, эквивалентном хлористому железу и хрому. Полученный очищенный раствор хлористого магния можно перерабатывать по существующим технологиям. Содержание компонентов промытой твердой фазы, образованной после проведения вышеописанных процессов, приведено в табл. 2.

Таблица 2

| Содержание компонентов в осадке, мас. % |                                |       |                                |                                |     |          |
|-----------------------------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|-----|----------|
| SiO <sub>2</sub>                        | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | n. n. n. |
| 35,57                                   | 13,00                          | 31,20 | 1,60                           | 2,50                           | —   | 13,00    |

Данные табл. 2 показывают, что полученный остаток по составу близок к серпентиниту, поэтому рекомендуется его посылать в процесс переработки серпентинитов растворами кислот.

На второй стадии после кислотной обработки серпентинита с целью выщелачивания из остатка кремнезема его обрабатывают каустической содой концентрации Na<sub>2</sub>O = 180–220 г·дм<sup>-3</sup> исходя из расчета сохранения соотношения Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> = 1,5 : 1,0. Процесс ведут при температуре 40–45 °С, постоянном перемешивании в течение 40–45 мин.

Полученную при этом пульпу фильтруют, твердую фазу промывают и прокаливают. Получают обогащенный металлами концентрат, в котором содержание полезных компонентов составляет (мас. %): MgO — 23,0; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 48,76; SiO<sub>2</sub> — 15,82; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 12,75. Этот концентрат можно использовать для получения легированной стали, в качестве наполнителя, для производства магнезиальных кирпичей и в качестве компонента краски (охры). В этом процессе выход SiO<sub>2</sub> в раствор составляет примерно 90 мас. %.

Полученный в этом процессе щелочно-кремнеземистый раствор охлаждают при постоянном перемешивании до 15–20 °С, получают пульпу, содержащую кристаллический девятиводный метасиликат натрия. Ее фильтруют на центрифуге, твердый остаток упаковывают как товарный продукт. Полученный фильтрат (фугат), в котором содержание Na<sub>2</sub>O находится в пределах 120–130 г·дм<sup>-3</sup>, а SiO<sub>2</sub> — 25–30 г·дм<sup>-3</sup>, частично используют для выщелачивания осадка, полученного на первой стадии процесса, а остальную часть подвергают выпарке, корректируют, получают щелочно-кремнеземистый раствор, пригодный для получения девятиводного метасиликата натрия.

Из полученного щелочно-кремнеземистого раствора и аморфного кремнезема можно получить также жидкое стекло. С этой целью готовят пульпу, состоящую из метасиликата натрия и аморфного кремнезема при их необходимом модуле. Процесс ведут при температуре 45–60 °С, постоянном перемешивании в течение 35–40 мин.

С целью получения кремнезема (белой сажи) из полученного отфильтрованного щелочно-кремнеземистого раствора его подвергают карбонизации. Процесс ведут при постоянном перемешивании при температуре 70–80 °С газо-воздушной смеси, содержащей 12 % CO<sub>2</sub>. В этом процессе получают твердую фазу — белую сажу — и жидкую фазу — кальцинированную соду. Каустификацией кальцинированной соды известковым молоком получают каустическую соду, которую возвращают в процесс.

Разработаны и экспериментально обоснованы новые технологические направления кислотно-щелочной переработки серпентинитов с получением полезных продуктов.

Разработанная технология переработки серпентинитов, по сравнению с существующими, имеет следующие преимущества с экологической и экономической точек зрения: не проводится предварительная

термообработка сырья; обработка сырья проводится более концентрированными растворами кислот и в короткий срок; для очистки раствора хлористого магния от примесей металлов в основном используется исходный серпентинит; технология позволяет восстановить использованную каустическую соду и вернуть ее в процесс; технология позволяет получать продукты высокой степени чистоты; разработанная технология является безотходной.

Новизна проведенного исследования подтверждается тем, что он защищен авторским свидетельством.

#### Литература

1. Пат. Рос. Федерация, СО1 В33/142, СО1 F 5/02. Способ комплексной переработки серпентинита / Велинский В. В., Гусев Г. М. № 2097322; опубл. 1997.
2. Пат. Рос. Федерация, СО1F5/06. Способ получения оксида магния из серпентинита / Кузнецова Т. В., Иоффе Е. М., Колбасов В. М., Чертков А. А., Сагалаевич Ю. Д. и др. № 2011638; опубл. 1994.
3. Пат. Рос. Федерация, С1. Способ комплексной переработки магний-силикатосодержащего сырья / Григорович М. Г., Иванович Л. И., Кузьмина Р. В. № 2285666; опубл. 2006.
4. Пат. Рос. Федерация, С2. Способ комплексной обработки серпентинитов / Зулумян Н. О., Исаакян А. Р., Овсепян Т. А., Казанчян А. М., Терзян А. М. № 2407704; опубл. 2007.
5. Нажарова Л. Н. Солянокислая переработка серпентинита: автореф. дис. ... к. т. н. Казань, 1999. 152 с.
6. Пат. Рос. Федерация, СО1F. Способ переработки серпентинита / Каличенко И. И., Габдуллин А. Н. № 2292300; опубл. 2005.
7. Пат. Республика Армения, СО1 В33/00, СО9 С1/00. Способ комплексной переработки серпентинитов / Сагарунян С. А., Арустамян А. Г., Агамян Э. С., Аракелян А. М., Сагарунян А. С. № 2953 А; опубл. 2014.

#### Сведения об авторах

##### Сагарунян Сергей Александрович

кандидат технических наук, Институт общей и неорганической химии им. Манвеляна НАН, г. Ереван, Армения

##### Макарян Ирина Мкртичевна

Институт общей и неорганической химии им. Манвеляна НАН, г. Ереван, Армения

##### Арустамян Аннета Георгиевна

Институт общей и неорганической химии им. Манвеляна НАН, г. Ереван, Армения

##### Назарян Эдита Мушеговна

кандидат химических наук, Институт общей и неорганической химии им. Манвеляна НАН, г. Ереван, Армения

editanazaryan50@gmail.com

##### Сагарунян Алиса Сергеевна

Институт общей и неорганической химии им. Манвеляна НАН, г. Ереван, Армения

##### Saharunyan Sergey Aleksandrovich

PhD (Engineering), Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Republic of Armenia, Yerevan, Armenia

##### Makaryan Irina Mkrtichevna

Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Republic of Armenia, Yerevan, Armenia

##### Arustamyan Annieta Georgyevna

Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Republic of Armenia, Yerevan, Armenia

##### Nazaryan Edita Musheghovna

PhD (Chemistry), Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Republic of Armenia, Yerevan, Armenia

editanazaryan50@gmail.com

##### Saharunyan Alisa Sergeyevna

Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Republic of Armenia, Yerevan, Armenia

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.191-196

УДК [622.7 + 669.29] : 551.521

#### РАДИАЦИОННАЯ ОЦЕНКА ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ РЕДКОМЕТАЛЛЬНОЙ РУДЫ ЗАШИХИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

**А. А. Смирнов<sup>1,2</sup>, П. В. Икконен<sup>1</sup>, А. В. Кознов<sup>2</sup>, В. Д. Соколов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

<sup>2</sup> ООО «РусАтомЭкспертиза», г. Москва, Россия

<sup>3</sup> АО «ТЕХНОИНВЕСТ АЛЪЯНС», г. Москва, Россия

#### Аннотация

Дана радиационная оценка продуктов комплексного обогащения редкометалльной руды Зашихинского месторождения. Представлены радиационно-гигиенические характеристики и

классификация по содержанию природных радионуклидов (ПРН) продуктов обогащения, в том числе конечных концентратов и отвальных хвостов. Определено, что исходная руда относится к III классу материалов, цирконовый и колумбитовый концентраты — к IV, отвальные хвосты — к I категории производственных отходов, содержащих ПРН.

**Ключевые слова:**

*радиационная оценка, радиационная безопасность, редкометалльное сырье, Зашихинское месторождение.*

**RADIOLOGICAL ASSESSMENT OF THE PROCESSING PRODUCTS OF RARE METAL ORE (ZASHIKHINSK ORE DEPOSIT)**

**A. A. Smirnov<sup>1,2</sup>, P. V. Ikkonen<sup>1</sup>, A. V. Koznov<sup>2</sup>, V. D. Sokolov<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*

<sup>2</sup> *RusAtomEkspertiza Open Company, Moscow, Russia*

<sup>3</sup> *TEKHNOINVEST ALYANS JSC, Moscow, Russia*

**Abstract**

The paper gives a radiation assessment of the processing products of rare metal ore (Zashikhinsk ore deposit). Radiation-hygienic characteristics of the processing products, including final concentrates and tailings, and their classification in terms of the natural radio-nuclide (NRN) content, are given. It has been determined that, according to the material classification, feed ore is classified as Class III, zircon and columbite concentrates as Class IV, final tailings as Class I of industrial wastes containing NRN.

**Keywords:**

*radiation assessment, radiation safety, rare-metal raw materials, Zashikhinsk ore deposit.*

Сегодня потребление ниобия и тантала в мире быстро растет [1]. Благодаря своим уникальным свойствам эти металлы нашли свое применение в электронике, металлургии, машиностроении и атомной промышленности.

По разведанным запасам тантала Россия занимает первое место в мире, ниобия — второе [2]. Однако в настоящее время Россия является импортером этих металлов. Единственным источником ниобия, тантала и редкоземельных элементов в промышленных масштабах в стране является лопаритовый концентрат, получаемый из лопаритовой руды Ловозерского месторождения в Мурманской области [2, 3]. Для решения проблемы дефицита редкометалльного и редкоземельного сырья в стране правительством РФ разработана и утверждена подпрограмма № 15 от 30 января 2013 г. «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов», входящая в государственную программу «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности на период до 2020 года» [4]. В рамках этой подпрограммы в 2014–2015 гг. по заказу ЗАО «ТЕХНОИНВЕСТ АЛЪЯНС» была проведена отработка и оптимизация предложенной технологии комплексного обогащения редкометалльной руды Зашихинского месторождения с получением колумбитового и цирконового концентратов на опытно-промышленной установке Горного института Кольского научного центра РАН. Испытания проводились на крупнотоннажных представительных технологических пробах руды Зашихинского месторождения.

Помимо чистых и высокочистых оксидов ниобия и тантала из концентратов планируется получение (при положительных технико-экономических показателях) диоксида циркония моноклинного, а также чистых суммарных оксидов редкоземельных металлов преимущественно среднетяжелой группы и иттрия.

Одной из особенностей, затрудняющих переработку редкометалльного сырья, является высокое содержание в них природных радионуклидов (ПРН) рядов  $^{238}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$  [5, 6]. При добыче, обогащении и переработке такого сырья происходит перераспределение ПРН и их аккумуляция в конечных продуктах — концентратах редких и редкоземельных металлов.

Сегодня проблема изучения потоков и баланса распределения ПРН обсуждаются на самом высоком уровне, а материалы по данной проблеме представляются в докладах МАГАТЭ и НКДАР ООН [7, 8].

С целью изучения распределения радионуклидов по технологическим переделам, а также получения исходных данных для проектирования Зашихинского ГОКа, во время опытно-промышленных испытаний Региональной лабораторией радиационного контроля ИХТРЭМС КНЦ РАН выполнены радиологические исследования и дана радиационная оценка продуктам обогащения редкометалльной руды Зашихинского месторождения. Также были проведены расчеты баланса распределения ПРН и радиационных факторов для промышленной схемы обогащения.

Для определения радиационно-гигиенических характеристик продуктов обогащения использовалось понятие «эффективная удельная активность» ( $A_{\text{эфф.}}$ ), которая является интегральной характеристикой радиоактивности материала и определяется по формуле:  $A_{\text{эфф.}} = A_{\text{Ra}} + 1,3 A_{\text{Th}} + 0,09 A_{\text{K}}$ , где  $A_{\text{Ra}}$  и  $A_{\text{Th}}$  — удельные активности  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{232}\text{Th}$ , находящихся в равновесии с остальными членами уранового и ториевого семейства;  $A_{\text{K}}$  — удельная активность  $^{40}\text{K}$  [9, 10]. По этому показателю проводилась предварительная оценка радиационной опасности производства в соответствии с требованиями санитарных норм и правил.

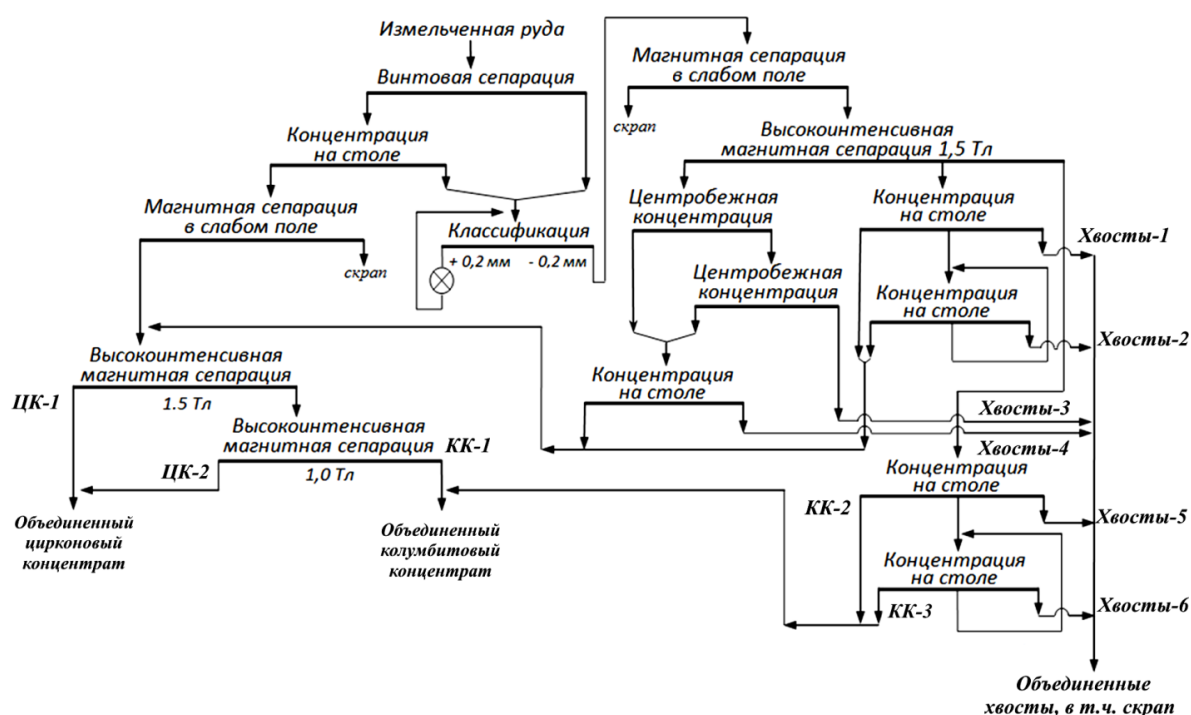


Рис. 1. Комбинированная гравитационно-магнитная технологическая схема комплексного обогащения редкометалльной руды Зашихинского месторождения

Исходная руда характеризовалась повышенным содержанием ПРН. Так, измеренные значения  $A_{эфф.}$  составили  $1794 \pm 260$  Бк/кг. Согласно СанПиН 2.6.1.2800-10 (п. 5.2) исходное сырье относится к III классу материалов по удельной активности ПРН, что накладывает определенные требования по обеспечению радиационной безопасности при работах. Основной вклад в  $A_{эфф.}$  исходной руды вносит  $^{232}\text{Th}$  (табл. 1).

Таблица 1

Удельная активность и вклад природных радионуклидов в  $A_{эфф.}$  исходной руды

| Радионуклид       | Удельная активность, Бк/кг | Вклад в $A_{эфф.}$ , % |
|-------------------|----------------------------|------------------------|
| $^{226}\text{Ra}$ | $294 \pm 39$               | 16                     |
| $^{232}\text{Th}$ | $1097 \pm 121$             | 80                     |
| $^{40}\text{K}$   | $829 \pm 205$              | 4                      |

В дальнейшем, при обогащении измельченной руды, идет перераспределение ПРН по технологическим пределам с аккумуляцией радионуклидов в колумбитовом (КК) и цирконовом концентратах (ЦК), в которых наблюдались максимальные значения  $A_{эфф.}$  (табл. 2).

Таблица 2

Радиационно-гигиенические характеристики черновых и товарных (объединенных) концентратов

| Шифр пробы              | Удельная активность, Бк/кг |                   |                 | $A_{эфф.}$ , Бк/кг | Класс материала |
|-------------------------|----------------------------|-------------------|-----------------|--------------------|-----------------|
|                         | $^{226}\text{Ra}$          | $^{232}\text{Th}$ | $^{40}\text{K}$ |                    |                 |
| Колумбитовый концентрат |                            |                   |                 |                    |                 |
| КК–1                    | $6970 \pm 1165$            | $32860 \pm 3549$  | $< 1500$        | $49820 \pm 5779$   | IV              |
| КК–2                    | $6250 \pm 1050$            | $28870 \pm 2940$  | $< 5000$        | $44235 \pm 4870$   | IV              |
| КК–3                    | $6400 \pm 780$             | $29890 \pm 2396$  | $< 4000$        | $45620 \pm 3895$   | IV              |
| Объединенный КК         | $6450 \pm 700$             | $31150 \pm 3470$  | $< 1500$        | $47080 \pm 5207$   | IV              |
| Цирконовый концентрат   |                            |                   |                 |                    |                 |
| ЦК–1                    | $12250 \pm 1419$           | $29170 \pm 2872$  | $< 4500$        | $50557 \pm 5249$   | IV              |
| ЦК–2                    | $14455 \pm 1649$           | $32110 \pm 3436$  | $< 3900$        | $56549 \pm 6116$   | IV              |
| Объединенный ЦК         | $12300 \pm 1337$           | $31140 \pm 3450$  | $< 4400$        | $53178 \pm 5822$   | IV              |

По сравнению с исходной рудой  $A_{эфф.}$  в концентратах увеличилась в 26–30 раз. Из-за высокого содержания ПРН данные продукты могут создавать повышенные дозовые нагрузки на работников. Так, МАЭД на поверхности транспортной упаковки цирконового (масса 49 кг) и колумбитового (масса 42 кг) концентратов составила 3,2 и 3,8 мкЗв/ч соответственно. Поскольку концентраты относятся к IV классу, работа с ними должна проводиться с соблюдением требований безопасности, предусмотренные нормативными правовыми актами в области радиационной гигиены [9, 10].

Также, в ходе опытно-промышленных испытаний на различных стадиях обогащения были получены отвальные хвосты, радиационные характеристики которых приведены в табл. 3.

Таблица 3

Радиационно-гигиенические характеристики хвостов обогащения

| Шифр пробы          | Удельная активность, Бк/кг |                   |                 | $A_{эфф.}$ , Бк/кг | Категория отходов |
|---------------------|----------------------------|-------------------|-----------------|--------------------|-------------------|
|                     | $^{226}\text{Ra}$          | $^{232}\text{Th}$ | $^{40}\text{K}$ |                    |                   |
| Хвосты–1            | $79 \pm 15$                | $526 \pm 80$      | $1043 \pm 260$  | $857 \pm 142$      | I                 |
| Хвосты–2            | $180 \pm 35$               | $410 \pm 52$      | $844 \pm 240$   | $789 \pm 124$      | I                 |
| Хвосты–3            | $150 \pm 26$               | $620 \pm 93$      | $995 \pm 120$   | $1046 \pm 161$     | I                 |
| Хвосты–4            | $104 \pm 20$               | $287 \pm 48$      | $941 \pm 235$   | $562 \pm 104$      | I                 |
| Хвосты–5            | $279 \pm 54$               | $1201 \pm 179$    | $1343 \pm 330$  | $1961 \pm 316$     | II                |
| Хвосты–6            | $570 \pm 75$               | $2150 \pm 223$    | $1179 \pm 290$  | $3471 \pm 390$     | II                |
| Хвосты объединенные | $141 \pm 27$               | $601 \pm 89$      | $1004 \pm 185$  | $1014 \pm 161$     | I                 |

Из таблицы 3 видно, что хвосты, полученные на различных технологических переделах, существенно различаются по содержанию ПРН,  $A_{эфф.}$  которых варьирует в значительных пределах, а некоторые относятся к II категории. При обращении с отходами II категории предъявляются дополнительные требования по обеспечению радиационной безопасности. Необходим контроль доз работников предприятия, ограничения по месту размещения хвостохранилища, создание дополнительных инженерных барьеров для ограничения миграции радионуклидов в окружающую среду. В то же время их количество составляет всего 3 % от массы всех отходов, а вклад в суммарную активность хвостов составляет 6,9 %. В ходе единого непрерывного процесса обогащения происходит разубоживание хвостов 5, 6 и уменьшение активности до допустимых значений, позволяющих отнести объединенные отходы к I категории. Для этой категории отходов нет ограничений по радиационному фактору при их обращении, что, в свою очередь, не приведет к увеличению эксплуатационных затрат за счет сооружения инженерных барьеров и возможных логистических издержек из-за дополнительных требований к выбору площадки размещения хвостохранилища.

Эффективная удельная активность объединенных хвостов по сравнению с исходной рудой снизилась в 1,8 раз, что, безусловно, очень важно, поскольку позволяет уменьшить влияние на окружающую среду и снизить коллективную дозу на работников предприятия. Однако с учетом неопределенности измерений  $A_{эфф.}$  объединенных хвостов может достигать 1175 Бк/кг, что весьма близко к предельным значениям для отходов I категории (1500 Бк/кг). Этот факт, безусловно, необходимо учитывать при проектировании и эксплуатации горно-обогатительного комбината, где схема обогащения будет несколько отличаться от схемы, примененной при опытно-промышленных испытаниях.

Также в отвалы направлялся скрап с магнитной сепарации в слабом поле, относящийся к II категории, но его вклад в суммарную активность отходов обогащения составлял всего 0,3 %.

Если использовать хвосты как строительный материал, то они относятся к IV классу, и вопрос об их использовании решается в каждом случае отдельно на основании санитарно-эпидемиологического заключения.

Эффективная удельная активность промежуточных продуктов варьировала от 600 до 59000 Бк/кг. Если провести классификацию по удельной активности ПРН, то к I классу относится 1-й продукт, ко II — 4-й, к III — 6-й, к IV классу — 7-й. К материалам I класса не предъявляется никаких требований по радиационной безопасности, и они могут использоваться без ограничений по радиационному фактору. При работе с минеральным сырьем с  $A_{эфф.}$  более 740 Бк/кг, т. е. для классов II–IV, необходимо проведение радиационного контроля, включающего контроль за эффективной дозой работников, а также за  $A_{эфф.}$  ПРН в используемом сырье.

Суммарная активность альфа-радионуклидов в сливах (проливах, в воде хвостов обогащения) и оборотной воде находилась в пределах 0,06–0,5 Бк/кг и 0,6–0,95 Бк/кг — по бета-активным радионуклидам. Суммарная альфа-активность сливов с отдельных технологических переделов превышают нормируемое значение до 2,5 раз, но при этом их объемы незначительны, и объединенные сливные и оборотные воды не превышают 0,2 Бк/кг. По суммарной бета-активности превышения нормируемого значения 1,0 Бк/кг не обнаружено ни в одной пробе, поэтому определения радионуклидного состава не требовалось. Стоит отметить, что при проектировании обогатительной фабрики планируется прохождение оборотной воды через осветлитель и отстойник, где будет происходить её дополнительная очистка от взвесей, содержащих ПРН.

Во всех продуктах, полученных в ходе обогащения, как и в исходной руде, основной вклад в  $A_{эфф.}$  вносил  $^{232}\text{Th}$  и варьировал от 65 до 85 %,  $^{226}\text{Ra}$  составил 13–27 %. Вклад  $^{40}\text{K}$  был существенным только в отвальных хвостах и достигал 18 %. В итоге в ходе обогащения происходит примерно равное разделение  $^{238}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$  между

хвостами и товарными концентратами, при этом выход концентратов составляет 15 кг на тонну руды, т. е. примерно 50 % всего  $^{238}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$  аккумулируется в 1,5 % продуктов, полученных в процессе обогащения (рис. 2).

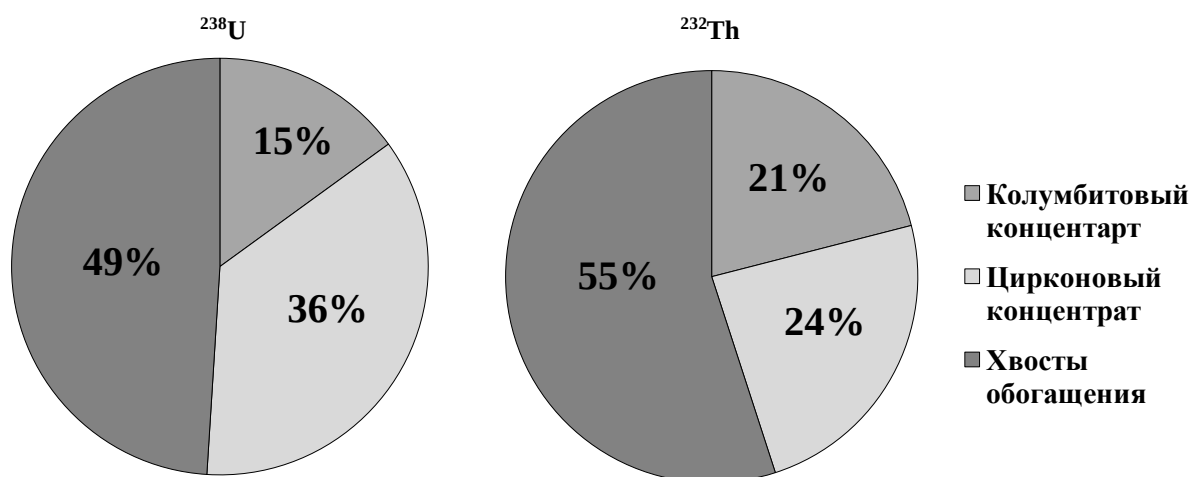


Рис. 2. Распределение  $^{238}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$  в конечных продуктах обогащения руды Зашихинского месторождения

### Заключение

Данные, полученные в ходе испытаний, в том числе и радиационная оценка продуктов обогащения редкометалльной руды Зашихинского месторождения, легли в основу разработки технологического регламента для проектирования горно-обогатительного комбината с оценкой радиационной опасности производства. В 2016 г. по техническому заданию ЗАО «ТЕХНОИНВЕСТ АЛЪЯНС». Технологический регламент для проектирования промышленной обогатительной фабрики производительностью 1,0 млн т редкометалльной руды в год разработан ЗАО «Фирма «ИНЖИНИРИНГ ДОБЕРСЕК ГмбХ»».

Вследствие того что исходная руда и практически все промежуточные продукты обогащения, в том числе цирконовый и колумбитовый концентраты, имеют  $A_{\text{эфф.}}$  более 740 Бк/кг, то на проектируемом предприятии необходимы мероприятия по обеспечению радиационной безопасности. В частности, требуется проведение постоянного контроля за индивидуальными дозами облучения работников и контроль за значениями  $A_{\text{эфф.}}$  исходной руды и продуктов её обогащения.

Отвалы хвостов относятся к I категории отходов по удельной активности ПРН. Обращение с производственными отходами данной категории и их складирование осуществляется без каких либо ограничений по радиационному фактору.

Коллектив авторов выражает благодарность Мельник Наталии Александровне, возглавлявшей работы по радиационной оценке технологической схемы обогащения в 2014 г.

### Литература

1. Niobium (Columbium) and Tantalum Statistics and Information. Annual Publications for 1996–2017 year United States Geological Survey [Электронный ресурс]. URL: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/niobium>.
2. Перспективы рационального освоения комплексных ниобий-тантал-редкоземельных месторождений России / Г. Г. Машковцев и др. // Разведка и охрана недр. 2011. № 6. С. 9–13.
3. Перспективы Зашихинского / В. В. Перфильев и др. // Редкие земли. 2017. № 1 (8). С. 142–151.
4. Распоряжение Правительства РФ от 30 января 2013 г. № 91-р «Об утверждении в новой редакции государственной программы «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности». Доступ из СПС «КонсультантПлюс».
5. Мельник Н.А. Радиоэкологические аспекты переработки минерального сырья Кольского региона // Цветные металлы. 2012. № 8. С. 84–89.
6. Chenghui M. Radiation safety regulatory policy and rule for NORM industries in China // Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM VII): Proc. of Int. Symposium (Beijing, China, 22–26 April 2013). P. 241–252.
7. Assessing the need for radiation protection measures in work involving minerals and raw material. Vienna: IAEA, 2006. 56 p.
8. Sources and Effects of Ionizing Radiation (Report to the General Assembly), Annex B: Exposures from Natural Radiation Sources, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR). N. Y.: UN, 2000. 76 p.



9. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010): СП 2.6.1.2612-10: пост. Главного государственного санитарного врача РФ от 26.04.2010 № 40 (ред. от 16.09.2013). Доступ из СПС «КонсультантПлюс».
10. Гигиенические требования по ограничению облучения населения за счет источников ионизирующего излучения: СанПиН 2.6.1.2800-10: пост. Главного государственного санитарного врача РФ от 24.12.2010 N 171. Доступ из СПС «КонсультантПлюс».

#### **Сведения об авторах**

##### **Смирнов Андрей Анатольевич**

инженер 1-й категории, эксперт, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия; ООО «РусАтомЭкспертиза», г. Москва, Россия  
smirnov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Икконен Петр Владимирович**

инженер 1-й категории, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
Ikkonen.p@mail.ru

##### **Кознов Александр Венедиктович**

кандидат физико-математических наук, генеральный директор, ЗАО «ТЕХНОИНВЕСТ АЛЪЯНС», г. Москва, Россия  
koznov@columbite.ru

##### **Соколов Владимир Дмитриевич**

управляющий директор — руководитель проекта, ЗАО «ТЕХНОИНВЕСТ АЛЪЯНС», г. Москва, Россия,  
sokolov@columbite.ru

##### **Smirnov Andrey Anatolievich**

Engineer, Expert, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia, RusAtomEkspertiza Open Company, Moscow, Russia  
smirnov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Ikkonen Pyotr Vladimirovich**

Engineer, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
Ikkonen.p@mail.ru

##### **Koznov Alexander Venediktovich**

PhD (Physics & Mathematics), Director general, TEKHNOINVEST ALYANS JSC, Moscow, Russia  
koznov@columbite.ru

##### **Sokolov Vladimir Dmitrievic**

Managing Director — Project Manager, TEKHNOINVEST ALYANS JSC, Moscow, Russia  
sokolov@columbite.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.196-200

УДК 622.765 : 621.039

## **НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ПЕРОВСКИТА**

**М. С. Хохуля<sup>1</sup>, Л. Г. Герасимова<sup>2</sup>, А. И. Николаев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Горный институт ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

<sup>2</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

#### **Аннотация**

Предложен эффективный метод выделения перовскитового концентрата, содержащего до 50 % диоксида титана, основанный на гравитационном принципе разделения материала с использованием винтовой сепарации и концентрации его на столе. Показано, что добавка в реакционную массу при азотнокислотном вскрытии концентрата 2–3 мас. %  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  способствует более интенсивному разрушению зерен минерала за счет высокой активности реагента. Предварительное тонкое измельчение концентрата способствует повышению скорости разложения и снижению продолжительности процесса в 2,5–3 раза. Реализация полученных результатов позволит повысить технологичность схем подготовки и переработки перовскитового концентрата.

#### **Ключевые слова:**

*руда, перовскит, диоксид титана, магнитная сепарация, гравитационное обогащение, концентрат, азотнокислотное разложение, извлечение компонентов в жидкую фазу, степень вскрытия.*

M. S. Khokhulya<sup>1</sup>, L. G. Gerasimova<sup>2</sup>, A. I. Nikolaev<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Mining Institute of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

<sup>2</sup> I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

### Abstract

Authors propose an effective method for yielding perovskite concentrate containing up to 50 % of titanium dioxide based on the gravitational principle of material separation using spiral separation and further concentration on a table. It has been shown that the addition of 2–3 % of the  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  mass fraction to the reaction mass during the nitric acid opening of the concentrate promotes more intensive destruction of the mineral grains due to the high activity of the reagent. Preliminary fine grinding of the concentrate helps to increase the rate of decomposition and reduce the duration of the process by 2,5–3 times. Implementation of the obtained results will allow increasing the feasibility of preparation and processing schemes for perovskite concentrate.

### Keywords:

ore, perovskite, titanium dioxide, magnetic separation, gravity concentration, concentrate, nitric acid decomposition, extraction of components into liquid phase, degree of opening.

Одним из наиболее перспективных и изученных объектов редкометалльного сырья является Африкандское месторождение перовскитовых руд. Общие запасы руд месторождения составляют 626,2 млн т, в которых сосредоточено до 52,2 млн т  $\text{TiO}_2$ . Среднее содержание диоксида титана в рудах составляет 9,2 %.

Перовскитовые руды занимают особое место из-за специфики химического состава перовскита (около 55–56 % двуоксида титана, примерно 1 % пятиокиси тантала и ниобия и до 4 % суммы редких земель) и отсутствия аналогов промышленной эксплуатации подобных руд в мировой практике. В среднем руда содержит до 45 % полезных компонентов, представленных двумя минералами: перовскитом — 21,5 % и титаномагнетитом — 23,5 %; титаномагнетит содержит 60–63 % железа, 6–9 %  $\text{TiO}_2$  и 0,1 %  $\text{V}_2\text{O}_5$  [1].

Характеристика вещественного состава руды (рис. 1), прошедшей цикл дробления, показала наличие в ней более 15 % перовскита, 10,6 % титаномагнетита, около 71,0 % темноцветных минералов. Незначительную часть пробы (около 3,0 %) составляют кальцит, также полевой шпат, реже нефелин, а также присутствуют единичные зерна фена и оливина (рис. 1, а).

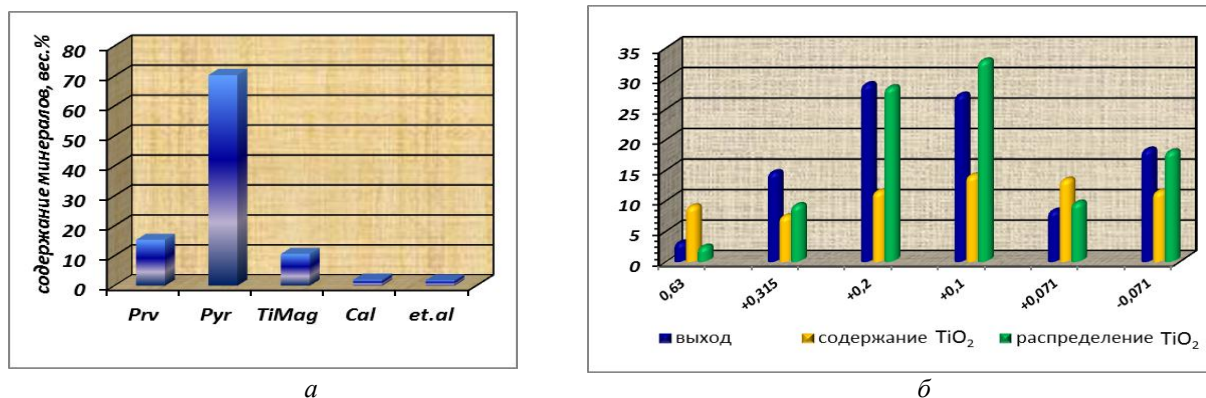


Рис. 1. Характеристика вещественного состава перовскитовой руды:

а — минеральный состав (Prv — перовскит, Pyr — пироксены, TiMag — титаномагнетит, Cal — кальцит, et al. — прочие); б — выход класса, содержание и распределение  $\text{TiO}_2$  по классам крупности в измельченной руде

Показано, что наиболее полное раскрытие зерен перовскита и титаномагнетита от сростков достигается измельчением руды в шаровой мельнице при крупности измельчения 0,315 мм. В этом случае выход класса +0,315 мм составляет 17,5 % с распределением в него до 11,4 %  $\text{TiO}_2$  (рис. 1, б). Количество материала, сосредоточенного в самой мелкой фракции -0,071 мм, не превышает и 20 % при содержании в нем около 7,9 % диоксида титана.

Существующее различие в значениях средней плотности между титаномагнетитом от 5 г/см<sup>3</sup> и породообразующими минералами до 2,7 г/см<sup>3</sup> (кальцит, полевой шпат, нефелин), а также наличие минералов промежуточной плотности не более 4 г/см<sup>3</sup> (перовскит, роговая обманка, диопсид, эгирин) указывает на возможность использования гравитационного процесса обогащения для переработки перовскитовой руды.

На основе изучения ее минералого-технологических особенностей разработана технологическая схема обогащения, которая включает в себя измельчение руды, магнитную сепарацию в слабом поле для выделения титаномагнетитового концентрата и последующее гравитационное обогащение немагнитной фракции магнитной сепарации методами винтовой сепарации и концентрации на столе с получением черного перовскитового концентрата, промпродукта и отвальных хвостов. Технологические показатели получения перовскитового концентрата из немагнитной фракции магнитной сепарации на основе ее гравитационного обогащения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты гравитационного обогащения перовскитовой руды

| Продукт                       | Выход, % | Содержание $\text{TiO}_2$ , % | Распределение $\text{TiO}_2$ , % |
|-------------------------------|----------|-------------------------------|----------------------------------|
| Титаномагнетитовый концентрат | 11,2     | 8,67                          | 8,5                              |
| Гравитационный концентрат     | 7,3      | 50,0                          | 32,3                             |
| Промпродукт                   | 35,7     | 13,21                         | 41,8                             |
| Циркулирующий продукт         | 11,9     | 5,85                          | 6,2                              |
| Шламы                         | 5,7      | 7,59                          | 3,8                              |
| Отвальные хвосты              | 28,2     | 2,93                          | 7,4                              |
| Исходная руда                 | 100,0    | 11,28                         | 100,0                            |

Таким образом, установлена принципиальная возможность получения перовскитового концентрата, содержащего до 50 % диоксида титана при извлечении более 32 %  $\text{TiO}_2$  с выделением промпродукта, в котором сосредоточено порядка 42 % двуокиси титана. Как показали предварительные результаты его доводки флотацией, возможно дополнительное повышение извлечения  $\text{TiO}_2$  в коллективный концентрат на 20–25 % [2].

Состав образцов перовскитовых концентратов, полученных по гравитационной технологии обогащения, оценивались рентгенофлуоресцентным анализом. В табл. 2 приведены результаты этих анализов по основным химическим компонентам.

Таблица 2

Химический состав образцов перовскитового концентрата (основные компоненты)

| № образца | Содержание компонентов, мас. % |              |                |                         |                         |                         |                        |                     |                |
|-----------|--------------------------------|--------------|----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------|----------------|
|           | $\text{TiO}_2$                 | $\text{CaO}$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{Nb}_2\text{O}_5$ | $\text{Ta}_2\text{O}_5$ | $\text{P}_2\text{O}_5$ | $\Sigma \text{PЗЭ}$ | $\text{ThO}_2$ |
| 1         | 50,6                           | 30,5         | 3,4            | 2,9                     | 1,2                     | 0,15                    | 0,45                   | 4,79                | 0,05           |
| 2         | 50,0                           | 29,5         | 6,7            | 4,0                     | 1,0                     | 0,14                    | 0,1                    | 4,95                | 0,05           |
| 3         | 50,8                           | 30,9         | 4,7            | 3,6                     | 1,2                     | 0,14                    | –                      | 4,63                | 0,07           |

Изучено взаимодействие измельченного перовскита (фракция менее 40 мкм) с азотной кислотой. Эксперимент проводили по следующей методике. Навеску концентрата в количестве 165 г загружали в раствор азотной кислоты концентрации 50 %  $\text{HNO}_3$ . Объемный расход кислоты к массе концентрата  $V_{\text{ж}} : T = 4,5 : 1$ . Далее пульпу постепенно нагревали до кипения (113–115 °С) и выдерживали при перемешивании в течение 10 ч с возвратом паро-газовой фазы в зону реакции [3]. В названных условиях происходит выщелачивание компонентов и распределение их в гидратированный осадок (титан, редкие металлы и железо) и жидкую фазу (кальций, РЗЭ и торий). На рис. 2 приведены данные по выщелачиванию титана и кальция из перовскита. ГП-осадок отделяли фильтрованием и промывали водой. Установлено, что в его состав входят несколько фаз и главные из них титановые фазы в виде анатаза и рутила, а также нескрытые частицы перовскита. Для определения состава рентгенофлуоресцентным анализом проводили прокаливание осадка при 850 °С. (оп. 1 в табл. 3). Значительное содержание нескрытого концентрата свидетельствует о низкой степени его разложения

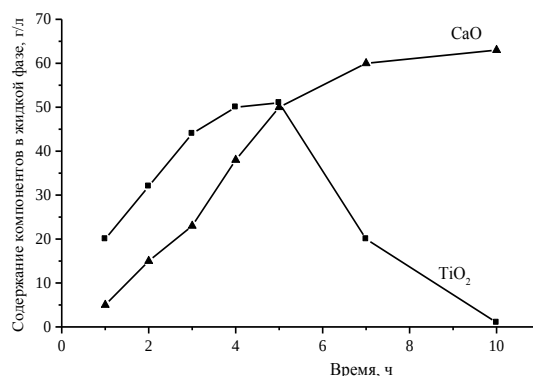


Рис. 2. Поведение титана и кальция при взаимодействии концентрата с азотной кислотой

Таблица 3

Фазовый состав образцов после их сушки при 110 °С

| № опыта | Добавка $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , % | $\text{C}_{\text{HNO}_3}$ , % | ППП, % | Фазовый состав (РФА), мас. % |       |           |
|---------|--------------------------------------|-------------------------------|--------|------------------------------|-------|-----------|
|         |                                      |                               |        | анатаз                       | рутил | перовскит |
| 1       | 0                                    | 50                            | 6.5    | 52                           | —     | 48        |
| 2       | 1                                    | 50                            | 4.4    | 55                           | 5     | 40        |
| 3       | 3                                    | 50                            | 5.0    | 70                           | 10    | 20        |
| 4       | 5                                    | 50                            | 2.3    | 30                           | 35    | 35        |

Добавка на вскрытие концентрата гидрофторида аммония в количестве 3 % по отношению к массе исходного концентрата способствует повышению степени его разложения с 52 до 80% (оп. 3). Увеличение расхода фторсодержащего реагента (от 0 до 5 мас. %) сопровождается ростом степени его рутилизации от 0 до 35 %. Судя по содержанию в осадках кальция ( $\text{CaO}$ ) можно судить и о степени разложения концентрата. С учетом данных табл. 4 степень разложения концентрата: 1 — 50 %; 2 — 59,2 %; 3 — 79,7 %; 4 — 55 %.

Таблица 4

Степень извлечения компонентов в прокаленный ГП от их исходного содержания  
в навеске концентрата, мас. %

| Компонент               | 1    | 2    | 3    | 4    |
|-------------------------|------|------|------|------|
| $\text{CaO}$            | 48,9 | 40,8 | 20,3 | 45,0 |
| $\text{TiO}_2$          | 92,0 | 98,8 | 100  | 89,0 |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 25,8 | 65,7 | 56,7 | 38,2 |
| $\text{La}_2\text{O}_3$ | 54,0 | 50,6 | 21,4 | 41,0 |
| $\text{CeO}_2$          | 56,0 | 51,7 | 20,8 | 48,5 |
| $\text{ThO}_2$          | 24,9 | 15,6 | 19,9 | 33,0 |

Определена степень извлечения компонентов в гидратированный ГП-осадок, образующегося при азотнокислотном разложении концентрата (табл. 4).

Показатели извлечения РЗЭ из концентрата в азотнокислотный раствор подтверждают приведенные выше значения степени его разложения (рис. 5). Резкое снижение степени разложения перовскита в опыте 4 с расходом гидрофторида аммония 5 % объяснить на данный момент не представляется возможным.

Таблица 5

Степень извлечения компонентов из концентрата в азотнокислотный раствор (фильтрат + репульпат)

| Компонент               | 1                                                    | 2     | 3    | 4    |
|-------------------------|------------------------------------------------------|-------|------|------|
|                         | степень извлечения в фильтрат (ф) + репульпат (р), % |       |      |      |
| $\text{CaO}$            | 34,2                                                 | 44,61 | 63,6 | 42,8 |
| $\text{TiO}_2$          | 1,67                                                 | 0,40  | 0,30 | 1,06 |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 89,0                                                 | 88,9  | 78,8 | 88,6 |
| $\text{La}_2\text{O}_3$ | 72,0                                                 | 81,9  | 90,2 | —    |
| $\text{CeO}_2$          | 74,1                                                 | 79,9  | 88,4 | —    |
| $\text{ThO}_2$          | 66,0                                                 | 93,4  | 84,6 | 58,5 |

На основании результатов проведенных исследований предложен и опробован в укрупненном масштабе эффективный метод выделения перовскитового концентрата, основанный на гравитационном принципе разделения материала с использованием винтовой сепарации и концентрации его на столе. Способ обеспечивает получение концентрата, содержащего до 50 % диоксида титана. Найдены условия для повышения степени разложения перовскитового концентрата азотной кислотой, и показано, что добавка в реакционную массу 2–3 мас. %  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  способствует более интенсивному разрушению зерен минерала за счет высокой активности реагента [4]. Предварительное тонкое измельчение концентрата способствует повышению скорости разложения и снижению продолжительности процесса в 2,5–3 раза. Разработанные решения можно использовать для повышения технологичности схемы переработки перовскитового концентрата.

## Литература

1. Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии: сб. ст. / А. А. Кухаренко и др. М.: Недра, 1965. С. 335–339.
2. Обоснование гравитационно-магнитной технологии получения перовскитового концентрата с выделением из него редких и редкоземельных элементов / М. С. Хогуля и др. // Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ–2017: сб. мат-лов междунар. науч.-практич. конф. 2017. С. 138–147.

3. Перовскитовый концентрат — перспективное нетрадиционное сырье для производства титановой и редкометалльной продукции / А. И. Николаев и др. // Комплексное использование минерального сырья (КИМС). 2015. № 2. С. 26–34.
4. Линкевич Е. Г., Соколов С. В. Поведение перовскита в процессе гидрометаллургического передела // Технологическая минералогия природных и техногенных месторождений: сб. ст. IX Российского семинара по технологической минералогии (Магнитогорск, 22–24 апреля 2014 г.). Петрозаводск, 2015. С. 33–37.

#### *Сведения об авторах*

**Хохуля Михаил Степанович**

кандидат технических наук, Горный институт ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
mike@goi.kolasc.net.ru

**Герасимова Лидия Георгиевна,**

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

**Николаев Анатолий Иванович**

член-корреспондент РАН, доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru

**Khokhulya Mikhail Stepanovich**

PhD (Engineering), Mining Institute of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”,  
Apatity, Russia  
mike@goi.kolasc.net.ru

**Gerasimova Lidia Georgievna**

Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

**Nikolaev Anatoly Ivanovich**

Corresponding Member of the RAS, Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements  
and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.200-203

УДК 338.45 : 001.895 (985)

## **СОЗДАНИЕ И РЕАЛИЗАЦИЯ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПРЕДПРИЯТИЙ АРКТИКИ: ПРОБЛЕМЫ И ВОЗМОЖНОСТИ**

**В. А. Цукерман**

*ФГБУН ФИЦ Кольский научный центр РАН, г. Апатиты, Россия*

#### **Аннотация**

Показан низкий уровень инновационной активности на арктических предприятиях. На примере создания и реализации инновационной технологии переработки медно-никелевых файнштейнов на комбинате «Североникель» показаны возможности решения проблем инновационно-промышленного развития предприятий Арктики.

#### **Ключевые слова:**

*технология, инновации, предприятие, Арктика, файнштейн, переработка, измельчение, методика.*

## **CREATION AND IMPLEMENTATION OF INNOVATION TECHNOLOGIES FOR ENTERPRISES OF THE ARCTIC: CHALLENGES AND POTENTIALITIES**

**V. A. Tsukerman**

*Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia*

#### **Abstract**

The work shows the level of innovation activities at the Arctic enterprises. Using the example of creating and implementing an innovative technology for processing copper-nickel feinsteins at “Severonickel” plant, the potentialities for solving the problems of innovation and industrial development of the Arctic enterprises, are shown.

#### **Keywords:**

*technology, innovations, enterprise, Arctic, feinstein, processing, crushing, methods.*

Создание и реализация инновационных технологий для предприятий Арктической зоны Российской Федерации (Арктики) чрезвычайно трудоёмкая, творческая и организационная работа. От авторского коллектива требуется не только широкий круг профессиональных знаний, но и специальных компетенций в вопросах проблем североведения, специфики работы арктических промышленных предприятий, теории и практики менеджмента и целого ряда других наук. Следует отметить, что на арктических предприятиях наблюдается низкий уровень инновационной активности (табл. 1).

Таблица 1

Инновационная активность организаций, %

| Регион               | 2010 г. | 2011 г. | 2012 г. | 2013 г. | 2014 г. | 2015 г. | 2016 г. |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Ненецкий АО          | 5,3     | 11,4    | 10,5    | 6,3     | 3,1     | 5,0     | 6,2     |
| Мурманская область   | 9,7     | 8,5     | 9,0     | 13,5    | 10,2    | 9,4     | 7,2     |
| Ямало-Ненецкий АО    | 10,9    | 10,1    | 7,6     | 5,1     | 7,8     | 7,4     | 9,0     |
| Чукотский АО         | 12,5    | 12,5    | 17,9    | 25,0    | 29,2    | 17,8    | 7,2     |
| Российская Федерация | 9,5     | 10,4    | 10,3    | 10,1    | 9,9     | 9,3     | 8,4     |

В целом по арктическим организациям инновационная активность наблюдается на уровне 9–12 %, при этом в 2016 г. произошло значительное снижение показателя до 7 %. Результативность инновационной деятельности арктических предприятий сохраняется в основном на уровне не выше 2 % (табл. 2).

Таблица 2

Объем инновационных товаров, работ, услуг организаций промышленного производства от общего объема отгруженных товаров, выполненных работ, услуг, %

| Регион               | 2010 г. | 2011 г. | 2012 г. | 2013 г. | 2014 г. | 2015 г. | 2016 г. |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Ненецкий АО          | –       | –       | –       | –       | –       | –       | 0,0     |
| Мурманская область   | 0,5     | 0,2     | 0,1     | 0,8     | 3,6     | 1,7     | 1,5     |
| Ямало-Ненецкий АО    | 1,4     | 1,5     | 1,3     | –       | 0,0     | 0,2     | 0,1     |
| Чукотский АО         | 0,6     | –       | 1,2     | 1,7     | 0,0     | 0,1     | 0,7     |
| Российская Федерация | 4,8     | 6,3     | 8,0     | 9,2     | 8,7     | 8,4     | 8,5     |

Показатели инновационного развития российской Арктики отличаются не только от аналогичных показателей в среднем по Российской Федерации, но и в значительной мере уступают показателям приарктических стран. Так, в Финляндии и Дании этот показатель превышает 15 %. Это открывает широкие возможности для научных организаций разрабатывать и содействовать реализации различных инновационных технологий [1–3]. Основой для стратегии создания таких проектов являются результаты фундаментальных исследований (изобретений, патентов). Исключительно важно правильно сформулировать цель проекта, изучить состояние современных технологий производства продукции, разработать методику исследований и определить экономическую эффективность.

Ответственным этапом является выполнение экспериментальных лабораторных и промышленных исследований, если это принципиально возможно. При этом потребуются большой объем финансовых и трудовых ресурсов. Заключительным этапом можно считать промышленное испытание и внедрение. В качестве примера приведу опыт создания и реализации инновационной технологии переработки медно-никелевых фаянштейнов на комбинате «Североникель» — основного ресурса предприятия.

Эффективность процесса разделения медно-никелевого фаянштейна зависит от качества подготовки материала и определяется в значительной мере рациональным способом дезинтеграции и увеличением глубины разделения фаянштейна на медный и никелевый концентраты при одновременном улучшении их качества. Существует два принципиально различных способа переработки медно-никелевого фаянштейна: механический (флотационный) и гидрометаллургический.

Процесс механического разделения медно-никелевого фаянштейна, применяющийся в России, был разработан в 1942–1943 гг. ленинградскими учеными И. Н. Масленишким и Л. А. Кричевским. Позже разделение фаянштейна флотацией было запатентовано фирмой «ИНКО» в 1944–1945 гг. в Канаде и США и в 1945 г. в Великобритании.

Решение задачи механической переработки во многом связано с разработкой рациональной схемы и режимов измельчения фаянштейна и технологии последующего разделения. Схема разделения фаянштейна, реализованная на Норильском ГМК, включала двухстадийное измельчение с частично замкнутым циклом в первой стадии [4]. При реализации механического способа разделения фаянштейна на комбинате «Североникель» была предусмотрена аналогичная двухстадийная схема измельчения [5].

Передача нагрузки (песков классификаторов) с первой стадии на вторую осуществлялась с помощью шнековых конвейеров. Таким же образом было выполнено замыкание цикла измельчения в обеих стадиях. Необходимо отметить ряд общих технологических особенностей, присущих схемам с частично замкнутым циклом: нагрузка по исходному питанию резко сказывается на циркулирующей нагрузке второй стадии; металлизированная фракция фаянштейна, имеющая плотность 8–9 г/см<sup>3</sup>, концентрируется в песках классификатора и поступает с ними на последующую стадию измельчения. При этом степень концентрации

сплава возрастает в каждой последующей стадии приблизительно в  $(1 + m) / m$  раз, где  $m$  — соотношение приведенных объемов измельчения в последующей и предыдущей стадиях.

Нерациональное распределение работы измельчения по стадиям, повышенное содержание металлизированной фазы и низкая эффективность классификации резко ограничивали возможности регулирования процесса измельчения, а при повышении производительности или содержания металлизированной фазы в фاینштейне процесс становился практически неуправляемым. Это приводило к перегрузкам шнековых конвейеров и их выходу из строя. Такие аварии дестабилизируют процесс флотационного передела. Аритмичная работа передела измельчения сказывается на качестве получаемых концентратов. С целью интенсификации процесса переработки были поставлены следующие задачи:

- исследование медно-никелевого фاینштейна как объекта измельчения с учетом его сложного вещественного состава;
- разработка рациональной схемы измельчения;
- разработка методики, позволяющей для рациональной схемы решать вопрос оптимального распределения работы измельчения по стадиям и определения на ее основе рационального режима измельчения медно-никелевого фاینштейна;
- исследование возможности использования современного дробильно-размольного оборудования и определение оптимальных параметров их эксплуатации.

По результатам исследований разработана модель, описывающая процесс дезинтеграции фاینштейна как бинарную смесь, состоящую из сульфидной и металлизированной фракций, которые измельчаются независимо друг от друга [6].

Предложен и реализован принципиально новый способ мокрого помола, и разработана методика, позволяющая рационально распределять работу измельчения по стадиям и определять крупность помола по разработанной математической зависимости, при этом передавать нагрузку на последующую стадию через слив, а не через пески классификатора. Технология предусматривает выделение металлизированной фазы в отдельный продукт. На предложенную технологию получено авторское свидетельство и впоследствии — патент [7].

Внедрение инновационной технологии позволило повысить производительность передела на 40 %; стабилизировать процесс как измельчения, так и флотационного разделения; снизить сумму загрязняющих металлов в концентратах с 13 до 7 %. Годовой экономический эффект от внедрения технологии составил более 3 млн долл. США.

За тридцать лет внедренная технология доказала эффективность и надежность. При этом качество медного и никелевого концентратов постоянно повышалось за счет совершенствования последующих стадий обогащения. Появились и новые идеи переработки фاینштейна. Так, различными исследователями и организациями предпринимались попытки разработать технологию выделения и переработки металлизированной фракции (сплава). Были проведены исследования, связанные с выделением металлизированной фракции. При этом предпринимались различные варианты вывода сплава и в цикле измельчения, и из концентратов методами магнитной сепарации.

Основная цель выделения металлизированной фракции — получение концентратов драгметаллов и уменьшение их потерь за счет вывода из длительного технологического цикла рафинирования никеля, а также улучшение качества разделения фاینштейна. Объем магнитной фракции может достигать 8–10 % фاینштейна, что повышает актуальность этой задачи.

С учетом инновационной компетентности, проведенных исследований и испытаний представляется целесообразной реализация гидрометаллургической или карбонильной технологий переработки металлизированной фракции. Для окончательного выбора варианта необходима разработка детального технико-экономического расчета.

С целью дальнейшего совершенствования процесса измельчения медно-никелевого фاینштейна следует продолжить исследования разработки проекта гидрометаллургической переработки.

*Статья подготовлена на основе научных исследований, выполненных при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда «Программно-целевое управление комплексным развитием Арктической зоны РФ (проект № 14-38-00009)», Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.*

## Литература

1. Цукерман В. А. Состояние, проблемы и перспективы инновационного развития минерально-сырьевого комплекса Севера и Арктики России // Записки Горного института. 2011. Т. 191. С. 212–217.
2. Цукерман В. А., Горячевская Е. С. Оценка финансово-экономической и инновационной деятельности промышленных предприятий Арктики минерально-сырьевой направленности // Север и рынок: формирование экономического порядка. 2015. № 4. С. 71–86.
3. Горячевская Е. С. Пути осуществления инновационной деятельности промышленными предприятиями Арктической зоны Российской Федерации // Север и рынок: формирование экономического порядка. 2014. Т. 1, № 38. С. 100–106.
4. Масленицкий Л. В., Кричевский Л. А. Разделение медно-никелевых фاینштейнов методом механического обогащения // Цветные металлы. 1955. № 3. С. 6–11.
5. Прокофьева М. А., Болотская Н. А. Флотационное разделение фاینштейна // Технический прогресс на комбинате «Североникель». М., 1964. С. 43–47.

6. Цукерман В. А., Быков М. Е., Гончаров В. В. Влияние состава медно-никелевого фанштейна на его измельчаемость // Цветные металлы. 1988. № 8. С. 37–39.
7. А. с. 1629100 МКИ В 02 С 19/00. Способ мокрого помола руд и материалов / В. А. Цукерман, М. Е. Быков; Кол. фил. "Механообр". № 4662599; заявл. 20.03.1989.

#### *Сведения об авторе*

**Цукерман Вячеслав Александрович**

кандидат технических наук, ФГБУН ФИЦ Кольский научный центр Российской академии наук, г. Апатиты, Россия  
tsukerman@iep.kolasc.net.ru

**Tsukerman Viacheslav Alexandrovich**

PhD (Engineering), Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia  
tsukerman@iep.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.203-207

УДК 661.824

### **ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ПРИ СЕРНОКИСЛОТНОМ РАЗЛОЖЕНИИ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОГО ИЛЬМЕНитОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

**Е. А. Щелокова, Е. К. Копкова, П. Б. Громов**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

#### **Аннотация**

Предложен новый способ переработки ильменита для получения диоксида титана, основными стадиями которого являются: механическая активация, выщелачивание, экстракция, гидролиз и обжиг. Исследовано влияние основных технологических параметров. Установлены оптимальные условия проведения процесса разложения ильменита, при которых достигается максимальная степень разложения ильменита (92,6 %) и извлечения титана (94,2 %) и железа (88,7 %) в раствор выщелачивания: активация пробы в течение 8–10 мин,  $T : Ж = 1 : 4$ ,  $t = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 2\text{ ч}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 750\text{ г/л}$ . Определен оптимальный состав экстракционной смеси на основе Cyanex 925, и установлены оптимальные условия для процессов экстракции, промывки и реэкстракции для извлечения титана из фильтратов после разложения ильменита. Содержание  $\text{TiO}_2$  в конечном продукте составило  $> 99,9\text{ мас. \%}$ . На основании полученных результатов предложена принципиальная технологическая схема переработки ильменита. Сквозное извлечение железа по схеме составило 75,4 %, титана — 91,6 %. Регенерация серной кислоты по схеме более 80 %.

#### **Ключевые слова:**

*ильменит, механическая активация, серная кислота, выщелачивание, экстракция, Cyanex 925.*

### **PRODUCTION OF TITANIUM DIOXIDE IN SULPHURIC ACID DECOMPOSITION OF MECHANICALLY ACTIVATED ILMENITE CONCENTRATE**

**E. A. Shchelokova, E. K. Kopkova, P. B. Gromov**

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the  
Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*

#### **Abstract**

A new method involving ball milling, with subsequent leaching, solvent extraction, hydrolysis, and calcination stages, has been proposed for the preparation of titanium dioxide from ilmenite. The effects of the process parameters were systematically investigated. The result showed that the optimum milling conditions were a mass ratio of ilmenite to ball of 4 and time of 8 min. For acid leaching, the optimum conditions were 750 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ore / acid ratio of 1 g / 4 ml,  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  and 120 min. Under those conditions, 94,2 % Ti and 88,7 % Fe was dissolved with a maximum degree of ilmenite decomposition  $> 92\text{ \%}$ . The optimal composition of the extraction mixture based on Cyanex 925 and the optimum conditions for the extraction, washing and stripping processes for recovering titanium from the leaching solution produced in the sulfuric acid leaching of the ilmenite were determined. The content of  $\text{TiO}_2$  obtained in the product is up to 99,9 wt. %. Based on these results, a schematic flowsheet was proposed. Total extraction of iron was 75,4 %, titanium — 91,6 %. Sulfuric acid regeneration was 80 %.

#### **Keywords:**

*ilmenite, mechanical activation, sulfuric acid, leaching, solvent extraction, Cyanex 925.*



Ильменит является важным минералом для производства металлического титана, диоксида титана, карбида титана и других соединений на основе титана. В связи с ограниченностью запасов высокотитанистых источников сырья в виде рутила он обеспечивает около 90 % мирового спроса титаносодержащего сырья. Ильменит относится к трудно вскрываемым минералам, и для его переработки обычно используют пирометаллургический способ (Sorel-процесс), высокотемпературный гидрометаллургический метод (сульфатный процесс), комбинированные пиро- и гидрометаллургические способы (Benilite, Becher, ERMS-, SR-процессы) и хлоридный процесс [1, 2]. Существующие методы переработки являются сложными и многостадийными процессами с многочисленными промежуточными и сбросными экологически вредными продуктами. В связи с этим разработка менее энергоемких и экологичных способов производства диоксида титана остается актуальной задачей.

Одним из способов интенсификации процессов переработки сырья является предварительная механическая активация (МА). Механоактивация приводит к деформации и изменению поверхностных характеристик минералов и повышает их реакционную способность. Так, наблюдается значительное повышение скорости растворения механически активированного ильменита в растворе гидроксид натрия, соляной и серной кислот с ростом удельной поверхности и структурных деформаций ильменита [3–6]. В работах [7, 8] установлена возможность селективного извлечения железа в раствор в процессе солянокислотного и сернокислотного выщелачивания активированного ильменитового концентрата.

Целью представленной работы являлась разработка нового технологического подхода переработки ильменитового концентрата для оптимизации производственного процесса и решения экологических проблем, связанных с необходимостью утилизации отработанной серной кислоты.

В работе был использован ильменитовый концентрат месторождения Гремяха-Вырмес, полученный путем обогащения мокрой электромагнитной сепарацией ильменитовой руды, содержащий, % (мас.): 47,0 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 47,2 TiO<sub>2</sub>, 1,33 SiO<sub>2</sub>. Размер частиц исходного концентрата 100–350 мкм.

Активацию (МА) концентрата проводили в шаровом центробежном активаторе “2 SL” (скорость вращения барабанов 150–1500 об/мин) в «сухом» режиме, массовое отношение шаров и концентрата в барабане мельницы  $M_{ш} : M_k = 5 : 1$ . Продолжительность активирования ильменита варьировалась в интервале от 2 до 20 мин. Результаты определения удельной поверхности образцов после МА показали, что с ростом продолжительности активирования от 0 до 20 мин удельная поверхность минерала увеличивается в 75 раз — от 0,05 до 3,77 м<sup>2</sup>/г.

Была изучена кинетика разложения ильменита растворами серной кислоты, а также влияние основных технологических параметров (продолжительность МА, концентрация и расход кислоты, температура) на эффективность процесса. Результаты разложения активированных проб ильменитового концентрата в сернокислых растворах представлены в табл. 1. Как видно из этих данных, изменение поверхностных свойств частиц ильменита, вызванные механическим воздействием на минерал, сопровождаются повышением химической активности поверхностного слоя, что приводит к росту степени извлечения железа в фильтрат с 49,2 до 92,2 %, а титана — с 39,2 до 96,3 %. В фильтратах после разложения ильменита содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> возрастает с 62,6 до 117,5 г/л, титана — с 47,9 до 117,8 г/л. Следует отметить, что растворение титана после МА ильменита протекает более эффективно, чем железа. При 8 мин МК извлечение TiO<sub>2</sub> возрастает на 68,6 %, а Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> только на 51,3 %.

Таблица 1

Извлечение Ti и Fe из активированных проб ильменита ( $C_{H_2SO_4} = 750$  г/л,  $t = 120$  °C,  $\tau_{\text{разложения}} = 2$  ч, T : Ж = 1 : 5)

| Время активации | C <sub>MeO</sub> в фильтрате, г/л |                  | E <sub>MeO</sub> в фильтрат, % |                  |
|-----------------|-----------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|
|                 | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> |
| 0               | 62,6                              | 47,9             | 49,2                           | 39,2             |
| 2               | 69,1                              | 56,4             | 54,3                           | 45,9             |
| 6               | 90,8                              | 71,2             | 71,1                           | 57,8             |
| 8               | 114,0                             | 116,5            | 89,4                           | 94,7             |
| 10              | 115,1                             | 117,6            | 90,6                           | 95,8             |
| 20              | 117,5                             | 117,8            | 92,2                           | 96,3             |

В ходе изучения влияния концентрации серной кислоты в интервале 200–1300 г/л на эффективность растворения титана и железа при разложении ильменита (МА 8 мин) при  $t = 100$  °C,  $\tau = 4$  ч, было установлено, что при повышении концентрации кислоты от 200 до 750 г/л извлечение титана и железа в раствор увеличивается более чем на 67,5 и 60 % соответственно. Максимальное извлечение 82 % титана и 86 % железа в фильтрат в этих условиях было достигнуто при разложении ильменита серной кислотой концентрацией 1300 г/л.

Зависимость степени извлечения титана и железа при разложении ильменита (МА 8 мин) в растворе серной кислоты концентрацией 750 г/л от температуры представлена на рис. 1. Полученные результаты свидетельствуют о достаточно высокой скорости растворения железа, возрастающей с ростом температуры процесса, с достижением максимальной степени извлечения железа через 2,5–3 ч. Извлечение железа в раствор с ростом температуры от 80 до 120 °C возрастает от 33,2 до 93,1 % с увеличением концентрации в фильтратах от 42,2 до

118,8 г/л. Титан эффективно извлекается в интервале температур 110–120 °С за 2–4 ч, степень извлечения составляет 88–95 %, концентрация в фильтратах — 107,9–116,5 г/л. При температуре 120 °С с увеличением продолжительности процесса свыше 2 ч наблюдается снижение степени извлечения титана, обусловленное гидролизом титана в растворах выщелачивания.

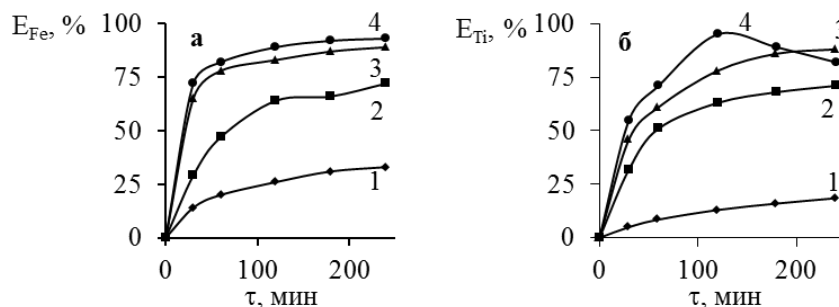


Рис. 1. Степень извлечения железа (а) и титана (б) при разложении активированной в течение 8 мин пробы ильменита при различных температурах, °С:  
1 — 80; 2 — 100; 3 — 110; 4 — 120 ( $C_{H_2SO_4} = 750$  г/л,  $T : Ж = 1 : 5$ )

Увеличение расхода серной кислоты ( $T : Ж$ ) от 1 : 4 до 1 : 7 при разложении ильменита после МА 8 мин приводит к увеличению степени извлечения титана и железа, но сопровождается разбавлением раствора выщелачивания. Так, извлечение железа и титана при  $T : Ж = 1 : 4$ ,  $t = 100$  °С,  $\tau = 4$  ч,  $C_{H_2SO_4} = 750$  г/л составляет 68,3 и 68,2 % соответственно в аналогичных условиях, при  $T : Ж = 1 : 7$  извлечение железа в раствор составляет 87,7 %, титана — 83,1 %. Концентрация  $Fe_2O_3$  в растворе выщелачивания при этом снижается с 95,8 до 70,2 г/л,  $TiO_2$  — с 91,8 до 63,9 г/л.

Было установлено, что способ загрузки исходного ильменита не оказывает существенного влияния на степень перехода металлов в раствор. Однако следует заметить, что фильтруемость растворов при порционной загрузке концентрата заметно улучшалась, что, как известно, связано с уменьшением образования растворимых полимеризованных форм кремниевой кислоты.

На основании полученных результатов были выбраны оптимальные условия проведения процесса разложения ильменита, при которых достигается максимальная степень разложения ильменита (92,6 %) и извлечения титана (94,2 %) и железа (88,7 %) в раствор выщелачивания: активация пробы в течение 8–10 мин,  $T : Ж = 1 : 4$ ,  $t = 120$  °С,  $\tau = 2$  ч,  $C_{H_2SO_4} = 750$  г/л (табл. 2). Остаток после выщелачивания по данным рентгенофазового анализа представляет собой смесь силикатов группы пироксена и оливина и нерастворенный ильменит.

Таблица 2  
Состав продуктов от сернокислотного разложения активированного в течение 8 мин ильменита

| Продукт     | Масса, г,<br>объем, мл | Содержание, % (мас.) или г/л |           |               |
|-------------|------------------------|------------------------------|-----------|---------------|
|             |                        | $TiO_2$                      | $Fe_2O_3$ | Извлечение, % |
| Исходный ИК | 100                    | 47,2                         | 49,2      | 1,3           |
| Остаток     | 7,4                    | 32,2                         | 68,6      | 17,8          |
|             |                        | 5,1                          | 9,9       | 99,1          |
| Фильтрат    | 355                    | 125,3                        | 122,9     | 0,03          |
|             |                        | 94,2                         | 88,7      | 0,8           |

Изучена возможность экстракционного разделения титана и железа из полученного раствора выщелачивания с применением в качестве экстрагента Суапех 925 в разбавителе (о-ксилол), а также смесь Суапех 925 в сочетании с модификатором (2-этилгексанол-1). Суапех 925 представляет собой смесь алкилфосфиноксидов с разветвленной структурой:  $R'_3PO$ ,  $R'_2RPO$ , где  $R = [CH_3(CH_2)_7]$ ,  $R' = [CH_3C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)CH_2-]$ . Основным компонентом смеси является  $R'_2RPO$ , составляющий ~ 85 % смеси [9].

Влияние состава экстракционной смеси на извлечение титана и время расслаивания фаз представлено в табл. 3. Как видно из представленных в табл. 3 данных, в зависимости от концентрации экстрагента степень извлечения титана изменяется от 69,1 до 94,3 %. Отмечено, что при использовании смеси на основе индивидуального экстрагента наблюдалось образование трех фаз. При введении модификатора, изменяющего сольбилизирующие свойства смеси, гидродинамические свойства системы были улучшены, время расслаивания фаз сократилось с 15 до 5 мин. Для дальнейших исследований в качестве экстрагента была выбрана смесь: 30 об. % Суапех 925 + 10 об. % 2-этилгексанол-1.

Изучено влияние продолжительности контакта фаз и температуры процесса на экстракцию титана, железа и серной кислоты из сернокислых фильтратов выбранной смесью. Результаты показали, что увеличение времени

контакта фаз от 3 до 30 мин вызывает незначительный рост степени извлечения титана (81–83 %), в то время как извлечение железа и серной кислоты возрастает, железа — от 0,2 до 6,7 %, серной кислоты — от 22,6 до 27,8 %. В качестве оптимальной для проведения процесса экстракции рекомендована температура  $\sim 30^\circ\text{C}$ , при которой значение коэффициента разделения титана и железа имеет максимальное значение.

Таблица 3

Зависимость степени извлечения титана и времени расслаивания фаз от состава экстракционной смеси  
( $V_0 : V_B = 2,2 : 1$ ,  $\tau = 5$  мин,  $t = 20^\circ\text{C}$ )

| Концентрация компонента, об. % |                  | $E(\text{TiO}_2)$ , % | Время расслаивания, мин |
|--------------------------------|------------------|-----------------------|-------------------------|
| Суапех 925                     | 2-этилгексанол-1 |                       |                         |
| 35                             | 0                | 94,3                  | 15                      |
| 25                             | 5                | 69,1                  | 8                       |
| 30                             | 5                | 82,3                  | 10                      |
| 30                             | 10               | 83,5                  | 5                       |

На рисунке 2 представлена изотерма экстракции титана смесью 30 об. % Суапех 925 с 2-этилгексанолом-1 из сернокислого раствора выщелачивания. Исследования показали, что за 8 ступеней экстракции на исчерпывание из исходного раствора при общем расходе экстрагента  $V_0 : V_B = 2,4 : 1$  было достигнуто 98,5 %-е извлечение титана в органическую фазу, остаточная концентрация  $\text{TiO}_2$  в рафинате составила 2,3 г/л. Созэкстракция железа и серной кислоты в органическую фазу составила 3,4 и 93,3 % соответственно.

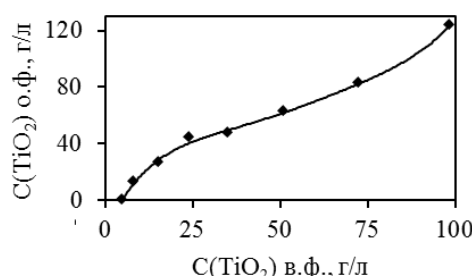


Рис. 2. Изотерма экстракции титана из сернокислого раствора выщелачивания ильменита

Для разработки селективного выделения титана и железа из насыщенного экстракта на основе 30 об. % Суапех 925, содержащего 48,0 г/л  $\text{TiO}_2$ , 78,7 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1,6 г/л  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , проведено изучение реэкстракции титана из экстракта. Реэкстракцию проводили растворами серной кислоты концентрацией 60 и 300 г/л и 0,1 N раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при  $V_0 : V_B = 4 : 1$ . Установлено, что реэкстракция титана из экстрактов растворами серной кислоты протекает неэффективно, равновесие в системе устанавливается в течение 25–30 мин и степень извлечения титана не превышает 19–23 % за одну ступень при  $V_0 : V_B = 4 : 1$ ,  $\tau = 5$  мин при практически полной реэкстракции серной кислоты и железа. При увеличении температуры протекания процесса реэкстракции от 18 до  $60^\circ\text{C}$  степень извлечения титана из экстракта раствором серной кислоты концентрацией 300 г/л при  $V_0 : V_B = 1 : 5$  возрастает с 89,8 до 96,7 %. Положительные результаты были получены при использовании 0,1 N раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Реэкстракция титана 0,1 N раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  за 3–4 ступени составляет  $> 99\%$  при  $V_0 : V_B = 4 : 1$  и равновесие в системе устанавливается в течение 4–6 мин.

На основании полученных результатов был сделан вывод о том, что на первой стадии возможна промывка экстракта от примесей раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60 г/л с последующей реэкстракцией титана раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Промывка насыщенного экстракта раствором серной кислоты концентрацией 60 г/л при  $V_0 : V_B = 30 : 1$  за 5 ступеней позволила не только эффективно отмыть экстракт от железа, но и регенерировать часть серной кислоты, потери титана с промывочным раствором при этом составили 2,2 %.

Из промытого экстракта проведена реэкстракция титана 0,5 N раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Диоксид титана получали гидротермической обработкой реэкстракта в течение 6 ч при  $100^\circ\text{C}$ . Осадок промыт водой и подвергнут обжигу при  $880^\circ\text{C}$  в течение 2 ч с получением диоксида титана рутильной модификации (99,8 мас. %  $\text{TiO}_2$ ). Содержание примеси железа в пересчете на металл — 0,07 мас. %.

Из рафината и промывочного раствора кристаллизацией был выделен сульфат железа (II) в виде соли  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  с переводом 85 % железа (II) из раствора в соль. После корректировки концентрации серной кислоты маточный раствор ( $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 585,8$  г/л,  $C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 18,75$  г/л,  $C_{\text{TiO}_2} = 3,5$  г/л) может быть использован на стадии разложения ильменита.

На основании проведенных исследований можно предложить принципиальную технологическую схему сернокислотной экстракционной переработки ильменитового концентрата, основными операциями которой являются: активация ильменита в течение 8–10 мин; разложение ильменита в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  750 г/л в течение 2 ч при  $t = 120^\circ\text{C}$ ; фильтрация пульпы; экстракционная обработка фильтрата с использованием в качестве

экстрагента смеси 30 об. % Суапех 925 + 10 об. % 2-этилгексанол-1,  $t = 25\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $V_{\text{O}} : V_{\text{B}} = 2,4 : 1$ ; промывка экстракта от примесей раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60 г/л,  $t = 25\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $V_{\text{O}} : V_{\text{B}} = 6 : 1$  и рекстракция титана 0,1 N раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; гидролиз  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ; промывка водой и обжиг  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  при  $t = 850\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , с получением диоксида титана с содержанием более 99 %  $\text{TiO}_2$ . Регенерированная и промытая смесь 30 об. % Суапех 925 + 10 об. % 2-этилгексанол-1 находится в обороте технологической схемы. Сквозное извлечение железа по схеме составило 75,4 %, титана — 91,6 %. Регенерация серной кислоты по схеме составила более 80 %.

Таким образом, полученные результаты показывают эффективность применения предварительной МА ильменитового концентрата, результатом которой является возможность использования более разбавленных растворов серной кислоты, понижение температуры и продолжительности процесса. Установлено, что с увеличением удельной поверхности концентрата происходит снижение в среднем в 2,6 раза энергии активации процесса растворения титана и железа в растворах серной кислоты и, следовательно, увеличение реакционной способности ильменитового концентрата. Показана возможность экстракционной переработки сернокислых растворов от разложения ильменита с использованием в качестве экстрагента Суапех 925 с получением диоксида титана, содержащего > 99 %  $\text{TiO}_2$ . Предложена принципиальная технологическая схема сернокислотной экстракционной переработки активированного ильменитового концентрата при пониженных температурах с частичной регенерацией серной кислоты, которую используют на стадии выщелачивания.

### Литература

1. Тарасов А. В. Металлургия титана. М. : Академкнига, 2003. 328 с.
2. Zhang W., Zhu Z., Cheng C. Y. A literature review of titanium metallurgical processes // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 108. P. 177–188.
3. Amer A. M. Alkaline pressure leaching of mechanically activated Rosetta ilmenite concentrate // Hydrometallurgy. 2002. Vol. 67. P. 125–133.
4. Welham N. J., Llewellyn D. J. Mechanical enhancement of the dissolution of ilmenite // Minerals Engineering, 1998. Vol. 11, no. 9. P. 827–841.
5. Effect of mechanical activation on the kinetics of sulfuric acid leaching of beach sand ilmenite from Orissa, India / C. Sasikumar et al. // Hydrometallurgy. 2004. Vol. 75. P. 189–204.
6. Dissolution studies of mechanically activated Manavalakurichi ilmenite with HCl and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / C. Sasikumar et al. // Hydrometallurgy. 2007. Vol. 88. P. 154–169.
7. Копкова Е. К., Щелокова Е. А., Громов П. Б. Направление интенсификации гидрохлоридной переработки ильменитового концентрата месторождения Гремяха-Вурмес // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 31. С. 155–160.
8. Aluminothermic production of titanium alloys (Part 1): synthesis of  $\text{TiO}_2$  as input material / M. Achimovicova et al. // Metallurgical and Materials Engineering. 2014. Vol. 20, no. 2. P. 141–154.
9. Li D. Q., Wang C. Solvent extraction of scandium (III) by CYANEX 923 and CYANEX 925 // Hydrometallurgy. 1998. Vol. 48. P. 301–312.

### Сведения об авторах

#### Щелокова Елена Анатольевна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
shchelokova@chemy.kolasc.net.ru

#### Копкова Елена Константиновна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
kopkova@chemy.kolasc.net.ru

#### Громов Петр Борисович

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
gromov@chemy.kolasc.net.ru

#### Shchelokova Elena Anatolevna

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
shchelokova@chemy.kolasc.net.ru

#### Kopkova Elena Konstantinovna

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
kopkova@chemy.kolasc.net.ru

#### Gromov Petr Borisovich

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
gromov@chemy.kolasc.net.ru

## СЕКЦИЯ 2

# МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ И ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.208-211

УДК 66.081 : 546.24'96 : 669.015.2

### СОРБЦИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ХАЛЬКОГЕНОВ ИЗ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПЫЛИ ОТ ОБЖИГА СУЛЬФИДНОГО НИКЕЛЕВОГО КОНЦЕНТРАТА

**Н. С. Арешина, А. Г. Касиков**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

#### Аннотация

Показана эффективность применения хелатообразующих сорбентов Purolite S910 и Purolite S920 для извлечения рутения из растворов, содержащих сульфат- и (или) хлорид-ионы. Для коллективного извлечения благородных металлов и халькогенов из растворов выщелачивания пылей от обжига сульфидного никелевого концентрата рекомендовано применение ионита Purolite S910, содержащего аминоксимные функциональные группы.

#### Ключевые слова:

*сорбция, благородные металлы, халькогены, рутений, теллур.*

### SORPTION OF NOBLE METALS AND CHALCOGENES FROM LEACHING SOLUTIONS OF THE SULPHIDE NICKEL CONCENTRATE ROASTING DUST

**N. S. Areshina, A. G. Kasikov**

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*

#### Abstract

The effectiveness of the use of Purolite S910 and Purolite S920 chelate-forming sorbents to recovery of ruthenium from sulfate and (or) chloride ions containing solutions has been shown. For the collective recovery of noble metals and chalcogenes from solutions of leaching of the sulphide nickel concentrate roasting dust, the use of amine oxime functional groups containing ion exchanger Purolite S910 is recommended.

#### Keywords:

*sorption, noble metals, chalcogenes, ruthenium, tellurium.*

Сорбционный способ переработки промышленных растворов во многих случаях является наиболее технологически и экономически предпочтительным, в частности, при сравнительно низких содержаниях целевых компонентов. Однако на комбинате «Североникель» ОАО «Кольская ГМК» в настоящее время промышленное применение этого способа ограничено процессом очистки некондиционных серноокислых растворов от цинка с помощью анионообменной смолы АМП [1]. Развитие синтеза новых ионообменных и хелатных сорбентов, обладающих высокой обменной емкостью, селективностью, хорошими физическими характеристиками, позволяет прогнозировать более широкое применение сорбции при переработке промежуточных и сбросных растворов медно-никелевого производства.

Исследования, проведенные в последние годы, свидетельствуют о перспективности сорбционного извлечения цветных, редких и благородных металлов ионитами компании "Purolite International Limited" (Великобритания). В частности, установлена избирательность ионита Purolite S920 к металлам платиновой группы, однако опубликованные данные касаются в основном платины и палладия [2–6]. В результате проведенных авторами исследований ионит Purolite S920 был предложен для извлечения серебра из раствора гидрохимического обогащения в схеме переработки селеновых кеков медно-никелевого производства, установлена также перспективность применения некоторых ионитов Purolite для извлечения осмия [7, 8].

Следует отметить, что, учитывая сложный ионный состав реальных растворов металлургической переработки сырья и многообразие химического состояния элементов в них, целесообразность применения того или иного сорбента в каждом конкретном случае требует специального изучения.

В настоящей работе исследована возможность концентрирования благородных металлов и халькогенов методом сорбции с использованием ионитов Purolite в схеме гидрометаллургической переработки пылей от обжига сульфидного никелевого концентрата в печах «кипящего слоя» (КС) комбината «Североникель» ОАО «Кольская ГМК».

Эксперименты по сорбционному извлечению элементов проводили в статическом режиме на магнитном перемешивающем устройстве, заданная температура поддерживалась с помощью контактного термометра. В качестве исходных растворов использовали модельные сульфатные, хлоридные и сульфатно-хлоридные растворы, а также раствор выщелачивания пылей от обжига никелевого концентрата в печах КС, полученный в лабораторных условиях, состав которого представлен в табл. 1. Модельные растворы с концентрацией 25,0 мг/л Ru готовили путем растворения  $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$  в солянокислом, сернокислом и серно-солянокислом растворах с расчетными концентрациями по кислотам 3 моль/л. Для сорбции элементов применяли иониты Purolite с различной полимерной структурой и функциональными группами.

Анализ растворов выполнен с применением атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии (спектрометры “ICPE-9000” (Shimadzu, Япония), “AAnalyst” (Perkin Elmer, USA), что обеспечивало высокую точность и чувствительность измерений.

Таблица 1

Содержание элементов в растворе водного выщелачивания пылей от обжига никелевого концентрата в печах КС

| Содержание элементов, мг/л |       |      |      |        |        |       |       |
|----------------------------|-------|------|------|--------|--------|-------|-------|
| Ni                         | Fe    | Cu   | Zn   | Pb     | Co     | Te    | Se    |
| 86263                      | 4486  | 4707 | 6,46 | 19,0   | 2176   | 876,7 | 60,3  |
| Ru                         | Rh    | Os   | Ir   | Pt     | Pd     | Au    | Ag    |
| 2,870                      | 0,150 | 0,81 | 1,89 | 0,0183 | 0,0046 | 0,990 | 0,060 |

Как видно из табл. 1, при выщелачивании пыли в раствор переходят не только водорастворимые формы цветных металлов и железа, но также теллур, селен и благородные металлы. Количественное определение их содержания свидетельствует о целесообразности переработки растворов с целью извлечения теллура и рутения, при этом следует учитывать также необходимость концентрирования благородных металлов.

Известно, что на состояние рутения в растворах влияют концентрация элемента и кислоты, условия получения соединений, наличие в растворе окислителей и восстановителей. Среди платиновых металлов рутений отличается значительным сродством к кислороду. Окислительно-восстановительные превращения в растворах обычно сопровождаются гидролизом, что препятствует созданию эффективных способов извлечения этого элемента [9–11]. Химическое состояние теллура в хлоридных и сульфатных средах также определяется большим количеством факторов, особенно если это касается реальных многокомпонентных производственных растворов [12].

Эксперименты с использованием модельных растворов показали, что из солянокислых растворов рутений эффективно извлекается как хелатообразующими сорбентами Purolite S920 (изотиомочевинная функциональная группа) и Purolite S910 (аминоксимная функциональная группа), так и высокоосновными гелевыми анионитами Purolite PFA460/4783, Purolite PFA600/4740 и пористым анионитом Purolite A500/4994, имеющими четвертичные аммониевые функциональные группы. В случае присутствия сульфатных соединений рутения в растворе достаточно высокая степень извлечения достигается только при использовании хелатообразующих ионитов Purolite S920 и Purolite S910 (табл. 2).

Таблица 2

Извлечение рутения из модельных растворов

| Ионит                | Извлечение рутения, % при анионном фоне |                    |                                 |
|----------------------|-----------------------------------------|--------------------|---------------------------------|
|                      | $\text{Cl}^-$                           | $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ |
| Purolite PFA460/4783 | 77,9                                    | 45,5               | 48,3                            |
| Purolite PFA600/4740 | 90,2                                    | 36,4               | 66,2                            |
| Purolite A100/2412   | 71,5                                    | 65,8               | 58,6                            |
| Purolite A170/4575   | 23,8                                    | 22,3               | 17,5                            |
| Purolite A500/4994   | 79,1                                    | 61,9               | 55,9                            |
| Purolite A510        | 75,1                                    | 74,1               | 62,4                            |
| Purolite A520        | 33,5                                    | 38,2               | 12,5                            |
| Purolite A530        | 57,9                                    | 54,2               | 59,1                            |
| Purolite A501P       | 23,6                                    | 34,5               | 32,1                            |
| Purolite S910        | 80,8                                    | 82,1               | 72,5                            |
| Purolite S920        | 90,5                                    | 88,4               | 90,6                            |
| Purolite S930/4757   | 33,9                                    | 31,7               | 28,1                            |
| Purolite S985        | 46,4                                    | 35,4               | 33,7                            |
| Purolite S957        | 14,3                                    | 14,1               | 18,0                            |

Примечание.  $t = 22 \pm 1$  °C, Т : Ж = 1 : 10, 1 ч.

Опробованные на модельных растворах иониты, за исключением наименее перспективных, были использованы для сорбции благородных металлов и халькогенов из реального раствора выщелачивания пылей от обжига никелевого концентрата (табл. 3), при этом предварительное изучение кинетики сорбции показало необходимость увеличения времени контакта фаз до 3 ч.

Таблица 3

Извлечение элементов из раствора водного выщелачивания пыли обжига никелевого концентрата, полученного в лабораторных условиях

| Ионит                | Извлечение элементов, % |      |      |      |      |      |
|----------------------|-------------------------|------|------|------|------|------|
|                      | Te                      | Se   | Ru   | Rh   | Os   | Ir   |
| Purolite PFA460/4783 | 14,4                    | 12,0 | 13,7 | 10,3 | 57,6 | 17,5 |
| Purolite PFA600/4740 | 15,5                    | 12,5 | 9,8  | 6,7  | 42,4 | 14,0 |
| Purolite A170/4575   | 18,3                    | 19,6 | 11,8 | 6,7  | 39,4 | 15,7 |
| Purolite A500/4994   | 54,5                    | 26,8 | 25,5 | 13,8 | 36,8 | 36,8 |
| Purolite S910        | 83,4                    | 49,8 | 17,8 | 23,4 | 17,6 | 15,2 |
| Purolite S920        | 66,1                    | 60,7 | 15,6 | 13,8 | 34,8 | 21,0 |
| Purolite S930/4757   | 27,3                    | 21,9 | 15,6 | 17,2 | 31,8 | 22,8 |
| Purolite S985        | 51,5                    | 26,8 | 23,5 | 10,3 | 63,6 | 18,6 |
| Purolite S957        | 26,5                    | 53,6 | 17,6 | 3,4  | 30,3 | 24,6 |

Примечание.  $t = 22 \pm 1$  °C, Т : Ж = 1 : 10, 3 ч.

Как видно из табл. 3, для извлечения теллура из данного вида раствора наиболее эффективно применение хелатообразующих ионитов Purolite S910, Purolite S920, Purolite S985, а также высокоосновного анионита Purolite A500/4994, однако при этом степень извлечения благородных металлов оставалась слишком низкой. В связи с этим укрупненные эксперименты изучения возможности сорбции теллура, рутения и концентрирования суммы благородных металлов проводили при повышенной температуре ( $t = 40$  °C) и увеличении времени контакта фаз до 5 ч (таблицы 4, 5).

Таблица 4

Извлечение теллура, селена и благородных металлов из раствора водного выщелачивания № 3 пыли обжига никелевого концентрата, полученного в лабораторных условиях

| Ионит              | Извлечение элементов, % |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--------------------|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                    | Te                      | Se   | Ru   | Rh   | Os   | Ir   | Pt   | Pd   | Au   | Ag   |
| Purolite A500/4994 | 44,5                    | 98,9 | 26,8 | 34,2 | 50,6 | 23,8 | 95,1 | 71,1 | 89,9 | 85,7 |
| Purolite S910      | 99,4                    | 91,9 | 91,6 | 80,0 | 74,8 | 91,5 | 98,3 | 99,9 | 99,9 | 93,5 |
| Purolite S920      | 61,6                    | 43,1 | 40,4 | 23,9 | 83,4 | 33,4 | 84,7 | 99,9 | 99,9 | 35,0 |
| Purolite S985      | 13,9                    | 18,8 | 10,1 | 25,7 | 43,2 | 19,6 | 54,1 | 1,2  | 99,9 | 87,3 |

Примечание.  $t = 40 \pm 1$  °C, Т : Ж = 1 : 10, 5 ч.

Таблица 5

Извлечение примесей железа и цветных металлов из раствора водного выщелачивания пыли обжига никелевого концентрата № 3, полученного в лабораторных условиях

| Ионит              | Извлечение, % |      |      |      |      |      |
|--------------------|---------------|------|------|------|------|------|
|                    | Fe            | Cu   | Ni   | Co   | Zn   | Pb   |
| Purolite A500/4994 | 13,0          | 7,8  | 8,4  | 8,0  | 50,6 | 47,5 |
| Purolite S910      | 13,3          | 1,5  | 13,1 | 9,1  | 92,9 | 95,8 |
| Purolite S920      | 18,9          | 19,4 | 13,8 | 13,7 | 37,0 | 31,0 |
| Purolite S985      | 30,8          | 15,3 | 7,8  | 9,3  | 36,2 | 43,2 |

Примечание.  $t = 40 \pm 1$  °C, Т : Ж = 1 : 10, 5 ч.

Результаты экспериментов показали, что для решения поставленной задачи наиболее эффективно применение хелатообразующего ионита Purolite S910, что обеспечивает глубокое извлечение теллура, селена и благородных металлов. Применение ионита Purolite S920 в условиях низкой кислотности растворов было менее эффективным по сравнению с сорбцией из модельных растворов.

Раствор, полученный при оптимальных условиях, после сорбции содержит незначительные количества благородных металлов и халькогенов (табл. 6) и может быть направлен в никелевое производство.

Водная десорбция позволила извлечь из фазы ионита Purolite S910 более 80 % цветных металлов и около 40 % железа. Теллур и селен, как и благородные металлы в этих условиях, не извлекаются.

## Содержания элементов в растворе после сорбции с использованием ионита Purolite S910

| Содержание элементов, мг/л |       |      |      |        |        |        |       |
|----------------------------|-------|------|------|--------|--------|--------|-------|
| Ni                         | Fe    | Cu   | Zn   | Pb     | Co     | Te     | Se    |
| 82050                      | 3900  | 4635 | 0,46 | 0,08   | 2000   | 5,45   | 4,83  |
| Ru                         | Rh    | Os   | Ir   | Pt     | Pd     | Au     | Ag    |
| 0,24                       | 0,030 | 0,46 | 0,16 | 0,0003 | 0,0001 | 0,0003 | 0,004 |

Примечание.  $t = 40 \pm 1$  °C,  $T : Ж = 1 : 10$ , 5 ч.

Применение раствора HCl 1 М для десорбции целевых элементов при температуре  $40 \pm 1$  °C позволило извлечь 31,4 % теллура и 10,6 % рутения, извлечение других благородных металлов было еще ниже. Использование 5 %-го раствора тиомочевина в HCl 1 М оказалось технологически неприемлемым из-за выпадения осадка при десорбции. В то же время при повышении концентрации HCl до 8 М достигнута степень извлечения теллура более 65 %, при этом содержание селена в элюате составило не более 0,002 г/л. Полученные результаты свидетельствуют о возможности отделения основной массы теллура от селена на стадии десорбции. Результаты по десорбции благородных металлов солянокислыми растворами свидетельствуют о необратимости сорбции большинства форм Ru, Rh, Os, Ir Pt и Pd, присутствующих в растворе.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена перспективность применения ионита Purolite S910 для извлечения халькогенов и благородных металлов из растворов водного выщелачивания пылей от обжига в печах КС, что позволит исключить их потери при дальнейшем использовании и утилизации растворов.

### Литература

1. Алексеева Р. К., Хатеева Т. Г. Утилизация промывной серной кислоты сернокислотного цеха комбината «Североникель» // Цветные металлы. 1972. № 12. С. 61–62.
2. The separation of platinum group metals (PGM) in chloride media by isothioronium resins / A. Warshawsky et al. // Separ. Purific. Methods. 1980. Vol. 9. Iss. 2. P. 209–265.
3. Сорбция платины (IV) и палладия (II) на хелатной смоле фирмы Purolite S920 / Л. Н. Адеева и др. // 25 лет Институту химии и технологии СО РАН: итоги и перспективы: сб. науч. тр. Красноярск: ИХХТ СО РАН, 2006. С. 229–234.
4. Адеева Л. Н., Миронов А. В. Сорбция платины (IV) и палладия (II) на хелатной смоле Purolite S920 // Вестник омского университета. 2013. № 4 (70). С. 128–131.
5. Адеева Л. Н., Миронов А. В., Борбат В. Ф. Электрохимическое извлечение платины со смолы Purolite S920 // Цветные металлы. 2014. № 2. С. 55–57.
6. Мельников А. М. Изучение ионообменных равновесий и кинетики сорбции ионов платины (II, IV) и родия (III) в хлоридных и сульфатно-хлоридных растворах с целью их разделения и концентрирования: автореф. дис. ... канд. тех. наук. Красноярск, 2013. 21 с.
7. Арешина Н. С., Касиков А. Г. Исследование поведения и концентрирование благородных металлов при утилизации продуктов сернокислотного отделения комбината «Североникель» ОАО «Кольская ГМК» // Комплексное использование минерального сырья. 2014. № 3. –С. 11–17.
8. Сорбционная очистка растворов медно-никелевого производства с использованием ионитов «Purolite». / А. Г. Касиков и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11, вып. 5. С. 689–693.
9. Аналитическая химия металлов платиновой группы: сборник обзорных статей / сост. и ред. Золотов Ю. А., Варшал Г. М., Иванов В. М. Изд. 2-е. М.: КомКнига, 2005. 592 с.
10. Аналитическая химия платиновых металлов / С. И. Гинзбург и др. М.: Наука, 1972. 403 с.
11. Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. М.: Мир, 1978. 366 с.
12. Назаренко И. И., Ермаков А. Н. Аналитическая химия селена и теллура. М.: Наука, 1971. 251 с.

### Сведения об авторах

#### Арешина Наталья Станиславовна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
arashina@chemy.kolasc.net.ru

#### Касиков Александр Георгиевич

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
kasikov@chemy.kolasc.net.ru

#### Areshina Natalya Stanislavovna

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
arashina@chemy.kolasc.net.ru

#### Kasikov Aleksandr Georgievich

PhD (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
kasikov@chemy.kolasc.net.ru



## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

**Д. В. Акиншин, Н. Д. Парамонова, Л. А. Россохина, М. А. Вартамян, О. В. Яровая**

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия*

### Аннотация

Описаны результаты исследований по получению водных шликеров для изготовления высокопористой ячеистой керамики на основе оксида алюминия методом дублирования полимерной матрицы. Определено влияние на реологические свойства шликеров вида и концентрации пластификатора, а также содержания твердой фазы. Показано, что наибольшее влияние на реологические свойства шликеров оказывает содержание пластификатора.

### Ключевые слова:

*пластификаторы, реологические свойства, шликерное литье.*

## RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF ALUMINA CONCENTRATED WATER DISPERSIONS

**D. V. Akinshin, N. D., Paramonova, L. A., Rossokhina, M. A., Vartanyan, O. V. Yarovaya**

*D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*

### Abstract

The paper presents a study in water casting slurries for fabricating alumina-based porous cellular ceramics by polymer matrix duplicating. The effect of a plasticising agent type and concentration as well as solid phase content on the rheological behaviour of slurries has been discussed. Rheology of slurries was shown to be most influenced by a plasticising agent concentration.

### Keywords:

*plasticising agent, rheological behavior, slurry casting.*

Одним из распространенных способов изготовления высокопористых ячеистых проницаемых материалов (ВПЯМ) является метод дублирования полимерной матрицы, в основе которого лежит нанесение слоя шликера на поверхность органических структурообразующих матриц. Органическая матрица удаляется термодеструкцией в ходе обжига, а спекающийся порошок повторяет ее форму. Как правило, в качестве матрицы для ВПЯМ используют пенополиуретан [1].

Цель исследования — разработать состав водного шликера на основе оксида алюминия для изготовления ВПЯМ путем изучения реологических свойств шликеров с различным гранулометрическим составом и природой исходных порошков, а также видом и содержанием пластификаторов.

Оксид алюминия получали прокаливанием коммерческого гидроксида алюминия при температуре 1200 °С, предварительно подготовленную, как описано в работах [2, 3], добавку системы CaO — ZnO — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub> (CZAS) вводили в количестве 5 мас. %. Смешение добавки с оксидом проводили в фарфоровом барабане корундовыми шарами мокрым способом в течение 12 ч, приготовленные суспензии высушивали при температуре 100 °С. После сушки порошки гомогенизировали, последовательно протирая через сито 05. В качестве пластификаторов в работе оценивали действие двух широко используемых в практике водорастворимых полимеров — поливинилового спирта (ПВС) и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ). Для получения шликеров использовали водные растворы указанных полимеров с концентрацией 2–6 мас. % с шагом 1 мас. %.

На первом этапе работы определяли реологические характеристики растворов полимеров, для чего были построены кривые течения, представленные на рис. 1. На основании полученных данных из дальнейшего эксперимента исключили 6%-й раствор ПВС, а также 5 и 6 %-е растворы Na-КМЦ, так как их избыточно высокая вязкость затрудняет получение однородного шликера и пропитку сетчато-ячеистой полимерной матрицы. Остальные растворы характеризовались сравнительно низкой вязкостью и высокой текучестью, что обеспечит равномерность нанесения на заготовку шликеров на их основе. Полученные результаты о реологических характеристиках водных растворов полимеров находятся в хорошем согласии с литературными данными [4, 5].

Далее в работе изучили влияние содержания пластификатора на реологические свойства формовочных композиций, для этого с применением выбранных растворов полимеров подготовили образцы шликеров. Содержание твердой фазы во всех образцах было одинаковым и составляло 50 мас. %.

По полученным данным (рис. 2), вязкость шликеров с увеличением концентрации пластификатора резко возрастает и в случае 4 и 5 %-х растворов ПВС, а также 4 %-го раствора Na-КМЦ оказывается столь высокой, что исключает их дальнейшее использование.

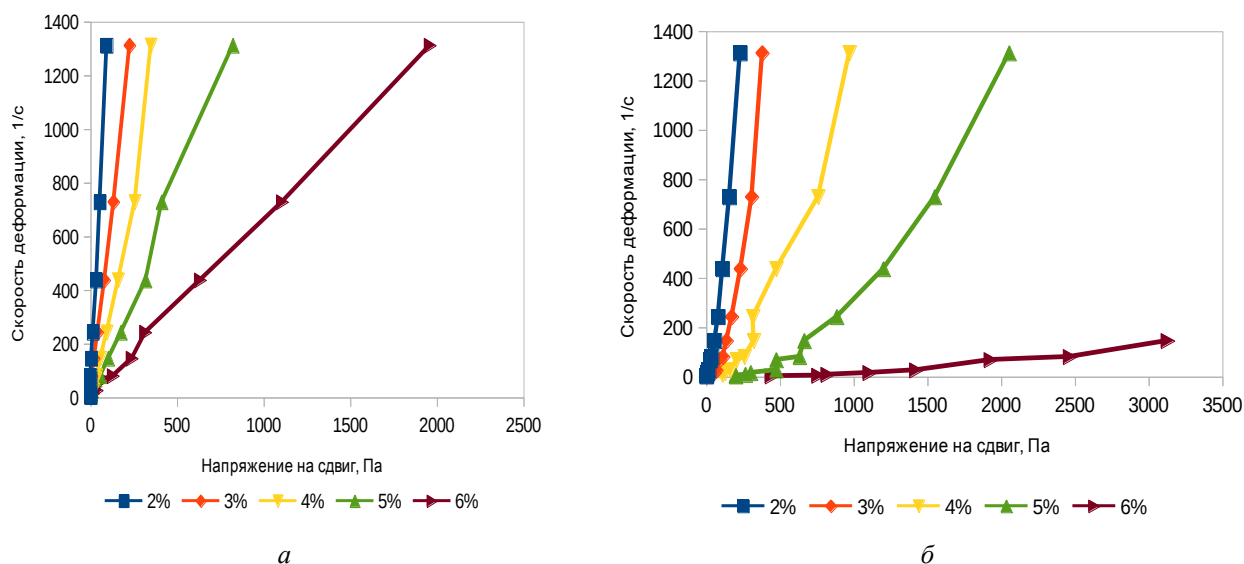


Рис. 1. Кривые течения водных растворов ПВС (а) и Na-КМЦ (б) различной концентрации

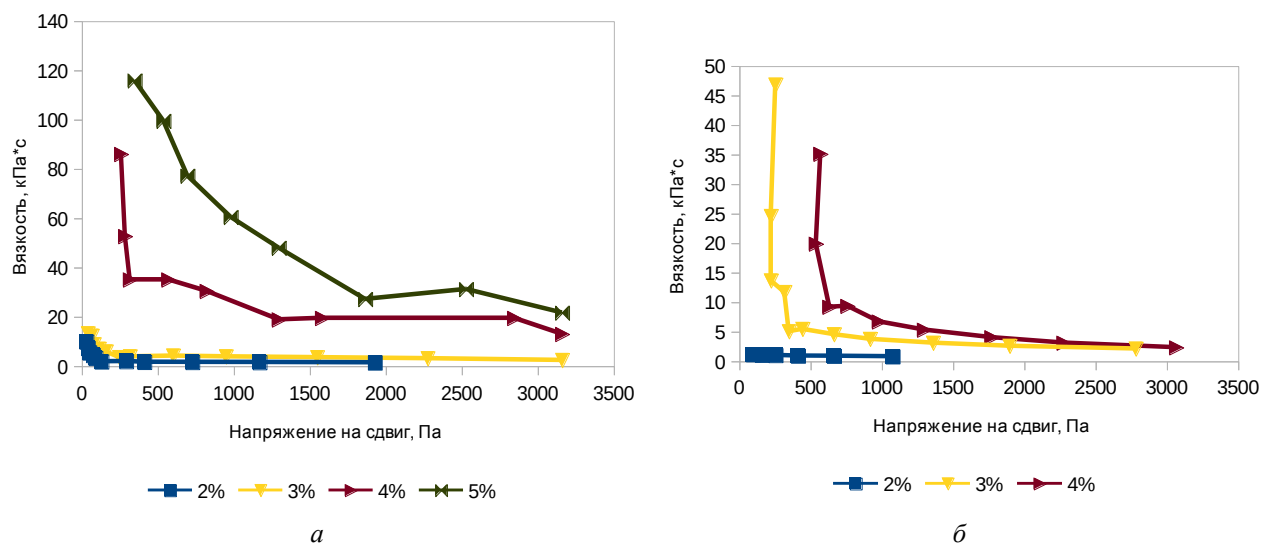


Рис. 2. Вязкость шликеров на основе растворов ПВС (а) и Na-КМЦ (б) различной концентрации

На следующем этапе работы оценили влияние содержания твердой фазы в формовочной массе, его изменяли в пределах 45 ... 55 мас. % по массе. Исследования реологических свойств проводили для композиций, содержащих 2 и 3 мас. % ПВС и Na-КМЦ соответственно, результаты исследований приведены на рис. 3. Следует отметить, что с увеличением содержания твердой фазы в композиции ее вязкость увеличивается для каждой серии образцов. Увеличение содержания пластификатора оказывает обратное действие: шликеры на основе 3 %-х растворов как ПВС, так и Na-КМЦ при одинаковом содержании твердой фазы имеют примерно вдвое меньшее напряжение сдвига и вязкость по сравнению с таковыми на основе 2 %-х растворов.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. На реологические характеристики исследуемых композиций оказывает влияние как содержание твердой фазы, так и концентрация полимера, при этом более значимым фактором является именно концентрация полимера. Вид полимера не оказывает заметного влияния на свойства суспензий.
2. Вводимый пластификатор должен удовлетворять следующим требованиям: наилучшая текучесть шликера и максимально возможное содержание в нем твердой фазы при минимальном содержании полимера.
3. Для приготовления шликеров в качестве пластификатора целесообразно использовать Na-КМЦ, так как его растворы проявляют тиксотропные свойства и шликеры разжижаются в процессе формования, что позволяет равномерно наносить ее на структурные элементы сетчато-ячеистой заготовки.
4. Для дальнейших работ целесообразно использовать шликеры на основе растворов пластификаторов с концентрацией не более 3 мас. % и содержанием твердой фазы до 55 мас. %.

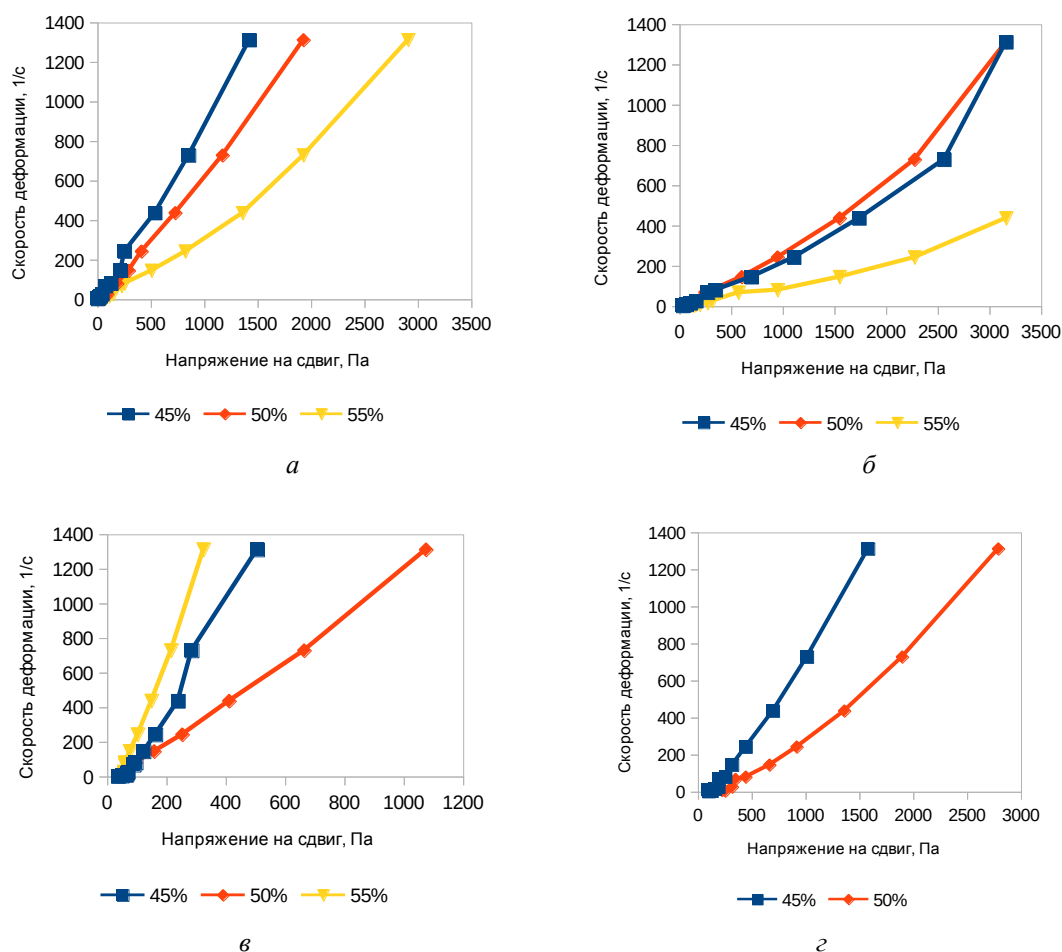


Рис. 3. Кривые течения шликеров с различным содержанием твердой фазы на основе 2 (а) и 3 мас. % (б) ПВС и 2 (в) и 3 мас. % (г) Na–КМЦ

## Литература

1. Гузман И. Я. Некоторые принципы образования пористых керамических структур. Свойства и применение (обзор) // Стекло и керамика. 2003. № 9. С. 28–31.
2. Макаров Н. А., Жирнов Р. В., Попова Н. А. Корундовая керамика с эвтектической цинксодержащей добавкой // Стекло и керамика. 2002. № 7. С. 13–14.
3. Макаров Н. А., Свердников В. Л. Композиционный материал системы корунд — диоксид циркония — спекающая добавка // Стекло и керамика. 2005. № 11. С. 16–18.
4. Реологические свойства концентрированных водных суспензий на основе высокодисперсных кальцийфосфатных порошков / Н. С. Петрейкина и др. // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28, № 8 (157). С. 74–76.
5. Cross, Malcolm M. Rheology of non-Newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems // Journal of Colloid Science. 1965. Vol. 20, Issue 5. P. 417–437.

## Сведения об авторах

**Акиншин Данил Вячеславович**

магистрант, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия  
pishibotbl@mail.ru

**Парамонова Надежда Дмитриевна**

студентка, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия

**Россохина Людмила Анатольевна**

студентка, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия

**Вартанян Мария Александровна**

кандидат технических наук, доцент, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия

**Яровая Оксана Викторовна**

кандидат химических наук, доцент, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия

**Akinshin Danil Vyacheslavovich**

Master Student, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia  
[pishibotbl@mail.ru](mailto:pishibotbl@mail.ru)

**Paramonova Nadezhda Dmitrievna**

Student, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

**Rossokhina Lyudmila Anatol'evna**

Student, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

**Vartanyan Maria Aleksandrovna**

PhD (Engineering), Associate Professor, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

**Yarovaya Oksana Viktorovna**

PhD (Chemistry), Associate Professor, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.215-219

УДК 54.04, 542.61, 544-971.62, 544.3.032.72, 546.64, 546.654-661

## **БАЗА ДАННЫХ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СОВМЕСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИТТРИЯ В СИСТЕМЕ $\text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{МОНО-2-ЭТИЛГЕКСИЛОВЫЙ ЭФИР 2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ}$**

**М. А. Афонин<sup>1,2</sup>, А. В. Нечаев<sup>1</sup>, А. С. Сибилев<sup>1</sup>, А. В. Смирнов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ООО «НПК «Русредмет», г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

### **Аннотация**

Создана новая термодинамическая модель совместной экстракции редкоземельных элементов цериевой подгруппы, Eu, Gd, Tb, Dy (РЗЭ) и Y в системе  $\text{LnCl}_3 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты}$  (P-507). Отличительные особенности модели — учет диссоциации P-507 в водной фазе и учет полученной нами зависимости константы диссоциации соляной кислоты от ионной силы водного раствора с использованием универсального набора уравнений. Модель описывает экстракцию металлов с экспериментальной точностью в интервале концентраций (моль/дм<sup>3</sup>):  $\text{HCl} - 0,0001-0,32$ ,  $\text{NaCl} - 0-4,3$ , сумма  $\text{LnCl}_3 - 0,01-0,97$ . Зависимости концентрационных констант образования в водной фазе хлоридных комплексов РЗЭ от ионной силы согласуются с литературными данными. Установлено, что основной экстрагируемой формой являются комплексы  $\text{Ln}(\text{HA}_2)_3$ . В базе данных представлено 690 значений коэффициентов распределения металлов для различных составов водной и органической фазы.

### **Ключевые слова:**

редкоземельные элементы, иттрий, экстракция, моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты, хлорид натрия, соляная кислота, математическое моделирование, термодинамические константы.

## **DATA BASE AND THE REE AND YTTRIUM EXTRACTION MATHEMATICAL MODEL IN $\text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - 2\text{-ETHYLHEXYL PHOSPHONIC ACID MONO-2-ETHYLHEXYL ESTER}$ SYSTEM**

**A. A. Afonin<sup>1,2</sup>, A. V. Nechaev<sup>1</sup>, A. S. Sibilev<sup>1</sup>, A. V. Smirnov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> LTD «RPC «Rusredmet», Saint Petersburg, Russia

<sup>2</sup> State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russia

### **Abstract**

The new thermodynamic model of a joint extraction of rare earth elements of cerium subgroup Eu, Gd, Tb, Dy and Y in the  $\text{LnCl}_3 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - 2\text{-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester}$  (P-507), has been created. Distinctive features of model are the accounting of P-507 dissociation in an aqueous phase and the accounting of the dependence of hydrochloric acid dissociation constant on ionic strength of aqueous solution calculated with a use of universal set of the equations. The model describes an extraction of metals with an experimental accuracy in the range of concentration (mol/dm<sup>3</sup>)  $\text{HCl} - 0,0001-0,32$ ,  $\text{NaCl} - 0-4,3$ ,  $\text{LnCl}_3$  sum — 0,01–0,97, The dependences of concentration

constants of formation in an aqueous phase of the REE chloride complexes on ionic strength, is an agreement with literary data. It has been established that the main extractible form are the  $\text{Ln}(\text{HA}_2)_3$  complexes. 690 values of distribution coefficients of metals for various compositions of an aqueous and organic phase are presented in the database.

**Keywords:**

*rare earth elements, yttrium, extraction, 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (P-507), sodium chloride, hydrochloric acid, mathematical model, thermodynamic constants.*

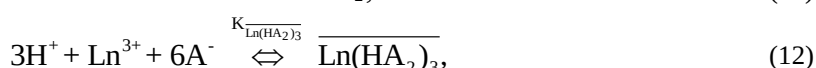
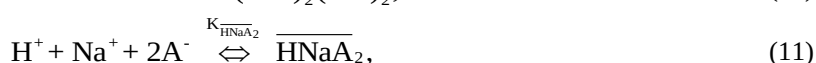
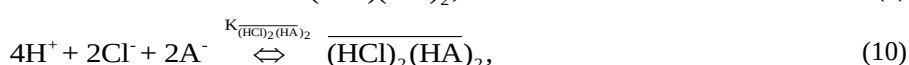
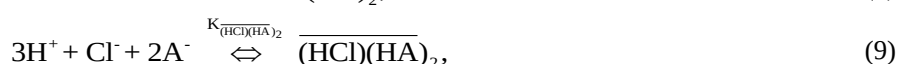
Создана термодинамическая модель экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ) с учетом реакций кислотной диссоциации P-507 в водной фазе, ее димеризации в органической фазе, диссоциации соляной кислоты и образования моноклоридных комплексов РЗЭ. Экстрагент моно-2-этилгексилэтер 2-этилгексилфосфоновой кислоты (P-507) представляет из себя одноосновную фосфорорганическую кислоту, которую для удобства обозначим НА. В литературе приведены различные варианты описания экстракции РЗЭ экстрагентами на основе P-507 [1–4]. Однако ни одна модель не описывает экстракцию смеси РЗЭ во всем интервале практически важных концентраций компонентов в водной фазе системы  $\text{LnCl}_3 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{P-507}$ . В предложенной модели неидеальность водной фазы учитывается через ионную силу в водной фазе и один эмпирический параметр. Неидеальность органической фазы учитывается через концентрацию экстрагента и второй эмпирический параметр. Термодинамические константы и параметры неидеальности вычисляли на основе данных по экстракции индивидуальных РЗЭ, концентрации экстрагента и значений равновесного pH водной фазы. В основу механизма положены данные работ [5–8].

Изотермы экстракции РЗЭ получены по стандартной методике. Исходные растворы готовили растворением в соляной кислоте карбонатов суммы РЗЭ, выпускаемых на Соликамском магниевом заводе с добавлением 3 % вес. карбоната гадолиния (состав раствора в пересчете на окиси РЗЭ: La — 26 %, Ce — 53,8 %, Pr — 6,1 %, Nd — 13,1 %, Sm — 1 % с добавлением 3 % Gd) и растворением в соляной кислоте карбонатов суммы среднетяжелой группы РЗЭ, полученных с предприятия АО «Апатит» (состав раствора в пересчете на окиси РЗЭ: Sm — 14 %, Eu — 4 %, Gd — 17 %, Tb — 19 %, Dy — 9 % и Y — 50 %). Экстрагент с P-507 массовой концентрацией 15, 30 и 50 %, растворенный в изопар-л в присутствии три-*n*-бутилфосфата, переводили в натриевую форму с содержанием натрия 40–45 % контактированием с раствором NaOH. Экстракцию проводили в течение 30 мин на карусельной мешалке при соотношении  $\text{O} : \text{B} = 1$  при температуре 20 и 25 °C. Реэкстракцию проводили 4 М раствором соляной кислоты в течение 30 мин. Концентрацию суммы РЗЭ определяли комплексонометрически с ксиленоловым оранжевым. Концентрацию индивидуальных РЗЭ в рафинатах и реэкстрактах определяли на приборе “ICPE 9500 Shimadzu”. Всего получено 690 значений коэффициентов распределения индивидуальных РЗЭ при различных составах исходной водной и органической фаз. Средняя точность определения коэффициентов распределения составила 25 %.

В водной фазе экстракционной системы присутствуют протоны, хлорид-ионы, ионы РЗЭ, натрия и протекают следующие реакции:



В присутствии P-507 (НА) в водной и органической фазах протекают следующие реакции:



где  $K_i$  — константа образования соответствующего комплекса;  $L_p$  — РЗЭ. Знак надчеркивания поставлен над комплексами, существующими в органической фазе.

Для расчета концентрационных констант экстракции веществ, диссоциации соляной кислоты и комплексообразования РЗЭ с хлорид-ионами предложено использовать *единые* уравнения их зависимости от ионной силы водного раствора и концентрации экстрагента в органической фазе. Если ионная сила водной фазы меньше 0,5, то расчет концентрационной константы проводится по уравнению Дебая — Хюккеля:

$$\text{Lg}K = \text{Lg}K_o + A \cdot \mu + \frac{0,505 \cdot \Delta Z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + 1,6 \cdot \sqrt{\mu}}. \quad (13)$$

В случае образования экстрагируемых комплексов неидеальность водной и органической фазы учитывается с использованием предложенной нами формулы:

$$\text{Lg}K = \text{Lg}K_o + A \cdot \mu + \frac{0,505 \cdot \Delta Z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + 1,6 \cdot \sqrt{\mu}} + B \cdot C_{\text{extr}}^y. \quad (14)$$

Если ионная сила водной фазы больше 0,5, то расчет концентрационной константы проводится по модифицированному нами уравнению Васильева (уравнению Дебая — Хюккеля) [8, 9]:

$$\text{Lg}K = \text{Lg}K_o + A \cdot \mu + 0,1954 \cdot \Delta Z^2 \cdot \sqrt[3]{\mu}. \quad (15)$$

В случае образования экстрагируемых комплексов неидеальность водной и органической фаз учитывается с использованием формулы:

$$\text{Lg}K = \text{Lg}K_o + A \cdot \mu + 0,1954 \cdot \Delta Z^2 \cdot \sqrt[3]{\mu} + B \cdot C_{\text{extr}}^y, \quad (16)$$

где  $\mu$  — ионная сила водной фазы экстракционной системы;  $K$  и  $K_o$  — концентрационная и термодинамическая константа образования комплекса соответственно;  $\Delta Z^2$  — алгебраическая сумма квадратов зарядов продуктов и исходных компонентов реакции;  $A$  — параметр неидеальности, учитывающий ионные взаимодействия в водной фазе;  $B$  — параметр, учитывающий неидеальность органической фазы;  $C_{\text{extr}}$  — концентрация экстрагента  $M$ ;  $y$  — показатель степени.

Определение констант экстракции и параметров неидеальности при помощи программы MULCON проводилось поиском глобального минимума целевой функции, зависящей от рассогласования всех данных экспериментальных и расчетных коэффициентов распределения экстрагируемых веществ. При определении минимума целевой функции применяли ограничения второго рода (соблюдение законов сохранения массы, заряда и соблюдении закона действия масс). Оценку доверительного интервала логарифмов термодинамических констант  $\text{Lg}[K_o]$  и параметров  $A$  и  $B$  проводили методом коридора ошибок [10].

Константа реакции (1), равная обратной величине константы диссоциации соляной кислоты, и параметр неидеальности  $A$  вычислены с использованием программы MULCON по 30 экспериментальным точкам из работы [11]. Получены значения  $\text{Lg}K_o = 0,057 \pm 0,001$ ,  $A = 0,12 \pm 0,01$ , которые позволяют описать по уравнениям (13) и (15) диссоциацию соляной кислоты с точностью 1,8 % в интервале концентрации соляной кислоты от 0,005 до 12 моль/дм<sup>3</sup>.

Константы реакций (3) взяты из работы [12]. Термодинамические константы и параметры неидеальности реакций (2), (5)–(12) определены с учетом диссоциации HCl при помощи программы MULCON по всем экспериментальным точкам и приведены в табл. 1.

Таблица 1

Термодинамические константы образующихся форм и параметры неидеальности в экстракционной системе на основе Р-507

| Образующаяся форма                                  | $\text{Lg}K^0$    | Параметр неидеальности $A$ | Параметр неидеальности $B$ |
|-----------------------------------------------------|-------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1                                                   | 2                 | 3                          | 4                          |
| $\overline{\text{HA}}$                              | $1,268 \pm 0,001$ | $-0,633 \pm 0,001$         | 0                          |
| $\overline{\text{HA}}$                              | $10,06 \pm 0,01$  | $-0,8505 \pm 0,0001$       | $0,591 \pm 0,001$          |
| $(\text{HA})_2$                                     | $14,25 \pm 0,001$ | $-1,18 \pm 0,01$           | 0                          |
| $(\overline{\text{HA}})_2$                          | $21,73 \pm 0,01$  | $-0,5031 \pm 0,0001$       | $0,5141 \pm 0,0001$        |
| $(\overline{\text{HCl}})(\overline{\text{HA}})_2$   | $24,77 \pm 0,01$  | $-0,772 \pm 0,01$          | $-0,743 \pm 0,01$          |
| $(\overline{\text{HCl}})_2(\overline{\text{HA}})_2$ | $24,45 \pm 0,01$  | $-0,215 \pm 0,01$          | $-0,651 \pm 0,01$          |
| $\overline{\text{HNaA}}_2$                          | $16,73 \pm 0,01$  | $-1,422 \pm 0,001$         | $-0,6318 \pm 0,0001$       |
| $\text{LaCl}^{2+}$                                  | $3,5 \pm 0,1$     | $-0,75 \pm 0,01$           | 0                          |
| $\overline{\text{La}(\text{HA}_2)_3}$               | $58,81 \pm 0,01$  | $-0,6002 \pm 0,0001$       | $-0,5846 \pm 0,0001$       |
| $\text{CeCl}^{2+}$                                  | $-0,22 \pm 0,01$  | $-0,75 \pm 0,01$           | 0                          |

| 1                                     | 2                | 3                    | 4                    |
|---------------------------------------|------------------|----------------------|----------------------|
| $\overline{\text{Ce}(\text{HA}_2)_3}$ | $59,88 \pm 0,01$ | $-0,6205 \pm 0,0001$ | $-0,5195 \pm 0,0001$ |
| $\overline{\text{PrCl}^{2+}}$         | $-0,23 \pm 0,01$ | $-0,75 \pm 0,01$     | 0                    |
| $\overline{\text{Pr}(\text{HA}_2)_3}$ | $60,05 \pm 0,01$ | $-0,6557 \pm 0,0001$ | $-0,5291 \pm 0,0001$ |
| $\overline{\text{NdCl}^{2+}}$         | $-0,23 \pm 0,01$ | $-0,75 \pm 0,01$     | 0                    |
| $\overline{\text{Nd}(\text{HA}_2)_3}$ | $60,38 \pm 0,01$ | $-0,6113 \pm 0,0001$ | $-0,4739 \pm 0,0001$ |
| $\overline{\text{SmCl}^{2+}}$         | $-0,23 \pm 0,01$ | $-0,75 \pm 0,01$     | 0                    |
| $\overline{\text{Sm}(\text{HA}_2)_3}$ | $61,19 \pm 0,01$ | $-0,548 \pm 0,001$   | $-0,7092 \pm 0,0001$ |
| $\overline{\text{EuCl}^{2+}}$         | $-0,51 \pm 0,01$ | $-0,79 \pm 0,01$     | 0                    |
| $\overline{\text{Eu}(\text{HA}_2)_3}$ | $61,78 \pm 0,01$ | $-0,5221 \pm 0,0001$ | $-0,6902 \pm 0,0001$ |
| $\overline{\text{GdCl}^{2+}}$         | $-0,23 \pm 0,01$ | $-0,75 \pm 0,01$     | 0                    |
| $\overline{\text{Gd}(\text{HA}_2)_3}$ | $62,06 \pm 0,01$ | $-0,6106 \pm 0,0001$ | $-0,6302 \pm 0,0001$ |

Константа (5) согласуется с литературными данными [13–15], константы (6)–(12) получены впервые. Модель экстракции индивидуальных легких РЗЭ, европия и гадолиния в экстрагент на основе Р-507 адекватно описывает экстракцию РЗЭ в интервале  $\text{pH} = 0,7\text{--}1,84$ , концентрации Р-507 в диапазоне 15–50 мас. % со степенью омыления от 0 до 45 % и концентрации суммы РЗЭ от 0,02 до 0,96 моль/дм<sup>3</sup>. Разработанная модель и расчетный метод позволили удовлетворительно в пределах погрешности измерений описать изотермы совместной экстракции хлоридов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy и Y.

При изучении совместной экстракции среднетяжелой группы в интервале концентраций Р-507 15–50 мас. % и хлоридов РЗЭ 0,09–0,96 М получены данные по коэффициентам распределения суммы РЗЭ, коэффициентам распределения индивидуальных РЗЭ, факторам разделения пар РЗЭ, плотности водной и органической фаз, pH водной фазы. Показано, что в широком диапазоне исходных концентраций хлоридов РЗЭ коэффициент распределения иттрия превышает коэффициент распределения диспрозия в 2–3 раза. Фактор разделения диспрозий/тербий достигает величины 3. В таблице 2 в качестве примера приведены значения факторов разделения некоторых пар среднетяжелой группы РЗЭ. Анализ полученных данных показывает, что коэффициенты распределения и факторы разделения приемлемы для извлечения индивидуальных тербия, диспрозия и иттрия из концентратов, наработанных на предприятии АО «Апатит».

Таблица 2

Коэффициенты распределения и факторы разделения РЗЭ для системы с концентрацией Р-507 15 % мас., 10 % об. ТБФ в изопар-л при степени омыления 40 % и концентрациями суммы РЗЭ 0,05–0,46 М

| $\Sigma \text{РЗЭ}$<br>равно-<br>весная,<br>М | pH<br>равно-<br>весная | Коэффициент распределения |                 |                 |                  | Фактор разделения |               |               |               |
|-----------------------------------------------|------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|------------------|-------------------|---------------|---------------|---------------|
|                                               |                        | Sm                        | Tb              | Dy              | Y                | Y/Sm              | Y/Tb          | Y/Dy          | Dy/Tb         |
| 0,01                                          | 1,34                   | $0,14 \pm 0,04$           | $1,1 \pm 0,3$   | $5,4 \pm 1,4$   | $18 \pm 5$       | $128, \pm 20$     | $16 \pm 3$    | $3,3 \pm 0,5$ | $4,9 \pm 0,8$ |
| 0,20                                          | 0,92                   | $0,02 \pm 0,01$           | $0,08 \pm 0,02$ | $0,17 \pm 0,05$ | $0,44 \pm 0,111$ | $19,2 \pm 2,9$    | $5,8 \pm 0,9$ | $2,5 \pm 0,4$ | $2,3 \pm 0,4$ |
| 0,22                                          | 0,905                  | $0,02 \pm 0,01$           | $0,09 \pm 0,03$ | $0,18 \pm 0,05$ | $0,42 \pm 0,107$ | $18 \pm 2,7$      | $5,4 \pm 0,8$ | $2,4 \pm 0,4$ | $2,3 \pm 0,4$ |
| 0,24                                          | 0,87                   | $0,03 \pm 0,01$           | $0,1 \pm 0,03$  | $0,19 \pm 0,05$ | $0,45 \pm 0,113$ | $14,6 \pm 2,2$    | $5 \pm 0,8$   | $2,3 \pm 0,4$ | $2,2 \pm 0,4$ |
| 0,27                                          | 0,81                   | $0,02 \pm 0,01$           | $0,08 \pm 0,02$ | $0,16 \pm 0,05$ | $0,37 \pm 0,093$ | $16,1 \pm 2,5$    | $5,1 \pm 0,8$ | $2,4 \pm 0,4$ | $2,2 \pm 0,4$ |
| 0,29                                          | 0,8                    | $0,02 \pm 0,01$           | $0,09 \pm 0,03$ | $0,18 \pm 0,05$ | $0,37 \pm 0,094$ | $13,5 \pm 2,1$    | $4,5 \pm 0,7$ | $2,1 \pm 0,4$ | $2,2 \pm 0,4$ |
| 0,29                                          | 0,79                   | $0,02 \pm 0,01$           | $0,08 \pm 0,02$ | $0,16 \pm 0,05$ | $0,32 \pm 0,08$  | $12 \pm 1,8$      | $4,1 \pm 0,7$ | $2 \pm 0,3$   | $2,1 \pm 0,4$ |
| 0,33                                          | 0,75                   | $0,03 \pm 0,01$           | $0,09 \pm 0,03$ | $0,17 \pm 0,05$ | $0,32 \pm 0,081$ | $10,6 \pm 1,6$    | $3,7 \pm 0,6$ | $1,9 \pm 0,3$ | $2,1 \pm 0,4$ |
| 0,36                                          | 0,7                    | $0,03 \pm 0,01$           | $0,09 \pm 0,03$ | $0,17 \pm 0,05$ | $0,32 \pm 0,081$ | $10,1 \pm 1,6$    | $3,7 \pm 0,6$ | $1,9 \pm 0,3$ | $2 \pm 0,3$   |
| 0,39                                          | 0,67                   | $0,02 \pm 0,01$           | $0,08 \pm 0,02$ | $0,16 \pm 0,04$ | $0,28 \pm 0,072$ | $10,2 \pm 1,6$    | $3,6 \pm 0,6$ | $1,8 \pm 0,3$ | $2,1 \pm 0,4$ |

## Литература

- Goto M. et al. // Journal of Membrane Science. 1992. Vol. 74, no. 3. P. 215–221.
- Damodaran A. et al. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles. 1993. Vol. 74, no. 2. P. 271–278.
- Giles A. et al. // Hydrometallurgy. 1996. Vol. 43, no. 1–3. P. 241–255.
- Fu N. et al. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). 2011. Vol. 21, no. 9. P. 2093–2098.
- Теория и практика применения экстракционных и сорбционных процессов / Г. П. Гиганов и др. // Сборник научных трудов ВНИИЦВЕТМЕТА. 1970. Т. 19. С. 17–33.
- Song, N. et al. // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2009. Vol. 84, no. 12. P. 1798–1802.

7. Wang X. et al. // Separation and Purification Technology. 2010. Vol. 71, no. 1. P. 50–55.
8. Копырин А. А., Комаров Е. В., Афонин М. А. // Стандартизация условий изучения комплексообразования в растворах: тз. докл. симпозиума (Красноярск, 23–24 июня 1982 г.). Красноярск: Сиб. ТИ, 1982. С. 55–56.
9. Булатов М. И., Расчеты равновесий в аналитической химии. Л.: Химия, 1984.
10. Вошинин А. // Заводская Лаборатория 68. 2002. Вып. 1. С. 118–126.
11. Hamer W. J., DeWane H. J. // Nat. Bur. Stand. (U.S.). 1970. Vol. 33. P. 1–32.
12. Гусева Н. и др. // Радиохимия. 1974. Т. 16, №. 2. С. 273–75.
13. Sella C., Bauer D. // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1988. Vol. 6, no. 5. P. 819–833.
14. Zhu T. // International Solvent Extraction Conference (Cape Town, South Africa, Mar. 17–21, 2002), 2002. P. 203–207.
15. Smith R., Martell A. Critical Stability Constants. Vol. 4: Inorganic Complexes. Boston, MA: Springer US, 1976.

#### **Сведения об авторах**

##### **Афонин Михаил Александрович**

кандидат химических наук, ООО «НПК "Русредмет"», г. Санкт-Петербург, Россия;  
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия  
afonin56@list.ru

##### **Нечаев Андрей Валерьевич**

кандидат технических наук, ООО «НПК "Русредмет"», г. Санкт-Петербург, Россия  
anechaev@rusredmet.ru

##### **Сибилев Александр Сергеевич**

ООО «НПК "Русредмет"», г. Санкт-Петербург, Россия  
asibilev@rusredmet.ru

##### **Смирнов Александр Всеволодович**

кандидат технических наук, ООО «НПК "Русредмет"», г. Санкт-Петербург, Россия  
asmirnov@rusredmet.ru

##### **Afonin Mikhail Aleksandrovich**

PhD (Chemistry), LTD «RPC "Rusredmet"», Saint Petersburg, Russia; State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russia  
afonin56@list.ru

##### **Nechaev Andrej Valer'evich**

PhD (Engineering), LTD «RPC "Rusredmet"», Saint Petersburg, Russia;  
anechaev@rusredmet.ru

##### **Sibilev Aleksandr Sergeevich**

LTD «RPC "Rusredmet"», Saint Petersburg, Russia;  
asibilev@rusredmet.ru

##### **Smirnov Aleksandr Vsevolodovich**

PhD (Engineering), LTD «RPC "Rusredmet"», Saint Petersburg, Russia;  
asmirnov@rusredmet.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.219-223

УДК 546.824 : 546.284

## **ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНОСИЛИКАТА МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ**

**В. В. Баграмян<sup>1</sup>, А. А. Саргсян<sup>1</sup>, Н. Б. Князян<sup>1</sup>, Л. Г. Герасимова<sup>2</sup>, К. Леонелли<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. М. Г. Манвеляна НАН, г. Ереван, Армения

<sup>2</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

<sup>3</sup> Университет Модена, г. Модена, Италия

#### **Аннотация**

Разработан микроволновый метод гидротермального синтеза титаносиликата. Определены характеристики синтезированного продукта. На основе физико-химических исследований установлено, что гидротермально-микроволновый синтез титаносиликата из водорастворимых солей исходных компонентов способствует образованию монодисперсного порошка титаносиликата. При низких температурах получают кристаллические фазы диоксида титана.

#### **Ключевые слова:**

гидротермально-микроволновая обработка, титаносиликат, диоксид титана, кристаллические фазы, фотокатализатор.



## SYNTHESIS OF TITANIUMSILICATE BY MICROWAVE METHOD

V. V. Baghramyani<sup>1</sup>, A. A. Sargsyan<sup>1</sup>, N. B. Knyazyan<sup>1</sup>, L. G. Gerasimova<sup>2</sup>, C. Leonelli<sup>3</sup>

<sup>1</sup> M. G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of RA, Yerevan, Armenia

<sup>2</sup> I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

<sup>3</sup> University of Modena, Modena, Italy

### Abstract

A microwave (MB) method of hydrothermal synthesis of titanosilicate has been developed. The characteristics of the synthesized product were determined. On the basis of physical and chemical studies, it has been established that the hydrothermal-microwave synthesis of titanosilicate from water-soluble salts of the initial components promotes the formation of a monodisperse titanosilicate powder. At low temperatures crystalline phases of titanium dioxide were obtained.

### Keywords:

*hydrothermal-microwave treatment, titanosilicate, titanium dioxide, crystalline phases, photocatalyst.*

Диоксид титана имеет широкое применение в различных областях, однако он почти незаменим в качестве фотокатализатора благодаря своим физико-химическим характеристикам: высокой каталитической активности, химической стойкости, нетоксичности и дешевизны. Перспективным является также возможность использования нанодисперсного  $\text{TiO}_2$  в солнечных батареях, датчиках оптических сенсоров, в оптических волноводах, материалах фотоники. Однако диоксид титана работает в УФ-области спектра, имеет низкую адсорбирующую способность и невысокую удельную поверхность. Для повышения его дисперсности и увеличения активных центров диоксида титана разрабатываются композиционные материалы на его основе. Обзор научно-технической литературы показывает, что на основе системы  $\text{TiO}_2$  —  $\text{SiO}_2$  возможно синтезировать новые материалы, отличающиеся высокими механическими, оптическими, каталитическими и фотокаталитическими свойствами. Для целенаправленного изменения свойств синтезируемых материалов разрабатываются новые методы и способы синтеза диоксида титана, нанесения его на инертные подложки для увеличения его удельной поверхности, механической прочности, повышения термической активности и увеличения селективности получаемых на его основе катализаторов. Для получения мелкодисперсного порошка  $\text{TiO}_2$  применяется в основном золь-гель технология [1–3], однако этот метод имеет низкую производительность. Для повышения дисперсности целевого продукта разработаны композиты на основе  $\text{TiO}_2$  —  $\text{SiO}_2$  соосаждением  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  из их соединений гидротермальным, золь-гель методом, осаждением из газовой фазы, гидролизом [4–8]. Для получения кристаллических фаз  $\text{TiO}_2$  проводится термообработка при высоких температурах. Задачей современной химии и материаловедения является разработка новых методов получения материалов с целью снижения энергетических расходов и технологических процессов. Весьма перспективным методом является микроволновая (МВ) химия, которая открывает новые возможности в технологии синтеза [8–12]. Микроволновая обработка эффективный способ получения неорганических материалов благодаря равномерному и быстрому нагреву реакционной смеси по всему объему, контролю за временем процесса, а также условиям высокой чистоты процесса.

Цель работы — разработка гидротермально-микроволнового (ГТМВ) метода получения титаносиликата с высокой дисперсностью.

### Экспериментальная часть

Для синтеза силиката титана использованы растворы титанил-сульфата ( $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ТУ 6-09-01-279-85, полученного из ИХТРЭМС КНЦ РАН) и метасиликата натрия, полученного ГТМВ-методом [13]. Эксперименты проведены в тефлоновых автоклавах в микроволновой (МВ) печи марки «МС-6». После перемешивания исходных растворов смесь поддерживали в МВ-печи при заданной температуре в течение от 30 мин до 2 ч (при этом мощность печи не превышала 180 Вт). После фильтрации и промывки твердую фазу сушили при температуре 150–180 °С. Исходные вещества взяты в молярных соотношениях 1 : 1 с целью получения соединения состава  $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ . Изучено влияние условий синтеза на свойства целевого продукта — титаносиликата — в температурном интервале 100–230 °С, получены также образцы при комнатной температуре (20 °С). Проводили термообработку отдельных образцов при 850 °С в электрической печи фирмы "Nabertherm" ЛНТ 08/17 в течение 2 ч. Проведены физико-химические исследования полученных продуктов: рентгенофазовое, термографическое, ИК-спектроскопическое. Состав продуктов определяли физико-химическими методами анализа (весовым, спектроскопическим, фотокалориметрическим, пламенно-фотокалориметрическим). Рентгенофазовый анализ образцов проводили порошковым методом на дифрактометре "URD 63",  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, а дифференциально-термический анализ до температуры 1500 °С на дериватографе "Q-1500" фирмы «МOM». ИК-спектры пропускания образцов записывались в области 400–4000  $\text{см}^{-1}$  на спектрометре "IR-75".

## Результаты и обсуждение

Синтезированный титаносиликат представляет собой белый тонкодисперсный порошок. Химический анализ показал, что состав полученного вещества соответствует эмпирической формуле  $\text{TiSiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , влажность — 48–50 %, а после сушки — до 5 %. Сопоставление результатов рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов показывает, что на начальных этапах взаимодействия реагентов (при низких температурах и коротких экспозициях) образуется химическое соединение титаносиликата состава  $\text{TiOSiO}_3$ . ИК-спектры синтезированных образцов представлены на рис. 1.

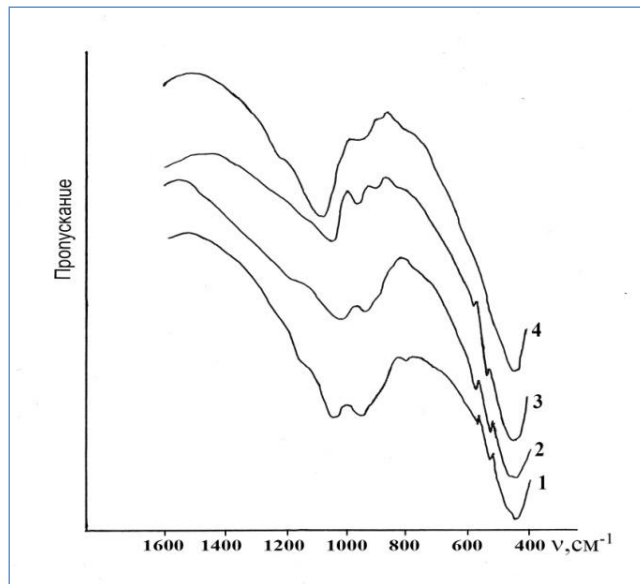


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных образцов  $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ :

1 — 20 °C; 2 — 100 °C, 30 мин (МВ); 3 — 230 °C, 2 ч (МВ); 4 — образец 3, термообработанный при 850 °C, 2 ч

Как видно из приведенных кривых (спектры 1, 2, 3), наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 1040, 1050 и 1070  $\text{cm}^{-1}$ , свидетельствующие об искажении тетраэдров  $\text{SiO}_4$ ; валентные колебания  $\nu_{\text{as}}$  ( $\text{Si-O-Si}$ ) которого проявляются в области 1000–1200  $\text{cm}^{-1}$  с максимумом поглощения 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Появление дополнительной полосы поглощения с максимумом 930–960  $\text{cm}^{-1}$  и сохранение этой полосы поглощения при высоких температурах обработки, видимо, связаны с наличием  $\text{Ti-O-Si}$ -связей в образцах. Об этом говорит смещение основной полосы поглощения  $\text{Si-O-Si}$  в сторону низких частот, уменьшение интенсивности полосы в области 930–960  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленное деформационным колебанием  $\text{Ti-O-Si}$ -связей, что приводит к смещению максимума полосы поглощения в сторону длинных волн, что, по нашему мнению, связано с воздействием ионов  $\text{Ti}$  на тетраэдр  $\text{SiO}_4$ .

Полосы поглощения в области 540–550  $\text{cm}^{-1}$  относятся к колебаниям связей  $\text{Si-O-Si}$  и  $\text{Ti-O-Si}$ , а в области 450  $\text{cm}^{-1}$  — связей  $\text{Si-O-Si}$ . В образцах, синтезированных при более высоких температурах (230–240 °C), связи  $\text{Ti-O-Si}$  ослабевают, о чем свидетельствуют смещение полосы поглощения -1070  $\text{cm}^{-1}$  и уменьшение интенсивности полосы при 940  $\text{cm}^{-1}$ . Термообработка этих образцов при 850 °C (рис. 1, спектр 4) приводит к уменьшению связей  $\text{Ti-O-Si}$ , т. е. к разложению титаносиликата с образованием кристаллических фаз  $\text{TiO}_2$  и аморфного  $\text{SiO}_2$ : на ИК-спектре появляется полоса поглощения валентного колебания 1100  $\text{cm}^{-1}$  связи  $\text{Si-O-Si}$ .

В заключении можно утверждать, что хотя сохраняются основные полосы поглощения, обусловленные колебаниями тетраэдра  $\text{SiO}_4$ , их интенсивность и смещение в область низких частот указывает на существенное влияние колебаний атомов  $\text{TiO}_4$  групп. Рентгенофазовый анализ показал, что при температуре 20 °C образуется аморфный титаносиликат состава  $\text{TiOSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , при 100 °C появляются зародыши анатаза, при температуре 230–240 °C — в основном анатаз, который при термообработке при 850 °C переходит в рутил (рис. 2). С повышением температуры и времени МВ-синтеза количество кристаллической фазы увеличивается.

Диоксид титана существует в виде трех полиморфных форм: анатаза, рутила и брукита. Анатазная модификация имеет наибольшую фотокаталитическую активность вследствие более высокого положения уровня Ферми (3,3–3,4 эВ) по сравнению с рутилом (3,1–3,2 эВ). В некоторых работах отмечается повышенная фотокаталитическая активность материала, в котором присутствуют одновременно три фазы диоксида титана (аморфная, анатазная и рутильная) по сравнению с состоящим из одной кристаллографической фазы [14–17].

Таким образом, при МВ-синтезе титаносиликата ионы титана связывают силикатные анионы, вследствие чего образуется комплексное соединение гидросиликата титана. Далее без дальнейшей высокотемпературной обработки при низких температурах (230–240 °C) и коротких временах (2 ч) взаимодействия получается смесь двух кристаллических форм  $\text{TiO}_2$  — рутила и анатаза — с диоксидом кремния. При микроволновом синтезе

титаносиликата эти процессы протекают одновременно во всем объеме реакционной среды, что обеспечивает образование монодисперсной и гомогенной твердой фазы с развитой поверхностью. Образование кристаллических фаз при низких температурах можно объяснить повышением давления в микропорах получаемого материала: вследствие быстрого нагрева всего объема МВ-энергией диффузия водяных пар замедляется из-за отсутствия температурного градиента. То есть микроволновый нагрев влияет на механизм процессов благодаря одновременному поглощению энергии всех молекул исходных веществ и отсутствию температурного градиента в реакционной среде. Образование оксидов кремния и титана происходит стадийно, через образование титаносиликата, с его дальнейшим разложением на оксиды  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ . Этот метод дает возможность строго задавать состав и строение синтезируемого твердого вещества, позволяет осуществлять конструирование материалов с заданными свойствами.

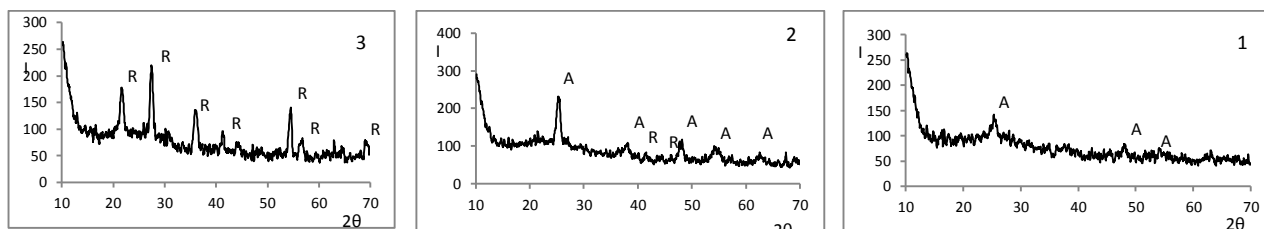


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, синтезированных в МВ-печи при различных температурах:  
1 — 100 °C, 0,5 ч; 2 — 230 °C, 2 ч; 3 — образец 2, термообработанный при 850 °C

Проведенные нами ранее работы показали, что в условиях МВ-нагрева получается наноразмерный диоксид кремния. Варьируя температурными режимами в ходе МВ-синтеза, можно регулировать фазовое состояние и наращивать титаноксидный нанослой на поверхность диоксида кремния. Разработка ГТМВ-метода обеспечивает получение титаносиликата высокой дисперсности, сокращает энергетические затраты и время синтеза.

## Литература

1. Семушин В. В., Печенюк С. И. О свойствах поверхности титаногелей // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, вып. 3. С. 448–456.
2. Строук А. Л., Крюков А. И., Кучмий С. Я. Получение и применение в нанофотокатализе твердотельных полупроводниковых материалов с размерными эффектами // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2010. Т. 8, № 1. С. 1–78.
3. Myronyuk I. F., Chelyadyn V. L. Obtaining methods of titanium dioxide (Review) // *Physics and Chemistry Of Solid State*. 2010. Vol. 11, no. 4. P. 815–831.
4. Синтез ксерогелей  $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--Cu}$  (II) совместным гидролизом прекурсоров в отсутствие растворителей и кислотно-основных катализаторов / А. Б. Шишмаков и др. // *Журнал неорганической химии*. 2014. Т. 59, № 3. С. 297–304.
5. Композиты, содержащие наноразмерные частицы оксидов титана и хрома, формируемые золь-гель методом / Е. Н. Подденежный и др. // *Вестник ГГТУ им. П. О. Сухого*. 2006. № 2. С. 25–30.
6. Synthesis of double oxides  $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$  with low titanium content by hydrolysis of tetrabutoxytitanium–tetraethoxysilane mixture in an atmosphere of water vapor and ammonia / А. В. Shishmakov et al. // *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 2013. Vol. 86, no. 2. P. 166–170.
7. Synthesis and characterization of silica-titania core-shell particles / Suchita Kalele et al. // *Journal of Physics*. 2005. Vol. 65, no. 5. P. 787–791.
8. Siavash Haghighi/ Preparation of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  double layer nanofilm using sol-gel spin coating technique on quartz substrate for self-cleaning applications // *Journal of Science and Today's World*. 2013. Vol. 2, Issue 4. P. 423–430.
9. Берданосов С. С. Микроволновая химия // *Соросовский образовательный журнал*. 2001. Т. 7, № 1. С. 127.
10. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов / Д. Л. Рахманкулов и др. М., Химия, 2003. С. 220.
11. Максимов В. Д., Мескин П. Е., Чурагулов Б. Р. Синтез высокодисперсных порошков цирконата и гафната бария гидротермально-микроволновым методом // *Неорганические материалы*. 2007. Т. 43, № 9. С. 1102–1108.
12. Microwave-assisted synthesis of  $\text{Pr--ZrSiO}_4$ ,  $\text{V--ZrSiO}_4$  and  $\text{Cr--YAlO}_3$  ceramic pigments / M. Blosi et al. // *J. Eur. Ceram. Soc*. 2009. Vol. 29. P. 2951–2957.
13. Microwave technique applied to the hydrothermal synthesis and sintering of calcia stabilized zirconia nanoparticles / Antonino Rizzuti et al. // *Journal of Nanoparticle Research*. 2010. Vol. 12, no. 1. P. 327–335.
14. Получение растворов силиката натрия из перлита микроволновым методом / В. В. Баграмян и др. // *Журнал химическая технология*. 2014. № 10. С. 585–590.
15. Малыгин А. А. Технология молекулярного наслаивания и некоторые области ее применения // *Журнал прикладной химии*. 1996. Т. 69, № 10. С. 1585–1593.

16. Малыгин А. А. Химическая сборка поверхности твердых тел методом молекулярного наслаивания // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 7. С. 58–64.
17. Анализ координационного состояния титана в наноструктурах, формируемых в процессе молекулярного наслаивания на поверхности дисперсного  $\text{SiO}_2$  / О. М. Ищенко и др. // Материалы V Международной научно-технической школы-конференции. 2008. Ч. 2. С. 170–174.

#### *Сведения об авторах*

**Баграмян Володя Вазгенович**

кандидат технических наук, зав. лабораторией, Институт общей и неорганической химии им. М. Г. Манвеляна НАН, г. Ереван, Армения  
v\_bagramyan@mail.ru

**Саргсян Анаит Александровна**

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии им. М. Г. Манвеляна НАН, г. Ереван, Армения  
asargis@mail.ru

**Князян Николай Бабкенович**

доктор технических наук, профессор, директор, Институт общей и неорганической химии им. М. Г. Манвеляна НАН, г. Ереван, Армения  
knigo51@mail.ru

**Герасимова Лидия Георгиевна**

доктор технических наук, профессор, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

**Леонелли Кристина**

профессор, Университет Модена, г. Модена, Италия  
cristina.leonelli@unimore.it

**Baghrmryan Volodya Vazgenovich**

PhD (Engineering), Head of Laboratory, M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of RA, Yerevan, Armenia  
v\_bagramyan@mail.ru

**Sargsyan Anahit Aleksandrovna**

PhD (Chemistry), Leading Researcher. M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of RA, Yerevan, Armenia  
asargis@mail.ru

**Knyazyan Nikolaj Babkenovich**

Dr. Sc. (Engineering), Professor, Director, M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of RA, Yerevan, Armenia  
knigo51@mail.ru

**Gerasimova Lidia Gergievna**

Dr. Sc. (Engineering), Professor, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia  
gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

**Leonelli Cristina**

Professor, University of Modena, Modena, Italy  
cristina.leonelli@unimore.it

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.223-226

УДК 66.061.35

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВО ФТОРИДНО-СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ**

**М. Л. Беликов, Э. П. Локшин**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

#### **Аннотация**

Показано взаимодействие растворов плавиковой и серной кислот с образованием фторсульфоновой кислоты.

#### **Ключевые слова:**

*серная кислота, фтористоводородная кислота, взаимодействие, фторсульфоновая кислота, ИК-спектры.*

## INTERACTIONS IN FLUORIDE-SULFATE SOLUTIONS

M. L. Belikov, E. P. Lokshin

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

### Abstract

The interaction of solutions of hydrofluoric and sulfuric acids with formation of fluorosulfonic acid, has been shown.

### Keywords:

sulfuric acid, hydrofluoric acid, reaction, fluorosulfonic acid, IR spectra.

Ранее [1] было замечено, что при нейтрализации (до pH 8) щелочного раствора, содержащего ионы  $F^-$  ( $10 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ), разбавленной серной кислотой, количество фтора, определяемого потенциометрическим методом с помощью фторселективного электрода «Вольта 3000», меньше фактического на 7,5 %. При нейтрализации щелочного раствора, содержащего ионы  $F^-$ , разбавленной азотной или соляной кислотой подобных сдвигов не наблюдалось.

В работе, посвященной дистилляционной отгонке HF из кислых фторидно-сульфатных растворов [2], мы показали и доказали образование фторсульфоновой кислоты ( $\text{HSO}_3\text{F}$ ) в смеси фтористоводородной и серной кислот различных концентраций. Существование  $\text{HSO}_3\text{F}$  во фторидно-сульфатных растворах объясняет вышеописанный эффект в работе [1], а также повышенную растворимость фторидов лантаноидов по сравнению с их растворимостью в одноосновных кислотах, наблюдаемая в работах [3, 4].

Цель настоящей работы состоит в попытке визуализировать образование и существование  $\text{HSO}_3\text{F}$  во фторидно-сульфатных растворах.

Для визуализации взаимодействий в растворах, содержащих одновременно серную и плавиковую кислоты, предложено ИК-спектрометрическое исследование. Прямое исследование водных растворов с помощью ИК-спектроскопии оказалось затруднительно, поэтому было предложено провести экстракцию исходных кислот и их смеси по аналогии с работой [5] с последующим снятием ИК-спектров полученных экстрактов.

ИК-спектры записывали на инфракрасном Фурье-спектрометре «Nicolet 6700» в тонких пленках между окнами KBr в интервале  $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ .

Конечно, процессы, происходящие при экстракции кислот (взаимодействия компонентов в экстракте), существенно отличаются от взаимодействий, идущих в водных растворах, и не могут однозначно говорить о характере изучаемых процессов в системе  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HF}$ , однако нас интересовало качественное отличие ИК-спектров чистых кислот и их смеси. Предположили, что если взаимодействия между кислотами ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  и HF) не происходит, то ИК-спектры чистых кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  и HF) при их суммировании не будут отличаться от ИК-спектра смеси кислот.

В качестве экстрагента использовали н-деканол, так как он практически нерастворим в воде [6].

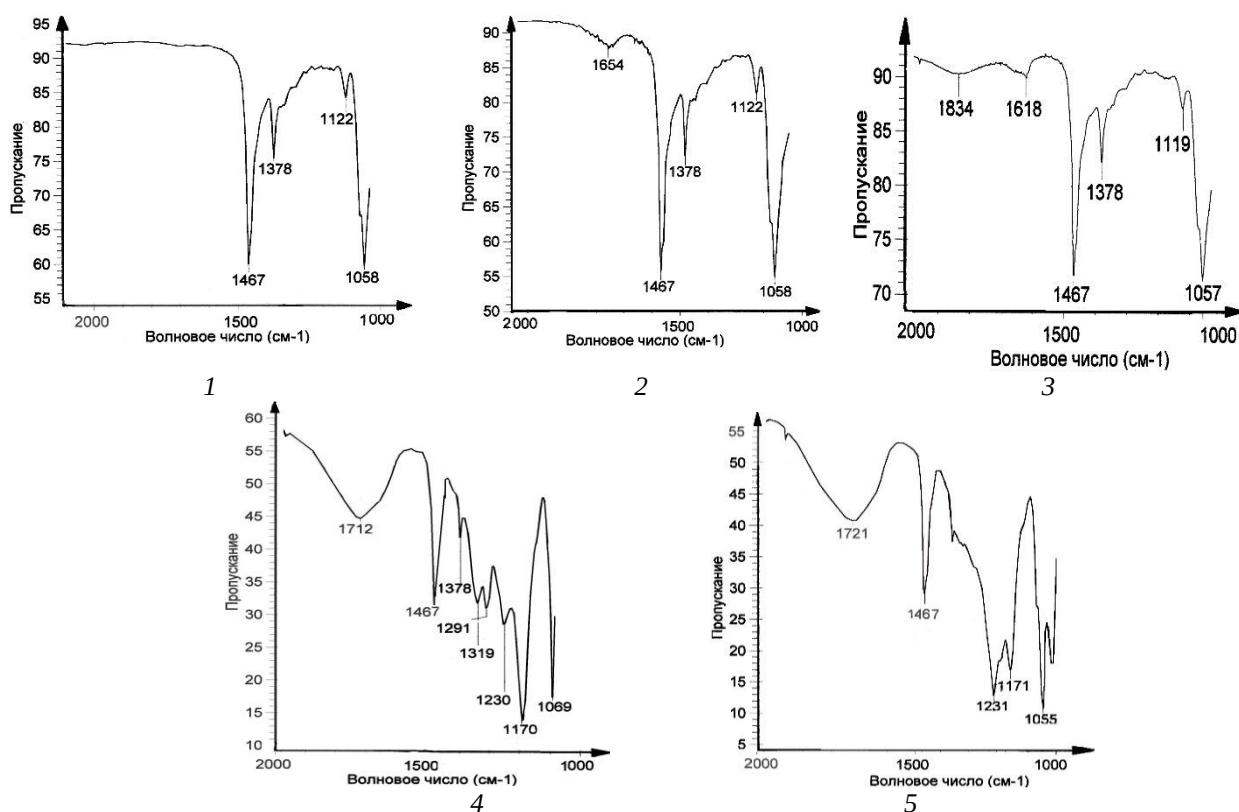
Исходные растворы кислот готовились из реактивов марки «хч» ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  93 %, HF 45 %). Концентрации чистых кислот  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 6,7 М, HF — 6,4 М. Смесь с идентичной концентрацией каждой кислоты готовили путём сливания равных объемов (по 50 мл) серной (13,4 моль/л) и фтористоводородной (12,8 моль/л) кислот. При смешении кислот раствор разогревался до 90 °С, поэтому, прежде чем замерять объем раствора и проводить какие-либо работы с ним, раствор охлаждали до комнатной температуры (20 °С). Суммарный объем раствора после смешения кислот не меняется и составлял 100 мл.

Из приготовленных водных растворов кислот и их смеси проводили экстракцию н-деканолом. Объемное отношение органической и водной фазы (О : В) 1 : 1. Время встряхивания 15 мин. После экстракции определяли концентрации кислот (титрованием по метиленовому оранжевому) в рафинате (табл.). В случае смеси кислот сравнивали их концентрации в исходном растворе и рафинате (титрованием по метиленовому оранжевому). Фазы разделялись хорошо.

На рисунке представлены ИК-спектры чистого н-деканола, н-деканола после контакта с водой и экстрактов, содержащих HF,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и смесь этих кислот.

Концентрации кислот в исходных растворах и рафинатах

| Исходная концентрация кислот(ы), N         | Концентрация кислот(ы) в рафинате, N |
|--------------------------------------------|--------------------------------------|
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ — 13,4             | 11,82                                |
| HF — 6,4                                   | 5,4                                  |
| $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ — 19,8 | 16,1                                 |



ИК-спектры н-деканольных экстрактов:

- 1 — чистый н-деканол; 2 — н-деканол после контакта с водой; 3 — н-деканол с плавиковой кислотой; 4 — н-деканол с серной кислотой; 5 — н-деканол со смесью плавиковой и серной кислот

Спектр экстракта, содержащего HF, незначительно отличается от спектра чистого н-деканола и н-деканола, содержащего воду (рис.). В спектре наблюдаются слабоинтенсивные полосы при 1834 см<sup>-1</sup> и 1618 см<sup>-1</sup>. Полоса при 1618 см<sup>-1</sup> относится к деформационным колебаниям воды, а полоса при 1834 см<sup>-1</sup> обусловлена присутствием в экстракте HF [7]. Ранее [8] эта же полоса отмечалась в ИК-спектре водного раствора 9 моль/л HF.

Спектр экстракта, полученного из водного раствора, содержащего ~ эквимолярную смесь плавиковой и серной кислот (HF — 6,4 моль/л; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 6,7 моль/л), не является суммарным и отличается от спектров чистых кислот (рис.). Он не содержит полос поглощения, которые можно было бы отнести к колебаниям HF, HF<sub>2</sub><sup>-</sup> или H<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>-</sup> [8], хотя по данным химического анализа в экстракте содержится 1,94 г-ион/л F<sup>-</sup>. Полосы поглощения, относящиеся к колебаниям сульфат- и бисульфат-ионам [7], претерпевают изменения. Меняется относительная интенсивность полос при 1170 и 1231 см<sup>-1</sup> по сравнению со спектром экстракта чистой H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Полосы при 1319 и 1291 см<sup>-1</sup>, присутствовавшие в спектре экстракта чистой H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в спектре смеси кислот исчезают (рис.).

Наблюдаемые изменения в спектре смеси H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HF свидетельствуют о взаимодействии, приводящем к появлению третьего соединения. Это соединение — фторсульфоновая кислота (HSO<sub>3</sub>F), являющаяся сильнейшей кислотой (сверхкислотой) [9]. По данным титрования, её количество составляет порядка 6,7 % в изучаемой смеси серной и плавиковой кислот, которая, предположительно, экстрагируется в первую очередь, максимально полно (затем экстрагируются H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HF) и дополняет спектр смеси.

Таким образом, удалось визуализировать взаимодействия во фторидно-сульфатных растворах с образованием фторсульфоновой кислоты, описанные нами ранее [2].

### Благодарность

За помощь в снятии и описании ИК-спектров н-деканольных экстрактов кислот авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику лаборатории физико-химических методов анализа ИХТРЭМС КНЦ РАН, кандидату химических наук Г. И. Кадыровой.

### Литература

1. Локшин Э. П., Беликов М. Л. Об очистке от фтора сточных вод, содержащих комплексные фториды алюминия и кремния // ЖПХ. 2008. Т. 81, № 2. С. 177–181.
2. Дистилляционная отгонка HF из кислых фторидно-сульфатных растворов / М. Л. Беликов, В. И. Иваненко, Э. П. Локшин, Т. А. Седнева // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25, № 5. С. 473–478.

3. Растворимость  $\text{LaF}_3$  и  $\text{YbF}_3$  в растворах, содержащих серную и фосфорную кислоты / Э. П. Локшин, Ю. А. Вершкова, К. Г. Ивлеву, О. А. Тареева // ЖНХ. 2004. Т. 49, № 4. С. 707–710.
4. Локшин Э. П., Тареева О. А. Растворимость  $\text{YF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{PrF}_3$ ,  $\text{NdF}_3$  и  $\text{DyF}_3$  в растворах, содержащих серную и фосфорную кислоты // ЖПХ. 2007. Т. 52, № 12. С. 1–5.
5. Изучение механизма экстракции фосфорной кислоты одноатомными алифатическими спиртами методом ИК-спектроскопии / Г. И. Кадырова, Е. К. Копкова, Е. А. Щелокова, П. Б. Громов // Вестник Кольского научного центра РАН. 2013. № 4 (15). С. 67–73.
6. Николотова З. И., Карташова Н. А. Экстракция нейтральными экстрагентами. Справочник по экстракции. М.: Атомиздат, 1976. 245 с.
7. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и органических соединений. М.: Мир, 1966. 412 с.
8. Jones Llewellyn H., Penneman Robert F. Infrared Absorption Spectra of Aqueous  $\text{HF}^2$ ,  $\text{DF}^2$ , and  $\text{HF}$  // The Journal of Chemical Physics. 1954. Vol. 22. P. 781–782.
9. Исикава Н., Кабаяси Ё. Фтор: химия и применение. М.: Мир, 1982. 276 с.

#### *Сведения об авторах*

##### **Беликов Максим Леонидович**

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
belikov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Локшин Эфроим Пинхусович**

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
lokshin@chemy.kolasc.net.ru

##### **Belikov Maksim Leonidovich**

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
belikov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Lokshin Efroim Pinkhusovich**

Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
lokshin@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.226-230

УДК 541.11 : 541.127 : 542.61

### **ПРОДУКТЫ РАДИАЦИОННОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДИАМИДОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В РАЗБАВИТЕЛЕ FS–13**

**Е. В. Белова<sup>1</sup>, И. В. Скворцов<sup>1</sup>, Н. Е. Борисова<sup>2</sup>, Ю. С. Павлов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М. Ю. Ломоносова, г. Москва, Россия

#### **Аннотация**

Рассматриваются результаты экспериментов по определению продуктов радиационной деструкции экстракционной системы на основе диаминов гетероциклических карбоновых кислот в разбавителе FS–13. Определено влияние предварительного облучения на разложение компонентов экстракционной смеси и образование продуктов радиационной деструкции.

#### **Ключевые слова:**

радиолиз, радиационная стойкость, Юнекс-процесс, экстракционные системы.

### **PRODUCTS OF RADIATION DECOMPOSITION OF EXTRACTION SYSTEM BASED ON DIAMIDES OF HETEROCYCLIC DICARBONIC ACIDS IN DILUTOR FS–13**

**E. V. Belova<sup>1</sup>, S. V. Skvortsov<sup>1</sup>, N. E. Borisova<sup>2</sup>, J. S. Pavlov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Russian Academy of Sciences A. N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia

<sup>2</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

#### **Abstract**

The article discusses the results of experiments to determine the products of radiation destruction of extraction system based on diamides of heterocyclic carboxylic acids in diluent FS–13. The effect of

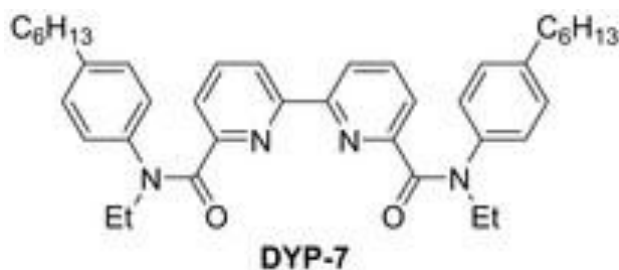
preliminary irradiation on decomposition of the components of extraction mixture and formation of products of radiation destruction, has been determined.

**Keywords:**

*radiolysis, radiation resistance, UNEX-process, extraction systems.*

Одним из способов радикального снижения экологической опасности высокоактивных отходов (ВАО) является извлечение долгоживущих радионуклидов (цезия, стронция и минорных актинидов) для сокращения объемов отходов, а также для выделения близких по химической природе нуклидов в отдельные фракции и их захоронения в виде наиболее устойчивых матриц. Разработанный российскими и американскими химиками в 2001 г. классический UNEX-процесс заключался в совместном извлечении цезия, стронция, нептуния, плутония, америция и редкоземельных элементов непосредственно из высококислых (до 6 М  $\text{HNO}_3$ ) ВАО [1] или растворенных в 3 М  $\text{HNO}_3$  негорючих остатков ВАО [2] с помощью экстракционной системы на основе 0,08 М ХДК, 0,01–0,02 М  $\text{Ph}_2\text{Bu}_2\text{CMPO}$  и 0,35–0,6 об. % ПЭГ-400 в полярном разбавителе FS-13. К недостаткам разработанного классического экстрагента UNEX-процесса можно отнести присутствие фосфор- и сераорганических реагентов в системе, что не позволяет сжигать отработанные экстракционные растворы без образования дополнительных твердых отходов сульфатов или фосфатов (CHON-концепция). Частично избавиться от указанных недостатков позволяют последующие модификации UNEX-процесса, предлагающие экстракционные смеси на основе диамидов гетероциклических дикарбоновых кислот. Однако их радиационная стойкость мало изучена.

Цель работы — исследование экстракционной системы, состоящей из трифторметилфенилсульфона (FS-13) и содержащей 0,1 моль/л ди(N-этил-4-гексиланилид) 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновую кислоту (DYP) в условиях радиационных нагрузок. Ионизирующее излучение радионуклида моделировали с помощью линейного ускорителя «УЭЛВ-10-10-С70» (ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН) с вертикально сканирующим пучком электронов ( $E_e = 8$  МэВ), следующих импульсами длительностью 6 мкс с частотой 300 Гц (средний ток пучка 800 мкА, ширина развёртки 245 мм, частота развёртки 1 Гц). Усреднённая мощность дозы составляла 1,2 кГр/с.



Для проведения ВЭЖХ-МС- и ВЭЖХ-МС-МС-анализов использовали ультра-ВЭЖХ-хроматограф «Waters Acquity UPLC» с фотодиодной матрицей и ESI масс-спектральным детектором «ACQ-TQD QBA 127», квадрупольный детектор с возможностями химической ионизации, электроспрея и фотоионизации. Для проведения ВЭЖХ-МС предварительная обработка пробы заключалась в смешении аликвоты пробы с фосфатным буфером. Далее образцы разбавляли метанолом (Merck, LiChrosolv for HPLC and GC) до примерной концентрации анализируемых веществ 1 мкг/мл и закалывали (1 мкл) непосредственно в хроматограф шприцем Hamilton. Детектировали продукты в диапазоне 100–1000 m/z.

Механизм химических превращений, происходящих в образцах исходного FS-13, облученных ускоренными электронами до поглощенной дозы 1 МГр исследован ВЭЖХ-МС-методом. По литературным данным, при облучении FS-13 первичным процессом радиолитического разложения является образование катион-радикала, который распадается с образованием фенилсульфонил-катиона и трифторметил-радикала [3]. Дальнейшее разложение фенилсульфонил-катиона может приводить к появлению фенилсульфо-кислоты.

При радиолитическом разложении FS-13 также наблюдалось образование сульфокислот, как фенилсульфиновой кислоты, так и серной кислоты, растворенной в органической фазе. Вместе с тем, в исследуемом нами процессе более важным является образование димеров FS-13, содержание которых увеличивается по мере накопления дозы. Если при облучении 0,1 МГр общее количество продуктов димеризации оценивается величиной около 3 %, то при накоплении дозы 0,5 МГр уже как 8,8 %, а при 1 МГр — свыше 10 %. Наиболее вероятным механизмом димеризации является сдвигание радикалов FS-13\*, возникающих при взаимодействии с  $\beta$ -частицей. Образование свободнорадикальных частиц является доминирующим [4] для линейной передачи энергии. По мере накопления дозы наблюдается образование продуктов разложения димеров — сульфокислот димеров FS-13 (0,9 % для 0,1 МГр, 3,7 % для 0,5 МГр и 2,1 % для 1 МГр). Изменение концентрации разбавителя FS-13 при накоплении дозы  $\beta$ -излучения представлено на рис. 1. Радиационный выход ( $G_0$ ) получен из линейной аппроксимации начального участка кривой и составляет 177 мкмоль/Дж. Продукты нитрования наблюдаются для поглощенной дозы 0,1 МГр (0,3 %) и 1 МГр (1,6 %). Наиболее вероятной позицией для свободнорадикального нитрования является продукт мета-замещения [5–7].



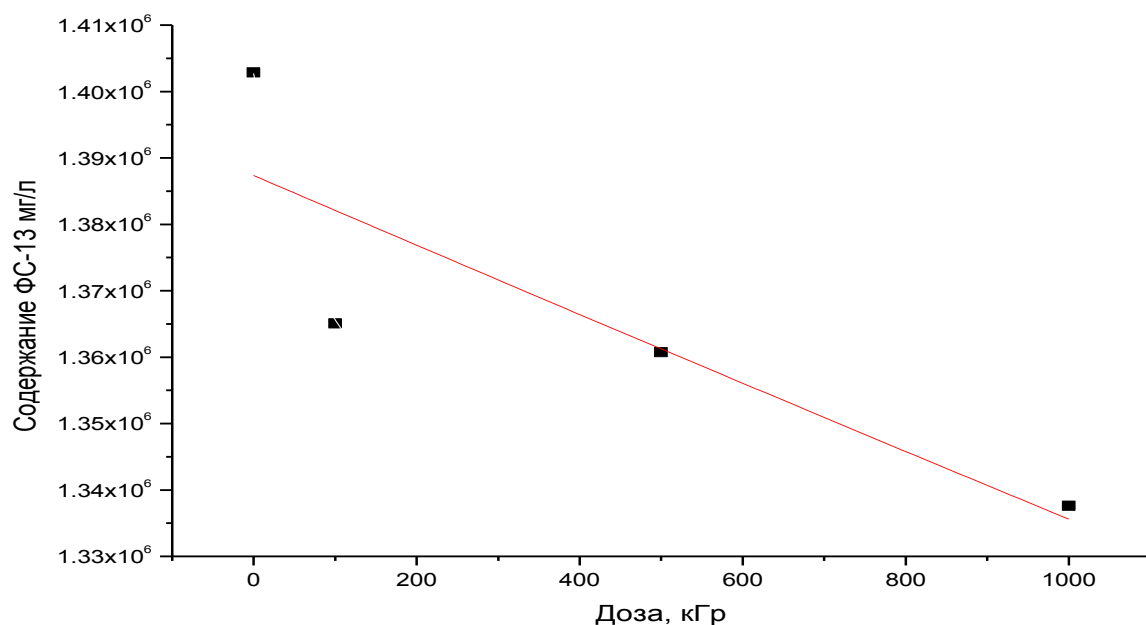


Рис. 1. Изменение концентрации FS-13 (плотность 1,41 г/мл) по мере облучения экстракционной смеси 0,1 моль/л DYP-7 в FS-13

Продукты  $\beta$ -радиолиза растворов 0,1 моль/л DYP-7 в FS-13 были проанализированы методом ультра-ВЭЖХ-МС с использованием детектирования с помощью УФ-диодной матрицы и общего ионного тока. Пик при 1,51 мин соответствует разбавителю FS-13. Отличия во временах удерживания пиков на 0,01–0,02 мин связаны с последовательным соединением УФ- и МС-детекторов. Основная масса продуктов радиолиза при ионизации образует катионы, что обуславливает общий ионный ток ESI+ более чем в три раза выше, чем ESI-. В отрицательной моде регистрации масс-спектра отчетливо виден пик основного продукта (время удерживания 0,85 мин), принадлежащего продукту радиолиза разбавителя FS-13 — гидроксифенил трифторметил сульфону ( $\text{HOPhSO}_2\text{CF}_3$ ), возникающему при свободнорадикальном гидроксилировании FS-13.

Продукты радиолиза были идентифицированы согласно полученным данным о массовых числах, принадлежность пика определенному продукту подтверждалась по наблюдению продуктов фрагментации молекулярного иона при анализе МС-МС-спектров (табл.). Предполагаемые пути радиолитического разложения представлены на рис. 2.

Продукты  $\beta$ -радиолиза раствора 0,1 моль/л DYP-7 в FS-13: время удерживания (ВУ), массовое число, строение и относительное массовое содержание в облученных в зависимости от дозы облучения

| Продукты (МС) |       |                                                   | Относительное содержание (DAD) в системе, мас. / % |         |       |
|---------------|-------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------|-------|
| ВУ, мин       | $m/z$ | строение                                          | 0,1 МГр                                            | 0,5 МГр | 1 МГр |
| 0,83          | -225  | $\text{HOPhSO}_2\text{CF}_3$                      | 0,87                                               | 0,58    | 0,87  |
| 1,02          | +186  | $\text{PhSO}_2\text{CONH}_2$                      | 3,85                                               | 2,52    | 2,07  |
| 1,18          | -253  | $\text{HO}_2\text{CPhSO}_2\text{CF}_3$            | 1,41                                               | 1,37    | 2,10  |
| 1,23          | +206  | $\text{EtNHC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_{13}$ | —                                                  | 1,05    | 1,46  |
| 1,78          | +251  | —                                                 | 2,24                                               | 8,17    | 9,99  |
| 2,14          | +346  | (1)                                               | 0,54                                               | 1,5     | 2,11  |
| 2,42          | -489  | (2)                                               | 1,39                                               | 2,62    | 3,44  |
| 2,56          | +432  | (3)                                               | 1,72                                               | 7,96    | 9,01  |
| 2,88          | +619  | <b>DYP-7</b>                                      | —                                                  | 1,99    | 2,40  |

При облучении раствора 0,1 моль/л DYP-7 в FS-13 прежде всего образуются продукты гидролиза амидной связи (наибольшее количество), а также продукты последующего (или непосредственного) свободнорадикального деалкилирования или декарбонилирования. Продукты деалкилирования являются одними из типичных производных при  $\gamma$ -радиолизе диамидов дигликолевой кислоты [8, 9]. Интенсивность всех пиков на хроматограммах растет с дозой облучения, кроме пика фенилсульфамида ( $\text{PhSO}_2\text{CONH}_2$ ), интенсивность которого падает по мере облучения из-за его термической нестабильности.

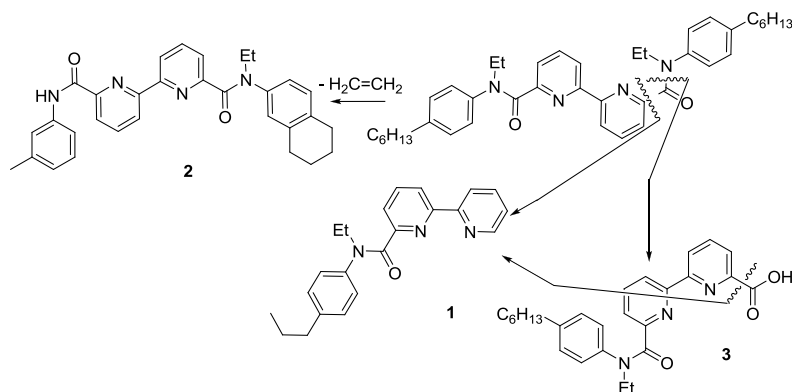


Рис. 2. Предполагаемая схема радиолитического разложения DYP-7

Таким образом, основная масса продуктов диамидов при ионизации образует катионы, поэтому общий ионный ток ESI<sup>+</sup> более чем в три раза выше, чем ESI<sup>-</sup>. В отрицательной моде регистрации масс-спектра пик основного вещества принадлежит продукту радиолитического разложения FS-13 — гидроксифенил трифторметил сульфону (HOPhSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), возникающему при свободнорадикальном гидроксировании. Для диамидов основным процессом радиационного разложения является радиационно-стимулированный гидролиз с образованием соответствующих моноамидов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-19-00191).*

## Литература

1. The Universal Solvent Extraction (UNEX) Process. II. Flowsheet Development and Demonstration of the UNEX Process for the Separation of Cesium, Strontium, and Actinides from Actual Acidic Radioactive Waste / J. D. Law et al. // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2001. Vol. 19, no. 1. P. 23–36.
2. The Universal Solvent Extraction (UNEX) Flowsheet Testing for the Removal of Cesium, Strontium and Actinide Elements from Radioactive. Acidic Dissolved Calcine Waste / R. S. Herbst et al. // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2002. Vol. 20. P. 429–445.
3.  $\gamma$ -Radiation Effects on the Performance of HCCD-PEG for Cs and Sr Extraction / B. J. Mincher et al. // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2007. Vol. 25. P. 748–755.
4. Radiation chemistry and the nuclear fuel cycle / B. J. Mincher et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2009. Vol. 282. P. 645–649.
5. Toluene nitration in irradiated nitric acid and nitrite solutions / G. Elias et al. // Radiat. Phys. Chem. 2011. Vol. 80. P. 554–560.
6. Electrophilic and free radical nitration of benzene and toluene with various nitrating agents / G. A. Olah et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1978. Vol. 75. P. 1045–1049.
7. Halfpenny E., Robinson P. The nitration and hydroxylation of aromatic compounds by pernitrous acid // J. Chem. Soc. 1952. Vol. 2. P. 939–947.
8. A comparison of the gamma-radiolysis of TODGA and T(EH)DGA using UHPLC-ESI-MS analysis / C. A. Zarzana et al. // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2015. Vol. 33. P. 431–447.
9. Effect of degradation products of TEHDGA on actinide partitioning process / P. Sinharoy et al. // Separation and Purification Technology. 2016. No. 161. P. 32–37.

## Сведения об авторах

### Белова Елена Вячеславовна

кандидат химических наук, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия  
bl174@bk.ru

### Скворцов Иван Владимирович

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия  
skvortsov.ivan.68@gmail.com

### Борисова Наталья Евгеньевна

кандидат химических наук, Московский государственный университет им. М. Ю. Ломоносова, г. Москва, Россия  
borisova.nataliya@gmail.com

### Павлов Юрий Сергеевич

доктор химических наук, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия  
rad05@bk.ru

### Belova Elena Vyacheslavovna

PhD (Chemistry), Russian Academy of Sciences A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia  
mail@crism.ru

**Skvortsov Ivan Vladimirovich**

Russian Academy of Sciences A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia  
skvortsov.ivan.68@gmail.com

**Borisova Natalia Evgenievna**

PhD (Chemistry), Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia  
borisova.nataliya@gmail.com

**Pavlov Juri Sergeevich**

Doctor of Sciences (Chemistry), Russian Academy of Sciences A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia  
rad05@bk.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.230-233

УДК 541.11 : 541.127 : 542.61

## **ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ДИНАМИКУ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ТЕРМООКИСЛЕНИИ ЭКСТРАГЕНТА НА ОСНОВЕ ДИАМИДА ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ ВО ФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФОНАХ**

**Е. В. Белова, И. В. Скворцов, З. В. Дживанова, Ю. В. Никитина**

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия*

### **Аннотация**

Определено влияние облучения ускоренными электронами на кинетику термолиза в экстракционных системах на основе диамидов дикарбоновых кислот во фторированных сульфонах с 14 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Образцы облучали на электронном ускорителе при мощности дозы 10 кГр/ч до интегральных доз 0,1; 0,5 и 1 МГр. Нагрев смесей выполняли в автоклаве при температурах 170 и 200 °С. Изучение процессов тепло- и газовой выделений при термолизе экстракционных смесей, облученных до доз 1 МГр, показало, что условия для развития автокаталитического окисления не создаются.

### **Ключевые слова:**

*термолиз, трифторметилфенилсульфон (FS–13), термическая стойкость, облучение, экстракционные системы, пожаровзрывобезопасность.*

## **THE INFLUENCE OF PRELIMINARY IRRADIATION ON DYNAMICS OF GAS SITUATION AT THERMO-DECOMPOSITION OF EXTRACENT ON THE BASIS OF DICARBONIC ACID DIAMIDE IN FLUORINATED SULPHONES**

**E. V. Belova, S. V. Skvortsov, Z. V. Dzhivanova, J. V. Nikitina**

*Russian Academy of Sciences A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia*

### **Abstract**

The effect of irradiation by accelerated electrons on kinetics of thermolysis in extraction systems based on dicarboxylic acid diamides in fluorinated sulfones with 14 mol / l  $\text{HNO}_3$  has been determined. The samples were irradiated on an electron accelerator at a dose rate of 10 kGy / hr to integral doses of 0,1; 0,5 and 1 MGy. Heating of the mixtures was carried out in an autoclave at temperatures of 170 and 200 °C. The study of heat and gas evolution during thermolysis of extraction mixtures irradiated to doses of 1 MGy showed that conditions for development of autocatalytic oxidation are not created.

### **Keywords:**

*thermolysis, FS–13, thermal stability, irradiation, extraction systems, fire and explosion safety.*

В последнее время регенерация отработанного ядерного топлива (ОЯТ) — одно из приоритетных направлений атомной промышленности, так как она позволяет не только снизить радиотоксичность отходов, но и извлечь ценные нуклиды. Начиная с 2000-х гг. активно исследуется UNEX-процесс, предполагающий извлечение актинидов и редкоземельных элементов (РЗЭ) из азотнокислых растворов ОЯТ. Одним из вариантов экстракционных систем выступают растворы диамидов дикарбоновых кислот во фторированных сульфонах [1].

При изучении экстракционных систем, применяющихся на радиохимических предприятиях, необходимо учесть то, что растворы экстрагентов в разбавителях постоянно подвергаются действию ионизирующего излучения, в результате которого в системах постоянно накапливаются продукты радиационно-химической деструкции, которые влияют на основные показатели экстракционных процессов, в том числе и на характеристики пожаровзрывобезопасности [2].

При оценке возможности применения новых экстракционных систем необходимо определить влияние ионизирующего излучения на их термическую стабильность. В данной работе изучали диамиды (ди(Н-этил-4-фторанилид)-2,6-пиридиндикарбоновая кислота, ди(Н-этил-4-этиланилид)2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновая кислота и ди(Н-этил-4-гексиланилид) 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновая кислота) в тяжелом потенциально пожаровзрывобезопасном разбавителе FS-13. Ионизирующее излучение моделировали с помощью линейного ускорителя электронов УЭЛВ-10-10-С70 (ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН). Термолизу подвергали системы, облученные до доз 0,1; 0,5 и 1 МГр. Для моделирования ситуации попадания раствора экстрагента в смеси с сильным окислителем на высокотемпературные участки технологической схемы проводили эксперименты с двухфазными системами в контакте с 14 моль/л азотной кислотой в объемном соотношении 1 : 2. Термолиз предварительно облученных двухфазных систем — 0,1 моль/л DYP-7 в FS-13 с 14 моль/л HNO<sub>3</sub>, 0,05 моль/л DYP-9 в FS-13 с 14 моль/л HNO<sub>3</sub>, 0,05 моль/л Et(pPh)DPA в FS-13 с 14 моль/л HNO<sub>3</sub> — проводили при повышенном давлении в автоклаве объемом 300 см<sup>3</sup>. Внутри автоклава находились датчики давления (погрешность определения давления 0,5 %) и температуры, показания которых записывали в файл данных. Объем исследованных образцов составлял 30 мл, длительность экспериментов — 5 ч.

На рисунке 1 представлены типичные изменения температуры органической фазы (1) и давления в автоклаве (2) на примере необлученной двухфазной системы 0,05 моль/л Et(pPh)DPA в FS-13 с 14 моль/л HNO<sub>3</sub>.

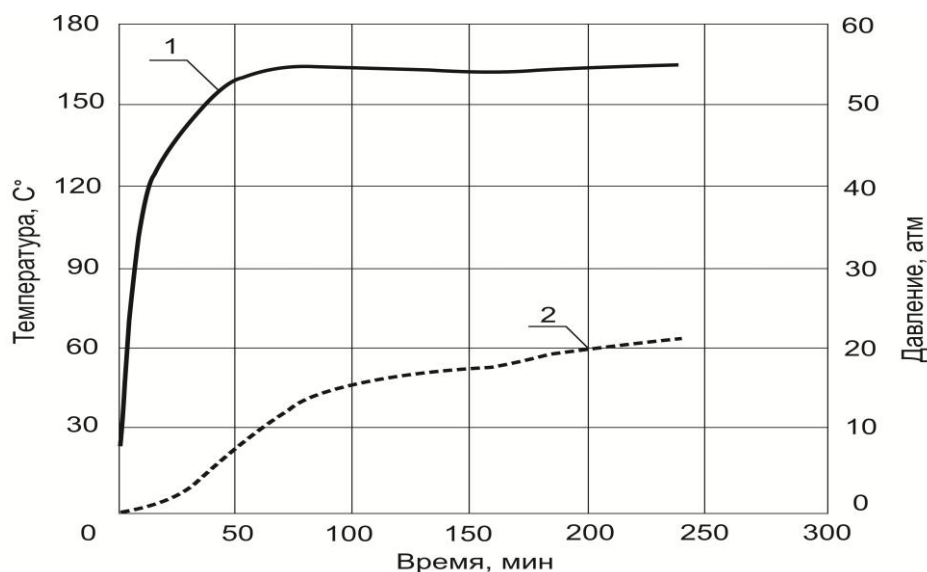


Рис. 1. Изменение температуры (1) и давления (2) во время термолиза для необлученной экстракционной системы 0,05 моль/л Et(pPh)DPA в FS-13 с 14 моль/л HNO<sub>3</sub> в закрытом аппарате

В закрытых аппаратах для необлученных двухфазных систем заметное газовыделение наблюдали при температурах около 130 °С, при этом оно не сопровождалось значительными экзотермическими эффектами. Таким образом, показано, что процессы, протекающие в необлученных экстракционных системах, находящихся в контакте с азотной кислотой, в исследуемом диапазоне температур не могут привести к резкому повышению температуры и давления как в открытых, так и в закрытых аппаратах.

С целью оценки влияния ионизирующего излучения на термическую стойкость исследуемых экстракционных систем были проведены в аналогичных условиях (в автоклаве) эксперименты с облучением образцов до доз 0,1, 0,5 и 1 МГр.

Как следует из приведенных на рис. 2 и в таблице данных, при нагреве облученных образцов в условиях замкнутого объема автоклава, содержащих экстракционные смеси и 14 моль/л азотную кислоту при изменении поглощенной дозы в диапазоне 0–1 МГр:

- давление достигает значения от 16 до 23 атм;
- газовыделение в процессе термолиза экстракционной смеси DYP-7 в FS-13 с 14 моль/л HNO<sub>3</sub>, предварительно облученной до дозы 0,1 МГр, создает в три раза более высокое давление, чем в необлученном образце;
- скорость нарастания давления изменялась от 0,014 до 0,021 атм/сек;
- скорость нарастания давления в среднем увеличивается с ростом поглощенной дозы;
- были зафиксированы незначительные экзотермические эффекты;
- максимальное повышение температуры (саморазогрев) образцов в результате протекания экзотермических процессов составляло от 3 до 7 °С.

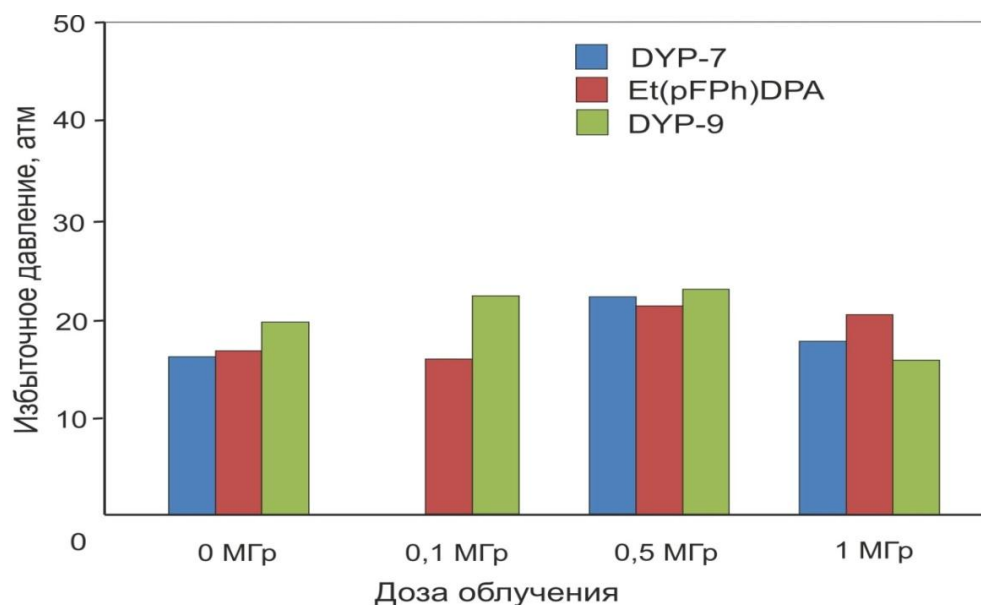


Рис. 2. Изменение максимального давления в автоклаве при термоллизе (170 °С) экстракционных систем на основе диамидов в FS-13 с 14 моль/л  $\text{HNO}_3$  в зависимости от дозы облучения

Зависимость максимальной скорости роста давления ( $W_{\max}$ ), величины саморазогрева ( $\Delta t$ ) и максимального давления ( $P_{\max}$ ) при термоллизе ( $T = 170^\circ\text{C}$ ) экстракционных систем на основе диамидов в FS-13 с 14 моль/л  $\text{HNO}_3$  от дозы облучения ускоренными электронами

| Показатель                    | Диамид           |                         |                   |
|-------------------------------|------------------|-------------------------|-------------------|
|                               | 0,1 моль/л DYP-7 | 0,05 моль/л Et(pFPh)DPA | 0,05 моль/л DYP-9 |
| <i>Доза облучения 0 МГр</i>   |                  |                         |                   |
| $P_{\max}$ , атм              | 17,0             | 17,7                    | 20,7              |
| Тепловой эффект               | Экзотермический  | Экзотермический         | Экзотермический   |
| $\Delta T$ , °С               | 4                | 5                       | 3                 |
| $W_{\max}$ , атм/сек          | 0,016            | 0,014                   | 0,014             |
| <i>Доза облучения 0,1 МГр</i> |                  |                         |                   |
| $P_{\max}$ , атм              | –                | 16,7                    | 23,6              |
| Тепловой эффект               | Экзотермический  | Экзотермический         | Экзотермический   |
| $\Delta T$ , °С               | 9                | 6                       | 5                 |
| $W_{\max}$ , атм/сек          | 0,021            | 0,014                   | 0,015             |
| <i>Доза облучения 0,5 МГр</i> |                  |                         |                   |
| $P_{\max}$ , атм              | 23,5             | 22,5                    | 24,2              |
| Тепловой эффект               | Экзотермический  | Экзотермический         | Экзотермический   |
| $\Delta T$ , °С               | 6                | 5                       | 6                 |
| $W_{\max}$ , атм/сек          | 0,019            | 0,016                   | 0,018             |
| <i>Доза облучения 1 МГр</i>   |                  |                         |                   |
| $P_{\max}$ , атм              | 18,7             | 21,5                    | 16,6              |
| Тепловой эффект               | Экзотермический  | Экзотермический         | Экзотермический   |
| $\Delta T$ , °С               | 7                | 5                       | 6                 |
| $W_{\max}$ , атм/сек          | 0,018            | 0,016                   | 0,021             |

На основании полученных данных можно заключить, что в условиях замкнутого объема автоклава при нагреве до 170 °С в контакте с 14 моль/л азотной кислотой все исследуемые облученные экстракционные системы показали приемлемую для практического применения термическую устойчивость.

Зафиксированные значения давлений (16–20 атм) при нагреве образцов в автоклаве оказались меньше, чем в случае нагрева экстракционных систем, содержащих ТБФ, в сравнимых условиях (до 60 атм); достигаемое повышение температуры (саморазогрев) образцов за счет протекания экзотермических процессов (3–7 °С) оказалось существенно ниже по сравнению с повышением температуры для экстракционных систем, содержащих ТБФ (более 100 °С) [3, 4].

Таким образом, при внешнем тепловом воздействии исследуемые экстракционные системы, даже в случае радиационной деградации и затруднения выхода технологических сдувок, в том числе вследствие механического внешнего воздействия на коммуникации и оборудование, будут представлять меньшую опасность по сравнению с используемыми на практике экстракционными системами на основе ТБФ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-19-00191).*

## Литература

1. Юнекс-процесс. Современное состояние и перспективы / В. Н. Романовский и др. // Вопросы радиационной безопасности. 2006. № 2. С. 3–9.
2. Егоров Г. Ф. Радиационная химия экстракционных систем. М.: Энергоиздат, 1986. 208 с.
3. Назин Е. Р., Зачиняев Г. М. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. М.: НТЦ ЯРБ, 2009. 189 с.
4. Родин А. В. Радиационно-термическая стойкость экстракционных смесей на основе трибутилфосфата в присутствии азотной кислоты: дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХЭ РАН, 2013. 120 с.

## Сведения об авторах

### Белова Елена Вячеславовна

кандидат химических наук, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия  
bl174@bk.ru

### Скворцов Иван Владимирович

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия  
skvortsov.ivan.68@gmail.com

### Дживанова Заяна Викторовна

Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия  
zdzhivanova@yandex.ru

### Никитина Юлия Владимировна

Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия  
nikitinayulia1616@gmail.com

### Belova Elena Vyacheslavovna

PhD (Chemistry), Russian Academy of Sciences A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia  
mail@crism.ru

### Skvortsov Ivan Vladimirovich

Russian Academy of Sciences A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia  
skvortsov.ivan.68@gmail.com

### Dzhivanova Zayana Viktorovna

Russian Academy of Sciences A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia  
zdzhivanova@yandex.ru

### Nikitina Juliya Vladimirovna

Russian Academy of Sciences A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia  
nikitinayulia1616@gmail.com

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.233-237

УДК 669.33 : 66.081

## ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ РЯДОМ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ ИОНИТОВ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ ПОВЫШЕННОЙ КИСЛОТНОСТИ, СОДЕРЖАЩИХ ЖЕЛЕЗО (III)

**Е. С. Беляев<sup>1</sup>, А. А. Блохин<sup>1</sup>, Ю. В. Мурашкин<sup>1</sup>, М. А. Михайленко<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Представительство компании "Purolite Ltd" в СНГ, г. Москва, Россия

## Аннотация

Проведено сравнение избирательных свойств хелатообразующих ионитов с гидроксипропилпиколиламиновыми (DOW XUS43605.00), бис-пиколиламиновыми (Purolite S960), иминодиацетатными (Purolite S930Plus) функциональными группами и ионита, содержащего одновременно пиколиловые и алифатические аминогруппы (Purolite S959), по отношению к меди при сорбции из многокомпонентных растворов, содержащих железо (III). С учетом емкостных характеристик при сорбции меди и легкости и полноты десорбции меди разбавленными растворами серной кислоты предпочтение отдано ионитам DOW XUS43605.00 и Purolite S959.

## Ключевые слова:

медь, извлечение, иониты, железо, сорбция, десорбция.

# INVESTIGATION OF SORPTIVE RECOVERY OF COPPER BY SEVERAL CHELATING RESINS FROM SULFATE SOLUTIONS WITH INCREASED ACIDITY AND BEARING IRON (III)

E. S. Belyaev<sup>1</sup>, A. A. Blokhin<sup>1</sup>, Yu. V. Murashkin<sup>1</sup>, M. A. Mikhaylenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Representative Office of Purolite Ltd. in CIS, Moscow, Russia

## Abstract

A comparison of selective properties of the chelating ion exchange resins with hydroxypropylpicolylamine (DOW XUS43605.00), bis-picolylamine (Purolite S960), iminodiacetate (Purolite S930Plus) and combination of picolyl and aliphatic amine functional groups (Purolite S959) with respect to copper at sorption from multicomponent solutions containing iron (III), was made. Taking into account the copper loading at sorption and effectiveness of copper desorption by dilute solutions of sulfuric acid, the preferences are given to DOW XUS43605.00 and Purolite S959 resins.

## Keywords:

*copper, recovery, ion exchange resins, iron, sorption, desorption.*

В связи с вовлечением в переработку труднообогатимых окисленных медных руд все большее значение в технологии меди приобретают гидрометаллургические процессы. Последние заключаются в переводе меди в растворы и выделении ее из растворов с помощью методов цементации, жидкостной экстракции или ионного обмена [1–3]. Наибольшее распространение в гидрометаллургии меди получили методы жидкостной экстракции, основанные на применении в качестве экстрагентов  $\alpha$ - и  $\beta$ -оксимов, а также производных оксихинолина и  $\beta$ -дикетонов, которые способны к избирательной экстракции меди из слабокислых сульфатных растворов в присутствии железа (III) [2]. Несмотря на свою весьма высокую эффективность, экстракционные процессы имеют и ряд недостатков, важнейшим из которых является заметные потери компонентов экстрагентов с водной фазой. Ионообменные методы при правильном выборе сорбента могут оказаться избирательнее, чем экстракционные, однако вследствие более низкой скорости установления равновесия производительность их ниже. В то же время ионообменные методы экологически чище, при использовании твердых ионообменников отсутствует дополнительное загрязнение контактируемых с ними растворов.

Основные проблемы, возникающие при попытках извлечения меди из растворов после ее сернокислотного кучного выщелачивания из окисленных руд с помощью ионообменных сорбентов, связаны с высокой концентрацией в них порообразующих компонентов, в первую очередь железа (III), и сравнительно низким значением pH этих растворов. Большинство ионитов, способных к избирательному извлечению меди за счет связывания меди в комплексные соединения со своими функциональными группами, не способно к извлечению меди из растворов с pH менее 2, а присутствие в растворах кучного выщелачивания железа (III) и некоторых других компонентов, выделяющихся при нейтрализации растворов до более высоких pH в виде гидроксидов, приводит к необходимости проводить процесс путем сорбции из пульпы [3, 4].

В последние годы появилась информация о появлении на рынке ионообменных смол новых ионитов, проявляющих способность к сорбции меди из слабокислых растворов, содержащих железо (III) [5, 6].

Целью работы явилась сравнительное изучение избирательных свойств некоторых новых хелатообразующих ионитов при сорбции меди из сульфатных растворов сложного состава, содержащих железо (III), и оценка возможности их применения для извлечения меди из растворов кучного выщелачивания окисленных руд.

В работе были опробованы ионит Purolite S960 с бис-пиколиламиновыми, ионит DOW XUS43605.00 с гидроксипропилпиколиламиновыми, ионит Purolite S930Plus с иминодиацетатными функциональными группами и новый, ранее не исследованный ионит Purolite S959, содержащий одновременно пиколиловые и алифатические аминогруппы, далее именуемые как S960, XUS43605.00, S930 и S959 соответственно. Эксперименты по изучению сорбции меди проводились в статических и динамических условиях.

В экспериментах, проводимых в статических условиях, навески ионитов 0,2 г в пересчете на сухой сорбент помещали в колбы вместимостью 50 мл и заливали 20 мл раствора заданного состава. Колбы, содержащие растворы в смеси с ионитами, помещались в шейкер “Memmert ONE 14”, в котором производилось перемешивание содержимого колб в течение 24 ч, затем извлекались из шейкера, и производился анализ растворов или фазы ионитов после отмывки их водой от контактировавшего с ними раствора. Значения емкости ионитов по меди определялись по изменению концентрации меди в растворах после их контакта с ионитами или по анализу непосредственно фазы ионитов.

Опыты в динамических условиях проводились в колонках одинакового размера, которые были заполнены 20 мл того или иного ионита в соотношении  $H : D = 15 : 1$ . Средняя объемная скорость пропускания раствора при сорбции на ионитах составляла  $\sim 20$  мл/ч или 1 уд. об/ч. Пробы раствора отбирались на выходе колонны и анализировались на медь. При десорбции скорость пропускания растворов составляла  $\sim 15$  мл/ч или 0,75 уд. об/ч.

Для определения содержания меди использовался объемный йодометрический метод анализа [7].

Важным фактором, влияющим на емкость и избирательность ионитов к ионам металлов, находящихся в растворе, является кислотность растворов. В связи с этим в первых экспериментах было изучено влияние pH сульфатных растворов на сорбцию меди в присутствии железа (III). В состав исходного раствора входили сульфаты натрия, магния, алюминия, железа (III) и сульфат меди с концентрацией 0,5, 0,1, 0,1, 0,05 и 0,018 моль/л соответственно. Полученные данные представлены на рис. 1.

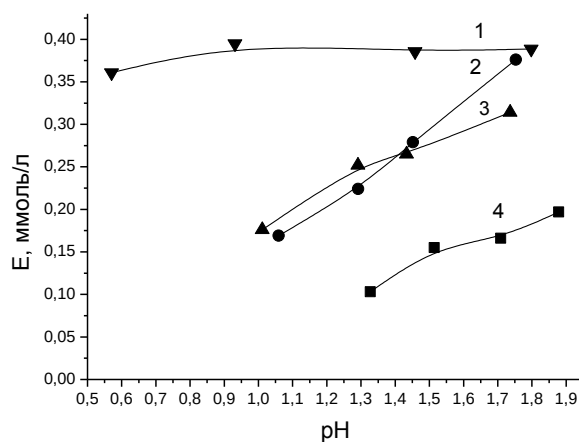


Рис. 1. Зависимость объемной емкости ионитов S960 (1), S959 (2), XUS43605.00 (3), S930 (4) от pH раствора в присутствии железа (III)

Из полученных данных следует, что изменение pH растворов практически не влияет на сорбцию меди ионитом S960 в исследованном диапазоне кислотности. Что касается остальных трех ионитов (XUS43605.00, S930 и S959), то их емкость увеличивается при повышении pH растворов. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что ионит S930 заметно уступает всем другим опробованным ионитам по своей способности к сорбции меди из растворов в присутствии железа (III).

В присутствии в растворах железа (II) характер зависимости емкости всех ионитов по меди от pH растворов не изменяется, но при этом ионит S930 по емкости по меди в том же интервале pH растворов не только не уступает, а даже несколько превосходит иониты XUS43605.00 и S959.

Дополнительные исследования показали, что изменение концентрации в растворах железа (II) от 0 до 0,1 моль/л при pH ~ 2 практически не сказывается на способности всех четырех ионитов к сорбции меди, в то время как при повышении концентрации железа (III) от 0 до 0,15 моль/л приводит к снижению емкости по меди ионитов XUS43605.00 и S959 на ~ 30 %, S960 — на 10 %, а S930 — на 65 % (рис. 2).

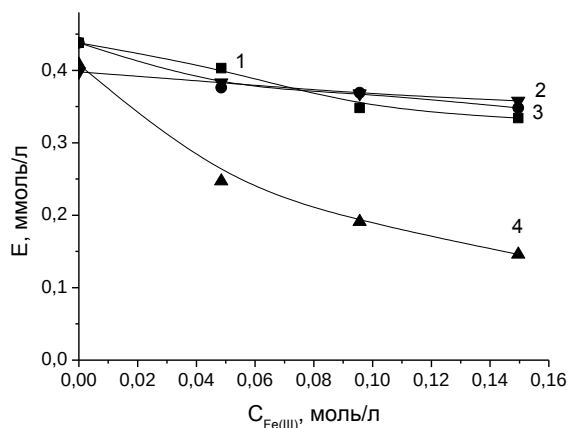


Рис. 2. Зависимость объемной емкости ионитов S960 (1), S959 (2), XUS43605.00 (3) и S930 (4) от концентрации железа (III). pH 1,9 ± 0,2

Важной характеристикой равновесия ионообменной сорбции являются изотермы сорбции ионов, которые позволяют оценить величину емкости ионита по сорбируемому компоненту при той или иной концентрации последнего. Для сравнения емкостных характеристик ионитов XUS43605.00, S960, S930 и S959 по меди были сняты изотермы сорбции меди из растворов с переменной концентрацией меди и того же состава по прочим компонентам, что и при снятии зависимости емкости ионитов по меди от pH растворов, которые приведены на рис. 1 (рис. 3).



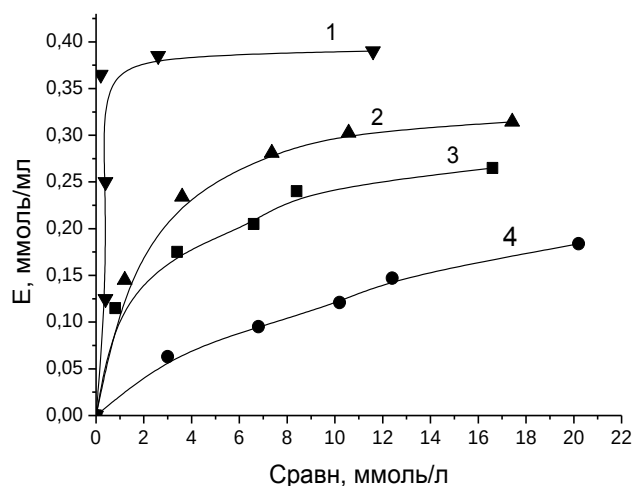


Рис. 3. Изотермы сорбции меди на ионитах S960 (1), S959 (2), XUS43605.00 (3) и S930 (4)

Из приведенных на рис. 3 зависимостей можно сделать вывод, что изотермы сорбции меди на бис-пиколиламиновом ионите S960 имеют весьма крутой ход, что свидетельствует о возможности извлечения меди при его применении до весьма низких остаточных концентраций. Иониты XUS43605.00 и S959 имеют близкие и сравнительно высокие значения емкости по меди, хотя и уступают в этом отношении иониту S960. Иминодиацетатный ионит S930 по емкости меди в присутствии железа (III), естественно, существенно уступает прочим опробованным ионитам, поэтому было решено далее его не опробовать.

Выбор ионита определяется не только его емкостными характеристиками и селективностью, но и легкостью и полнотой десорбции ценного компонента.

При исследовании десорбции меди навески ионитов S960, S959 и XUS43605.00, насыщенных до той или иной емкости по меди, были приведены в контакт с растворами серной кислоты различных концентраций. Было найдено, что практически полная десорбция меди из ионита XUS43605.00 достигается при использовании 1 М раствора, а из ионита S959 — 2 М раствора серной кислоты, что вполне приемлемо. Что касается ионита S960, то, как следует из [5], растворами серной кислоты медь из ионитов бис-пиколиламиновыми группами не десорбируется и десорбция меди из них может быть осуществлена только растворами аммиака. Тем не менее нами была проведена оценка возможности десорбции меди из ионита S960 растворами серной кислоты различной концентрации. Было обнаружено, что степень десорбции меди из этого ионита при повышении концентрации серной кислоты от 1 до 5 моль/л возрастает от 30 до ~ 90 %.

На завершающей стадии работы были проведены эксперименты по сорбционному извлечению меди в динамических условиях из многокомпонентных сульфатных растворов состава, моль/л: сульфат натрия 0,5, магния и алюминия по 0,1, цинка и железа (III) по 0,05, меди — 0,028. После насыщения иониты были промыты дистиллированной водой. Десорбция меди из ионитов XUS43605.00, S959 и S960 проводилась растворами серной кислоты с концентрациями 1, 2 и 5 моль/л соответственно. Полученные результаты приведены на рис. 4 и в табл.

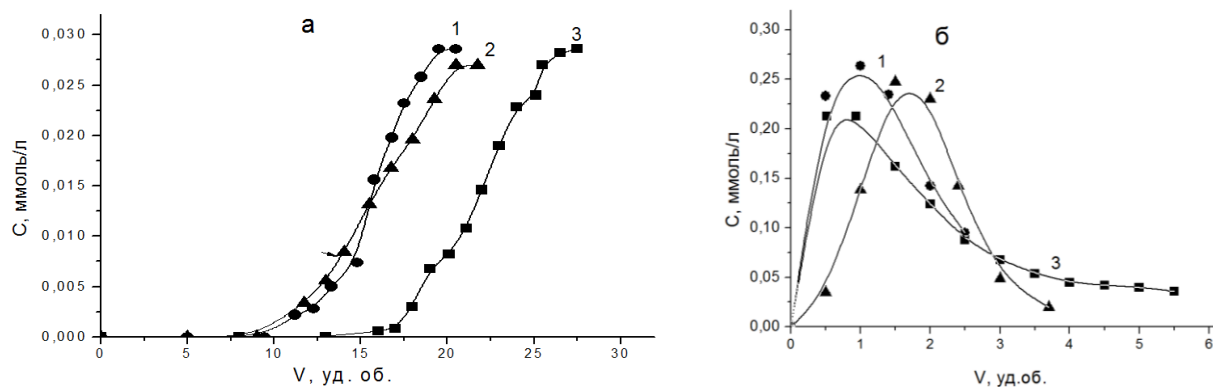


Рис. 4. Выходные кривые сорбции меди (а) на ионитах S959 (1), XUS43605.00 (2) и S960 (3) и десорбции меди (б) из тех же ионитов (обозначения ионитов те же)

# Сводные показатели сорбции и десорбции меди в динамических условиях

| Ионит        | Сорбировано, ммоль/мл ионита | Десорбировано, ммоль/мл | % десорбции |
|--------------|------------------------------|-------------------------|-------------|
| S960         | 0,62                         | 0,53                    | 85,5        |
| XUS 43605.00 | 0,42                         | 0,42                    | 100         |
| S959         | 0,40                         | 0,45                    | ~ 100       |

Из полученных результатов следует, что, хотя ионит S960 и имеет наиболее высокую емкость по меди, десорбция из него даже сравнительно концентрированным раствором серной кислоты (5 моль/л) происходит не полностью. Близкими по емкостным характеристикам и по полноте и легкости осуществления десорбции являются иониты DOW XUS43605.00 и Purolite S959.

## Литература

1. Habashi F. The future of copper metallurgy // Проблемы комплексного использования руд: тез. докл. СПб., 1994. С. 134.
2. Townsend B., Severs K. J. The solvent extraction of copper — a perspective // Mining Mag. 1990. Vol. 162, no. 1. P. 26–27.
3. Заставный А. М., Арамян В. Г., Меликян Э. А. Сорбционная технология извлечения меди из растворов кучного выщелачивания окисленных медных руд // Цветные металлы. 1984. № 3. С. 30–34.
4. Сорбционно-безфильтрационный метод переработки окисленных медных руд Дзержинского месторождения / Б. Н. Ласкорин и др. // Цвет. мет. 1969. № 9. С. 30–33.
5. Grinstead R. R. Selective absorption of copper, nickel, cobalt and other transition metals ions from sulfuric acid solutions with the chelating ion exchange resin XFS 4195 // Hydrometallurgy. 1984. Vol. 12, no. 3. P. 387–400.
6. DOW: сайт. URL: <https://www.dow.com/en-us/water-and-process-solutions/resources/periodic-table/copper>.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1969. 489 с.

## Сведения об авторах

### Беляев Евгений Сергеевич

студент, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

### Блохин Александр Андреевич

доктор технических наук, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия  
blokhin@list.ru

### Мурашкин Юрий Васильевич

кандидат химических наук, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия  
murashkin-1@mail.ru

### Михайленко Михаил Анатольевич

кандидат химических наук, Представительство компании “Purolite Ltd” в СНГ, г. Москва, Россия

### Belyaev Evgeniy Sergeevich

Student, Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

### Blokhin Alexander Andreevich

Dr. Sc. (Engineering), Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

### Murashkin Yuri Vasiljevich

Cand. Sci., Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

### Mikhaylenko Michael Anatoljevich

PhD (Chemistry), Representative Office of Purolite Ltd in CIS, Moscow, Russia

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.237-242

УДК 661.635.41; 539.422.5

## ПОЛУЧЕНИЕ УПРОЧНЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ БИОМЕДИЦИНЫ

**Е. А. Богданова, О. В. Скачкова, В. М. Скачков, Л. А. Пасечник, Н. А. Сабирзянов**

ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия

## Аннотация

Обсуждается возможность упрочнения стехиометрического гидроксиапатита (ГАП), полученного осаждением из раствора, путем частичного замещения гидроксильных групп ионами фтора и введения армирующей добавки (CaF<sub>2</sub>). Показано влияние фторид-ионов на микроструктуру и прочностные характеристики исследуемых образцов.

## Ключевые слова:

биоматериалы, гидроксиапатит, фторапатит, композиты, размер частиц, микротвердость.

**E.A. Bogdanova, O.V. Skachkova, V.M. Skachkov, L.A. Pasechnik, N.A. Sabirzyanov**

*Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

## Abstract

The article discusses the possibility of hardening of stoichiometric hydroxyapatite obtained by deposition from the solution, through partial substitution of hydroxyl groups with fluorine ions and the introduction of reinforcement additive ( $\text{CaF}_2$ ). The effect of fluoride ions on the strength characteristics and microstructure of investigated samples has been shown.

## Keywords:

*biomaterials, hydroxyapatite, fluorapatite, composites, particle size, microhardness.*

Недостатком биокерамики на основе гидроксиапатита (ГАП) является низкая механическая прочность, что не предполагает ее использование для ликвидации дефектов костных тканей, испытывающих регулярные значительные механические нагрузки [1]. Одним из путей достижения высокопрочного состояния является переход к наноструктурным материалам. Керамика на основе таких порошков характеризуется однородным строением, открытой пористостью, небольшим размером кристаллов и повышенной прочностью [2, 3]. Малый размер частиц и узкое распределение агрегатов по размерам исходного порошка предполагают возможность получения керамики с однородной мелкокристаллической структурой [4]. Повысить степень дисперсности также удастся за счет химического модифицирования структуры ГАП на этапе получения исходного порошка. В этом случае интерес представляет введение фторид-ионов в структуру [1]. Подобное анионное замещение способствует снижению параметров кристаллической решетки и, как следствие, большей наноструктурированности материала, что позволит получить биокерамику высокой твердости, прочности и устойчивости к воздействию высоких температур и агрессивных сред.

Управление структурой ГАП-керамики возможно уже на стадии синтеза порошка [5]. В данной работе фторзамещенный ГАП  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  ( $x = 0, 1, 1.5, 2$ ) получали методом осаждения из растворов, поскольку мокрые способы синтеза способствуют получению высокодисперсных порошков, которые имеют фазовый состав, обеспечивающий после обжига заданный фазовый состав керамики [1, 4, 6]. Они в большей степени подходят для синтеза порошков, пригодных для получения керамики с однородной поликристаллической микроструктурой, позволяют избежать увеличения размера частиц, снижения площади удельной поверхности и дефектности кристаллической решетки, происходящих при твердофазных реакциях [4, 7]. Еще одним способом синтеза, обеспечивающим высокодисперсное состояние компонентов, является механохимическая активация, в процессе которой может происходить разрыв связей, приводящий к образованию новых химических соединений в результате механохимических реакций [8]. В этой связи в вибрационной мельнице (MLW 4000 KM 1) при одновременном смешивании и измельчении исходных компонентов осуществлен механохимический синтез композиционных материалов  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\text{--CaF}_2$  (10, 15, 20 мас. %  $\text{CaF}_2$ ) [9].

Проведенные исследования показали, что в случае системы  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\text{--CaF}_2$  механическая активация и последующая термообработка приводит к образованию новой фазы фторапатита (ФАП) состава  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  при температуре выше  $200^\circ\text{C}$ , что способствует увеличению прочности материала. В ходе работы установлено, что наибольшая прочность, обусловленная совместным присутствием ФАП и ГАП в составе образца, наблюдается у композита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\text{--}15\% \text{CaF}_2$ , обладающего равномерной плотной структурой с высокой степенью кристалличности, устойчивого при  $1000^\circ\text{C}$  [9].

Данные сканирующей электронной микроскопии (микроскоп “JEOL JSM 6390 LA”) композита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\text{--}15\% \text{CaF}_2$ , ГАП и фторзамещенного ГАП  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  ( $x = 1, 1.5, 2$ ) указывают на то, что образцы, отожженные при  $600^\circ\text{C}$ , слабо закристаллизованы (рис. 1).

Последующий отжиг при температуре выше  $800^\circ\text{C}$  приводит к уплотнению материала за счет процессов удаления изолированных пор и рекристаллизации. Морфологическими особенностями образцов  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  ( $x = 0, 1, 1.5, 2$ ) при  $800^\circ\text{C}$  являются ориентированная укладка зерен, образование перемычек между отдельными элементами микроструктуры и канальных пор, свидетельствующие о прохождении процессов жидкофазного спекания. Структура представляет собой спеченные частицы размером  $100\text{--}400\text{ нм}$  (рис. 1). Следует отметить, что с увеличением степени замещения в структуре ГАП размер зерна уменьшается. Данные СЭМ композита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\text{--}15\% \text{CaF}_2$  подтверждают образование крупных столбчатых кристаллов ФАП с четкой гексагональной огранкой при обжиге, размер зерна при этом составляет от  $\sim 0,4\text{--}0,9\text{ мкм}$  ( $800^\circ\text{C}$ ).

После обжига при  $1000^\circ\text{C}$  у всех исследуемых образцов происходит снижение общей пористости керамики, увеличивается число отдельных закрытых пор и снижается доля канальных пор [9, 10]. Для образцов характерно сближение центров частиц, площадь их контактов увеличивается, наблюдается кристаллизация вторичных столбчатых кристаллов с гексагональной огранкой. Процесс спекания сопровождается ростом размера частиц композита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\text{--}15\% \text{CaF}_2$  до  $\sim 1\text{--}4\text{ мкм}$ , образец  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$  характеризуется

размером кристаллов  $\sim 5\text{--}10$  мкм,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0,5}\text{F}_{1,5}$  состоит из частиц  $\sim 1\text{--}5$  мкм, для  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  эта величина составляет  $\sim 0,5\text{--}1$  мкм. Для образцов  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  сохраняется зависимость размера зерна от степени замещения.

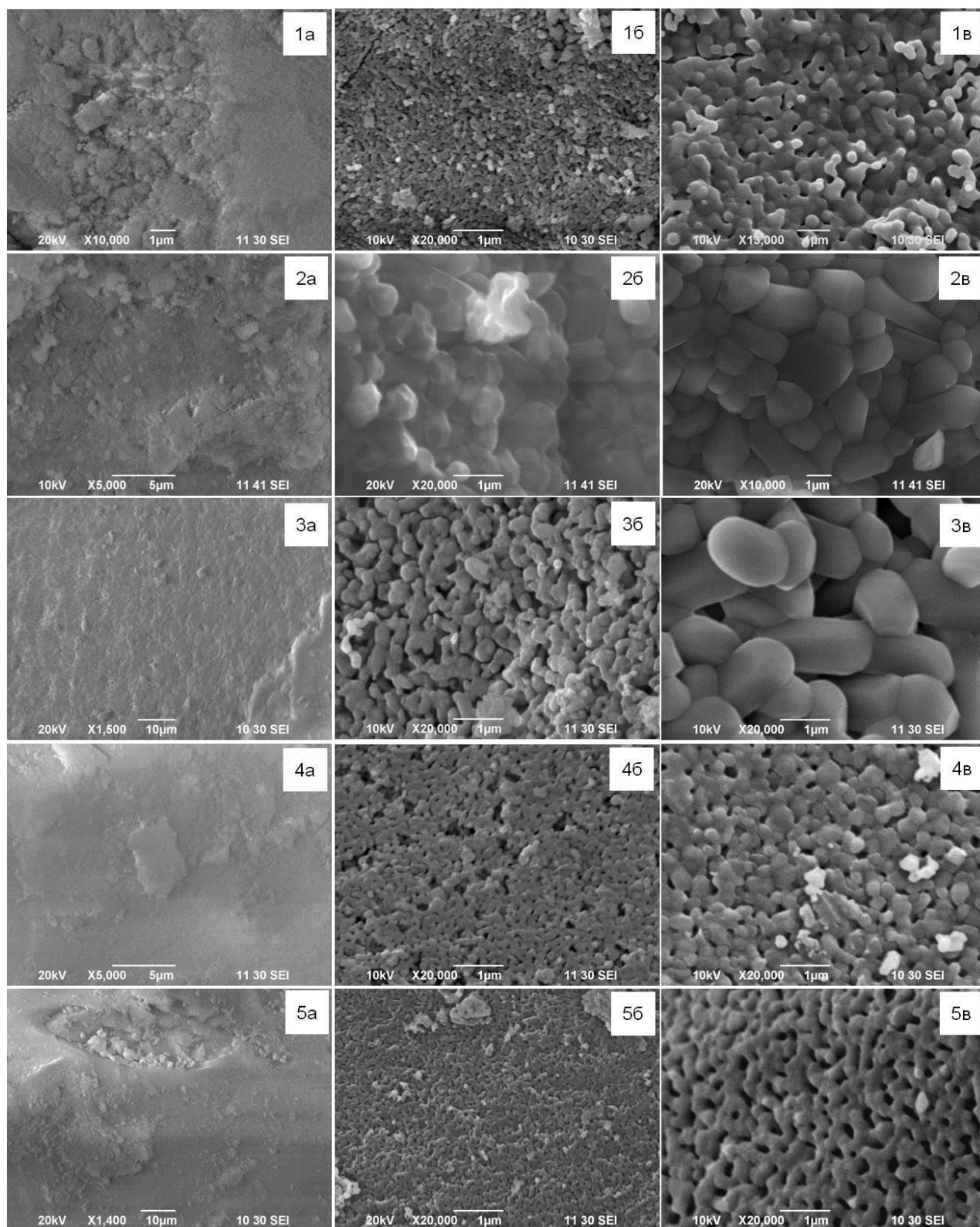


Рис. 1. Морфология исследуемых образцов, отожженных при различных температурах:  
 $a$  —  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $b$  —  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $c$  —  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 1 —  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; 2 —  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-15\%}\text{CaF}_2$ ;  
 5 —  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$ ; 6 —  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0,5}\text{F}_{1,5}$ ; 7 —  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

Результаты морфологических исследований согласуются с данными измерений размера частиц методом лазерной дифракции (универсальный лазерный экспресс-анализатор распределения размеров частиц “Horiba LA-950”), указывающими на то, что исследуемые порошковые образцы, как исходные, так и отожженные, имеют довольно широкий диапазон распределения частиц (рис. 2).

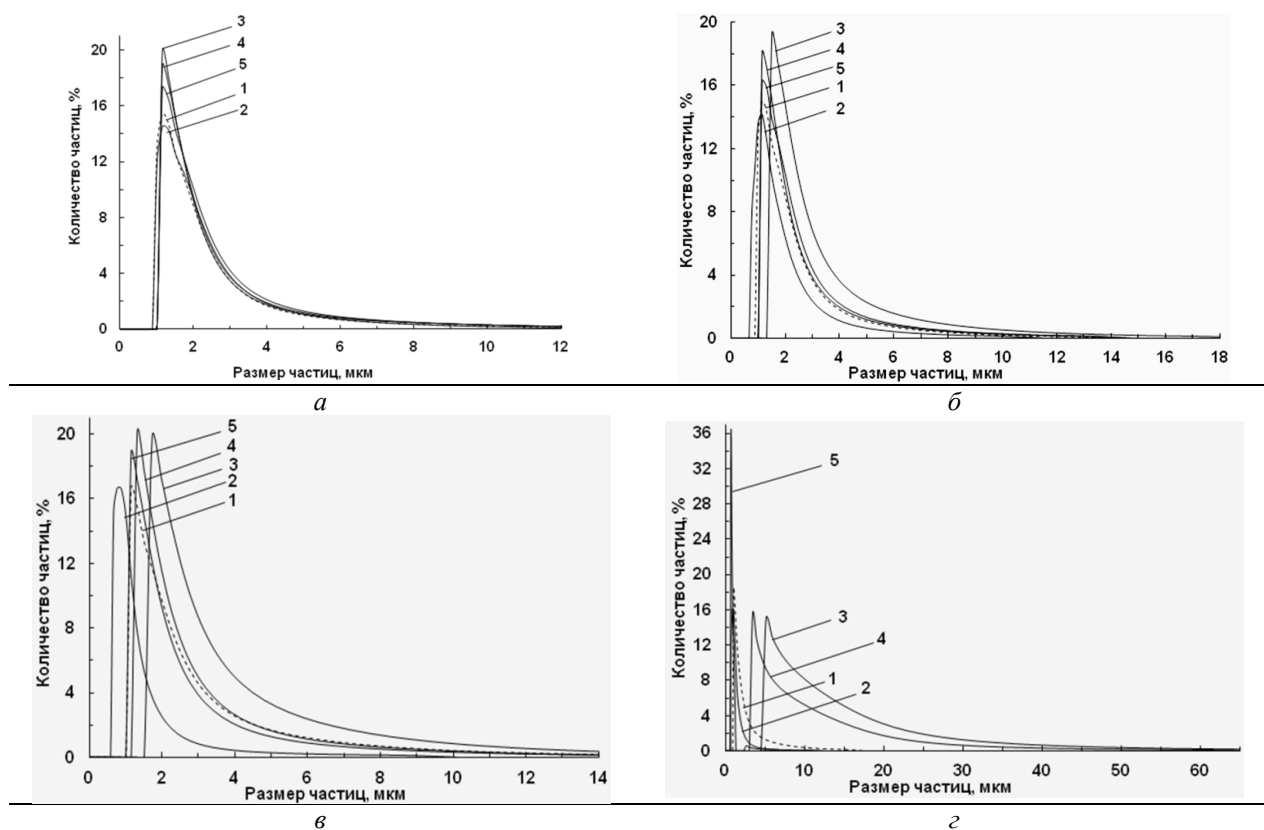


Рис. 2. Распределения частиц исследуемых порошковых образцов по размерам при различных температурах:  
 а – 25 °C; б – 600 °C; в – 800 °C; г – 1000 °C; 1 —  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; 2 —  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\text{--}15\% \text{CaF}_2$ ;  
 3 —  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$ ; 4 —  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0,5}\text{F}_{1,5}$ ; 5 —  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

Гистограммы распределения частиц по размерам для исходных порошков представляют собой типичные одномодальные кривые и обнаруживают сходный характер распределения для всех образцов (рис. 2, а). Асимметрия кривых может быть объяснена самопроизвольной агрегацией субмикронных частиц, характерной для полученных осаждением из растворов порошков. Максимальный размер агрегатов исходных порошковых материалов не превышал 12 мкм, средний диаметр частиц составляет ~ 1,9 мкм (рис. 3)

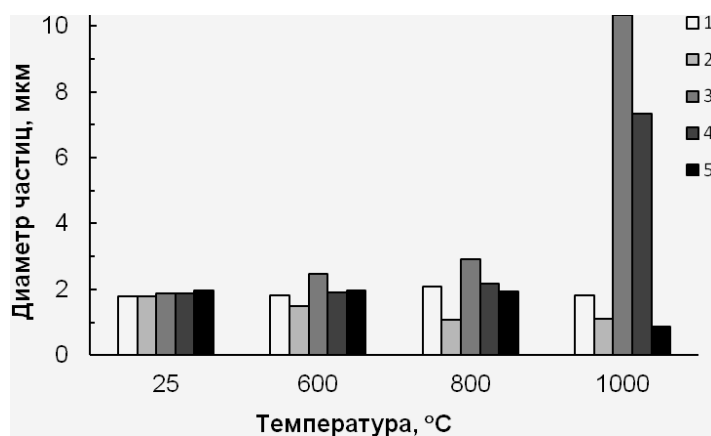


Рис. 3. Средний размер частиц исследуемых образцов в зависимости от температуры отжига:  
 1 —  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; 2 —  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\text{--}15\% \text{CaF}_2$ ; 3 —  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$ ; 4 —  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0,5}\text{F}_{1,5}$ ;  
 5 —  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

Следует отметить подобие характера распределения частиц исходных порошков и зерен в спеченной из них при 600 и 800 °С керамике (рис. 2, б, в). Максимальный размер агрегатов в этом случае не превышал 18 мкм (600 °С) и 14 мкм (800 °С). Согласно гистограммам увеличение содержания фторид-ионов в структуре ГАП способствует более равномерному распределению частиц по размерам и уменьшению среднего размера частиц. Для образца  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  максимум на кривой распределения частиц по размерам в порошке соответствует максимуму на кривой распределения зерен по размерам в структуре керамики при 600 и 800 °С (рис. 2, 3), т. е. размер зерна керамики на основе  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  фактически определяется размером первичного агрегата, что подтверждает наследование керамикой структуры исходного порошка для данного образца. Наследование керамикой структуры нанопорошков положительно сказывается на ее прочностных характеристиках (табл.).

#### Изменение микротвердости исследуемых образцов в зависимости от температуры

| Образец                                                           | Микротвердость, ед. тв (HV) |        |        |        |         |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------|--------|--------|--------|---------|
|                                                                   | 25 °С                       | 400 °С | 600 °С | 800 °С | 1000 °С |
| $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$                      | 52                          | 53     | 75     | 87     | 183     |
| $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-15} \% \text{CaF}_2$ | 67                          | 138    | 128    | 331    | 978     |
| $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$                | 77                          | 36     | 151    | 277    | 444     |
| $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0,5}\text{F}_{1,5}$    | 87                          | 76     | 137    | 304    | 312     |
| $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$                         | 115                         | 81     | 199    | 309    | 257     |

Взаимодействие в системе  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-15} \% \text{CaF}_2$  с образованием ГАП в процессе отжига при 1000 °С сопровождается равномерным распределением частиц и уменьшением размера зерна до ~ 1 мкм. Для отожженных при той же температуре образцов  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$  и  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0,5}\text{F}_{1,5}$  характерны ассиметричные одномодальные кривые с протяженными «хвостами» в области больших размеров, указывающие на значительную агрегацию первичных частиц (рис. 2, з). Разброс значений составляет 5–70 мкм для  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$  и 3–59 мкм для  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0,5}\text{F}_{1,5}$ .

Анализ кривых распределения при 1000 °С (рис. 2, з) позволяет сделать предположение, что с увеличением содержания фтора в структуре ГАП скорость рекристаллизационных процессов возрастает. Так, для состава  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  при этой температуре прослеживается появление вторичных агрегатов (~ 2 % от общего числа частиц), на что указывает характерное бимодальное распределение с двумя максимумами, отвечающими первичным агрегатам (в области размеров частиц 0,7–1,2 мкм) и вторичным агрегатам (в области 3–12 мкм).

Для образцов  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  при этой температуре прослеживается обратное влияние степени анионного замещения на прочностные характеристики: микротвердость снижается с увеличением степени замещения фторид-ионами. Снижение показателей микротвердости происходит вследствие разнотерности, характерной для вторичной рекристаллизации (табл.).

В результате исследований установлено, что наличие фторид-ионов в составе образца как при ведении их в структуру на этапе синтеза, так и в составе композитов  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  оказывает существенное влияние на микроструктуру и, как следствие, на прочностные свойства материала. Введение фторид-ионов обеспечивает наследование керамикой исходной наноразмерной структуры. Несмотря на термообработку, способствующую укрупнению частиц, наличие  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  в составе образца позволяет сохранить высокодисперсное состояние, что обеспечивает получение мелкозернистой керамики, обладающей большей прочностью. Наименьшим размером частиц и максимальными прочностными характеристиками среди исследуемых образцов обладают  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-15} \% \text{CaF}_2$  и  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ .

Таким образом, композит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-15} \% \text{CaF}_2$  и фторзамещенный ГАП  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  ( $x = 1, 1,5, 2$ ) отвечают требованиям, предъявляемым к порошковым материалам, пригодным для получения керамики. Зависимость показателей микротвердости от фазового состава образца, микроструктуры и температуры обжига позволит варьировать температурные режимы получения и эксплуатации керамических материалов с заданными свойствами.

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А16-116122810215-6).*

#### Литература

1. Баринов С. М., Комлев В. С. Биокерамика в медицине. М.: Наука, 2005. 284 с.
2. Влияние термообработки на спекание и прочность керамики из нанопорошков гидроксиапатита / Н. В. Бакунова и др. // Материаловедение. 2010. № 12. С. 11–15.
3. Уплотнение нанопорошков гидроксиапатита с применением гидростатического прессования / Н. В. Петракова и др. // Материаловедение. 2016. № 11. С. 35–41.
4. Керамические материалы на основе гидроксиапатита, полученные из растворов различной концентрации / Т. В. Сафронова и др. // Неорганические материалы. 2007. Т. 43, № 8. С. 1005–1014.

5. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с контролируемой микроструктурой. Ч. 1. Влияние агрегации оксидных порошков на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 1. С. 5–14.
6. Третьяков Ю. Д., Путляев В. И. Введение в химию твердофазных материалов. М.: МГУ, 2006. 400 с.
7. Беляков А. В. Эволюция структуры в пределах технологии керамики // Новые огнеупоры. 2006. № 1. С. 56–61.
8. Болдырев В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 3. С. 203–216.
9. Production of hydroxyapatite based fluorine-containing composite materials / E. A. Bogdanova et al. // Fluorine notes. 2017. Vol. 5 (114). P. 3–4.
10. Влияние фторид-ионов на прочностные характеристики гидроксиапатита и композиционных материалов на его основе / Е. А. Богданова и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В. М. Самсонова, Н. Ю. Сдобнякова. Тверь: Твер. гос. ун-т. 2017. Вып. 9. С. 99–107.

#### *Сведения об авторах*

##### **Богданова Екатерина Анатольевна**

кандидат химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия  
chemi4@rambler.ru

##### **Скачкова Ольга Владимировна**

инженер, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия  
vms@weburg.me

##### **Скачков Владимир Михайлович**

кандидат химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия  
vms@weburg.me

##### **Пасечник Лилия Александровна**

кандидат химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия  
pasechnik@ihim.uran.ru

##### **Сабирзянов Наиль Аделевич**

доктор технических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия  
sabirzyanov@ihim.uran.ru

##### **Bogdanova Ekaterina Anatolevna**

PhD (Chemistry), Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
chemi4@rambler.ru

##### **Skachkova Olga Vladimirovna**

Engineer  
Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
vms@weburg.me

##### **Skachkov Vladimir Mikhailovich**

PhD (Chemistry), Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
vms@weburg.me

##### **Passechnik Liliya Alexandrovna**

PhD (Chemistry), Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
pasechnik@ihim.uran.ru

##### **Sabirzyanov Nail Adelevich**

Dr. Sc. (Engineering), Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
sabirzyanov@ihim.uran.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.242-247

УДК 669.296

#### **ТЕХНОЛОГИЯ ПОРОШКА ЦИРКОНИЯ: ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ**

**С. М.-А. Валеев<sup>1</sup>, П. Т. Гусев<sup>2</sup>, О. Н. Левченкова<sup>1</sup>, А. Г. Лещинская<sup>2</sup>, В. М. Орлов<sup>3</sup>, Л. А. Федорова<sup>3</sup>, В. В. Ярошенко<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ФГУП Производственное объединение «Маяк», г. Озёрск, Россия

<sup>2</sup> ФГУП Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров, Россия

<sup>3</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

## Аннотация

Представлены результаты анализа стабильности параметров порошка циркония натриетермического, изготавливаемого по разработанной в ИХТРЭМС технологии. Предложены меры по их стабилизации в производстве.

## Ключевые слова:

порошок циркония натриетермического, технология изготовления, температура воспламенения, содержание общего циркония, чувствительность к электрической искре, трению и удару.

## ZIRCONIUM POWDER TECHNOLOGY: PROBLEMS AND SOLUTIONS

S. M-A. Valeev<sup>1</sup>, P. T. Gusev<sup>2</sup>, O. N. Levchenkova<sup>1</sup>, A. G. Leschinskaya<sup>2</sup>, V. M. Orlov<sup>3</sup>, L. A. Fedorova<sup>3</sup>, V. V. Yaroshenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Federal State Unitary Enterprise «Mayak» Production Association, Ozersk, Russia

<sup>2</sup> Federal State Unitary Enterprise Russian Federal Nuclear Center — All-Russian Research Institute of Experimental Physics, Sarov, Russia

<sup>3</sup> I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

## Abstract

The paper considers the results of the regulation of zirconium powder production process at the Federal State Unitary Enterprise «Mayak» Production Association that uses the technology developed by I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”. Methods of the regulation of required in batch-scale parameters of production, have been proposed.

## Keywords:

zirconium metal powder, production technology, ignition temperature, summed zirconium content, sensibility to an electric spark, friction and shock.

Порошок натриетермического циркония ТУ 48-4-376-76 [1], производимый в прошлом веке на ДХМЗ, Украина, является одним из компонентов композиций пиррофорных изделий. За период с 2000 по 2011 гг. ИХТРЭМС КНЦ РАН, ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» и ФГУП «ПО “Маяк”» был выполнен комплекс работ по разработке и освоению в производстве технологии изготовления порошка натриетермического циркония из отечественного сырья, соответствующего основным требованиям к порошку циркония ТУ 48-4-376-76 [2, 3]. В 2011 г. такой порошок циркония натриетермического, отвечающий требованиям вновь разработанных технических условий (ТУ), был внедрён в серийное производство.

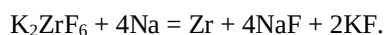
Порошок изготавливается порциями, соответствующими одному акту восстановления, которые по своим характеристикам могут в определенных пределах отклоняться от требований ТУ. Порции путем подбора объединяют в партию таким образом, чтобы порошок партии по своим характеристикам полностью удовлетворял требованиям ТУ.

Крайне важным и необходимым направлением работы на начальном этапе серийного производства является анализ стабильности параметров изготавливаемых порций и партий порошка циркония и принятие в случае необходимости мер по стабилизации этих параметров. Цель такой работы — поддержание стабильности технологического процесса изготовления порошка циркония.

Исследования в этом направлении проводятся с 2011 г. Они включают анализ результатов контроля изготавливаемых порций циркония, а также анализ результатов контроля партий порошка циркония, получаемых усреднением порций методом шихтовки. В настоящей работе представлены результаты анализа стабильности параметров порций и партий порошка циркония, изготовленных в 2016–2017 гг.

Порции порошка циркония изготавливают и контролируют в соответствии с требованиями техпроцесса (ТП), в основе которого лежит лабораторная технология изготовления порошка натриетермического циркония, разработанная ИХТРЭМС.

В качестве исходных материалов используют фторцирконат калия ТУ 95 2780-2001 марки «Б» производства ОАО «Чепецкий механический завод», г. Глазов, Удмуртия, натрий металлический ТУ 6-09-356-77 квалификации «ч. д. а.» и NaCl марки «хч» (в качестве флюса). Восстановление фторцирконата калия натрием осуществляется по реакции:



Технология включает в себя следующие операции: подготовка исходных реагентов (сушка, измельчение); компоновка шихты; восстановление; выщелачивание реакционной массы; рассев и сушка готового порошка.

Для удаления влаги фторцирконат калия сушат на воздухе при температуре 200 °С, NaCl прокалывают при температуре 600÷650 °С в течение 6÷8 ч, после чего соли размалывают в шаровой мельнице и с помощью рассева выделяют нужную фракцию (крупностью менее 63 мкм). NaCl добавляют в шихту в количестве 15 % от массы фторцирконата калия. Добавление солей (в данном случае NaCl), не принимающих участия в реакции (флюса),



способствует образованию более мелких частиц порошка за счёт снижения величины теплового эффекта на единицу массы шихты, а также уменьшения вероятности контакта между отдельными частицами порошка.

Шихту загружают в стальной реакционный стакан. Натрий размещают в смеси солей послойно (3–4 слоя). Избыток натрия в шихте составляет 15÷30 % по отношению к стехиометрически необходимому по реакции. Поскольку удельная теплота реакции составляет всего около 1100 кДж/кг шихты, для её инициирования и обеспечения полноты восстановления требуется внешний подогрев. Осуществление процесса восстановления в открытом реакционном стакане, помещённом непосредственно в шахтную печь, сопровождается возгоранием натрия, вытесняемого на поверхность шихты. Это вызывает необходимость специальной вентиляции для удаления образовавшихся аэрозолей оксида натрия. Поэтому для предотвращения горения натрия стакан с шихтой помещают в реторту-реактор из нержавеющей стали и закрывают крышкой с патрубком, соединяющим объём реторты с атмосферой. Это делает процесс восстановления более экологичным и пожаробезопасным. Реторту опускают в разогретую до 750÷800 °С печь и выдерживают необходимое для протекания реакции время. Для контроля изменения в ходе реакции температуры используют погружённую в шихту хромель-алюмелевую термопару в чехле из стали 1Х18Н10Т в комплекте с измерительным прибором. Начало реакции восстановления определяют по резкому подъёму температуры. Обычно реакция начинается в диапазоне температуры 490÷520 °С. Некоторый разброс температуры начала реакции объясняется отличиями в степени контакта между реагентами при загрузке шихты.

После окончания процесса восстановления реторту охлаждают до температуры 600 °С, патрубок подсоединяют к вакуумной системе и производят отгонку избытка натрия с конденсацией его на крышке реторты. Это делает более безопасным извлечение реакционной массы и позволяет значительно уменьшить горение порошка циркония.

Реакционную массу в герметичном боксе извлекают из стакана, измельчают и обрабатывают водой для гашения остатков натрия. Далее проводят отмывку реакционной массы от солей, для чего реакционную массу помещают в ёмкость с дистиллированной водой и перемешивают с помощью электрической мешалки. Время перемешивания и количество отмывок определено опытным путем и указано в технической документации. После каждой отмывки производят фильтрацию реакционной массы на вакуум-фильтре. Отмытый порошок циркония анализируют на содержание лимитируемых примесей, определяют количество общего и активного циркония, гранулометрический состав, температуру воспламенения.

Согласно ТП изготавливаемые порции порошка циркония должны удовлетворять следующим основным требованиям: температура воспламенения — 250÷320 °С; массовая доля общего циркония — 91,0÷95,5 мас. %; гранулометрический состав и содержание примесей в соответствии с требованиями, предъявляемыми к порошку по разработанной технологии (ТУ) и идентичными ТУ48-4-376-76. Проведенный анализ изготовленных в 2016–2017 гг. 28 порций порошка циркония показал следующее. Наиболее труднодостижимыми параметрами являются: массовая доля водорода (79 % брака по превышению нормы), массовая доля фторида водорастворимого (50 % брака по превышению нормы), массовая доля общего циркония (25 % брака с отклонениями в обе стороны), температура воспламенения (18 % брака с отклонениями в обе стороны) и гранулометрический состав порошка (21 % брака по завышенному содержанию фракции порошка с размером частиц менее 10 мкм).

Число забракованных по указанным параметрам порций порошка циркония может быть уменьшено в результате проведения их доработки, рекомендованной ИХТРЭМС. Например, некоторого снижения массовой доли водорода можно достичь в результате дополнительной просушки пробы порошка перед проведением анализа, поскольку снижение содержания влаги на 0,1 мас. % уменьшает содержание водорода на 0,011 мас. %. Снижение в порциях порошка циркония значения параметра «массовая доля примеси фторида водорастворимого» может быть достигнуто после проведения дополнительных операций по отмывке изготовленных порций порошка от растворимых солей. Уменьшение содержания фракции порошка с размером частиц менее 10 мкм происходит в результате проведения операции его отмучивания.

Доработка порций порошка циркония, которые не удовлетворяют требованиям ТП по параметрам «массовая доля общего циркония» и «температура воспламенения», по ряду причин представляется нецелесообразной. Однако возможно изменение значения этих параметров до требуемых норм после проведения доработки порций порошка до нормы по гранулометрическому составу путем отмучивания (т. е. в случае, когда порошок порции не удовлетворяет требованиям и по гранулометрическому составу, и по температуре воспламенения и/или по содержанию общего циркония). Поэтому после проведения отмучивания порций порошка циркония необходим их контроль, в том числе и по параметрам «массовая доля общего циркония» и «температура воспламенения» порошка.

В настоящее время проводятся работы по корректировке техпроцесса изготовления порошка циркония, в который будут включены дополнительные операции по доработке (при необходимости) порций порошка циркония по ряду контролируемых параметров.

Характеристики изготовленных в 2016–2017 гг. партий порошка циркония натриетермического и дата изготовления представлены в табл. 1. Условия шихтования порций порошка при изготовлении партии проводили в соответствии с ТП: перемешивание в ёмкости с дистиллированной водой в течение 30 мин, далее барботаж на нутч-фильтре азотом в течение 15 мин.

Таблица 1

Результаты анализа партий порошка циркония, изготовленных в 2016–2017 гг.

| Параметр                                             | Требования ТУ | Партия   |          |          |          |          |          |
|------------------------------------------------------|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                                                      |               | № 16–2   | № 18     | № 18–2   | № 19     | № 20     | № 21     |
| Гранулометрический состав                            |               |          |          |          |          |          |          |
| Массовая доля фракции, % диаметром                   |               |          |          |          |          |          |          |
| менее 10 мкм                                         | 44–58         | 60*      | 50       | 49       | 56       | 52       | 55       |
| свыше 10 до 20 включ. мкм                            | 20–46         | 28       | 34       | 37       | 29       | 30       | 29       |
| свыше 20 до 50 включ. мкм                            | 10–22         | 12       | 16       | 14       | 15       | 18       | 19       |
| Массовая доля общего циркония, %                     | 92,5–94,0     | 92,7     | 93,3     | 93,7     | 92,9     | 93,2     | 92,8     |
| Массовая доля активного циркония, %                  | 71,1–76,9     | 72,1     | 74,4     | 75,7     | 72,8     | 73,6     | 72,1     |
| Температура воспламенения, °С                        | 270–315       | 311      | 316*     | 309      | 287      | 292      | 305      |
| Реакция водной вытяжки, pH                           | 6,5–7,5       | 5,7*     | 5,9*     | 6,8      | 6,7      | 6,6      | 6,8      |
| Массовая доля примесей, % не более                   |               |          |          |          |          |          |          |
| железо                                               | 0,3           | 0,1      | 0,08     | 0,09     | 0,11     | 0,12     | 0,1      |
| хлорид водорастворимый                               | 0,003         | 0,0002   | 0,0003   | 0,0002   | 0,0003   | < 0,001  | < 0,001  |
| фторид водорастворимый                               | 0,01          | 0,007    | 0,006    | 0,007    | 0,007    | 0,007    | 0,007    |
| водород                                              | 0,2           | 0,2      | 0,2      | 0,2      | 0,2      | 0,17     | 0,2      |
| углерод                                              | 0,25          | < 0,1    | < 0,1    | < 0,1    | < 0,1    | < 0,1    | 0,1      |
| кальций                                              | 0,15          | < 0,1    | < 0,1    | < 0,1    | < 0,1    | < 0,1    | < 0,1    |
| магний                                               | 0,15          | < 0,1    | < 0,1    | < 0,1    | < 0,1    | < 0,1    | < 0,1    |
| сера (в пересчете на SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) | 0,7           | < 0,06   | < 0,02   | < 0,02   | < 0,02   | < 0,02   | < 0,02   |
| Массовая доля влаги, % не менее                      | 18            | 34       | 37       | 27       | 30       | 36,5     | 31       |
| Дата изготовления партии                             | –             | 23.03.16 | 16.06.16 | 12.07.16 | 12.09.16 | 28.11.16 | 16.06.17 |

\* Параметры с отклонениями от требований ТУ.

Как видно из табл. 1, результаты анализа двух партий порошка циркония (№ 16–2 и 18) не удовлетворяют требованиям ТУ. Так, для партии № 16–2 имеет место незначительное превышение нормы по содержанию мелкой фракции порошка: массовая доля фракции с размером частиц менее 10 мкм составляет 60 % при требуемом диапазоне значений 44÷58 %. Как было сказано выше, снизить содержание этой фракции порошка возможно в результате его отмучивания. Данную операцию целесообразно включить в ТП изготовления порошка циркония натриетермического. Для партии № 18 температура воспламенения порошка составляет 316 °С, что на один градус выше нормы (270÷315 °С). Порошок циркония партии № 18 был использован для изготовления партии № 18–2 в соответствии с требованиями ТП добавлением соответствующей корректирующей порции порошка. Изготовленная партия № 18–2 по всем параметрам удовлетворяет требованиям ТУ.

Отметим также, что для партий № 16–2 и 18 реакция водной вытяжки (pH) составляет 5,7 и 5,9 соответственно, что также не удовлетворяет предъявляемым требованиям (pH по ТУ составляет 6,5÷7,5). Понизить кислотность водной вытяжки можно в результате дополнительной отмывки порошка дистиллированной водой.

Партия № 19 была изготовлена в 2016 г. для проведения исследований по анализу стабильности параметров в процессе хранения в течение гарантийного срока (6 лет согласно ТУ). В 2017 г. были проведены исследования параметров порошка этой партии и композиций на его основе после хранения в течение 1 года. Помимо анализа основных параметров, регламентируемых требованиями ТУ, через 1 год хранения факультативно была определена удельная поверхность порошка циркония — параметр, оказывающий большое влияние на целевые характеристики композиций. Было показано, что регламентируемые ТУ параметры порошка циркония, хранившегося в течение 1 года, изменяются незначительно и остаются в пределах требований ТУ, а значения удельной поверхности и свежизготовленного, и хранившегося в течение 1 года порошка циркония входят в диапазон значений удельной поверхности для порошков циркония ТУ48-4-376-76 производства ДХМЗ. Работы по контролю параметров порошка циркония в процессе хранения, рассчитанные на 6 лет, будут продолжены.

Порошок циркония партии № 19 был испытан в качестве компонента нескольких типов композиций. Показано, что исследованные композиции, произведенные с использованием свежизготовленного и хранившегося в течение 1 года порошка, удовлетворяют предъявляемым к ним требованиям по всем контролируемым параметрам. Кроме того, факультативно была определена калорийность композиций на основе

хранившегося 1 год порошка циркония партии № 19 — характеристика, отражающая некоторые наиболее важные свойства композиций. Было установлено, что значения калорийности свежееизготовленных и хранившихся в течение 1 года композиций практически не отличаются и близки значениям калорийности аналогичных композиций, изготовленных с использованием порошка циркония производства ДХМЗ.

Помимо представленных выше исследований была проведена работа по оценке чувствительности порошка циркония, изготовленного по новой технологии, к воздействиям электрической искрой, трением и ударом в сравнении с порошком циркония, изготовленным ДХМЗ. Некоторые результаты, полученные при проведении данных исследований, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Степень чувствительности, относительная опасность и класс относительной опасности ручных работ для порошков циркония ДХМЗ и порошков циркония, изготовленных по новой технологии

| Партия порошка циркония | Степень чувствительности                                               |                           |                     |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------|
|                         | к искре                                                                | к трению                  | к удару             |
| 16-2                    | Очень высокая<br>$W_{50} \% = 0,000093$ Дж<br>$W_1 \% = 0,000023$ Дж   | Очень высокая,<br>класс 1 | Низкая,<br>класс 20 |
| 944 (ТУ 48-4-376-76)    | Высокая<br>$W_{50} \% = 0,000963$ Дж<br>$W_1 \% = 0,000287$ Дж         | Очень высокая,<br>класс 1 | —                   |
| 210 (ТУ 48-4-376-76)    | Высокая<br>$W_{50} \% = 0,00144$ Дж<br>$W_1 \% = 0,000606$ Дж          | Очень высокая,<br>класс 1 | Низкая,<br>класс 20 |
| 10                      | Очень высокая<br>$W_{50} \% = 0,0000338$ Дж<br>$W_1 \% = 0,0000132$ Дж | Очень высокая,<br>класс 1 | —                   |
| 11                      | Очень высокая<br>$W_{50} \% = 0,0000438$ Дж<br>$W_1 \% = 0,0000258$ Дж | Очень высокая,<br>класс 1 | Низкая,<br>класс 20 |
| 12                      | Очень высокая<br>$W_{50} \% = 0,0000343$ Дж<br>$W_1 \% = 0,0000211$ Дж | Очень высокая,<br>класс 1 | Низкая,<br>класс 20 |

*Примечание.*  $W_{50} \%$  — энергия электрической искры, приводящей к 50 %-й вероятности воспламенения;  $W_1 \%$  — энергия электрической искры, приводящей к 1 %-й вероятности воспламенения.

Как видно из табл. 2, порошки циркония всех исследуемых партий имеют низкую степень чувствительности к удару (класс 20) и очень высокую степень чувствительности к трению (класс 1). Степень чувствительности к искре для порошков циркония ДХМЗ исследуемых партий высокая. Для порошков циркония, полученных по новой технологии, степень чувствительности к искре очень высокая: энергия электрической искры, приводящей к 1 %-й вероятности воспламенения, в 10–25 раз выше, чем для порошка циркония производства ДХМЗ.

Из полученных результатов определения чувствительности порошков циркония к исследуемым воздействиям можно предположить, что использование нового порошка циркония вместо порошка циркония ДХМЗ в качестве компонента композиций будет приводить и к повышению чувствительности композиций на его основе и, соответственно, к повышению опасности ручных работ при обращении с ними.

С учётом этого обстоятельства особое значение в настоящее время приобретает научно-исследовательская работа, направленная на снижение чувствительности порошка циркония, получаемого по новой технологии, и композиций на его основе. Опыт работ сотрудников ИХТРЭМС в части разработки и внедрения технологии порошка циркония в серийное производство могут способствовать скорейшему и оптимальному решению данного вопроса.

В заключение необходимо отметить, что технические и технологические проблемы, которые, естественно, возникали и возникают в процессе вновь созданного серийного производства порошка циркония и композиций на его основе, успешно решаются. При этом разработанная ИХТРЭМС и внедренная в серийное производство технология позволяет изготавливать порошок циркония и композиции на его основе, отвечающие предъявляемым к ним техническим требованиям.

## Литература

1. Порошок циркония натриетермический. Технические условия ТУ48-4-376-76.
2. Пат. 2304488 Рос. Федерация, МПК В22F 9/18 С22В 34/14 (2006.01). Способ получения порошка циркония / Орлов В. М., Федорова Л. А., Калинин В. Т. и др.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН, ФГУП «ПО «Маяк»». № 2006105066; заявл. 17.02.2006; опубл. 20.08.2007, Бюл. № 23.
3. Натриетермическая технология производства порошков циркония / В. М. Орлов и др. // Цветные металлы. 2012. № 8. С. 72–76.

#### Сведения об авторах

**Валеев Салават Минни-Ахметович**

ФГУП Производственное объединение «Маяк», г. Озёрск, Россия

**Гусев Павел Трифонович**

кандидат технических наук, ФГУП Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров, Россия

**Левченко Ольга Николаевна**

ФГУП Производственное объединение «Маяк», г. Озёрск, Россия

**Лещинская Анна Германовна**

ФГУП Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров, Россия

a-leshch@yandex.ru

**Орлов Вениамин Моисеевич**

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева

ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

orlov@chemistry.kolasc.net.ru

**Федорова Любовь Алексеевна**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН,

г. Апатиты, Россия

orlov@chemistry.kolasc.net.ru

**Ярошенко Вячеслав Викторович**

ФГУП Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров, Россия

**Valeev Salavat Minni-Akhmetovich**

Federal State Unitary Enterprise «Mayak» Production Association, Ozersk, Russia

**Gusev Pavel Trifonovich**

PhD (Engineering), Federal State Unitary Enterprise Russian Federal Nuclear Center — All-Russian Research Institute of Experimental Physics, Sarov, Russia

**Levchenkova Olga Nikolaevna**

Federal State Unitary Enterprise «Mayak» Production Association, Ozersk, Russia

**Leschinskaya Anna Germanovna**

Federal State Unitary Enterprise Russian Federal Nuclear Center — All-Russian Research Institute of Experimental Physics, Sarov, Russia

a-leshch@yandex.ru

**Orlov Veniamin Moiseevitch**

Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials

of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

orlov@chemistry.kolasc.net.ru

**Fedorova Lyubov' Alekseevna**

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials

of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

orlov@chemistry.kolasc.net.ru

**Yaroshenko Vyacheslav Viktorovich**

Federal State Unitary Enterprise Russian Federal Nuclear Center — All-Russian Research Institute of Experimental Physics, Sarov, Russia

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.247-251

УДК 544.4 + 544.47 + 544.42

### ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ 4,4-ДИМЕТИЛДИОКСАНА-1,3 ПО РЕАКЦИИ ПРИНСА С УЧАСТИЕМ ТРЕТ-БУТАНОЛА

**Р. И. Валиев, Г. А. Овчинников, В. С. Тухватшин, Р. Ф. Талипов**

ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

#### Аннотация

Рассмотрена кинетика конденсации *трет*-бутанола с водным формальдегидом при добавлении фосфорной кислоты и углеродных нанотрубок. Рассчитаны значения констант скоростей расходования формальдегида и накопления 4,4-диметил-1,3-диоксана.

#### Ключевые слова:

формальдегид, *трет*-бутанол, 4,4-диметил-1,3-диоксан, углеродные нанотрубки, селективность, реакция Принса.

# INFLUENCE OF ADDITIVES OF CARBON NANOTUBES ON SELECTIVITY OF FORMATION OF 4,4-DIMETHYLDIOXANE-1,3 ON THE PRINCE REACTION WITH THE INVOLVEMENT OF *t*-BUTANOL

R. I. Valiev, G. A. Ovchinnikov, V. S. Tukhvatshin, R. F. Talipov

Bashkir State University, Ufa, Russia

## Abstract

The kinetics of condensation of *t*-butanol with aqueous formaldehyde with addition of phosphoric acid and carbon nanotubes has been considered. The values of the rate constants for the consumption of formaldehyde and the accumulation of 4,4-dimethyl-1,3-dioxane were calculated.

## Keywords:

formaldehyde, *t*-butanol, 4,4-dimethyl-1,3-dioxane, carbon nanotubes, selectivity, Prince reaction.

Изопрен является мономером для получения стереорегулярного 1,4-*цис*-изопренового каучука, широко используемого во многих отраслях промышленности — автомобильной, авиационной и т. д. [1].

Одним из основных способов получения изопрена является диоксанный метод, включающий каталитическое разложение 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД). Последний, в свою очередь, получают взаимодействием 2-метилпропена или *трет*-бутанола и формальдегида по реакции Принса в присутствии ортофосфорной кислоты [1]. Однако указанный метод синтеза изопрена имеет существенный недостаток: на первой стадии, наряду с ДМД, наблюдается образование побочных продуктов — гидрированных пиранов, диолов и ненасыщенных спиртов (до 30 % мас.).

В связи с этим целью представленной работы являлось выявление эффективности применения углеродных нанотрубок для увеличения селективности образования ДМД при взаимодействии *трет*-бутанола с формальдегидом по реакции Принса.

Реакцию проводили в присутствии 5 % мас. фосфорной кислоты и 5 % мас. углеродных нанотрубок при 120 °С. На рис. 1 представлены экспериментальные кинетические кривые расхода формальдегида в реакции с *трет*-бутанолом.

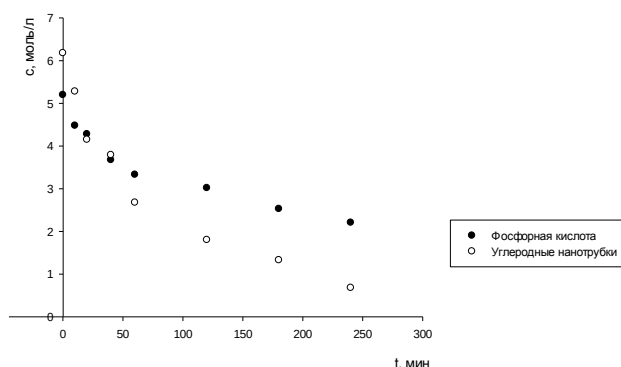


Рис. 1. Кинетические кривые расхода формальдегида в реакции с *трет*-бутанолом при 120 °С в присутствии ортофосфорной кислоты ( $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 5,20$  моль/л) и углеродных нанотрубок ( $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 6,18$  моль/л)

На рисунке 2 представлены полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых расхода формальдегида.

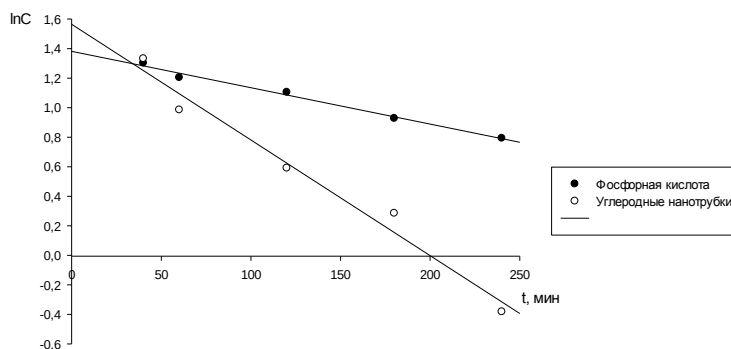


Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых расхода формальдегида в реакции с *трет*-бутанолом при 120 °С в присутствии ортофосфорной кислоты ( $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 5,20$  моль/л) и углеродных нанотрубок ( $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 6,18$  моль/л)

Установлено, что кинетические кривые расходования формальдегида при конденсации *трет*-бутанола с формальдегидом в присутствии углеродных нанотрубок удовлетворительно ( $R = 0,98-0,99$ ) линейризуются в координатах  $\ln C-t$ , что свидетельствует о первом порядке реакции по формальдегиду. Значения констант скоростей расходования формальдегида приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения констант скоростей расходования формальдегида  
в присутствии углеродных нанотрубок (5 % мас., 120 °С)

|                       | Константа скорости расходования, $k \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Фосфорная кислота     | $3,16 \pm 0,20$                                                      |
| Углеродные нанотрубки | $8,32 \pm 0,58$                                                      |

Также нами установлены значения констант скоростей накопления ДМД для реакции Принса с добавками углеродных нанотрубок (табл. 2). Кинетику реакции накопления ДМД изучали хроматографическим методом (внутренний стандарт - 4,4,5-триметил-1,3-диоксан).

Таблица 2

Значения констант скоростей накопления ДМД и его содержание  
в присутствии углеродных нанотрубок (5 % мас., 120 °С)

|                       | Константа скорости реакции накопления ДМД, $k \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ | Соотношение ДМД и гидрированных пиранов |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Фосфорная кислота     | $1,60 \pm 0,09$                                                                | 3/2                                     |
| Углеродные нанотрубки | $4,10 \pm 0,20$                                                                | 16/1                                    |

На рисунке 3 представлены кинетические кривые накопления ДМД в реакции *трет*-бутанола с формальдегидом в присутствии фосфорной кислоты и углеродных нанотрубок.

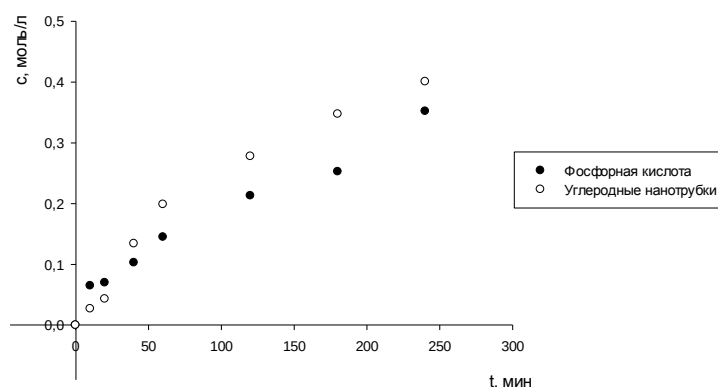


Рис. 3. Кинетические кривые накопления ДМД по реакции *трет*-бутанола с формальдегидом в присутствии ортофосфорной кислоты и углеродных нанотрубок при 120 °С

На рисунке 4 представлены полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых накопления ДМД.

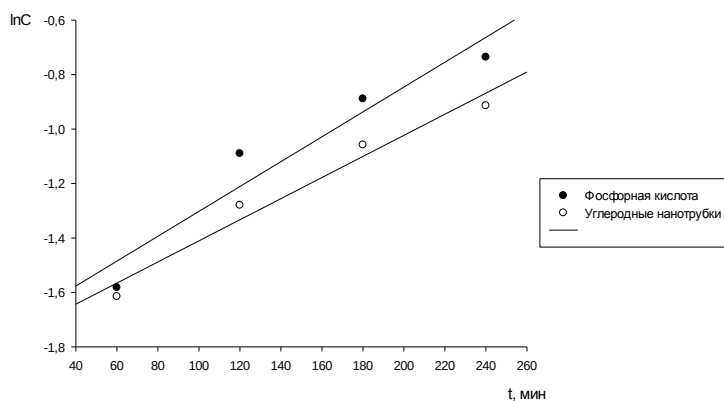


Рис. 4. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых накопления ДМД по реакции *трет*-бутанола с формальдегидом в присутствии ортофосфорной кислоты и углеродных нанотрубок при 120 °С

На рисунках 5 и 6 представлены аррениусовские зависимости для реакции *трет*-бутанола с формальдегидом как в присутствии 5 % мас. фосфорной кислоты, так и с добавлением 5 % мас. углеродных нанотрубок.

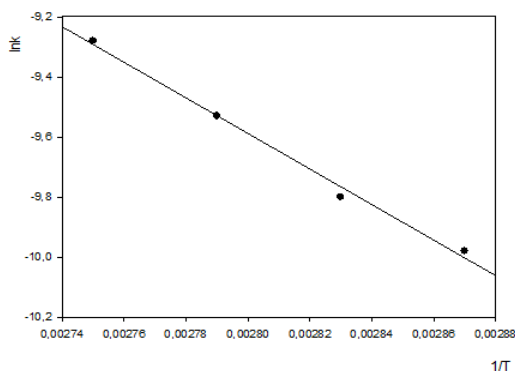


Рис. 5. Аррениусовская зависимость для реакции *трет*-бутанола с формальдегидом в присутствии 5 % мас. фосфорной кислоты ( $R = 0,99$ )

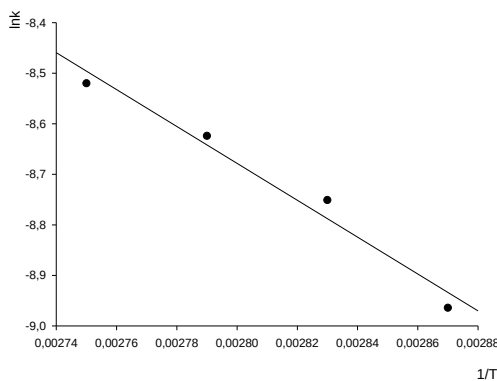


Рис. 6. Аррениусовская зависимость для реакции *трет*-бутанола с формальдегидом в присутствии 5 % мас. фосфорной кислоты и углеродных нанотрубок ( $R = 0,99$ )

По полученным данным определено значение энергии активации реакции взаимодействия *трет*-бутанола с формальдегидом с добавлением углеродных нанотрубок (92 кДж/моль), которое на 10 кДж/моль меньше энергии активации для реакции, проводимой только в присутствии ортофосфорной кислоты. Уменьшение энергии активации реакции при добавлении углеродных нанотрубок свидетельствует о том, что последние оказывают каталитический эффект на рассматриваемую реакцию.

Таким образом, нами установлено, что добавка углеродных нанотрубок приводит к увеличению скорости образования ДМД и повышению селективности его образования по реакции Принса с участием *трет*-бутанола.

#### Экспериментальная часть. Методика проведения кинетических экспериментов

В реактор, оборудованный загрузочным отверстием, помещают 5,2 г раствора формалина с концентрацией формальдегида 16,1 мас. % (0,028 моль), 0,018 моль *трет*-бутанола, 0,29 г 81 %-й фосфорной кислоты и 5 % мас. углеродных нанотрубок. Мольное соотношение формальдегид / *трет*-бутанол равно 1,8 : 1. Реактор закрепляют на перемешивающем устройстве и помещают в теплоноситель с заранее установленной температурой. Далее включают перемешивание. В реакторе выдерживают температуру 120 °С. Реакционную массу выдерживают при постоянном перемешивании в течение 10, 20, 40, 60, 120, 180 и 240 мин. По окончании опытов реактор охлаждают до 25–30 °С, выгружают реакционную массу из реактора, отделяют фильтрованием углеродные нанотрубки от реакционной массы, далее масляный и водный слои отдельно подвергают дальнейшей переработке. Из масляного слоя ДМД выделяют экстракцией метил-*трет*-бутиловым эфиром (5 мл). Все эксперименты проводили в кинетической области.

#### Методы анализа

В работе использовались углеродные нанотрубки с диаметром пор 7–11 Å (ООО «Томский завод катализаторов», г. Томск). ГЖХ-анализ проводили на хроматографе «Кристалл–5000» с пламенно-ионизационным детектором на стеклянной колонке, длина колонки 3,0 м, неподвижная фаза — силикон SE–30 (5 %), рабочая температура колонки 50–220 °С. В качестве газа-носителя использовали азот (30 мл/мин). Анализ проводили при температуре испарителя 160 °С, температуре детектора 220 °С и температуре колонки 120 °С. Растворители сушили по стандартным методикам [2].

### Определение концентрации формальдегида

Пробу взвешивали, нейтрализовывали расчетным количеством 0,1 н NaOH, разбавляли 2–3 мл дистиллированной воды и проводили определение формальдегида сульфитным методом [3].

### Определение концентрации ДМД

Пробу взвешивали, нейтрализовывали 2–3 мл концентрированного аммиака, добавляли точно взвешенное количество 4,4,5-триметил-1,3-диоксана (внутренний стандарт) и проводили хроматографическое определение ДМД [4].

### Литература

1. Платэ Н. А., Сливинский Е. В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука, 2002. С. 696.
2. Органикум / Х. Беккер и др. М.: Бином, 2008. Т. 1. С. 504.
3. Фадеева В. И., Шеховцова Т. Н., Иванов В. М. Основы аналитической химии. Практическое руководство. М.: Высшая школа, 2003. С. 463.
4. Айвазов Б. В. Основы газовой хроматографии. М.: Высшая школа, 1977. С. 182.

### Сведения об авторах

#### Валиев Раиль Ильдарович

студент, ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия  
vadimtukhvatshin@yandex.ru

#### Овчинников Григорий Андреевич

аспирант, ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия  
vadimtukhvatshin@yandex.ru

#### Тухватшин Вадим Салаватович

кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия  
vadimtukhvatshin@yandex.ru

#### Талипов Рифкат Фаатович

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой, ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия  
vadimtukhvatshin@yandex.ru

#### Valiev Rail Ildarovich

Student, Bashkir State University, Ufa, Russia  
vadimtukhvatshin@yandex.ru

#### Ovchinnikov Grigory Andreevich

Post-Graduate Student, Bashkir State University, Ufa, Russia  
vadimtukhvatshin@yandex.ru

#### Tukhvatshin Vadim Salavatovich

PhD (Chemistry), Associate Professor, Bashkir State University, Ufa, Russia  
vadimtukhvatshin@yandex.ru

#### Talipov Rifkat Faatovich

Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of Department, Bashkir State University, Ufa, Russia  
vadimtukhvatshin@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.251-256

УДК 66.061.3/.5 : 669.2/.8

## ГИДРАЗИДЫ КИСЛОТ VERSATIC КАК ЭКСТРАГЕНТЫ МЕДИ (II) ИЗ КИСЛЫХ СРЕД

**В. Н. Ваулина, Л. Г. Чеканова, А. В. Радусhev, А. В. Харитонов**

*Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия*

### Аннотация

Представлены результаты исследования экстракционного извлечения меди (II) в присутствии сопутствующих элементов (никеля, кобальта, железа (III)) из сульфатных и хлороводородных сред с гидразидами  $\alpha$ -разветвленных третичных карбоновых кислот Versatic (ГВИК).

### Ключевые слова:

*гидразиды кислот Versatic, экстрагенты, медь.*

## VERSATIC ACID HYDRAZIDES AS COPPER (II) EXTRACTION AGENTS FROM ACID SOLUTIONS

**V. N. Vaulina, L. G. Chekanova, A. V. Radushev, A. V., Haritonova**

*Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Perm, Russia*



## Abstract

The results of a study of copper (II) and nickel, cobalt, iron (III) extraction from sulfate and hydrochloric solutions with  $\alpha$ -branched *tert*-carboxylic acids Versatic hydrazides, are presented.

## Keywords:

hydrazides of Versatic acids, extraction reagents, copper.

Одним из перспективных направлений переработки бедных и труднообогатимых руд, а также накопившихся техногенных отходов, является гидрометаллургия с использованием методов жидкостной экстракции. Успешный пример экстракции в гидрометаллургии — процесс получения катодной меди по схеме «экстракция — электролиз» (SX–EW) [1]. Технология известна с конца 1960-х гг. и получила в последнее время широкое распространение благодаря развитию синтеза новых высокоселективных экстрагентов. В обзоре [2] рассмотрены экстрагенты для меди (II) из разных сред. Отмечается, что наиболее эффективными и промышленно используемыми являются хелатообразующие реагенты.

Среди известных функционально-активных групп атомов для меди (II), одним из наиболее селективных и обеспечивающих приемлемую химическую устойчивость экстрагентов является гидразидный. В ИТХ УрО РАН разработаны экстракционные реагенты для извлечения меди из сернокислых сред — гидразиды нафтенных кислот [3]. Эти экстрагенты могут использоваться для извлечения меди (II) из растворов с малым содержанием в присутствии большого количества железа [4]. Синтез их прост, однако химическая устойчивость ниже, а унос с водной фазой выше, чем у оксиксимов.

Практически все перечисленные недостатки гидразидов нафтенных кислот устраняются при использовании гидразидов высших  $\alpha$ -разветвленных третичных карбоновых кислот Versatic (ГВИК) общей формулы (1), где  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  — алкильные радикалы:



Ранее было установлено [5], что наиболее оптимальными технологическими свойствами (по уносу реагента с водной фазой, совместимости с углеводородными растворителями, химической устойчивости) обладают гидразиды фракции кислот Версатик  $C_{15}$ – $C_{19}$  (ГВИК 1519).

Представляло интерес исследовать поведение меди (II) в процессах экстракции из кислых сред (сульфатных и хлороводородных) с гидразидами ГВИК 1519 и возможность их использования в качестве экстрагентов для извлечения меди из продукционных растворов выщелачивания окисленных, обедненных медных руд и техногенных отходов, а также вторичного медьсодержащего сырья.

**Сульфатные системы.** В табл. 1 представлены условия совместной экстракции и разделения пар ионов металлов Cu–Ni, Cu–Co, Cu–Zn, Cu–Fe (III) с использованием 0,2 моль/л раствора ГВИК 1519 в керосине. Селективная экстракция Cu (II) в присутствии Ni (II), Co (II), Zn (II) и Fe (III) происходит при pH 0,1–0,6. Железо (III) частично соизвлекается во всем представленном диапазоне pH 0,1–0,7, причем при pH > 0,6 степень его извлечения значительно повышается.

Таблица 1

Коэффициенты распределения ( $D_i$ ) и разделения ( $\beta$ ) пар Cu/Ni, Cu/Co, Cu/Zn, Cu/Fe (III)

| Пара металлоионов и их содержание, мг/л | pH <sub>равн</sub> | E, %    |        | $D_i$   |        | $\beta_{Cu/Ni}$            |
|-----------------------------------------|--------------------|---------|--------|---------|--------|----------------------------|
|                                         |                    | Cu (II) | M (II) | Cu (II) | M (II) |                            |
| Cu/Ni (523/501)                         | 0,1                | 87,8    | 13,8   | 7,2     | 0,2    | 36                         |
|                                         | 0,5                | 97,7    | 43,9   | 42,5    | 0,8    | 53                         |
|                                         | 0,9                | 99,5    | 76,8   | 199,0   | 3,3    | 60                         |
| Cu/Co (523/513)                         | 0,1                | 88,5    | 0      | 5,9     | –      | Экстракция меди селективна |
|                                         | 0,4                | 98,5    | 48,5   | 65,7    | 0,9    | 73                         |
|                                         | 0,9                | 99,6    | 49,6   | 249,0   | 1,0    | 249                        |
| Cu/Zn (523/525)                         | 0,1                | 86,1    | 10,8   | 6,2     | 0,2    | 31                         |
|                                         | 0,4                | 98,4    | 26,3   | 61,5    | 0,4    | 154                        |
|                                         | 0,8                | 99,6    | 61,7   | 249,0   | 1,6    | 156                        |
| Cu/Fe(III) (523/502)                    | 0,1                | 92,3    | 48,5   | 12,0    | 0,9    | 13                         |
|                                         | 0,3                | 97,6    | 56,0   | 40,7    | 1,3    | 32                         |
|                                         | 0,5                | 99,0    | 58,7   | 99,0    | 1,4    | 70                         |
|                                         | 0,7                | 99,6    | 62,3   | 249,0   | 1,6    | 151                        |

Примечание. Соотношение фаз  $V_0 : V_B = 1 : 1$ ;  $t = 20$ – $22$  °C; 0,2 моль/л раствор ГВИК 1519 в керосине;  $\tau = 2$  мин.

Добавки модификаторов вносят существенные изменения в закономерности экстракции. Так, при совместной экстракции Cu (II), Ni (II), Co (II) и Fe (III) раствором ГВИК 1519 той же концентрации, но с добавкой 30 % об. 2-этилгексанола (2-ЭГ) — табл. 2 — в интервале pH 0,2–0,5 никель и кобальт не экстрагируются, железо соэкстрагируется на 30–46 %, в то время как степень извлечения меди составляет 93–98 %. То есть можно отделить медь (II) от сопутствующих цветных металлов и частично от железа (III) при точной регулировке pH. Очистить экстракт от Fe (III) удастся на стадии реэкстракции промыванием экстракта 0,2 моль/л раствором HCl.

Таблица 2

Коэффициенты распределения ( $D_i$ ) и разделения ( $\beta$ ) пар Cu/Ni, Cu/Co, Cu/Zn, Cu/Fe(III)

| pH <sub>равн</sub> | E, % |      |      |      | D <sub>i</sub> |     |     |     | β <sub>Cu/Ni</sub>         | β <sub>Cu/Co</sub> | β <sub>Cu/Fe</sub> |
|--------------------|------|------|------|------|----------------|-----|-----|-----|----------------------------|--------------------|--------------------|
|                    | Cu   | Ni   | Co   | Fe   | Cu             | Ni  | Co  | Fe  |                            |                    |                    |
| 0,2                | 93,0 | 0    | 0    | 30,3 | 13,3           | –   | –   | 0,4 | Экстракция меди селективна |                    | 33                 |
| 0,5                | 98,1 | 0    | 0    | 46,2 | 51,6           | –   | –   | 0,9 | То же                      |                    | 57                 |
| 0,7                | 98,7 | 4,6  | 9,9  | 50,7 | 73,9           | 0,1 | 0,1 | 1,0 | 1540                       | 672                | 72                 |
| 0,9                | 99,6 | 38,1 | 42,1 | 59,9 | 256,0          | 0,6 | 0,7 | 1,5 | 415                        | 352                | 170                |
| 1.3                | 99.8 | 75.1 | 59.5 | 66.0 | 510.6          | 3.0 | 3.0 | 1.9 | 162                        | 1695               | 262                |

Примечание. Соотношение фаз:  $V_o : V_a = 1 : 1$ ;  $t = 20\text{--}22^\circ\text{C}$ ; 0,2 моль/л раствор ГВИК 1519 в смеси 70 об. % керосина и 30 % об. 2-ЭГ;  $C_m$ , мг/л: Cu (II) — 368; Ni (II) — 228; Co (II) — 270; Fe (III) — 179;  $\tau = 2$  мин.

На рисунке 1 представлена экстракция metalloионов с использованием в качестве модификатора алкилфенола (АФ). Видно, что присутствие 30 об. % АФ в диапазоне кислотности 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — pH 0,5 не влияет на количественную экстракцию Cu (II), но подавляет экстракцию Fe (III). Добавка АФ также смещает извлечение никеля в область более высоких значений pH и подавляет его экстракцию: в области pH<sub>равн</sub> ≤ 0,6 никель не извлекается, степень извлечения кобальта при кислотности 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — pH 0,5 увеличивается до 50–60 %. Установлено, что при уменьшении содержания АФ менее 30 об. % снижается селективность извлечения Cu (II) по отношению к Fe (III), более высокая концентрация АФ чрезмерно повышает вязкость органической фазы.

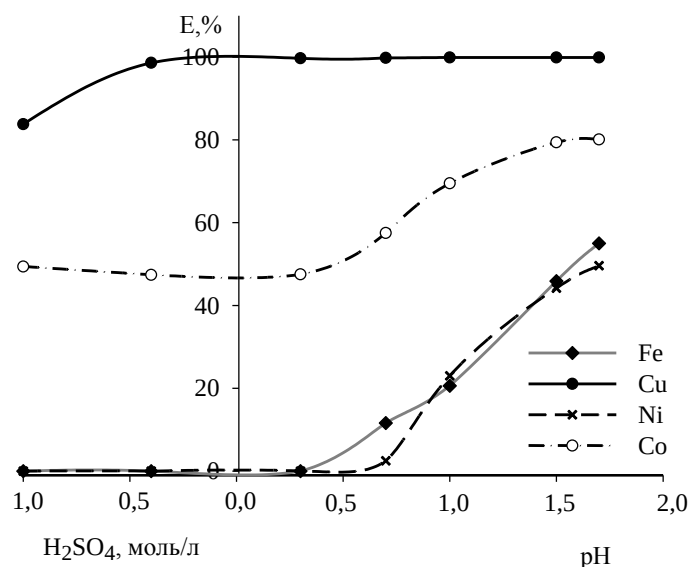


Рис. 1. Совместная экстракция Cu (II), Ni (II), Co (II) и Fe (III) 0,2 моль/л раствором ГВИК 1519 в керосине с добавкой 30 % АФ из сернокислых растворов.  $V_o : V_a = 1 : 1$ ,  $\tau_a = 2$  мин, расслаивание 5 мин,  $t = 20\text{--}22^\circ\text{C}$ ;  $C_m$ , мг/л: Cu (II) — 1224; Ni (II) — 317; Co (II) — 486; Fe (III) — 986

Хлороводородные системы в гидрометаллургии меди, никеля, кобальта используются не столь широко, как сульфатные, однако актуальны при переработке никелевых штейнов (никель, кобальт), сульфидов основных металлов (извлечение меди), хлоридных кобальтовых растворов [6, 7]. В сравнении с экстрагентами, используемыми в хлоридных системах, ГВИК позволяют извлекать никель и медь в присутствии Fe (III) и других металлов, в частности кобальта, из кислых сред. На рисунке 2 показана зависимость степени экстракции Cu (II), Ni (II), Fe (III) 0,2 моль/л раствором ГВИК 1519 в керосине от содержания HCl. Найдено, что существует возможность селективного извлечения Cu (II) в интервале концентрации HCl 0,5–1,5 моль/л.

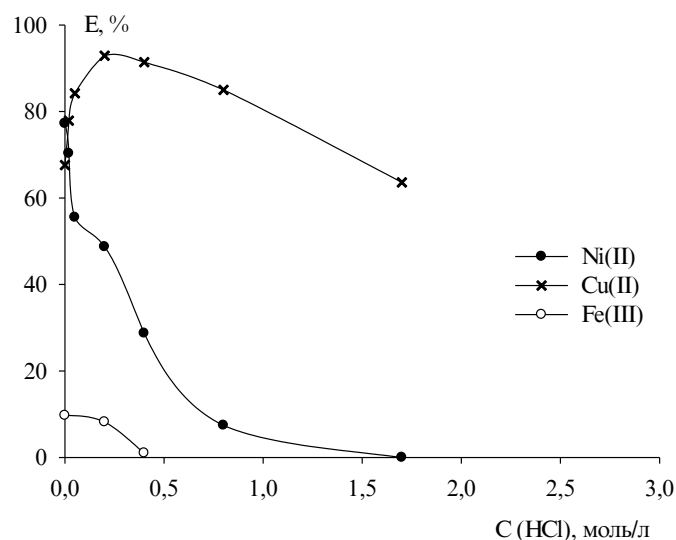


Рис. 2. Совместная экстракция Cu (II), Ni (II), Fe (III) 0,2 моль/л раствором ГВИК 1519 в керосине из хлороводородных сред.  $V_o : V_b = 1 : 1$ ,  $\tau_b = 5$  мин,  $t = 20-22$  °C, расслаивание 10 мин;  $C_M$ , мг/л: Ni (II) — 500; Cu (II) — 510; Fe (III) — 490

Введение в органическую фазу модификаторов, в частности АФ и 2-ЭГ, до 20 % об. практически не влияет на степень извлечения Cu (II), но существенно снижает степень извлечения Ni (II), например, при концентрации ГВИК 1519 0,2 моль/л в керосине. Введение в органическую фазу 10 % АФ снижает степень извлечения с 94 до 83 %, что можно использовать для повышения селективности разделения Cu (II) и Ni (II) из хлороводородных сред.

Пример экстракция Cu (II), Ni (II), Co (II) и Fe (III) при их совместном присутствии раствором ГВИК 1519 в керосине с добавкой трибутилфосфата (ТБФ) представлен на рис. 3. При  $C_{HCl} > 1$  моль/л медь (II) можно выделить селективно из смеси катионов.

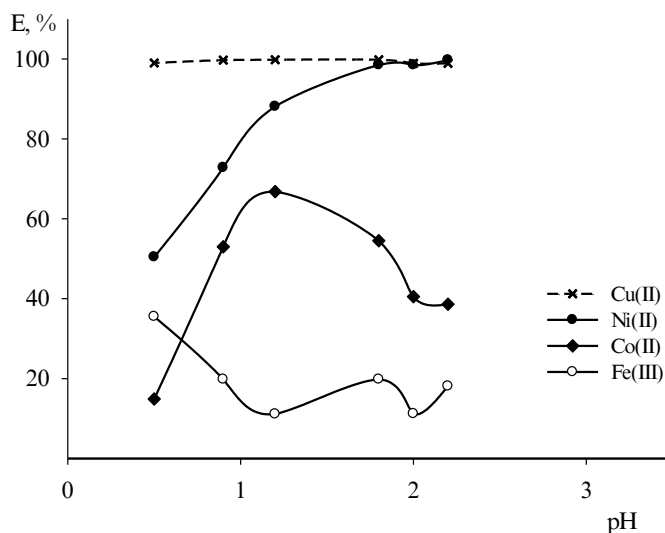


Рис. 3. Совместная экстракция Cu (II), Ni (II), Co (II) и Fe (III) 0,12 моль/л раствором ГВИК 1519 в керосине с добавкой 10 % ТБФ из хлороводородных сред.  $V_o : V_b = 1 : 1$ ,  $\tau_b = 5$  мин,  $t = 20-22$  °C, расслаивание 20 мин;  $C_M$ , мг/л: Ni (II) — 279; Cu (II) — 315; Co (II) — 277; Fe (III) — 311

В таблицах 3–6 приведены коэффициенты разделения пар Cu (II) — Ni (II), Cu (II) — Fe (III) при различных условиях экстракции. Видно, что коэффициенты разделения ( $\beta$ ) повышаются при уменьшении времени контакта фаз (в случае экстракции раствором ГВИК 1519 в керосине); так, для максимального извлечения Cu (II) достаточным является встряхивание в течение 3 мин, а для Ni (II) — в течение 5 мин и при введении в систему модификаторов.

Таблица 3

Коэффициенты распределения Cu (II), Ni (II), Fe (III) ( $D_i$ ) и разделения пар элементов ( $\beta$ ) при их совместной экстракции 0,2 моль/л раствором ГВИК 1519 в керосине в хлороводородных средах

| $C_{HCl}$ , моль/л | $E$ , % |         |          | $D_{Cu}$ | $D_{Ni}$ | $D_{Fe}$ | $\beta_{Cu/Ni}$ | $\beta_{Cu/Fe}$ |
|--------------------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|-----------------|-----------------|
|                    | Cu (II) | Ni (II) | Fe (III) |          |          |          |                 |                 |
| 0,2                | 95,19   | 43,72   | 14,90    | 19,79    | 0,780    | 0,17     | 25,37           | 116,41          |
| 0,5                | 93,14   | 19,29   | 5,97     | 13,58    | 0,240    | 0,06     | 56,58           | 226,33          |
| 0,8                | 85,97   | 1,50    | 1,02     | 6,13     | 0,015    | 0,01     | 408,67          | 613,00          |
| 1,7                | 61,35   | 1,20    | 1,00     | 1,59     | 0,012    | 0,01     | 132,5           | 159,00          |

Примечание.  $V_o : V_b = 1 : 1$ ,  $\tau_b = 3$  мин,  $t = 20-22$  °C, расслаивание 10 мин;  $C_M$ , мг/л: Ni (II) — 500; Cu (II) — 510; Fe (III) — 490.

Таблица 4

Коэффициенты распределения Cu (II), Ni (II), Fe (III) ( $D_i$ ) и разделения пар элементов ( $\beta$ ) при их совместной экстракции 0,2 моль/л раствором ГВИК 1519 в смеси керосина и 5 % об. 2-ЭГ в хлороводородных средах

| $C_{HCl}$ , моль/л | $E$ , % |         |          | $D_{Cu}$ | $D_{Ni}$ | $D_{Fe}$ | $\beta_{Cu/Ni}$ | $\beta_{Cu/Fe}$ |
|--------------------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|-----------------|-----------------|
|                    | Cu (II) | Ni (II) | Fe (III) |          |          |          |                 |                 |
| 0,1                | 84,94   | 52,63   | 4,66     | 5,64     | 1,11     | 0,049    | 5,08            | 115,10          |
| 0,4                | 93,22   | 22,83   | 3,92     | 13,75    | 0,30     | 0,040    | 45,83           | 343,75          |
| 0,5                | 91,75   | 14,74   | 1,45     | 11,12    | 0,17     | 0,015    | 65,41           | 741,33          |
| 0,8                | 85,45   | 1,98    | 1,00     | 5,87     | 0,02     | 0,010    | 293,50          | 587,00          |

Примечание.  $V_o : V_b = 1 : 1$ ,  $\tau_b = 5$  мин,  $t = 20-22$  °C, расслаивание 10 мин;  $C_M$ , мг/л: Ni (II) — 500; Cu (II) — 510; Fe (III) — 490.

Таблица 5

Коэффициенты распределения Cu (II), Ni (II), Fe (III) ( $D_i$ ) и разделения пар элементов ( $\beta$ ) при их совместной экстракции 0,2 моль/л раствором ГВИК 1519 в смеси керосина и 5 % об. АФ в хлороводородных средах

| $C_{HCl}$ , моль/л | $E$ , % |         |          | $D_{Cu}$ | $D_{Ni}$ | $D_{Fe}$ | $\beta_{Cu/Ni}$ | $\beta_{Cu/Fe}$ |
|--------------------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|-----------------|-----------------|
|                    | Cu (II) | Ni (II) | Fe (III) |          |          |          |                 |                 |
| 0,1                | 87,25   | 58,08   | 10,92    | 6,84     | 1,390    | 0,122    | 4,92            | 56,07           |
| 0,4                | 95,12   | 24,48   | —        | 19,49    | 0,320    | —        | 60,91           | —               |
| 0,5                | 95,50   | 9,22    | —        | 21,22    | 0,101    | —        | 212,20          | —               |
| 0,8                | 91,20   | 5,99    | 2,31     | 10,36    | 0,064    | 0,024    | 161,88          | 431,67          |
| 1,7                | 79,10   | 1,00    | 1,92     | 3,78     | 0,010    | 0,019    | 378,00          | 198,95          |

Примечание.  $V_o : V_b = 1 : 1$ ,  $\tau_b = 5$  мин,  $t = 20-22$  °C, расслаивание 10 мин;  $C_M$ , мг/л: Ni (II) — 480; Cu (II) — 520; Fe (III) — 520.

Таблица 6

Коэффициенты распределения Cu (II), Ni (II), Fe (III) ( $D_i$ ) и разделения пар элементов ( $\beta$ ) при их совместной экстракции 0,2 моль/л раствором ГВИК 1519 в смеси керосина и 10 % об. АФ в хлороводородных средах

| $C_{HCl}$ , моль/л | $E$ , % |         |          | $D_{Cu}$ | $D_{Ni}$ | $D_{Fe}$ | $\beta_{Cu/Ni}$ | $\beta_{Cu/Fe}$ |
|--------------------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|-----------------|-----------------|
|                    | Cu (II) | Ni (II) | Fe (III) |          |          |          |                 |                 |
| 0,1                | 90,20   | 38,76   | 10,13    | 9,20     | 1,630    | 0,113    | 14,6            | 81,4            |
| 0,4                | 96,70   | 12,97   | 5,46     | 29,30    | 0,149    | 0,058    | 196,6           | 505,2           |
| 0,5                | 96,59   | 1,50    | 4,60     | 28,33    | 0,015    | 0,048    | 1888,7          | 590,2           |
| 0,8                | 94,32   | 1,20    | 1,50     | 16,61    | 0,012    | 0,015    | 1389,2          | 1107,3          |
| 1,7                | 79,46   | 0,62    | 1,02     | 3,87     | 0,006    | 0,010    | 645,0           | 1387,0          |

Примечание.  $V_o : V_b = 1 : 1$ ,  $\tau_b = 5$  мин,  $t = 20-22$  °C, расслаивание 10 мин;  $C_M$ , мг/л: Ni (II) — 480; Cu (II) — 518; Fe (III) — 508.

Были построены изотермы экстракции Cu (II). При индивидуальной экстракции меди из хлороводородных сред 0,12 моль/л растворами ГВИК 1519 в керосине максимальная емкость составила 3,2 г/л меди. Экстракционная смесь представляет собой густую массу, что затрудняет разделение фаз. Установлено, что при использовании *n*-ксилола в качестве разбавителя емкость по меди уменьшается примерно на 20 %. Однако при этом система хорошо расслаивается, что дает возможность увеличить емкость за счет использования более высоких концентраций реагента. При использовании смеси керосина и 30 % 2-этилгексанола при концентрации ГВИК 1519 0,12 моль/л емкость по меди увеличивается на 20 %.

Работа выполнена в рамках программы УрО РАН № 18-3-3-24.

## Литература

1. Крейн Ф. Экстракция в гидрометаллургии меди: Развитие и современное состояние // Комплексное использование минерального сырья. 2004. № 2. С. 36–55.
2. Радушев А. В., Гусев В. Ю., Набойченко С. С. Органические экстрагенты для меди: обзор // Цветные металлы. 2002. № 3. С. 18–27.
3. Радушев А. В., Гусев В. Ю., Богомазова Г. С. Экстракция меди (II) и никеля (II) из кислых растворов гидразидами нафтенных кислот // Современные проблемы химии и технологии экстракции. 1999. Т. 2. С. 189–194.
4. Гидразиды алициклических карбоновых кислот как экстрагенты для меди / А. В. Радушев и др. // Журнал прикл. химии. 1996. Т. 69, вып. 8. С. 1283–1289.
5. Радушев А. В., Батуева Т. Д. К проблеме извлечения никеля и кобальта из сернокислых растворов // Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов (Техноген — 2012): сб. тр. междунар. конгресса. Екатеринбург: УИПЦ, 2012. С. 132–134.
6. Ритчи Г. М., Эшбрук А. В. Экстракция. Принципы и применение в металлургии. М.: Металлургия, 1983. 385 с.
7. Экстракция меди из хлоридных кобальтовых растворов / А. Г. Касиков и др. // Хим. технология. 2007. Т. 8, № 12. С. 559–563.

## Сведения об авторах

### Радушев Александр Васильевич

доктор технических наук, Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия  
avrada@mail.ru

### Ваулина Вера Николаевна

кандидат химических наук, Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия  
tveran79@mail.ru

### Чеканова Лариса Геннадьевна

кандидат химических наук, Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия  
larchek.07@mail.ru

### Харитоновна Анастасия Владимировна

кандидат химических наук, Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия  
latendresse@mail.ru

### Radushev Alexandr Vasiljevich

Dr. Sc. (Engineering), Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Perm, Russia  
avrada@mail.ru

### Vaulina Vera Nikolaevna

PhD (Chemistry), Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Perm, Russia  
tveran79@mail.ru

### Chekanova Larisa Gennadjevna

PhD (Chemistry), Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Perm, Russia  
larchek.07@mail.ru

### Haritonova Anastasia Vladimirovna

PhD (Chemistry), Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Perm, Russia  
latendresse@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.256-259

УДК 66.055.511 : 546.33'226'131 : 628.34

## РЕАЛИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ФРАКЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СУЛЬФАТА И ХЛОРИДА НАТРИЯ (КОМПАНИИ «EVATHERM», ШВЕЙЦАРИЯ) ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА НИКЕЛЕВОГО РАФИНИРОВАНИЯ АО «КОЛЬСКАЯ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ КОМПАНИЯ»

**К. М. Волчек<sup>1</sup>, И. А. Басова<sup>1</sup>, К. В. Смирнов<sup>1</sup>, С. Е. Арнатский<sup>1</sup>, М. А. Максименко<sup>1</sup>, С. Д. Ершов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> АО «Кольская горно-металлургическая компания», г. Мончегорск, Россия

<sup>2</sup> ООО «Институт «Гипроникель», г. Санкт-Петербург, Россия

## Аннотация

В соответствии с законодательной базой предусматривается повышение экологических требований к современным промышленным предприятиям. Один из видов проблемных отходов — сульфатно-хлоридный сток никелевого производства АО «Кольская горно-металлургическая компания» (КГМК) (сточные воды) до недавнего времени в пределах установленных лимитов сбрасывался в окружающую среду. В настоящее время в КГМК реализована технология фракционной кристаллизации, позволяющая принципиально решить данную проблему. Процесс

основан на постадийной выпарке сточных вод, позволяющей получать товарные сульфат и хлорид натрия, водный конденсат и возвращаемый в никелевое производство раствор наиболее токсичного компонента — бора. Таким образом, данная технология предполагает почти полное исключение сброса сточных вод в окружающую среду.

**Ключевые слова:**

*сточные воды, сульфатно-хлоридный сток, выпарка, фракционная кристаллизация, сульфат натрия, хлорид натрия, боратный раствор, водный конденсат.*

**INTRODUCTION OF FRACTIONAL CRYSTALLIZATION TECHNOLOGY (COMPANY "EVATHERM", SWITZERLAND) OF SODIUM SULPHATE AND SODIUM CHLORIDE FROM KOLA MINING METALLURGIC COMPANY WASTE SOLUTION OF NICKEL REFINING**

**K. M. Volchek<sup>1</sup>, I. A. Basova<sup>1</sup>, K. V. Smirnov<sup>1</sup>, S. E. Arnatsky<sup>1</sup>, M. A. Maksimenko<sup>1</sup>, S. D. Ershov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Kola Mining Metallurgic Company, Monchegorsk, Russia

<sup>2</sup> "INSTITUT GIPRONIKEL", LLC, Saint Petersburg, Russia

**Abstract**

According to environmental requirements industry must decrease environmental pollution. It's defined by laws. One of the most trouble Kola Mining Metallurgic Company contaminant is sulphate-chloride solution (waste solution). Early waste solution has been emptied into the environment within the established limits. Now a new technology of fractional crystallization is realized and it enables to principally solve this problem. The process is based on stagewise evaporation which helps to get commodity sodium sulphate and sodium chloride, water condensate and solution of boron (the most toxic component) back to nickel technology. Thus, this technology helps to decide a problem of waste disposal (waste solution) to the environment.

**Keywords:**

*waste solution, sulphate-chloride solution, evaporation, fractional crystallization, sodium sulphate, sodium chloride, boron solution, water condensate.*

Современная законодательная база предусматривает усиление экологических ограничений на деятельность промышленных предприятий. Основное загрязнение окружающей среды происходит газообразными, жидкими и твёрдыми отходами. В технологии КГМК присутствуют все три вида данных отходов: сернистые газы, пыли, отвалы шлаки, кеки, сточные воды.

С целью выполнения требований по снижению воздействия на окружающую среду КГМК разрабатывает и внедряет новые технологии, в основе которых определено в том числе снижение выбросов оксида серы, запылённости газов, выхода шлаков и кеков, утилизация сточных вод.

Данный доклад посвящён внедрению новой технологии фракционной кристаллизации сульфата и хлорида натрия из сточных вод (СВ) — сульфатно-хлоридного стока никелевого производства.

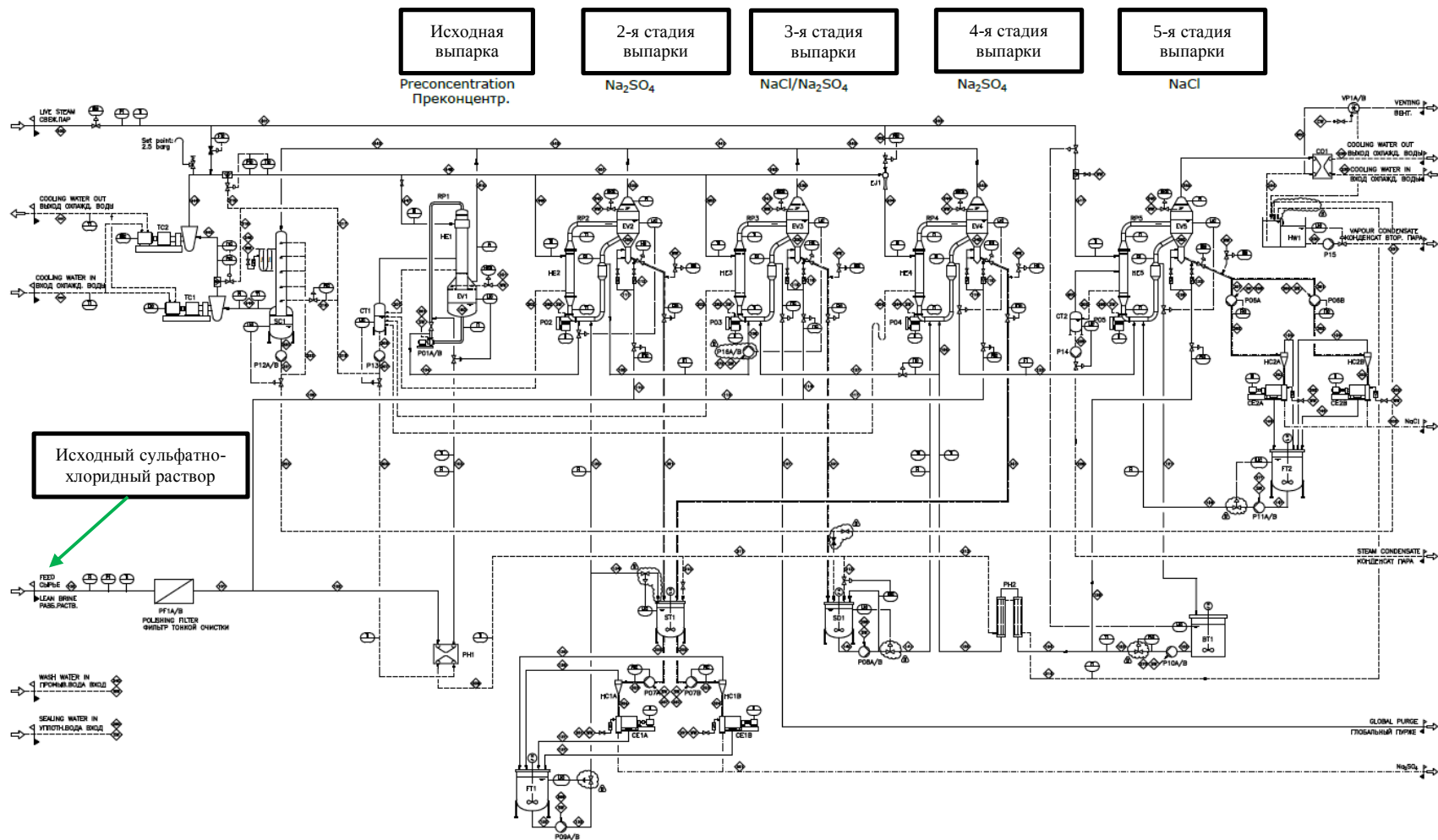
Технологически образование СВ происходит в результате нейтрализации никелевых растворов содой на концентратном переделе гидрометаллургического никелевого производства, который является точкой вывода почти всей серы и хлора, поступающих в гидрометаллургическую схему, в виде сульфатно-хлоридного стока (СВ).

Теоретическая база фракционной постадийной кристаллизации основана на кривой растворимости солей в тройной системе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  —  $\text{NaCl}$  —  $\text{H}_2\text{O}$ . Создание соответствующих условий выпарки на каждой стадии позволяет селективно выделить в две стадии сульфат натрия, в одну стадию — хлорид натрия и в одну стадию — боратный раствор.

Получаемые в виде пульпы сульфат и хлорид натрия далее поступают на обезвоживание через гидроциклонирование и центрифугирование, на которых достигается влажность солей 2–3 %, с последующей сушкой и упаковкой. Боратный раствор возвращается в никелевое производство для восполнения буферизирующей добавки технологии электролиза никеля — борной кислоты.

Водный конденсат выпарки (горячая вода) может использоваться на различных переделах всей технологической цепи КГМК, не ограничиваясь возвратом в гидрометаллургическое производство никеля.

Таким образом, с точки зрения целевой экологической составляющей следует отметить, что реализация данной технологии позволила исключить загрязнение окружающей среды сульфатом и хлоридом натрия, а также бором. В реальной технологической схеме (табл. с пояснениями, рис.) солевой сток никелевого рафинирования проходит предварительную фильтрацию на песчаных фильтрах, после чего производится пятистадийная выпарка в выпарных аппаратах. В исходном выпарном аппарате (EV-1) происходит предварительное концентрирование отфильтрованного солевого стока, далее на 2-й (после выпарки в EV-2) и 4-й (после выпарки в EV-4) стадиях выпарки происходит выделение сульфата натрия, на 3-й (после выпарки в EV-3) — вывод раствора бора; на 5-й стадии (после выпарки в EV-5) — выделение хлорида натрия.



Технологическая схема фракционной кристаллизации сульфата и хлорида натрия из сточных вод никелевого рафинирования КГМК

## Основные условные обозначения на схеме

|          |                                                                |
|----------|----------------------------------------------------------------|
| PF 1 A/B | Песчаный фильтр тонкой очистки                                 |
| TC 1, 2  | Тепловые компрессоры                                           |
| SC 1     | Скруббер                                                       |
| EV 1–5   | Выпарные аппараты                                              |
| HE       | Теплообменники выпарных аппаратов                              |
| PH 1, 2  | Теплообменники                                                 |
| HC       | Гидроциклоны (HC 1 — сульфатная часть; HC 2 — хлоридная часть) |
| CE       | Центрифуги (CE 1 — сульфатная часть; CE 2 — хлоридная часть)   |

Снижение температуры до ~ 60 °С на 5-й стадии выпарки (для выделения хлорида натрия) посредством вакуумирования (~ 0,14 бар) аппарата позволяет сместить условия процесса в сторону выделения хлорида натрия.

Солевые пульпы для дальнейшего обезвоживания поступают на гидроциклонирование и центрифугирование; окончательная сушка происходит в электрических сушилках (на схеме не обозначены).

Для оптимизации теплового баланса образующийся на всех стадиях выпарки пар после промывки в скруббере поступает в последовательно соединённые тепловые компрессоры, которые повышают энергетические характеристики пара (температура от 100 до 118 °С, давление от 1,02 до 1,86 бар, плотность от 0,6 до 1,06 кг/м<sup>3</sup>), который используется для подогрева (через теплообменники) выпарных аппаратов 1–4 стадии. Пятая стадия (выделение хлорида натрия) и частично четвертая запитаны магистральным паром. Таким образом, подогрев объёмов выпарки осуществляется по принципу теплового обратного насоса.

Кроме того, в схеме с помощью теплообменников реализованы тепловые противотоки между растворами, что позволяет дополнительно сократить потребление пара.

Затраты на реализацию данного проекта частично компенсируются за счёт следующих мероприятий: 1) реализация сульфата и хлорида натрия потребителям; 2) использование хлорида натрия и раствора бора в существующей технологии КГМК (что позволяет значительно сократить закупку реагентов); 3) исключение (или значительное снижение) экологических платежей (платы за негативное воздействие на окружающую среду) за сброс сульфата и хлорида натрия, бора; 4) возврат горячего водного конденсата в основное никелевое производство.

### *Сведения об авторах*

#### **Волчек Константин Михайлович**

главный специалист, АО «Кольская горно-металлургическая компания», г. Мончегорск, Россия  
Volchekkm@kolagmk.ru

#### **Басова Ирина Александровна**

инженер, АО «Кольская горно-металлургическая компания», г. Мончегорск, Россия  
BasovaIA@kolagmk.ru

#### **Смирнов Константин Вячеславович**

зам. начальника цеха по реконструкции — старший технолог цеха, АО «Кольская горно-металлургическая компания», г. Мончегорск, Россия  
SmirnovKV@kolagmk.ru

#### **Арнатский Сергей Евгеньевич**

начальник отделения, АО «Кольская горно-металлургическая компания», г. Мончегорск, Россия  
ArnatskiiSE@kolagmk.ru

#### **Максименко Максим Александрович**

старший мастер отделения, АО «Кольская горно-металлургическая компания», г. Мончегорск, Россия  
MaksimenkoMAI@kolagmk.ru

#### **Ершов Сергей Дмитриевич**

кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, ООО «Институт “Типроникель”», г. Санкт-Петербург, Россия  
Ershov\_SD@gipro.nornik.ru

#### **Volchek Konstantin Mikhailovich**

Chief Processing Specialist, Kola Mining Metallurgic Company, Monchegorsk, Russia  
Volchekkm@kolagmk.ru

#### **Basova Irina Alexandrovna**

Engineer, Kola Mining Metallurgic Company, Monchegorsk, Russia  
BasovaIA@kolagmk.ru

#### **Smirnov Konstantin Vyacheslavovich**

Deputy Reconstruction Shop Supervisor, Kola Mining Metallurgic Company, Monchegorsk, Russia  
SmirnovKV@kolagmk.ru

#### **Arnatsky Sergey Evgenievich**

Section Foreman, Kola Mining Metallurgic Company, Monchegorsk, Russia  
ArnatskiiSE@kolagmk.ru

#### **Maksimenko Maksim Aleksandrovich**

Senior Section Foreman, Kola Mining Metallurgic Company, Monchegorsk, Russia  
ArnatskiiSE@kolagmk.ru

#### **Ershov Sergey Dmitrievich**

PhD (Engineering), Leading Researcher, "INSTITUT GIPRONIKEL", LLC, Saint Petersburg, Russia  
Ershov\_SD@gipro.nornik.ru



**CoL<sub>n</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (L = N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, n = 2–3; L = DMF, n = 6) В СИНТЕЗЕ КОМПОЗИТНЫХ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФАЗЫ СИСТЕМЫ Co–B**

**А. В. Голубев, Е. А. Малинина, Г. А. Бузанов, А. Ю. Быков, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов**

*ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия*

**Аннотация**

Рассмотрен синтез и пиролиз комплексных соединений CoL<sub>n</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (L = N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, n = 2–3, L = DMF, n = 6). Рассмотрена возможность использования этих КС как прекурсоров для получения композитных материалов, содержащих фазы системы Co–B.

**Ключевые слова:**

*декагидродекаборат кобальта (II), координационные соединения, композитные материалы, борид кобальта, нитрид бора.*

**CoL<sub>n</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (L = N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, n = 2–3; L = DMF, n = 6) IN THE SYNTHESIS OF COMPOSITE MATERIALS CONTAINING Co–B SYSTEM PHASES**

**A. V. Golubev, E. A. Malinina, G. A. Buzanov, A. Yu. Bykov, K. Yu. Zhizhin, N. T. Kuznetsov**

*N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia*

**Abstract**

The paper deals with the synthesis and pyrolysis of the coordination compounds CoL<sub>n</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (L = N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, n = 2–3; L = DMF, n = 6). The possibility of this complexes usage as precursors for the composite materials production, containing Co–B system phases is considered.

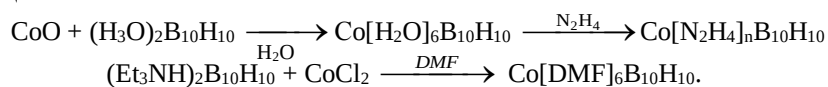
**Keywords:**

*cobalt (II) decahydrodecaborate, coordination compounds, composite materials, cobalt boride, boron nitride.*

Комплексные соединения переходных металлов с внешнесферным анионом B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup> представляют широкий интерес как прекурсоры для получения композитных материалов, содержащих фазы систем B–M (M — переходный металл). Бориды переходных металлов обладают уникальными физико-химическими свойствами: высокой твердостью, термостойкостью, термической стабильностью, устойчивостью к расплавленным металлам, долговечностью и высокой электро- и теплопроводностью [1–3].

Задачей данного исследования являлась разработка методов получения координационных соединений на основе декагидродекабората кобальта (II) и изучение влияния лигандов на состав композитных материалов, образующихся в процессе пиролиза.

В настоящей работе были синтезированы и изучены координационные соединения состава CoL<sub>n</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, L = N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, n = 2–3, L = DMF, n = 6, DMF = диметилформамид, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(O)H. Исследуемые соединения были получены по следующим схемам:



Полученные продукты идентифицировали с помощью ИК-спектроскопии, рентгенофазового и элементного анализа. Данные элементного анализа для полученных комплексов представлены в таблице.

Данные элементного анализа для комплексов CoL<sub>n</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (L = N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, n = 2–3, L = DMF, n = 6).

| Co(N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> |       |       |       |       |       |      |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
|                                                                                 | Co    | N     |       | H     | B     |      |
| Рассчитано, %                                                                   | 24,24 | 23,03 |       | 7,46  | 45,27 |      |
| Найдено, %                                                                      | 24,10 | 23,12 |       | 7,58  | 45,20 |      |
| Co(N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> |       |       |       |       |       |      |
|                                                                                 | Co    | N     |       | H     | B     |      |
| Рассчитано, %                                                                   | 21,41 | 30,53 |       | 8,06  | 40,00 |      |
| Найдено, %                                                                      | 21,32 | 30,60 |       | 8,14  | 39,94 |      |
| Co(DMF) <sub>6</sub> B <sub>10</sub> H <sub>10</sub>                            |       |       |       |       |       |      |
|                                                                                 | Co    | B     | C     | N     | O     | H    |
| Рассчитано, %                                                                   | 9,54  | 17,83 | 34,99 | 13,61 | 15,54 | 8,49 |
| Найдено, %                                                                      | 9,39  | 17,73 | 35,06 | 13,64 | 15,60 | 8,58 |

Для изучения влияния лигандов  $N_2H_4$ , DMF на получаемые композитные материалы координационные соединения кобальта (II) подвергали пиролизу в атмосфере аргона высокой чистоты (марка 5,5), для чего использовали горизонтальную проточную кварцевую трубку-реактор ( $d = 40$  мм) со шлифовыми соединениями, обогреваемую снаружи трубчатой печью сопротивления.

Согласно данным РФА, твердый продукт пиролиза комплекса  $Co[N_2H_4]_nB_{10}H_{10}$  при  $900^\circ C$  представляет собой слабокристаллизованную трехфазную смесь. На дифрактограмме присутствуют рефлексы нитрида бора BN в двух модификациях — кубической и ромбоэдрической с преобладанием последней, а также твердого борида дикобальта  $Co_2B$  в тетрагональной модификации. Данные РФА не противоречат данным ИК-спектроскопии: в ИК-спектре продукта пиролиза присутствуют уширенная полоса с максимумом при  $1037\text{ см}^{-1}$ , который можно отнести к валентным колебаниям  $\nu(BN)$ . Полосы поглощения с максимумами при  $1188$  и  $1086\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям  $\nu(CoB)$ . Аналогичные полосы в указанном интервале проявляются в спектрах диборидов гафния (рис. 1), использованных в качестве референсных.

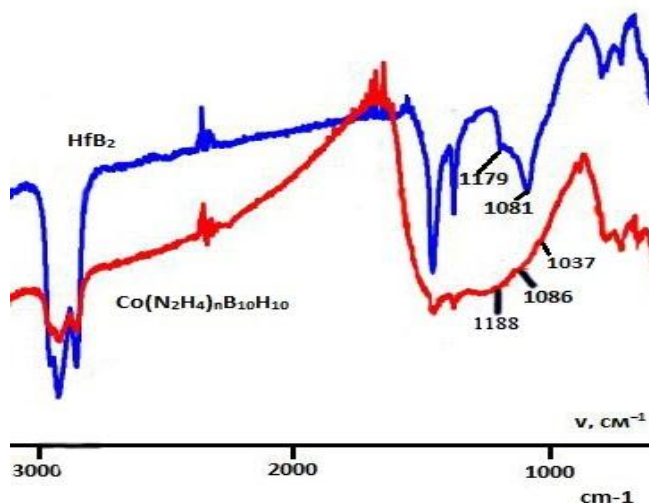


Рис. 1. ИК-спектр в вазелиновом масле  $HfB_2$  и  $Co[N_2H_4]_nB_{10}H_{10}$  после отжига при  $900^\circ C$  в атмосфере аргона

По данным РФА, продукт пиролиза  $Co[DMF]_6B_{10}H_{10}$  в атмосфере аргона при  $650^\circ C$  рентгеноаморфен. ИК-спектры исходного комплекса  $Co[DMF]_6B_{10}H_{10}$  и продукта, полученного при отжиге при температуре  $650^\circ C$ , представлены на рис. 2. В ИК-спектре в интервале  $1000\text{--}1350\text{ см}^{-1}$  наблюдается интенсивная уширенная полоса характерная для боратов и боридов металлов, которая расщеплена на три максимума:  $1295$  —  $\nu(BO)$  и  $1166$ ,  $1102\text{ см}^{-1}$  —  $\nu(BB)$ .

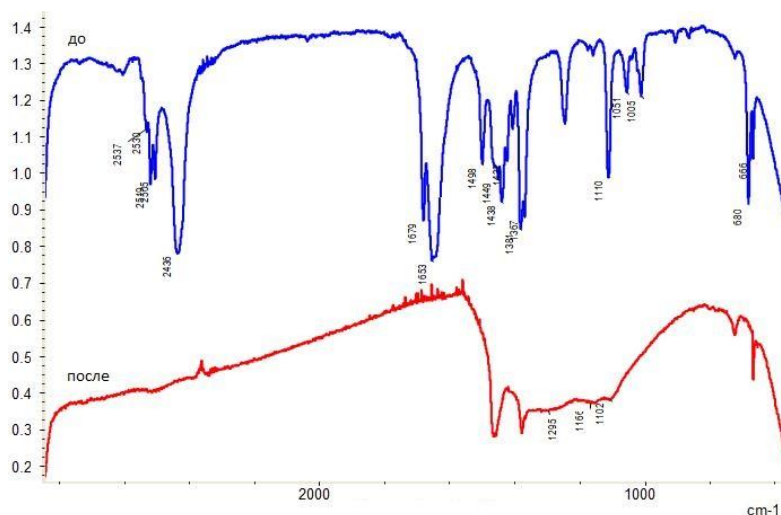


Рис. 2. ИК-спектр в вазелиновом масле комплекса  $Co(DMF)_6B_{10}H_{10}$  до и после пиролиза при  $650^\circ C$  в атмосфере аргона

Таким образом, в настоящей работе были получены комплексы состава  $CoL_nB_{10}H_{10}$  ( $L = N_2H_4$ ,  $n = 2\text{--}3$ ,  $L = DMF$ ,  $n = 6$ ) и изучена возможность их использования в качестве прекурсоров для получения композитных систем, содержащих фазы системы Co–B. С привлечением комплекса физико-химических методов анализа

показано, что в случае пиролиза соответствующих КС с азотсодержащим лигандом ( $N_2H_4$ ) наблюдается образование композита нитрида бора в двух модификациях (кубической и ромбоэдрической), в то время как присутствие кислородсодержащего лиганда (DMF) приводит к образованию боратов.

*Работа выполнена при поддержке РФФ, проект 14-13-01115.*

## Литература

1. Greenwood N. N. and Earnshaw A. Chemistry of the Elements. 2nd ed. Butterworth — Heinemann, 1997.
2. Advanced Inorganic Chemistry / F. A. Cotton et al. 6th ed. New York: Wiley, 1999.
3. Haynes W. M. Handbook of Chemistry and Physics. 91st ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2000.

## Сведения об авторах

### Голубев Алексей Валерьевич

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия  
golalekseival@mail.ru

### Малинина Елена Анатольевна

доктор химических наук, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия  
malinina@igic.ras.ru

### Бузанов Григорий Алексеевич

кандидат химических наук, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия  
gbuzanov@yandex.ru

### Быков Александр Юрьевич

кандидат химических наук, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия  
bykov@igic.ras.ru

### Жижин Константин Юрьевич

член-корреспондент РАН, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия  
kyuzhizhin@igic.ras.ru

### Кузнецов Николай Тимофеевич

академик РАН, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия  
ntkuz@igic.ras.ru

### Golubev Aleksey Valerjevich

N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia  
golalekseival@mail.ru

### Malinina Elena Anatoljevna

Dr. Sc. (Chemistry), N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia  
malinina@igic.ras.ru

### Buzanov Grigoriĭ Alekseevich

PhD (Chemistry), N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia  
gbuzanov@yandex.ru

### Bykov Alexander Yurjevich

PhD (Chemistry), N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia  
bykov@igic.ras.ru

### Zhizhin Konstantin Yurjevich

Corresponding Member of the RAS, N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia  
kyuzhizhin@igic.ras.ru

### Kuznetsov Nikolay Timofeevich

Academician of the RAS, N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia  
ntkuz@igic.ras.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.262-265

УДК 541.11 : 541.127 : 542.61

## ПРИМЕНЕНИЕ РАЗБАВИТЕЛЯ ИЗОПАР-М В ЭКСТРАКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

**З. В. Дживанова, Е. В. Белова**

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия

## Аннотация

Рассматриваются результаты комплексного исследования экстракционной системы «30 % ТБФ — Изопар-М». Определено влияние ионизирующего излучения на гидродинамические,

экстракционные показатели и характеристики пожаро- и взрывобезопасности исследуемой экстракционной системы.

**Ключевые слова:**

*радиолиз, радиационная стойкость, термическая стойкость, Пурекс-процесс, экстракционные системы, Изопар-М.*

**APPLICATION OF ISOPAR-M DILUENT IN EXTRACTION TECHNOLOGY OF SPENT NUCLEAR FUEL REPROCESSING**

**Z. V. Dzhivanova, E. V. Belova**

Russian Academy of Sciences A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia

**Abstract**

The article reviews the results of a comprehensive study of extraction system "30 % TBT — Isopar-M". The influence of ionizing radiation on hydrodynamic, extraction parameters and fire and explosion safety characteristics of extracting system, has been determined.

**Keywords:**

*radiolysis, radiation stability, thermal stability, PUREX process, extraction system, Isopar-M.*

Интерес к ядерной энергетике растет во всем мире из-за потребности в электроэнергии и опасения экологов по поводу энергии, производимой на теплоэлектростанциях, вследствие больших выбросов парниковых газов. Помимо этого каждый год образуются тысячи тонн отработавшего топлива, которое нуждается в регенерации. Для переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) используют Пурекс-процесс, основанный на жидкостной экстракции урана и плутония [1, 2]. Экстрагируемые уран и плутоний могут быть использованы для изготовления МОХ-топлива для АЭС в целях дополнительного производства энергии [3]. Таким образом, исходные топливные ресурсы могут быть использованы более полно, а потребность в обогащении урана снижена.

В качестве экстрагента в классическом Пурекс-процессе широко применяется Три-*n*-бутилфосфат (ТБФ), который обладает хорошей селективностью по отношению к урану и плутонию, однако имеет плотность, близкую к плотности воды, поэтому его разбавляют в лёгких или тяжелых разбавителях. В качестве лёгких разбавителей используют различные фракции парафинов (керосин, РЖ-3, синтин, С-13), в качестве тяжелых — хлорированные или фторированные углеводородные производные (ГХБД, формаль, гексол) [4].

Одной из первостепенных проблем исследований применительно к переработке облученного топлива является изучение радиационного поведения органических растворов в двухфазных водно-органических системах. Важность этой проблемы обусловлена изменением физико-химических экстрагентов и разбавителей при их контакте с азотнокислыми растворами облученных ТВС, что приводит к нарушениям процесса экстракционного разделения и существенному сокращению времени эксплуатации экстракционной системы в технологических операциях. Следовательно, для каждой конкретной экстракционной системы необходимо выявить характер и глубину нарушений различных этапов экстракционного процесса; определить продукты радиолитической деструкции экстракционной системы и определить их роль в ухудшении гидродинамических, экстракционных показателей, а также характеристик пожаро- и взрывобезопасности. Возникло предположение, что применение разветвленного углеводородного разбавителя Изопар-М повысит радиационно-термическую устойчивость экстракционной системы на основе ТБФ и увеличит срок эксплуатации экстрагента.

Изучение основных физико-химических, экстракционных свойств экстракционной системы «30 % ТБФ — Изопар-М» и возможности её безопасного применения в экстракционном извлечении урана и плутония из азотнокислых сред делают работу актуальной.

Комплексное исследование разбавителя Изопар-М в качестве разбавителя для Пурекс-процесса предполагало изучение воздействия ионизирующего излучения на экстракционные, гидродинамические показатели и характеристики пожаро- и взрывобезопасности. Работу условно поделили на пять этапов. На первом сравнивали гидродинамические показатели системы «30 % ТБФ — Изопар-М» с аналогичной системой на основе разбавителя С-13, взятой за стандартную. Выявили, что система на основе Изопар-М не уступает стандартной, иногда превосходя её по таким показателям, как межфазное натяжение, вязкость и скорость расслаивания органической и водной фаз на разных стадиях.

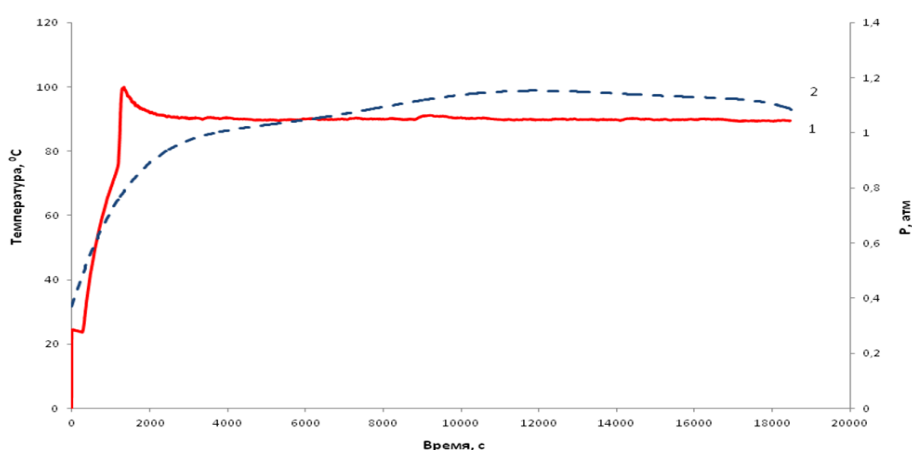
На втором этапе оценивали возможность применения растворов солей органических оснований: метиламин и гуанидин карбонатов на стадии внутрицикловой очистки экстрагента. После положительного опыта применения раствора гидрокарбоната натрия провели экспериментальную серию по регенерации экстракционных систем, облученных в накопительном режиме до доз 250, 500 и 750 кГр 1 моль/л растворами метиламин и гуанидин карбонатов. Их действие сравнивали с действием 0,5 моль/л раствора гидрокарбоната натрия. Измерение вязкости, плотности экстрагента, величины межфазного натяжения на границе «экстрагент — карбонатный раствор» после регенерации и анализ проб методом ИК-спектроскопии доказывают сходную способность к регенерации всех промывных растворов. Результаты ИК-спектроскопии представлены в таблице.

Концентрации продуктов радиоллиза экстрагента до и после регенерации  
испытуемыми промывными растворами

|                               | C(RCOOH), моль/л | C(RCOR <sub>1</sub> ), моль/л | C(RCOOR <sub>1</sub> ), моль/л |
|-------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| <i>250 кГр</i>                |                  |                               |                                |
| После облучения               | 0,011            | 0,014                         | 0,004                          |
| 0,5 моль/л NaHCO <sub>3</sub> | 0,001            | 0,014                         | 0,003                          |
| 1 моль/л гуанидин карбонат    | 0,001            | 0,013                         | 0,003                          |
| 1 моль/л метиламин карбонат   | 0,001            | 0,013                         | 0,004                          |
| <i>500 кГр</i>                |                  |                               |                                |
| После облучения               | 0,027            | 0,032                         | 0,010                          |
| 0,5 моль/л NaHCO <sub>3</sub> | 0,007            | 0,015                         | 0,003                          |
| 1 моль/л гуанидин карбонат    | 0,005            | 0,018                         | 0,003                          |
| 1 моль/л метиламин карбонат   | 0,006            | 0,020                         | 0,003                          |
| <i>750 кГр</i>                |                  |                               |                                |
| После облучения               | 0,049            | 0,037                         | 0,011                          |
| 0,5 моль/л NaHCO <sub>3</sub> | 0,012            | 0,027                         | 0,004                          |
| 1 моль/л гуанидин карбонат    | 0,012            | 0,027                         | 0,004                          |
| 1 моль/л метиламин карбонат   | 0,015            | 0,027                         | 0,004                          |

На третьем этапе проводили эксперименты по определению влияния ускоренных электронов и собственного альфа-излучения плутония-239 на его экстракцию из азотнокислых растворов. По мере возрастания поглощенной дозы увеличивались скорости расслаивания органической и водной фаз, вязкость, плотность, изменялся коэффициент распределения плутония. Выявили, что природа облучающих частиц (ускоренные электроны и альфа-частицы) не оказывает значительного влияния на коэффициент распределения плутония, несмотря на довольно значительный разброс данных.

На четвертом этапе изучали параметры взрыво- и пожаробезопасности 30 %-х растворов ТБФ в Изопар-М, насыщенных 3, 8 и 12 моль/л азотной кислотой, необлученных и облученных до доз 0,5, 1 и 2 МГр. Эксперименты проводили с однофазными и двухфазными системами в условиях открытого аппарата. Несмотря на то что газовыделение в системах с разбавителем Изопар-М протекает интенсивно, суммарные объемы газообразных продуктов невелики. Окислительные процессы, определяющие скорость газовыделения, зависят от содержания окислителя (азотной кислоты) и в однофазных органических растворах из-за относительно низкой её концентрации быстро затухают. В двухфазных системах газовыделение усиливается, но в условиях открытого аппарата не наблюдаются экзотермические процессы. Экзотермические процессы наблюдаются только в условиях закрытого аппарата при термоллизе системы «30 % ТБФ — Изопар-М», облученной до 1 МГр, уравновешенной 8 моль/л азотной кислотой. Зависимость температуры и давления внутри реакционной ячейки от времени эксперимента при анализе данной системы представлена на рис. 1.



Зависимость температуры и давления внутри реакционной ячейки от времени эксперимента при анализе системы «30 % ТБФ — Изопар-М — 8,2 моль/л HNO<sub>3</sub>», облученной до 1 МГр и уравновешенной 8,2 моль/л HNO<sub>3</sub>

Итогом пятого этапа стало исследование продуктов радиационно-химической и термической деструкции исследуемой экстракционной системы. Выявлено, что основными продуктами деградации являются кетоны, сложные эфиры, карбоновые кислоты, нитросоединения и нитраты. При разложении ТБФ образуются моно- и

дибутилфосфорные кислоты. Но, при своевременной регенерации оборотного экстрагента хорошо подобранным промывным раствором, значительную часть продуктов радиационно-химической деградации можно удалить из системы, что улучшит основные экстракционные, гидродинамические показатели и характеристики пожаро- и взрывобезопасности.

Проведены стендовые испытания экстракционной технологии переработки ОЯТ с использованием системы «30 % ТБФ в Изопаре-М —  $\text{HNO}_3$ », включая операции экстракции ценных компонентов, промывки экстрагента, раздельной рекстракции актинидов и внутрициклового регенерации. Показано, что новая экстракционная система (30 % ТБФ в Изопаре-М) может быть рекомендована для промышленного использования.

#### **Литература**

1. Копырин А. А., Карелин А. И., Карелин В. А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива. М.: Атомэнергоиздат, 2006. 576 с.
2. Ровный С. И., Шевцев П. П. Современное состояние и пути совершенствования радиохимической технологии выделения и очистки урана и плутония // Вопросы радиационной безопасности. 2007. № 2. С. 5–8.
3. Статьи о мокс-топливе [Электронный ресурс] // Российское атомное сообщество: сайт. URL: <http://www.atomic-energy.ru/MOX-fuel/articles> (дата обращения: 19.01.2018).
4. Зильберман Б. Я. Развитие Пурекс-процесса для переработки высоковыгоревшего топлива АЭС в замкнутом ЯТЦ с точки зрения локализации долгоживущих радионуклидов // Радиохимия. 2000. Т. 42. С. 3–15.

#### **Сведения об авторах**

##### **Белова Елена Вячеславовна**

кандидат химических наук, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия  
bl174@bk.ru

##### **Дживанова Заяна Викторовна**

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия  
zdzhivanova@yandex.ru

##### **Belova Elena Vyacheslavovna**

PhD (Chemistry), Russian Academy of Sciences A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia  
mail@crism.ru

##### **Dzhivanova Zayana Viktorovna**

Russian Academy of Sciences A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia  
zdzhivanova@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.265-268

УДК 66.061.3 : 546.56/.57

## **ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕРЕБРА ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ**

**Л. В. Дьякова, Е. С. Кшуманева, А. Г. Касиков**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

#### **Аннотация**

Проведены исследования по извлечению серебра (I) жидкостной экстракцией индивидуальными экстрагентами и смесями на основе третичных аминов из концентрированных хлоридных никелевых растворов. Установлено влияние хлоридного фона, концентрации экстрагента, соотношения водной и органической фаз на процесс экстракции. Показано, что вид модификатора в экстракционной смеси в значительной мере влияет на степень извлечения серебра (I). Определены оптимальные условия экстракции для эффективного извлечения серебра (I) смесью 30 % ТАА + 40 % 2-октанон в инертном разбавителе.

#### **Ключевые слова:**

*экстракция, серебро, хлоридный никелевый раствор, 2-октанон, 2-октанол, третичный амин.*

## **SOLVENT EXTRACTION OF SILVER FROM CHLORIDE SOLUTIONS**

**L. V. Dyakova, E. S. Kshumaneva, A. G. Kasikov**

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*

## Abstract

Studies on the extraction of silver (I) by solvent extraction with individual extractants and mixtures based on tertiary amines from concentrated chloride nickel solutions, have been carried out. The influence of chloride background, extractant concentration and temperature on the extraction process, was established. It has been shown that the form of the modifier in the extraction mixture largely influences the degree of silver (I) extraction. Optimal extraction conditions for effective silver (I) extraction and separation with a mixture of 30 % TAA + 40 % 2-octanon in an inert diluents, were determined.

## Keywords:

solvent extraction, silver, nickel chloride solution, 2-octanon, 2-octanol, tertiary amine.

В процессах переработки сульфидных медно-никелевых руд образуются различные виды промежуточных и оборотных материалов, в которых концентрируются благородные металлы, в том числе и серебро [1]. Гидрометаллургическая переработка твердых оборотных отходов от различных процессов: пылей газоочистки (ПГ), остатков выщелачивания огарков при производстве меди по технологии фирмы “Minproc” «обжиг — выщелачивание — электроэкстракция», остатков гидрохлоридного выщелачивания кобальтового концентрата и камерного продукта флотации (КПФ) медного шлама может стать дополнительным источником получения серебра в медно-никелевом производстве [2, 3]. Сущность технологии извлечения серебра заключается в выщелачивании серебросодержащих материалов хлороводородной кислотой, в результате которого образуются концентрированные хлоридные растворы для дальнейшей переработки с использованием процессов экстракции ценных компонентов и производства конечных продуктов в виде металлов или их солей. В ходе работы получены растворы, состава, г·л<sup>-1</sup>: Ni — 60–100, Cu — 5,6–25,7, Fe — 1,2–14,5, Ag — 0,24–0,62.

Для экстракционного извлечения серебра (I) опробованы как индивидуальные экстрагенты (трибутилфосфат (ТБФ), алифатические спирты (1-октанол и 2-октанол), метилгексилкетон — 2-октанон), так и смеси триалкиламина (ТАА) с добавками спирта и кетона в качестве модификаторов. Данные смеси ранее были применены в наших работах для эффективной экстракции кобальта и марганца [4, 5].

При экстракции серебра (I) различными экстрагентами из модельных растворов на фоне хлорида никеля лучшие показатели экстракции получены при использовании смеси триалкиламина с добавками кетона или спирта, за одну ступень серебро удавалось извлечь до остаточной концентрации 0,037 и 0,048 г·л<sup>-1</sup> соответственно (табл. 1).

Таблица 1

Экстракция серебра (I) из хлоридного раствора

| Экстрагент | $D_{Ag}$ | $E, \%$ | Экстрагент        | $D_{Ag}$ | $E, \%$ |
|------------|----------|---------|-------------------|----------|---------|
| 1-октанол  | 1,5      | 46,5    | ТБФ               | 0,65     | 39,4    |
| 2-октанол  | 1,7      | 62,5    | ТАА + (2-октанол) | 3,9      | 79,8    |
| 2-октанон  | 0,61     | 38,2    | ТАА + (2-октанон) | 5,3      | 84,6    |

Примечание.  $Ag_{исх.} = 0,265 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $Cl^- = 3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $O : B = 1 : 1$ .

В дальнейших экспериментах для извлечения серебра (I) использовали смесь 30 % ТОА + 40 % 2-октанон в разбавителе Эскайд–100.

При исследовании влияния хлоридного фона на экстракцию серебра (I) установлено, что с увеличением концентрации хлорид-ионов коэффициенты распределения серебра уменьшаются (рис. 1).

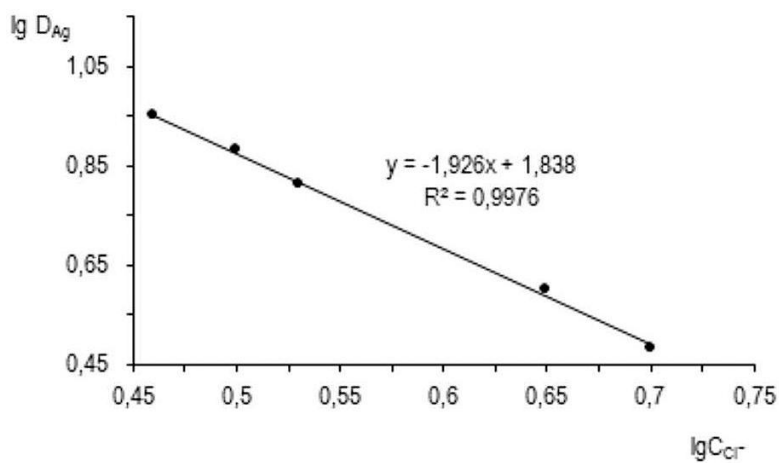


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения серебра (I) от концентрации хлорид-ионов  $C_{Cl^-}$  (моль·л<sup>-1</sup>)

Снижение экстракции обусловлено, очевидно, изменением состояния серебра в водном растворе — уменьшается концентрация хорошо экстрагируемого комплекса  $[\text{AgCl}_2]^-$ . Максимальная степень извлечения серебра (I) ( $E = 88,7\%$ ) наблюдается при концентрации  $\text{Cl}^- = 2,5\text{--}2,8$  моль·л<sup>-1</sup>. Следовательно, для глубокой количественной экстракции серебра (I) (менее 0,01 мг·л<sup>-1</sup>) при невысоком хлоридном фоне необходимо 2–3 ступени экстракции.

Кинетика экстракции и серебра (I) смесью триалкиламина с 2-октанолом быстрая — для установления равновесия достаточно 1–2 мин. При экстракции из хлоридного раствора никель практически не извлекается, соэкстракция никеля не превышает 0,05 %.

В большинстве случаев при выщелачивании сульфидных руд и промежуточных продуктов образующиеся растворы содержат ионы многих металлов, наиболее часто и в большом количестве ионы меди и железа, которые экстрагируются третичными аминами с высокими коэффициентами распределения, снижая емкость экстрагента и оказывая конкурирующее действие при извлечении серебра.

Сравнение результатов экстракции железа (III), меди (II), серебра (I) из индивидуальных растворов и из раствора смеси солей хлоридов перечисленных элементов свидетельствует о том, что присутствие серебра (I) практически не влияет на экстракцию ионов Fe (III), Cu (II), а наличие этих металлов в растворе снижает показатели экстракции Ag (I), особенно это влияние характерно для меди (II), которая является макрокомпонентом относительно серебра (I).

С целью определения влияния концентрации триалкиламина на извлечение и разделение меди (II) и серебра (I) при их совместном присутствии в растворе проведены эксперименты, свидетельствующие о том, что коэффициент распределения меди растет с увеличением концентрации экстрагента в смеси и достигает максимальной величины для 30 %-го ТАА (табл. 2). При этом соэкстракция серебра (I) не превышает 10 % из-за конкурирующей экстракции меди (II).

Таблица 2

Влияние концентрации ТАА в смеси с 10 %-м 2-октанолом на экстракцию меди (II) и серебра (I)

| Содержание ТАА, % об. | Концентрация в рафинате, г·л <sup>-1</sup> |                        | Коэффициент распределения, $D$ |      | Степень извлечения, $E$ , % |      | Коэффициент разделения, $\beta_{\text{Cu/Ag}}$ |
|-----------------------|--------------------------------------------|------------------------|--------------------------------|------|-----------------------------|------|------------------------------------------------|
|                       | Cu                                         | Ag, мг·л <sup>-1</sup> | Cu                             | Ag   | Cu                          | Ag   |                                                |
| 10                    | 2,0                                        | 521,0                  | 1,8                            | 0,19 | 64,2                        | 15,9 | 9,5                                            |
| 15                    | 1,5                                        | 540,2                  | 2,8                            | 0,14 | 74,1                        | 12,2 | 20,0                                           |
| 20                    | 0,75                                       | 549,0                  | 4,6                            | 0,12 | 87,0                        | 11,2 | 38,3                                           |
| 25                    | 0,45                                       | 552,0                  | 12,2                           | 0,13 | 92,0                        | 11,5 | 93,8                                           |
| 30                    | 0,36                                       | 560,4                  | 14,5                           | 0,11 | 93,9                        | 9,9  | 131,8                                          |

Примечание. Состав раствора, г·л<sup>-1</sup>: Ni — 100, Cu — 5,6, Ag — 0,62, O : B = 1 : 1.

Существенным фактором, влияющим на экстракцию металлов третичными аминами, является хлоридный фон. Степень извлечения серебра (I) смесью 30 %ТАА + 40 % 2-октанол достигает 86,7 % из раствора с концентрацией хлорид-ионов 2,8 моль·л<sup>-1</sup> и 5,8 % из раствора с концентрацией хлорид-ионов 7,0 моль·л<sup>-1</sup>. При этом степень извлечения меди (II) тем же экстрагентом превышает 75 % только при концентрации хлорид-ионов  $\geq 4,5$  М. Таким образом, достигаются условия разделения Ag (I) и Cu (II) на стадии экстракции при варьировании хлоридного фона.

При изучении влияния соотношения органической и водной фаз на извлечение серебра (I) и меди (II) установлено, что при невысоком O : B серебро (I) практически не экстрагируется, его остаточная концентрация в рафинате значительно снижается лишь с увеличением соотношения фаз при минимальной остаточной концентрации меди (II) в рафинате (рис. 2).

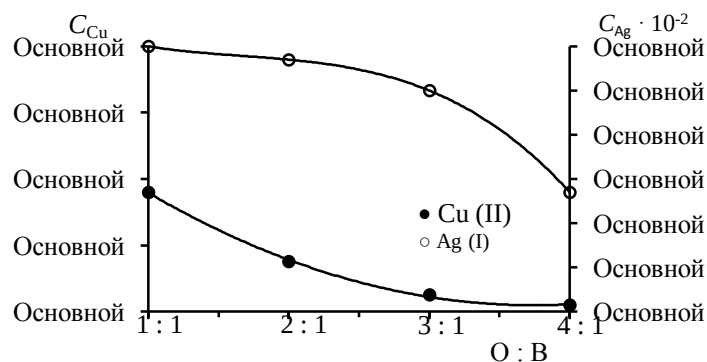


Рис. 2. Зависимость остаточной концентрации Cu (II) и Ag (I) в рафинате от соотношения фаз. Исходные концентрации, моль·л<sup>-1</sup>:  $C_{\text{Cu}} = 0,3$ ,  $C_{\text{Ag}} = 0,6 \cdot 10^{-2}$



Экстракция металлов из технологического раствора представлена на рис. 3, из которого видно, что содержащиеся примеси железа (III) экстрагируются с более высокими, чем медь (II), коэффициентами распределения во всем исследованном диапазоне концентрации хлорид-ионов в водной фазе. Следовательно, для селективной экстракции меди (II) необходимо предварительно удалить железо (III) из раствора трибутилфосфатом. Степень извлечения Fe (III) достигает 98 % на двух ступенях экстракции, при этом соэкстракция меди (II) не превышает 1 %.

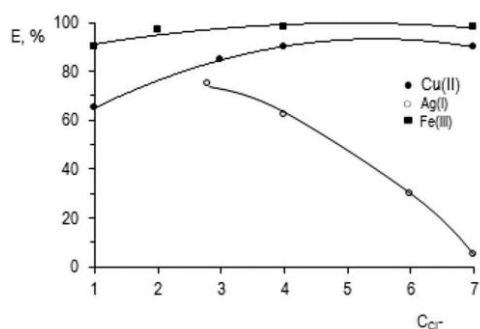


Рис. 3. Зависимость степени извлечения металлов от концентрации хлорид-ионов.  
Состав раствора, моль·л<sup>-1</sup>:  $C_{Cu} = 0,3$ ,  $C_{Fe} = 0,1$ ,  $C_{Ag} = 0,6 \cdot 10^{-2}$

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что в случае использования смеси (30 % ТОА + 40 % 2-октанон) достигается высокий коэффициент распределения серебра, что позволяет извлекать его из хлоридных никелевых растворов при низком хлоридном фоне.

## Литература

1. Harris G. B. Making use of chloride chemistry for improved metals extraction processes // Hydrometallurgy 2014. Proceedings of the 7th International Symposium On Hydrometallurgy Symposium On Hydrometallurgy 2014 (HYDRO 2014). June 22–25, Victoria, British Columbia, Canada. 2014. Vol. 1. P. 171–184.
2. Касиков А. Г. Волчек М. К., Михеева И. А. Получение концентратов серебра из промежуточных продуктов АО «Кольская ГМК» // Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение. 2015. Т. 31, № 5. С. 134–136.
3. Никель / И. Д. Резник и др. М.: Наука и технологии, 2003. Т. 3. 608 с.
4. Дьякова Л. В., Касиков А. Г. Экстракция марганца (II) из хлоридных никелевых растворов с использованием триоктиламина // ЖПХ. 2013. № 5. С. 1158–1160.
5. Дьякова Л. В., Касиков А. Г., Кадырова Г. И. Влияние природы и концентрации модификатора на экстракцию кобальта из хлоридных растворов триоктиламином // ЖПХ. 2012. № 10. С. 184–187.

## Сведения об авторах

### Дьякова Людмила Владимировна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
dyakova@chemy.kolasc.net.ru

### Кшуманева Елена Сергеевна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
kshum\_es@chemy.kolasc.net.ru

### Касиков Александр Георгиевич

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
kasikov@chemy.kolasc.net.ru

### Dyakova Ludmila Vladimirovna

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
dyakova@chemy.kolasc.net.ru

### Kshumaneva Elena Sergeevna

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
kshum\_es@chemy.kolasc.net.ru

### Kasikov Aleksandr Georgievich,

PhD (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
kasikov@chemy.kolasc.net.ru

## ВЫДЕЛЕНИЕ ТУГОПЛАВКИХ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

**Е. М. Жилина, С. А. Красилов, С. Н. Агафонов, С. В. Жидовинова, А. С. Русских, Т. В. Осинкина**  
ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

### Аннотация

Выполнена апробация получения порошка редких металлов путем электрохимического растворения отходов жаропрочных никелевых сплавов в сернокислых растворах. Выявлено влияние на интенсивность процесса концентрации серной кислоты и плотности тока. Обнаружено, что при осуществлении анодного растворения в раствор электролита переходили преимущественно Re, Co, Cr, а в шлам — W, Ta, Nb. В шлам и раствор в существенных количествах и приблизительно равном соотношении переходили Ni, Co, Mo и Al. Результаты рентгенофазового анализа показали, что в шламе никель присутствовал в виде твердого раствора. Вольфрам и тантал окислялись до низших степеней окисления.

### Ключевые слова:

*анодное растворение, электролиз, жаропрочные сплавы, редкие металлы, шлам.*

## SELECTION OF REFRACTORY RARE METALS FROM WASTE OF HEAT-RESISTANT NICKEL ALLOYS

**E. M. Zhilina, S. A. Krasikov, S. N. Agafonov, S. V. Zhidovinova, A. S. Russkih, T. V. Osinkina**  
Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

### Abstract

Approbation of rare metals powder obtaining technology by electrochemical dissolution of heat-resistant nickel alloys waste in sulfuric solutions has been performed. The influence of the sulfuric acid concentration and the current density on the intensity of the process was revealed. It was found that in the course of anodic dissolution, Re, Co, Cr mostly transitioned to the electrolyte solution, and W, Ta, Nb to the slurry. Ni, Co, Mo, and Al transitioned in significant amounts and approximately the same proportion to the slurry and to the solution. X-ray diffraction analysis showed that nickel was present in the slurry as a solid solution. Tungsten and tantalum were oxidized to the lowest degrees of oxidation.

### Keywords:

*anodic dissolution, electrolysis, heat-resistant alloys, rare metals, slurry.*

Редкие металлы в большой степени определяют развитие таких важных областей, как электровакуумная техника, полупроводниковая электроника, атомная энергетика, авиа- и ракетостроение, а также производство специальных сталей, твердых, жаропрочных и антикоррозионных сплавов. К числу особенно востребованных можно отнести редкие тугоплавкие переходные металлы, которые образуют сплавы с формированием интерметаллических соединений и твердых растворов, характеризующихся высоким межмолекулярным сцеплением атомов в кристаллах. Высокие темпы развития перечисленных отраслей техники определяют непрерывно возрастающий спрос на редкие металлы, что предусматривает дальнейшее расширение их выпуска. Решение данной проблемы может быть реализовано путем максимального использования вторичного сырья редких тугоплавких металлов, что в значительной мере позволило бы снизить их дефицит на российском рынке. Из наиболее значимых видов вторичного сырья редких тугоплавких металлов следует отметить различные виды металлических отходов, содержащих, например, W, Nb, Ta, Re. Одним из перспективных направлений в технологии переработки таких отходов являются процессы, основанные на электрохимических подходах, позволяющих осуществлять их регенерацию с получением товарной продукции [1]. Сравнительно невысокая производительность подобных способов в данном случае не имеет принципиального значения из-за относительно небольшого объема отходов.

При переработке отходов многокомпонентных металлических сплавов, отличающихся высокой прочностью, известны разработки, связанные с растворением этих материалов методом электролиза в растворах кислот и позволяющие селективно переводить ценные редкие и цветные металлы в разные продукты. При удачном подборе электролита, температуры, условий перемешивания и электрических параметров электрохимический способ позволяет переводить металлы в раствор и шлам с перспективой дальнейшей переработки этих продуктов [1–4].

Целью данного исследования является получение порошка редких металлов путем электрохимического растворения отходов жаропрочных никелевых сплавов и подбор оптимальных технологических параметров. Поставленная цель достигалась решением следующих задач: изучение процесса электрохимического окисления металлических отходов редких тугоплавких металлов в кислых электролитах; электрохимическое получение концентрированных растворов рениевой кислоты и порошкообразного шлама, содержащего вольфрам, ниобий, тантал и молибден.

Были апробированы варианты анодного растворения в растворах серной кислоты отходов жаропрочного сплава на никелевой основе, используемого для изготовления лопаток газотурбинных двигателей с содержанием, мас. %: 5,0 Cr, 9,3 Co, 1,1 Mo, 8,5 W, 6,0 Al, 4,0 Ta, 1,6 Nb, 4,0 Re, 57,4 Ni.

Эксперименты проводили по следующей методике. Электролизер состоял из стеклянной электролитической ванны и электродов. В качестве электролита был выбран раствор серной кислоты. Объем раствора в эксперименте составлял 500 мл. В качестве расходующего анода использовали сплавы вышеуказанного состава с площадью около 10 см<sup>2</sup>. Используемую для растворения лопатку крепили в медной пластине. При использовании источника питания Б5–70 через электролит пропускали постоянный электрический ток величиной от 0,5 до 5 А. Плотность тока равнялась около 0,49  $\frac{A}{cm^2}$ . Катодом служила пластина из нержавеющей стали массой 19,55 г. Расстояние между катодом и анодом составило 1 см. Напряжение равнялось 30 В. Для интенсификации диффузионных процессов использовалась магнитная мешалка «ЭКРОС ЕС–6120» с возможностью равномерного подогрева раствора. Функции нагрева и перемешивания можно было использовать как одновременно, так и по отдельности. Скорость перемешивания при комнатной температуре составляла 50 об/мин. Масса анодов и объем раствора электролита фиксировали до и после опыта.

По результатам анодного растворения образцов под плотностью тока 0,2–0,5 А/см<sup>2</sup> в течение около 2 ч установлено, что при проведении процесса в растворах серной кислоты с концентрацией H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 49–196 г/л в раствор электролита переходили преимущественно Re, Co, Cr, а в шлам — W, Ta, Nb (табл. 1). Никель, кобальт, молибден и алюминий в существенных количествах переходили как в шлам, так и в раствор. Шлам был в виде дисперсного материала крупностью 50–200 мкм (табл. 2), что удобно для его последующей переработки на выделение и разделение металлов по известным технологиям. По результатам рентгенофазового анализа (рис.) было выявлено, что наибольшая интенсивность пиков дифрактограмм соответствовала твердому раствору вольфрама в никеле. Также были обнаружены молибден и оксидная фаза тантала.

Таблица 1

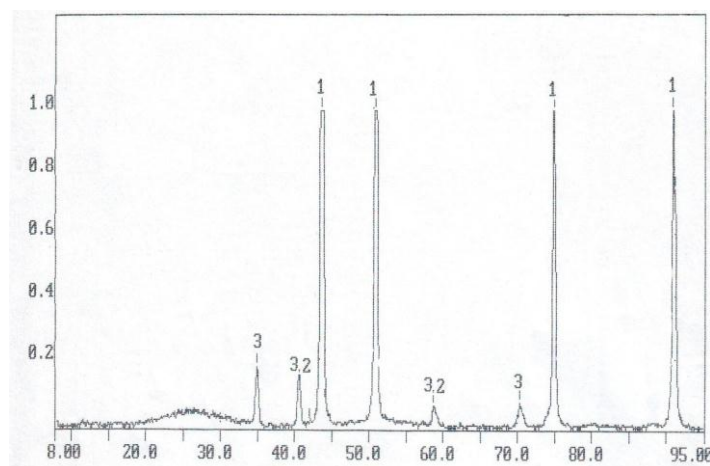
Распределение элементов по продуктам после электролиза сплава в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, %

| Материал                       | Ni    | Co   | Re   | W     | Ta    | Nb    | Cr    | Al    | Mo    | Fe   |
|--------------------------------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 55,28 | 72,2 | 90,1 | 4,18  | 0,54  | 1     | 92,24 | 44,3  | 44,1  | 22,8 |
| Шлам                           | 51,12 | 32,8 | 9,41 | 89,91 | 62,21 | 62,62 | 18,5  | 43,64 | 68,94 | 9,07 |

Таблица 2

Гранулометрический состав порошка шлама

| Сито     | < 50 мкм | 50–65 мкм | 65–100 мкм | 100–160 мкм | 160–200 мкм | > 200 мкм |
|----------|----------|-----------|------------|-------------|-------------|-----------|
| Масса, г | 0,03     | 0,01      | 0,01       | 0,01        | 0,01        | 0,03      |



Результаты рентгенофазового анализа образца шлама: 1 — Ni<sub>0,92</sub>W<sub>0,08</sub>; 2 — Mo; 3 — TaO

Осуществление процесса электролиза в растворе серной кислоты позволяет при последующей переработке электролита выделять рений в полупродукт в виде перрената аммония, пригодного для изготовления рениевых катализаторов [5].

Выполненное исследование может служить научной основой для разработки перспективных технологий переработки металлических отходов жаропрочных сплавов, позволяющих извлекать и разделять ценные редкие и цветные металлы.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН по проекту № 18-5-3-37 комплексной программы УрО РАН.

## Литература

1. Палант А. А., Павловский В. А. Физико-химические и технологические основы электрохимической переработки отходов металлического вольфрама // Технология металлов. 2003. № 11. С. 3–7.
2. Касиков А. Г., Петрова А. М. Рециклинг рения из отходов жаропрочных и специальных сплавов // Технология металлов. 2010. № 2. С. 2–12.
3. Палант А. А., Брюквин В. А., Грачева О. М. Электрохимическая переработка отходов сплавов вольфрама — рений под действием переменного тока промышленной частоты // Электromеталлургия. 2005. № 5. С. 31–34.
4. Комплексная электрохимическая переработка металлических отходов ренийсодержащего жаропрочного никелевого сплава в сернокислых электролитах / А. А. Палант и др. // Электromеталлургия. 2010. № 7. С. 29–33.
5. Переработка отходов жаропрочных сплавов с получением полупродукта для изготовления рениевых катализаторов / С. А. Красиков // Материалы 2-й Российской конференции с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции» (Санкт-Петербург, 3–6 июня 2013 г.). Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2013. Ч. 2. С. 142–143.

## Сведения об авторах

### Жилина Екатерина Михайловна

кандидат химических наук, ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
ezhilina@bk.ru

### Красиков Сергей Анатольевич

доктор технических наук, ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
sankr@mail.ru

### Агафонов Сергей Николаевич

кандидат технических наук, ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
agafonovs@yandex.ru

### Жидовинова Светлана Васильевна

кандидат химических наук, ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

### Русских Андрей Сергеевич

ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
russkih\_a\_s@mail.ru

### Осинкина Татьяна Владимировна

ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
cool-ezhk@yandex.ru

### Zhilina Ekaterina Mikhailovna

PhD (Chemistry), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
ezhilina@bk.ru

### Krasikov Sergey Anatolievich

Dr. Sc. (Engineering), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
Russia, sankr@mail.ru

### Agafonov Sergey Nikolaevich

PhD (Engineering), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
agafonovs@yandex.ru

### Zhidovinova Svetlana Vasilievna

PhD (Chemistry), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

### Russkih Andrey Sergeevich

Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
russkih\_a\_s@mail.ru

### Osinkina Tatiana Vladimirovna

Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
cool-ezhk@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.271-275

УДК 661.888.2 : 66.061

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИОБИЯ ПРИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ НИОБИЙ-ТИТАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ ФТОРИДНЫХ СИСТЕМ С ПОЛУЧЕНИЕМ ОКСИДА

**С. В. Жуков, С. В. Шестаков, А. В. Смирнов, А. В. Нечаев**

ООО «НПК «Русредмет», г. Санкт-Петербург, Россия

## Аннотация

Рассматриваются процессы выщелачивания ниобий-титановых концентратов раствором фтористоводородной кислоты, а также экстракционное извлечение ниобия из фторидных систем с применением октанола-1 в качестве экстрагента. Установлены зависимости извлечения ниобия, титана, железа и фосфора от соотношения Ж : Т при выщелачивании ниобий-титанового

концентрата раствором фтористоводородной кислоты. Выбраны оптимальные условия выщелачивания для наиболее полного перехода ниобия и титана во фторидный раствор и получения продуктивного раствора требуемого состава. Определены оптимальные параметры проведения экстракционного извлечения ниобия из продуктивных фторидных растворов в динамических условиях с целью получения пентаоксида ниобия требуемого качества.

**Ключевые слова**

*ниобий, титан, фтористоводородная кислота, экстракция, фторидные комплексы, октанол-1, извлечение, разделение.*

**EXTRACTION OF NIOBIUM IN HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF NIOBIUM-TITANIUM CONCENTRATES FROM FLUORIDE SYSTEMS TO PRODUCE NIOBIUM OXIDE**

**S. V. Zhukov, A. V. Nechaev, S. V. Shestakov, A. V. Smirnov**

*LTD "NPK Rusredmet", Saint Petersburg, Russia*

**Abstract**

The processes of leaching of niobium-titanium concentrates with a solution of hydrofluoric acid, as well as extraction of niobium from fluoride systems using octanol-1 as an extractant have been considered. The dependencies of extraction of niobium, titanium, iron and phosphorus on the ratio of G : T were determined in the leaching of a niobium-titanium concentrate with a solution of hydrofluoric acid. Optimal leaching conditions were chosen for the most complete transition of niobium and titanium to a fluoride solution and to obtain a productive solution of the required composition. Optimum parameters of extraction of niobium from productive fluoride solutions under dynamic conditions, were determined with the aim of obtaining niobium pentoxide of the required quality.

**Keywords:**

*niobium, titanium, hydrofluoric acid, extraction, fluoride complexes, octanol-1, separation.*

Одним из потенциальных источников ниобия могут служить ниобий-титановые концентраты, образующиеся при комплексной переработке различного редкометалльного сырья, а также промпродукты переработки ниобий- и титаносодержащего сырья или отходы, содержащие титан и ниобий. С точки зрения государственных интересов это позволит нарастить производство оксида ниобия для металлургической и других отраслей промышленности.

Известно [1, 2], что ниобий и титан во фторидных растворах способны образовывать растворимые фторидные комплексы типа  $\text{HMeF}_5$ ,  $\text{HMeF}_6$  и пр. Также установлено, что ниобий в виде  $\text{HNbF}_6$  хорошо экстрагируется высшими алифатическими спиртами, в частности октанолом-1 [3]. В присутствии фторидных комплексов титана наблюдается рост извлечения ниобия в органическую фазу. На основании этих свойств предлагается использовать фторидную систему для кислотного вскрытия ниобий-титановых концентратов и последующего селективного экстракционного извлечения ниобия [3].

Вскрытие фтористоводородной кислотой ниобий-титанового концентрата осуществляли с целью максимального перевода ниобия и титана в кислый фторидный раствор. В качестве исходного сырья использовали ниобий-титановый концентрат состава, % мас.:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  — 16,9;  $\text{TiO}_2$  — 23,9;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0,95;  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 9,2;  $\text{CaO}$  — 0,2;  $\text{V}_2\text{O}_5$  — 0,6;  $\text{SiO}_2$  — 1,4;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 9,9;  $\text{SrO}$  — 1,9;  $\text{BaO}$  — 15,5.

Вскрытие проводили фтористоводородной кислотой (40 % мас.) при температуре  $75 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 1–5 ч при непрерывном перемешивании. Содержания компонентов в твердых и жидких пробах после соответствующей подготовки осуществляли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре "Shimadzu ICPE-9000". Содержание кремния определяли фотометрическим способом, путем измерения оптической плотности окрашенных растворов кремнемолибденого комплекса, при длине волны 630 нм. Общее содержание ионов фтора определяли потенциометрическим методом.

При проведении исследований установлено, что максимальный перевод целевых компонентов  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{TiO}_2$  (не менее 99,6 и 92,9 %) в продуктивный раствор ниобий- и титаносодержащий раствор осуществляется при следующих условиях: концентрация фтористоводородной кислоты — 40 %;  $\text{Ж} : \text{Т} = 1 : (1,4 \div 2,0)$ ,  $t = 75^\circ\text{C}$ ; продолжительность процесса выщелачивания — 2–4 ч. На рис. 1 представлен график зависимости извлечения ниобия, титана, фосфора и железа в зависимости от соотношения  $\text{Ж} : \text{Т}$ . Из графиков видно, что увеличение соотношения  $\text{Ж} : \text{Т}$ , а соответственно, и расхода фтористоводородной кислоты приводит к увеличению перехода в раствор ниобия до  $\text{Ж} : \text{Т} = 1,36$  и при дальнейшем увеличении соотношения становится практически постоянным. Извлечение титана во фторидный раствор также увеличивается с увеличением соотношения  $\text{Ж} : \text{Т}$ , однако степень перехода титана в раствор ниже, чем ниобия. Это объясняется тем, что часть титана в концентрате представлена в форме рутила и анатаза. Данные минеральные формы в условиях проведения экспериментов незначительно растворяются в растворе фтороводородной кислоты и остаются в кеке выщелачивания. Также из графиков видно, что извлечение железа (95 %) и фосфора (93–94 %) практически не изменятся с увеличением соотношения  $\text{Ж} : \text{Т}$ . Следует отметить, что в условиях гидрофторидного вскрытия ниобий-титанового

концентрата отмечается различие в степени перехода  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{TiO}_2$  в  $\text{HF}$ -раствор. При высоких расходах  $\text{HF}$ , обеспечивающих практически полное извлечение ценных компонентов в жидкую фазу и представляющих наибольший интерес для экстракции Nb, различия в распределении металлов нивелируются, и наблюдается практически одинаковое их поведение.

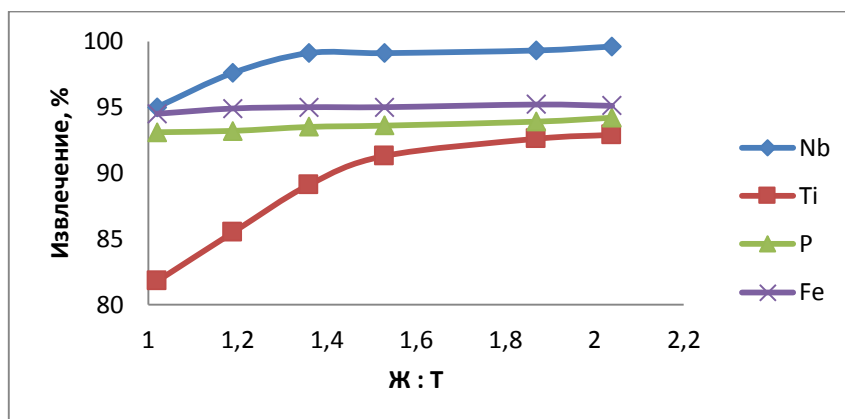


Рис. 1. Зависимость извлечения ниобия, титана, фосфора и железа от соотношения Ж : Т при выщелачивании ниобий-титанового концентрата растворами фтористоводородной кислоты при температуре 75 °С и времени выдержки 4 ч

С целью определения времени выдержки проведен эксперимент по выщелачиванию концентрата раствором фтористоводородной кислоты при следующих условиях: концентрация фтористоводородной кислоты — 40 %; Т : Ж = 1 : 2,0, температура выдержки пульпы — 75 °С. Отбор проб пульпы осуществлялся каждый час, отбор первой пробы произведен через 0,5 ч после выхода установки на режим. Результаты эксперимента представлены на рис. 2 (концентрации компонентов указаны в пересчете на оксиды).

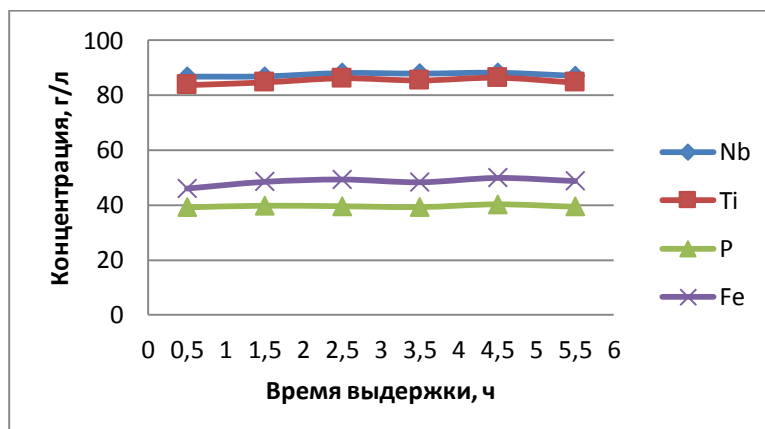


Рис. 2. Зависимость концентрации в растворе ниобия, титана, фосфора и железа от времени выдержки пульпы при выщелачивании ниобий-титанового концентрата раствором фтористоводородной кислоты

Зависимости, представленные на рис. 2, показывают, что равновесие в системе устанавливается уже после 1,5 ч выдержки пульпы, таким образом, нет необходимости проводить процесс выщелачивания более 3,5–4,0 ч

Для получения исходного раствора на экстракционное разделение ниобия и титана подобраны параметры вскрытия, обеспечивающие достаточно полный переход в раствор ниобия и титана, но, в то же время, состав полученных растворов должен обеспечивать отделение ниобия от титана и других лимитируемых примесей.

Предлагается для последующего разделения ниобия и титана использовать метод жидкостной экстракции с использованием октанола-1 в качестве экстрагента. Благоприятный комплекс характеристик октилового спирта позволяет разделять ниобий и титан методом жидкостной экстракции с использованием октилового спирта. К настоящему времени октанолы нашли применение в технологии переработки ниобий- и титансодержащего сырья [4–6].

Ранее выполненные экспериментальные работы позволили установить, что извлечение  $\text{HNbF}_6$  в органическую фазу тем выше, чем выше концентрация титана в исходном растворе [4]. Относительно высокая концентрация  $\text{H}_2\text{TiOF}_4$  позволяет снизить требуемое количество фтористоводородной кислоты в исходном растворе, поступающем на экстракционное разделение ниобия и титана, и, как следствие, уменьшить расход  $\text{HF}$

на стадии гидрофторидного вскрытия ниобий-титанового концентрата. Поэтому противоположное влияние этих факторов существенно сужает область выбора состава растворов, используемых для экстракционного разделения ниобия и титана. Тогда при определенной концентрации  $\text{H}_2\text{TiOF}_4$  ожидается снижение концентрации свободной  $\text{HF}$  в исходном растворе до 1–2 молей.

Далее были проведены укрупненные непрерывные испытания предлагаемой технологии на многоступенчатом экстракционном каскаде, содержащем экстракторы типа смеситель — отстойник, на котором отработаны режимы экстракции, промывки и реэкстракции ниобия с получением реэкстракта ниобия требуемого для получения оксида ниобия (содержание основного вещества не менее 99,8 %) качества. Исходный раствор, подаваемый на экстракцию, имеет следующий состав, г/л:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  — 122,1;  $\text{TiO}_2$  — 150,3;  $\text{Fe}$  — 33,7;  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 52,3;  $\text{F}$ -общ. — 419,2. Промывку насыщенной органической фазы осуществляли раствором фтористоводородной кислоты 300 г/л, а реэкстракцию ниобия — подкисленной водой. Изучено распределение  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в органической и водной фазах по камерам экстракционного каскада. Заметное влияние на извлечение ниобия в органическую фазу оказывают концентрации фтороводородной кислоты и титана в виде фтортитановой кислоты, отношения объемов органической и водной фаз ( $\text{O} : \text{B}$ ). Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что процесс экстракции идет эффективно на 8 ступенях. Для стадии промывки насыщенного экстракта достаточно 10–12 ступеней (в зависимости от требований к товарной продукции — получаемому оксиду ниобия), для реэкстракции ниобия — 4–6 ступеней. Установлено, что в оптимальных условиях экстракционного процесса содержание  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в реэкстракте составляет 130–150 г/л. Потери ниобия с рафинатом не превышают 0,1 %. При выбранном режиме максимальный коэффициент распределения ниобия составляет  $D_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 5,78$ , а средний коэффициент по экстракционному контуру — 2,34. В промывном контуре насыщенная органическая фаза отмывается от фосфора до уровня менее 0,1 г/л, однако с промывным раствором теряется часть ниобия. В ходе динамических испытаний установлено, что фосфор удалится из насыщенной органической фазы до вышеуказанного уровня за 4 ступени.

После осаждения, промывки, просушки и прокалки получены экспериментальные образцы оксида ниобия с содержанием основного компонента не менее 99,8 %.

Разработанный способ извлечения ниобия позволяет избежать использования дополнительных реагентов, таких как серная кислота, что отличает его от традиционно используемых технологий переработки ниобий-титанового сырья. В итоге опробован в непрерывном режиме экстракционный способ разделения титана и ниобия, при этом в качестве экстрагента используется октиловый спирт — октанол-1. Полученные данные свидетельствуют о возможности экстракционной переработки ниобий-титанового концентрата с получением оксида ниобия требуемой чистоты.

## Литература

1. Николаев А. И., Майоров В. Г. Экстракция ниобия и тантала. Апатиты, 1995. 206 с.
2. Майоров В. Г., Николаев А. И., Копков В. К. Экстракция тантала (V) и ниобия (V) октанолом из фторидных и фторидно-сернокислых растворов // Журнал прикладной химии. 2002. Т. 74, № 3. С. 357–360.
3. Бакланова И. В., Майоров В. Г., Николаев А. И. Применение октанола для экстракции фтористоводородной и серной кислот // Сборник трудов научно-практической конференции МГТУ. М., 2000.
4. Майоров В. Г., Николаев А. И., Копков В. К. Исследование влияния макрокonzентраций примесных элементов на экстракцию и разделение тантала (V) и ниобия (V) // Журнал прикладной химии. 1999. Т. 72, № 6. С. 929–932.
5. Майоров В. Г., Зоц Н. В., Николаев А. И. Экстракционное выделение тантала и ниобия октанолом в технологии редкоземельных титанониобатов // Хим. технология. 2003. № 2. С. 29–33.
6. Майоров В. Г., Николаев А. И. Экстракция тантала и ниобия октанолом с получением пентаоксидов высокой чистоты // Цветные металлы. 2002. № 7. С. 62–64.

## Сведения об авторах

### Жуков Станислав Викторович

кандидат технических наук, ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия  
szhukov@rusredmet.ru

### Нечаев Андрей Валерьевич

кандидат технических наук, ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия  
anechaev@rusredmet.ru

### Шестаков Сергей Владимирович

кандидат технических наук, ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия  
secretar@rusredmet.ru

### Смирнов Александр Всеволодович

кандидат технических наук, ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия  
asmirnov@rusredmet.ru

### Zhukov Stanislav Viktorovich

PhD (Engineering), LTD "NPK Rusredmet", Saint Petersburg, Russia  
szhukov@rusredmet.ru

**Nechaev Andrey Valerevich**

PhD (Engineering), LTD "NPK Rusredmet", Saint Petersburg, Russia  
anechaev@rusredmet.ru

**Shestakov Sergey Vladimirovich**

PhD (Engineering), LTD "NPK Rusredmet", Saint-Petersburg, Russia  
Russia, secretar@rusredmet.ru

**Smirnov Alexander Vsevolodovich**

PhD (Engineering), LTD "NPK Rusredmet", Saint Petersburg, Russia  
asmirnov@rusredmet.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.275-279

УДК 661.25 : 54.056 : 547.26

## **ЭКСТРАКЦИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ МАТОЧНОГО РАСТВОРА ЗФ «ГМК «НОРИЛЬСКИЙ НИКЕЛЬ»»**

**А. Г. Касиков, Е. Г. Багрова, А. М. Петрова, Е. А. Щелокова**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

### **Аннотация**

Приведены результаты лабораторных и укрупненных лабораторных испытаний экстракционной технологии извлечения серной кислоты из маточных растворов от осаждения медно-никелевого купороса в ЗФ «ГМК «Норильский никель»». Показано, что наиболее эффективным экстрагентом для указанной цели являются первичные высокомолекулярные алифатические спирты C<sub>8</sub>–C<sub>10</sub>. В результате испытаний из маточного раствора удалось извлечь до 85 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и получить очищенную от основных примесей серную кислоту.

### **Ключевые слова:**

*жидкостная экстракция, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, отсечной электролит, высокомолекулярные спирты, третичные амины.*

## **SULFURIC ACID RECOVERY BY SX FROM MOTHER LIQUOR OF NORILSK NICKEL MMC**

**A. G. Kasikov, E. G. Bagrova, A. M. Petrova, E. A. Shchelokova**

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*

### **Abstract**

The paper contains the results of laboratory and enlarged scale tests of SX technology of sulfuric acid recovery from mother liquor from copper-nickel vitriol precipitation at Norilsk Nickel MMC. It has been shown that most effective extractant for the purpose is primary high-weight aliphatic alcohols C<sub>8</sub>–C<sub>10</sub>. The result of the enlarged scale test is recovery of about 85 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> from the mother liquor and production of the acid solution purified from main impurities.

### **Keywords:**

*SX, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, cut-off electrolyte, high-weight aliphatic alcohols, tertiary amine.*

Отсечные медные электролиты являются одним из проблемных видов сернокислых отходов медно-никелевого производства, которые необходимо постоянно выводить на утилизацию из-за накопления в растворе примесей цветных металлов и железа. Обычно отсечные электролиты подвергают обезмеживанию, выделяя медь цементацией, электроэкстракцией или в виде медного купороса [1–3]. Кислые стоки при этом либо используют на внутренние нужды предприятия взамен серной кислоты (АО «Кольская ГМК»), либо утилизируют путем нейтрализации. При относительно высокой кислотности таких растворов применение последнего метода утилизации не желательно в связи с высоким расходом реагентов (извести или соды) на нейтрализацию, образованием больших объемов кеков и фильтратов и полной потерей кислоты.

Преодолеть указанные проблемы возможно путем экстракционной регенерации кислоты из кислых сбросных растворов медно-никелевого производства.

Экстракцию серной кислоты ранее использовали для переработки кислых стоков производства пигментного диоксида титана [4, 5], регенерации кислоты из промывных растворов сернокислотного отделения Кольской ГМК [6], для извлечения кислоты из никелевых и медных электролитов [7–12], а также для маточных растворов после выделения медного купороса. При этом в качестве экстрагентов использовали трибутилфосфат (ТБФ), фосфиноксиды, алифатические спирты, алифатические амины, а также различные смеси органических реагентов.



Поскольку экстракция примесей цветных металлов и железа из сернокислых технологических растворов указанными экстрагентами незначительна, процесс позволяет регенерировать кислоту из раствора с получением достаточно чистых ее растворов.

Выбор экстрагента во многом зависит от экстракционной способности реагента и исходной концентрации серной кислоты в технологических растворах. Кроме того, важными параметрами для дальнейшей эффективной эксплуатации экстракционной технологии является низкая растворимость экстрагента в водной фазе, его химическая устойчивость в рабочих условиях (обеспечивает низкие потери экстрагента), обладание допустимыми значениями температуры вспышки (для соответствия требованиям пожарной безопасности производства) и вязкости экстракта (для обеспечения эффективного расслаивания фаз), а также коммерческая доступность реагентов (ценовая и логистическая).

Высокомолекулярные алифатические спирты (а также их смеси с третичными алифатическими аминами) соответствуют таким требованиям и являются одними из наиболее перспективных экстрагентов для регенерации кислоты из маточных растворов ЗФ «ГМК “Норильский никель”», содержащих порядка 650 г/л  $H_2SO_4$ .

В настоящей работе представлены результаты лабораторных и укрупненных лабораторных испытаний регенерации  $H_2SO_4$  из маточных растворов от осаждения медно-никелевого купороса в ЗФ «ГМК “Норильский никель”».

В качестве экстрагентов в работе применяли: 2-этилгексанол-1 марки «Ч» отечественного производства, образец технической смеси алифатических спиртов  $C_8-C_{10}$  (смесь 45 % октанола-1 и 55 % деканола-1) производства Китая; для приготовления смешанных экстрагентов использовали коммерческие образцы третичных аминов Alamine 308 (три-изо-октиламин, ТиОА) и Alamine 336 (смесь третичных аминов  $C_8-C_{10}$ , ТАА) производства Cognis, BASF. Изучение экстракции  $H_2SO_4$  производили на модельных растворах, имитирующих маточные растворы после осаждения медно-никелевого купороса, содержащих, г/л: 635  $H_2SO_4$ , 30 Ni, 5 Cu, 1,7 Fe (III). Укрупненные лабораторные испытания проводили с использованием технологического раствора ЗФ «ГМК “Норильский никель”», содержащего в качестве основных компонентов, г/л: 710  $H_2SO_4$ , 28,0 Ni, 5,7 Cu, 1,1 Fe. Показатели экстракции  $H_2SO_4$  экстрагентами на основе алифатических спиртов различного состава и при разных О : В из модельного маточного раствора представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние вида экстрагента и соотношения фаз на извлечение серной кислоты из модельного маточного раствора

| Экстрагент                             | О : В | $C(H_2SO_4)$ в<br>рафинате, г/л | $C(H_2SO_4)$ в<br>экстракте,<br>г/л | $E(H_2SO_4)$ за 1 ступень с<br>учетом изменения<br>объема фаз, % |
|----------------------------------------|-------|---------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| 2-этилгексанол                         | 1 : 1 | 612,5                           | 100,7                               | 16,7                                                             |
|                                        | 5 : 1 | 442,4                           | 47,7                                | 62,4                                                             |
| Смесь спиртов $C_8-C_{10}$             | 1 : 1 | 555,8                           | 140,7                               | 23,5                                                             |
|                                        | 3 : 1 | 493,0                           | 95,5                                | 45,5                                                             |
|                                        | 5 : 1 | 487,8                           | 50,2                                | 65,2                                                             |
| 10 % ТАА + 2-этилгексанол              | 5 : 1 | 470,7                           | 49,9                                | 45,3                                                             |
| 10 % ТиОА + 2-этилгексанол             | 5 : 1 | 476,4                           | 49,0                                | 41,0                                                             |
| 10 % ТАА + смесь спиртов $C_8-C_{10}$  | 5 : 1 | 453,74                          | 56,7                                | 43,0                                                             |
| 30 % ТАА + смесь спиртов $C_8-C_{10}$  | 3 : 1 | 488,0                           | 65,9                                | 65,8                                                             |
| 10 % ТиОА + смесь спиртов $C_8-C_{10}$ | 5 : 1 | 470,8                           | 56,5                                | 36,7                                                             |

Как видно из табл. 1, при экстракции  $H_2SO_4$  спиртами и их смесями с ТАА из модельного маточного раствора установлено, что при соотношении фаз на стадии экстракции О : В = 1 : 1 степень извлечения серной кислоты из модельного раствора при комнатной температуре составила от 18,9 % для 2-этилгексанола до 26,7 % для смеси, содержащей 30 % ТАА и 70 % спиртов  $C_8-C_{10}$ . Увеличение отношения фаз О : В при экстракции ведет к значительному росту степени извлечения кислоты, которая может достигать при использовании спиртов 65 % и более. Установлено, что параметры расслаивания в экстракционных системах заметно зависят не только от состава экстрагентов, но и от отношения фаз при экстракции (соответственно, и от содержания кислоты в экстрактах), а также и от некоторых других условий проведения процесса.

Для количественной оценки гидродинамических характеристик экстракционных систем были определены значения вязкости и плотности экстрактов, полученных при различных О : В и температуре 30 или 40 °С (табл. 2). Из табл. 2 видно, что вязкость в значительной степени зависит от соотношения фаз при экстракции и достигает максимальной величины для смеси спиртов  $C_8-C_{10}$  при О : В = 1 : 1, т. е. когда экстракт содержит максимальное количество серной кислоты. Добавление к спиртам 10 % ТАА ведет к некоторому возрастанию вязкости смеси. Увеличение концентрации ТАА до 30 % уже вызывает ее значительный рост даже при проведении экстракции при более высокой температуре, что осложняет проведение процесса из-за ухудшения массообмена и увеличения времени расслаивания фаз.

Таблица 2

Влияние вида экстрагента и соотношения фаз на плотность и вязкость экстрактов при 30 °С  
при извлечении серной кислоты из модельного маточного раствора

| Экстрагент                                                       | Исходная плотность, кг/м <sup>3</sup> | Исходная вязкость, сПз | О : В при экстракции | Плотность экстрактов, кг/м <sup>3</sup> | Вязкость экстрактов, сПз |
|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------|----------------------|-----------------------------------------|--------------------------|
| 2-этилгексанол                                                   | 0,833                                 | 7,19                   | 1 : 1                | 0,900                                   | 18,90                    |
|                                                                  |                                       |                        | 5 : 1                | 0,862                                   | 12,21                    |
| Смесь спиртов C <sub>8</sub> –C <sub>10</sub>                    | 0,821                                 | 7,96                   | 1 : 1                | 0,923                                   | 26,6                     |
|                                                                  |                                       |                        | 3 : 1                | 0,894                                   | 19,34                    |
|                                                                  |                                       |                        | 3 : 1 (40 °С)        | 0,887                                   | 13,88                    |
|                                                                  |                                       |                        | 5 : 1                | 0,876                                   | 17,33                    |
| 10 % ТАА + 2-этилгексанол                                        | 0,825                                 | 7,18                   | 5 : 1                | 0,867                                   | 15,84                    |
| 10 % ТиОА + 2-этилгексанол                                       | 0,825                                 | 7,74                   | 5 : 1                | 0,876                                   | 16,60                    |
| 10 % ТиОА + смесь спиртов C <sub>8</sub> –C <sub>10</sub>        | 0,820                                 | 8,79                   | 5 : 1                | 0,876                                   | 20,59                    |
| 10 % ТАА + смесь спиртов C <sub>8</sub> –C <sub>10</sub>         | 0,820                                 | 8,50                   | 5 : 1                | 0,870                                   | 20,64                    |
| 30 % ТАА + смесь спиртов C <sub>8</sub> –C <sub>10</sub> (40 °С) | –                                     | 6,47                   | 3 : 1                | 0,888                                   | 33,48                    |

Таким образом, было показано, что для поддержания оптимальных гидродинамических условий экстракцию кислоты целесообразно проводить в условиях избытка органической фазы и при температуре 30–40 °С экстрагентом на основе спирта C<sub>8</sub>–C<sub>10</sub>, при необходимости дополнительно содержащим добавку 10 % третичного амина.

С целью адаптации процесса к производственным условиям, а также изучения распределения микропримесей в процессе экстракции H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> смесью спиртов C<sub>8</sub>–C<sub>10</sub>, были проведены испытания на лабораторном каскаде экстракторов смесительно-отстойного типа конструкции и производства ИХТРЭМС при использовании реального маточного раствора от осаждения медно-никелевого купороса ЗФ «ГМК «Норильский никель»». Экстракцию вели на 3 ступенях при О:В=6:1, далее экстракт промывали на 2 ступенях при О:В=32:1, после чего подавали на реэкстракцию на 5 ступенях при О:В=7:1. Для предотвращения потерь кислоты с промывным раствором последний возвращали на стадию экстракции, объединяя с исходным раствором (рис.).

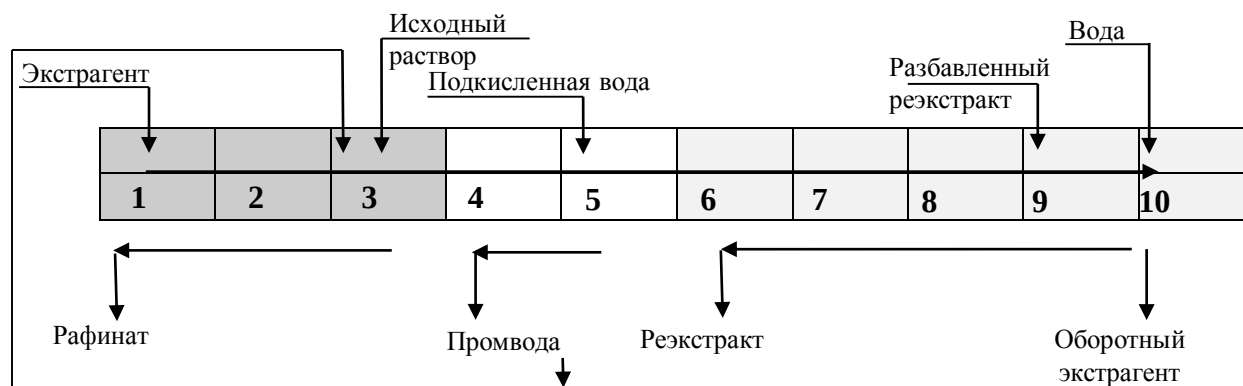


Схема обвязки лабораторного каскада экстракторов

Состав растворов, полученных в результате укрупненных лабораторных испытаний, представлен в табл. 3, из которой видно, что экстракционным способом удалось снизить содержание H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в кислом маточном растворе до 380 г/л, что с учетом изменения объема фаз соответствует извлечению в реэкстракт 68 % кислоты. При этом в реэкстракте получена очищенная от основного количества примесей регенерированная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в которую перешло не более 5 % меди и никеля. Из вредных примесей в заметной степени (~ 50 %) соэкстрагируется только мышьяк, однако концентрация его в очищенной кислоте незначительна.

Таким образом, показана принципиальная возможность регенерации до 70 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при экстракционной переработке маточных растворов от осаждения медно-никелевого купороса смесью алифатических спиртов C<sub>8</sub>–C<sub>10</sub> с получением концентрированных растворов очищенной серной кислоты.

Таблица 3

Распределение примесей по продуктам экстракционного каскада при регенерации  $H_2SO_4$  из реального маточного раствора смесью спиртов  $C_8-C_{10}$

| Вид раствора | Содержание компонентов |      |     |      |      |     |       |     |       |
|--------------|------------------------|------|-----|------|------|-----|-------|-----|-------|
|              | г/л                    |      |     |      | мг/л |     |       |     |       |
|              | $H_2SO_4$              | Ni   | Cu  | Fe   | As   | Zn  | Te    | Sb  | Bi    |
| Рафинат      | 380                    | 45,2 | 9,2 | 1,70 | 3,1  | 5,1 | 1,1   | 13  | 0,85  |
| Резэкстракт  | 605                    | 1,3  | 0,3 | 0,11 | 2,7  | 1,1 | 0,062 | 2,2 | 0,001 |

При необходимости содержание кислоты в рафинатах может быть еще снижено путем организации второго экстракционного передела доизвлечения серной кислоты с применением в качестве экстрагента смеси 35 % ТАА + 20 % спиртов  $C_8-C_{10}$  в инертном разбавителе. Для извлечения серной кислоты из рафината от первой экстракции кислоты экстракцию проводили на 3 ступенях при  $O : B = 6 : 1$ , затем 2-ступенчатую промывку водой при  $O : B = 30 : 1$  и резэкстракцию на 5 ступенях водой при  $O : B = 7 : 1$ . Состав растворов, полученных на переделе доработки маточного раствора, представлен в табл. 4.

Таблица 4

Распределение серной кислоты и примесей по продуктам доработки маточного раствора

| Вид раствора | Содержание компонентов |      |     |      |      |     |      |      |       |
|--------------|------------------------|------|-----|------|------|-----|------|------|-------|
|              | г/л                    |      |     |      | мг/л |     |      |      |       |
|              | $H_2SO_4$              | Ni   | Cu  | Fe   | As   | Zn  | Te   | Sb   | Bi    |
| Рафинат      | 180                    | 45,4 | 9,2 | 1,71 | 2,7  | 4,7 | 0,62 | 10,2 | 0,62  |
| Резэкстракт  | 210                    | 1,2  | 0,2 | 0,1  | 0,7  | 1,0 | 0,01 | 0,2  | 0,001 |

Согласно способу [13], полученный кислый резэкстракт поступает на резэкстракцию серной кислоты из спиртов на первом экстракционном каскаде. Данная схема позволяет не только повысить извлечение серной кислоты из маточного раствора до 85 %, но и получить концентрированный по кислоте резэкстракт, который может быть использован для подкисления медного электролита взамен товарной серной кислоты. Реализация технологии на практике позволит регенерировать порядка 12000 т серной кислоты и существенно снизить затраты на нейтрализацию растворов.

## Литература

1. Баймаков Ю. В., Жулин А. И. Электролиз в гидрометаллургии. М.: Металлургиздат, 1963. 616 с.
2. Набойченко С. С., Зауолов И. В. Проблемы регенерации растворов медьэлектролитного производства // Цветные металлы. 1990. № 1. С. 42–46.
3. Меклер Л. И., Егизаров А. А., Востряков В. М. Пути совершенствования технологии производства медного купороса // Цветные металлы. 1972. № 2. С. 17–20.
4. Пат. 2216507 Рос. Федерация, МПК<sup>7</sup> C 01 B 17/90, C 22 B 3/26. Способ переработки раствора, содержащего серную кислоту и примесные элементы / Склокин Л. И., Тюремнов А. В., Ковалевский В. П., Калинин В. Т.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2002106430/12; заявл. 11.03.2002; опубл. 20.11.2003, Бюл. № 32.
5. Пат. 2571904 Рос. Федерация, МПК C 01 G 23/053, C 22 B 3/08, 3/26 (2006.01). Способ переработки титансодержащего материала / Герасимова Л. Г., Касиков А. Г., Багрова Е. Г.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2014145044/05; заявл. 06.11.2014.; опубл. 27.12.2015, Бюл. № 36.
6. Комплексная переработка промывной серной кислоты медно-никелевого производства экстракционным способом / А. Г. Касиков и др. // Хим. технология. 2004. № 5. С. 25–31.
7. Voogt K., Sole K. C., Bryson L. J. Pilot-plant study of sulfuric acid extraction from nickel electrolyte using Alamin 308 // Proceeding of "The Southern African Institute of Mining and Metallurgy Base Metals Conference". 2009. P. 171–182.
8. The recovery of sulfuric acid from nickel electrolyte by solvent extraction: pilot-plant evaluation / K. Viljoen et al. // Proceedings of the International Solvent Extraction Conference 2008; Canadian Institute of Mining, Metallurgy, and Petroleum, Montreal. 2008. P. 341–346.
9. Recovery of sulfuric acid from copper tank house electrolyte bleeds / K. Gottlieb et al. // Hydrometallurgy. 2000. Vol. 56. P. 293–307. Экологически чистая технология переработки медного электролита с получением в качестве товарной продукции меди и никеля / В. Л. Кубасов и др. // Сб. науч. тр. Гинцветмет. 1992. С. 10–17.
10. Разработка и освоение экстракционных процессов на Норильском горно-металлургическом комбинате / Г. Л. Пашков др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Т. 18. С. 355–364.

11. Касиков А. Г. Использование жидкостной экстракции в новых гидрометаллургических процессах переработки медно-никелевого сырья Кольской горно-металлургической компании // Цветные металлы. 2012. № 7. С. 29–35.
12. Пат. 2630988 Рос. Федерация, МПК С 01 В 17/90, С 22 В 15/00, 23/00, 3/26 (2006.01). Способ переработки сернокислого раствора, содержащего примесные элементы / Касиков А. Г., Петрова А. М., Багрова Е. Г.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2016150231/02; заявл. 20.12.2016; опубл. 15.09.2017, Бюл. № 26.

#### *Сведения об авторах*

##### **Касиков Александр Георгиевич**

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Kasikov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Багрова Елена Георгиевна**

инженер, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН,  
г. Апатиты, Россия

Kasikov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Петрова Анна Михайловна**

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Petrova\_am@mail.ru

##### **Щелокова Елена Анатольевна**

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

shchelokova@chemy.kolasc.net.ru

##### **Kasikov Alexandr Georgievich**

PhD (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

Kasikov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Bagrova Elena Georgievna**

Engineer, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

Kasikov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Petrova Anna Mihailovna**

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

Petrova\_am@mail.ru

##### **Shchelokova Elena Anatol'evna**

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

shchelokova@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.279-285

УДК 541.83 + 544.58

## **ФОСФАТНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДОЛОМИТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ КОБАЛЬТА И СТРОНЦИЯ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ МОРСКОЙ ВОДЫ**

**Н. В. Китикова<sup>1</sup>, А. И. Иванец<sup>1</sup>, И. Л. Шашкова<sup>1</sup>, А. В. Радкевич<sup>2</sup>, Л. В. Шемет<sup>2</sup>, А. М. Зарубо<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup> Объединенный институт энергетических и ядерных исследований — Сосны НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

#### **Аннотация**

Изучены процессы поглощения радионуклидов  $^{60}\text{Co}$  и  $^{85}\text{Sr}$  из модельных растворов морской воды в интервале солесодержания 0–35 г/л фосфатными сорбентами различного состава, полученными из природного доломита. Установлено, что эффективность фосфатных сорбентов зависит от условий фосфатирования доломита, которые определяют химический и фазовый состав сорбентов, их кислотно-основные свойства и, как следствие, различные селективно-сорбционные свойства по отношению к радионуклидам  $^{60}\text{Co}$  и  $^{85}\text{Sr}$  в водных растворах и модельных растворах морской воды. Наиболее эффективным сорбентом радионуклидов  $^{60}\text{Co}$  и  $^{85}\text{Sr}$  является образец, состоящий из средних фосфатов кальция, магния и

магнийаммонийфосфата (ФД–2), что обусловлено щелочными свойствами поверхности. Установлена высокая сорбционная селективность сорбента ФД–2 по отношению к радионуклиду  $^{60}\text{Co}$ , который сохраняет сорбционные характеристики к радионуклиду  $^{60}\text{Co}$  в растворах с максимальным содержанием 35 г/л ( $K_d$   $0,4 \times 10^4$  см<sup>3</sup>/г, степень извлечения 88 %). Высокие селективно-сорбционные свойства данного сорбента сохраняются при извлечении радионуклидов  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{85}\text{Sr}$  из многокомпонентного раствора.

**Ключевые слова:**

*сорбенты, фосфаты Ca–Mg, доломит,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ , жидкие радиоактивные отходы, морская вода.*

**PHOSPHATE SORBENTS BASED ON DOLOMITE FOR COBALT AND STRONTIUM RADIONUCLIDES REMOVAL FROM MODELING SEAWATER SOLUTIONS**

**N. V. Kitikova<sup>1</sup>, A. I. Ivanets<sup>1</sup>, I. L. Shashkova<sup>1</sup>, A. V. Radkevich<sup>2</sup>, L. V. Shemet<sup>2</sup>, A. M. Zarubo<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

<sup>2</sup> *Joint Institute for Power and Nuclear Research — Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic Belarus*

**Abstract**

The processes of radionuclides  $^{60}\text{Co}$  and  $^{85}\text{Sr}$  uptake from modeling seawater solutions with salt content 0–35 g/L by phosphate sorbents produced from natural dolomite have been studied. It has been considered that the efficiency of phosphate sorbents depends on the dolomite phosphating conditions which determine the chemical and phases composition of sorbents, acid-base properties and consequently various selective-sorption properties with respect to radionuclides  $^{60}\text{Co}$  and  $^{85}\text{Sr}$  in aqueous and modeling seawater solutions. The most effective sorbent of radionuclides  $^{60}\text{Co}$  and  $^{85}\text{Sr}$  is a sample consisting of tertiary phosphates of calcium, magnesium and magnesium ammonium phosphate (FD–2) due to alkaline surface properties. The high sorption selectivity of the FD–2 sorbent with respect to the  $^{60}\text{Co}$  radionuclide was established. The sorbent retains almost completely the sorption characteristics with respect to radionuclide  $^{60}\text{Co}$  in solutions with a maximum salt content of 35 g/L ( $K_d$   $^{60}\text{Co}$   $0,4 \times 10^4$  см<sup>3</sup>/г, 88 % degree of recovery). High selective-sorption properties of this sorbent are retained when the radionuclides  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{85}\text{Sr}$  are extracted from the multicomponent solution.

**Keywords:**

*sorbents, Ca–Mg phosphates, dolomite,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ , liquid radioactive wastes, seawater.*

В процессе эксплуатации предприятий атомной промышленности (атомных электростанций, судов атомного флота, специализированных химико-металлургических комбинатов) накапливается огромное количество жидких радиоактивных отходов (ЖРО) сложного солевого и радионуклидного состава, поэтому минимизация объёма таких отходов и переводение их в форму, пригодную для экономически приемлемого и экологически безопасного захоронения, являются одними из важнейших и актуальных задач предприятий атомной промышленности [1]. Среди радионуклидов наиболее высокую опасность для человека и окружающей среды представляют долгоживущие радионуклиды  $^{137}\text{Cs}$  ( $\tau_{1/2} = 30,2$  лет),  $^{90}\text{Sr}$  ( $\tau_{1/2} = 28,8$  лет) и  $^{60}\text{Co}$  ( $\tau_{1/2} = 5,3$  лет).

Чрезвычайно высокий научный и практический интерес для решения данных задач представляют сорбционные материалы, обладающие высокой ёмкостью и селективностью по отношению к извлекаемым катионам. Как свидетельствуют многочисленные исследования, к таким материалам относятся фосфаты кальция, среди которых наибольшей известностью пользуются природные фосфаты и гидроксипатит. Вместе с тем, наши предыдущие работы показали, что фосфаты кальция и магния неапатитовой структуры значительно превосходят гидроксипатит по ёмкости поглощения ионов целого ряда двух- и трехвалентных металлов [2–6] благодаря комплексу протекающих процессов, включающих ионный обмен, растворение — осаждение, топохимическое взаимодействие на границе раздела фаз. Отличительной особенностью фосфатных сорбентов является их высокая радиационная устойчивость, возможность их использования в широком диапазоне pH очищаемых растворов, низкая растворимость образующихся фосфатов, что обеспечивает прочное удержание радионуклидов. Кроме этого, фосфатные материалы легко подвергаются цементированию.

Производство синтетических фосфатов кальция и магния является достаточно дорогостоящим, однако применение природного сырья может способствовать его удешевлению. В частности, в качестве источника кальция и магния может быть использован доломит, широко распространенный во многих странах.

Целью настоящей работы было изучение процесса поглощения радионуклидов  $^{60}\text{Co}$  и  $^{85}\text{Sr}$  из модельных растворов морской воды в интервале концентраций солевого содержания 0–35 г/л фосфатными сорбентами различного состава.

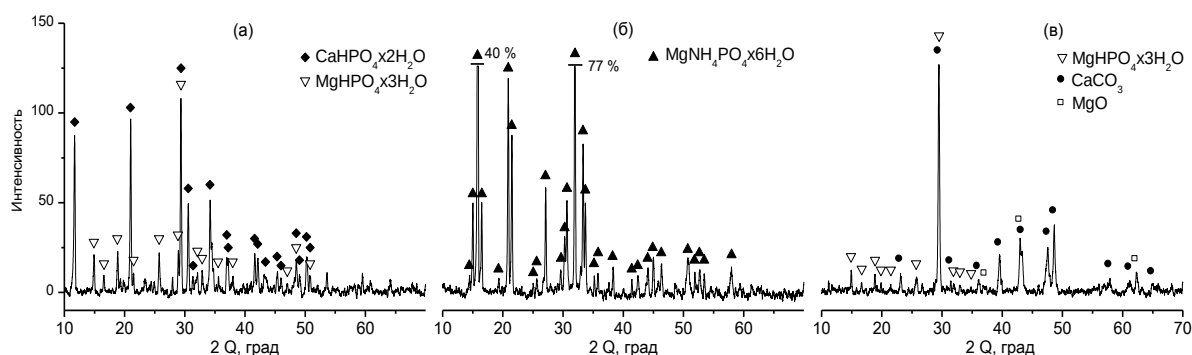
**Объектами исследования** являлись фосфатные сорбенты, полученные различными способами из природного доломита месторождения Руба (Витебская область, Республика Беларусь). Для облегчения процесса фосфатирования доломит подвергали предварительной термической активации при температуре 800 °С. Термообработанный материал по химическому составу представляет собой смесь MgO и CaCO<sub>3</sub>. Условия

дальнейшего фосфатирования и состав полученных материалов на основании проведенного химического и рентгенофазового анализов приведены в таблице и на рис. 1.

Условия получения сорбентов и их состав [3]

| Образец | Условия получения           |                                                             | Химический состав, ммоль/г |      |                 | Брутто состав                                                                                                                                                                                 |
|---------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------|------|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|         | предварительное растворение | фосфатирующий агент                                         | Ca                         | Mg   | PO <sub>4</sub> |                                                                                                                                                                                               |
| ФД-1    | —                           | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (C = 20 %)                   | 3,91                       | 1,99 | 4,93            | Ca <sub>2</sub> Mg(HPO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·8,7H <sub>2</sub> O [3]                                                                                                                   |
| ФД-2    | HNO <sub>3</sub>            | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + NH <sub>4</sub> OH (pH 10) | 1,84                       | 3,07 | 3,78            | CaMg <sub>1,5</sub> (NH <sub>4</sub> )(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12,5H <sub>2</sub> O [3]                                                                                               |
| ФД-3    | —                           | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                            | 5,27                       | 5,09 | 1,56            | Ca <sub>0,6</sub> Mg <sub>x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>y</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>1,6-y</sub><br>(CaCO <sub>3</sub> ) <sub>4,7</sub> (MgO) <sub>5,1-x</sub> ·7,8H <sub>2</sub> O [4] |

Рис. 1. Дифрактограммы фосфатных сорбентов ФД-1 (а); ФД-2 (б) и ФД-3 (в)



Как видно из представленных данных, на основе доломита варьированием условий синтеза могут быть получены фосфатные соединения, отличающиеся формой фосфатного аниона — гидрофосфаты (ФД-1), средние (ФД-2) и смешанные фосфаты (ФД-3), молярными соотношениями Ca/Mg и (Ca + Mg) / P, а также наличием примесных фаз (ФД-2, ФД-3). Некоторое несоответствие представленных дифрактограмм соединений их брутто составам объясняется тем, что средние фосфаты кальция и магния, как правило, представляют собой рентгеноаморфные соединения, характеризующиеся рефlekсами низкой интенсивности, в то время как магнийаммонийфосфат представляет собой соединение с высокой степенью кристалличности.

Различие в катионном и анионном составе сорбентов находит отражение в особенностях их кислотно-основных характеристик в растворах с различным значением pH. Изменение pH исходных растворов после контакта с сорбентами позволяет определить такое важное свойство поверхности сорбента, как pH точки нулевого заряда (pH<sub>тнз</sub>). При изменении pH раствора меняется также заряд анионов и катионов на поверхности сорбента, что существенно сказывается на способности сорбента связывать тот или иной ион. Как известно, участок равновесных значений pH на горизонтальном плато соответствует значениям pH<sub>тнз</sub> (рис. 2). Для исследуемых сорбентов полученные значения pH<sub>тнз</sub> возрастают в ряду ФД-1 < ФД-3 < ФД-2, составляя значения 7,2, 7,34 и 8,4 соответственно.

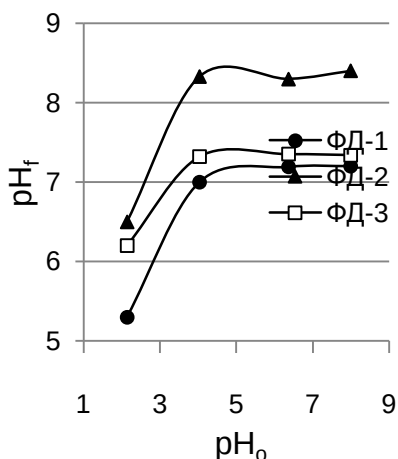


Рис. 2. Влияние pH исходных растворов (pH<sub>0</sub>) с солесодержанием 35,0 г/л на изменение pH растворов после контакта с сорбентами (pH<sub>т</sub>)

**Извлечение радионуклидов <sup>60</sup>Co и <sup>85</sup>Sr из водных растворов** и модельных растворов морской воды концентрацией 5,0–35,0 г/л изучали в статических условиях при комнатной температуре, соотношение твердой и жидкой фазы составляло  $m : V = 0,1 : 50$  г/мл, навески сорбентов выдерживали в растворе 24 ч, pH  $8,0 \pm 0,5$ . Исходный раствор готовили растворением хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов MCl (M = K, Na) или MCl<sub>2</sub> (M = Mg, Ca) и MgSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O в дистиллированной воде [5]. Состав модельного раствора с солесодержанием 35,0 г/л примерно соответствует составу реальной морской воды.

Сорбционные способности сорбентов оценивали по степени извлечения ( $S$ , %) и коэффициенту распределения ( $K_d$ , см<sup>3</sup>/г) радионуклидов <sup>60</sup>Co и <sup>85</sup>Sr, рассчитываемых по формулам (1) и (2):

$$S = \frac{A_{\text{init}} - A_{\text{eq}}}{A_{\text{init}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$K_d = \frac{A_{\text{init}} - A_{\text{eq}}}{A_{\text{eq}}} \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

где  $A_{\text{init}}$  и  $A_{\text{eq}}$  (кБк/л) активности растворов до и после взаимодействия с растворами соответственно (MKS AT1315 γ, β-spectrometer, Atomtex, Беларусь).

Эксперименты по извлечению радионуклидов из многокомпонентной смеси <sup>60</sup>Co + <sup>85</sup>Sr + <sup>137</sup>Cs осуществляли из водного раствора при продолжительности контакта с сорбентами 2 ч.

Для установления характера химических и фазовых процессов, происходящих при контакте сорбентов с радионуклидами кобальта и стронция, проводили рентгенографическое исследование сорбентов, насыщенных в растворах нитратов кобальта и стронция ( $C = 1000$  мг/л) в течение 24 ч в водном и солевом растворе.

**Результаты исследований** показали, что сорбенты существенно отличаются по своей активности в процессах поглощения радионуклидов <sup>60</sup>Co и <sup>85</sup>Sr из водных и солевых растворов. Максимальную сорбционную активность все изученные сорбенты проявили в процессах извлечения радионуклида <sup>60</sup>Co (рис. 3, а, б).

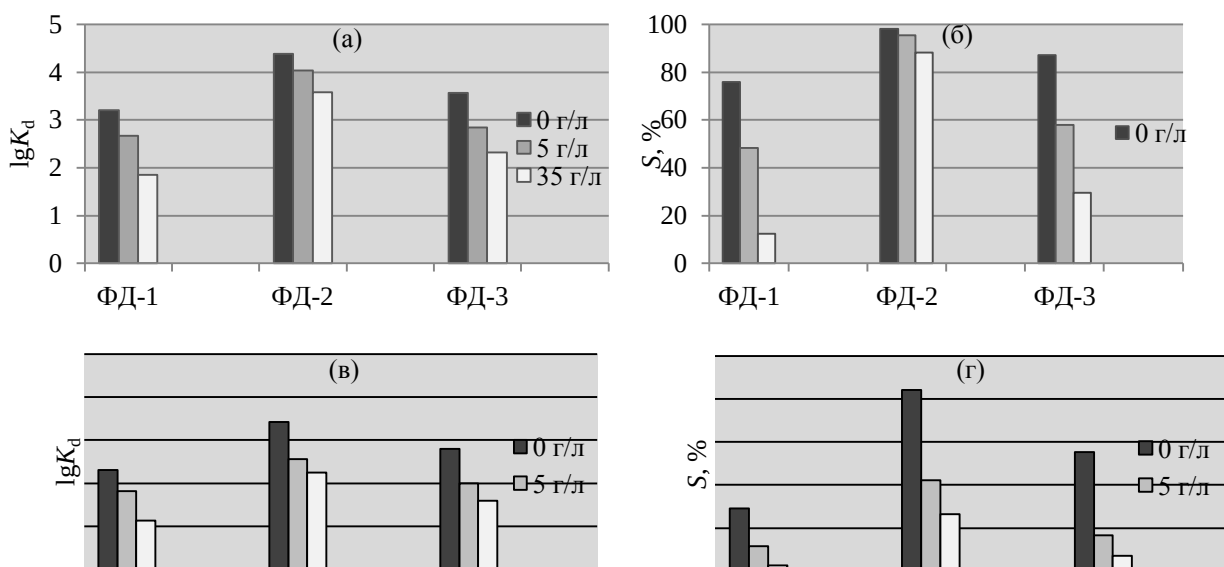


Рис. 3. Сравнительная характеристика фосфатных сорбентов по коэффициенту распределения (а, в) и степени извлечения (б, г) радионуклидов <sup>60</sup>Co (а, б) и <sup>85</sup>Sr (в, г) из модельных растворов морской воды различной концентрации

Среди сорбентов наиболее высокие сорбционные показатели получены для сорбента ФД-2, представляющего собой смесь средних фосфатов кальция, магния и магнийаммонийфосфата. Степень извлечения радионуклида <sup>60</sup>Co на данном сорбенте достигает 98 % из водного раствора, в то время как для сорбентов ФД-1 и ФД-3 соответствующие значения составляют 76 и 87 %. При этом сорбент ФД-2 сохраняет селективно-сорбционные свойства в солевых растворах. При увеличении концентрации солевого фона от 5 до 35 г/л степень извлечения радионуклида <sup>60</sup>Co уменьшается до 95 и 88 % соответственно, т. е. всего на 3–10 % по сравнению с водным раствором. В то же время для двух других сорбентов степень извлечения <sup>60</sup>Co из модельных растворов с солесодержанием 5 и 35 г/л снижается до 48 и 12 % для ФД-1, а для ФД-3 — до 58 и 30 %. Значения  $K_d$  при использовании сорбента ФД-2 в водном растворе составляет  $2,4 \times 10^4$  см<sup>3</sup>/г, а в модельных солевых растворах концентрацией 5 и 35 г/л —  $1,1 \times 10^4$  и  $0,4 \times 10^4$  см<sup>3</sup>/г соответственно. Для ФД-1 соответствующие значения  $K_d$  составляют  $1,6 \times 10^3$ ,  $0,5 \times 10^3$  и  $0,1 \times 10^3$  см<sup>3</sup>/г, для ФД-3 —  $3,7 \times 10^3$ ,  $0,7 \times 10^3$  и  $0,2 \times 10^3$  см<sup>3</sup>/г. Согласно представленным данным, по сорбционным показателям сорбенты ФД-1 и ФД-3 мало отличаются друг от друга, в то время как сорбенту ФД-2 они уступают более чем на порядок. В целом по эффективности в процессе поглощения радионуклида <sup>60</sup>Co сорбенты располагаются в ряд ФД-2 > ФД-3 > ФД-1.

В процессах извлечения радионуклида <sup>85</sup>Sr более высокие показатели также получены на сорбенте ФД-2, а минимальные — на ФД-1 (рис. 3, в, г). Так, степень извлечения радионуклидов из водного раствора сорбентом ФД-2 составила 84 %, из модельного раствора с минимальным солесодержанием 5 г/л этот показатель уменьшился вдвое (42 %), а из наиболее насыщенного раствора (35 г/л) — в три раза (26%). Для сорбента ФД-1 степень извлечения <sup>85</sup>Sr в аналогичных условиях резко понизилась до 29, 11 и 3 %. Максимальное значение  $K_d$  радионуклида <sup>85</sup>Sr из водного раствора на сорбенте ФД-2 на порядок ниже, чем радионуклида

$^{60}\text{Co}$  ( $2,7 \times 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ ), и в солевом растворе концентрацией 35 г/л уменьшается еще на один порядок — до  $0,2 \times 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ . Для сорбента ФД–3 эти показатели составили  $6,3 \times 10^2$  и  $0,4 \times 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$ , а для ФД–1 —  $2,1 \times 10^2$  и  $0,1 \times 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$ . Отличие сорбционно-селективных свойств сорбентов наглядно демонстрируют дифрактограммы продуктов сорбции, полученных при взаимодействии сорбентов с растворами нитратов стабильных солей кобальта и стронция, содержащих макроколичества ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  (рис. 4).

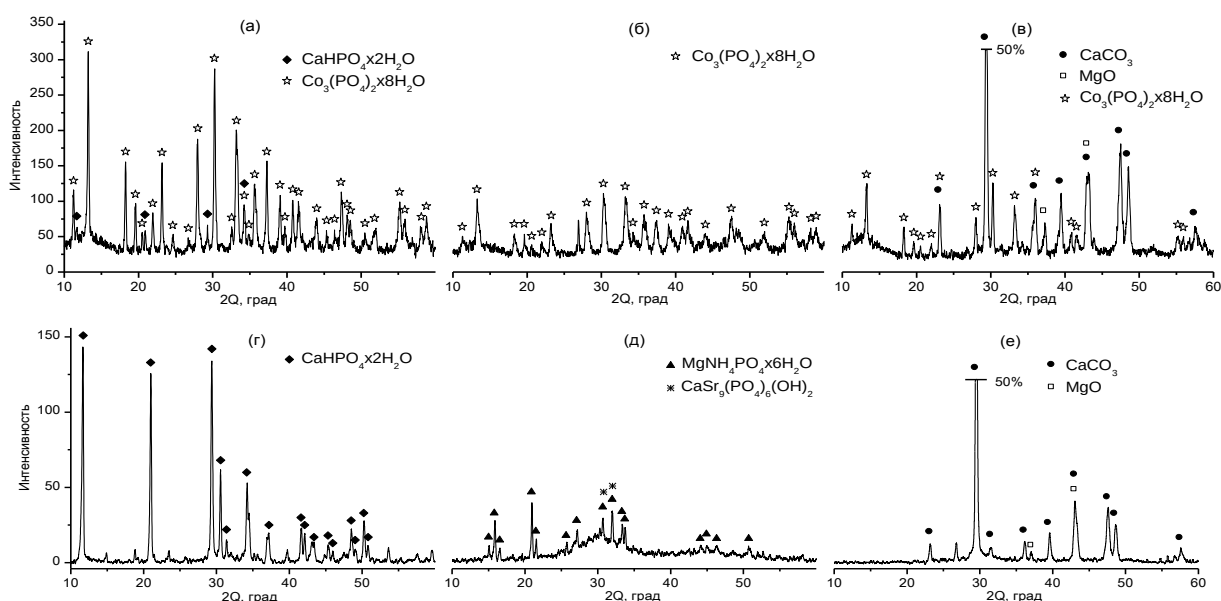
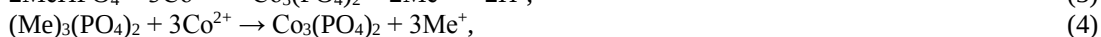


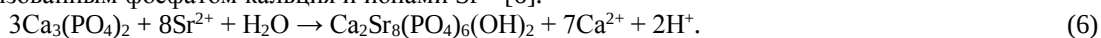
Рис. 4. Дифрактограммы сорбентов ФД–1 (а, з), ФД–2 (б, д) и ФД–3 (в, е) после контакта с растворами  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (а–в) и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (з–е)

На дифрактограммах образцов ФД–1 и ФД–2 после взаимодействия с ионами  $\text{Co}^{2+}$  практически полностью исчезают рефлексы исходных фаз фосфатов кальция и магния, за исключением небольшой примеси  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в составе ФД–1 (рис. 4, а–в), а фазовый состав продуктов представлен фосфатом кобальта  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . В составе продуктов сорбции сорбента ФД–3 в отличие от первых двух сорбентов наряду с рефлексами фосфата кобальта наблюдается сохранение фаз карбоната кальция и оксида магния. При этом содержание фосфата кобальта по данным рентгенографии составляет 26,4 %, что соответствует содержанию кальциево-магниевых фосфатов в ФД–3. Полученные данные свидетельствуют о том, что нефосфатные фазы практически не принимают участие в поглощении кобальта из раствора, а фосфаты магния полностью реагируют с ионами кобальта, превосходя по сорбционной активности фосфаты кальция. Протекающие процессы можно представить следующими схемами:



где Me — Ca и Mg.

Согласно данным рентгенофазового анализа, в продуктах сорбции сорбентов ФД–1 и ФД–3 после взаимодействия с ионами  $\text{Sr}^{2+}$  также исчезли рефлексы гидрофосфата магния (рис. 4, з, е), а интенсивность рефлексов магнийаммонийфосфата в составе ФД–2 существенно уменьшилась (рис. 4, д). Так же как и при взаимодействии с ионами кобальта, на дифрактограмме сорбента ФД–3 сохранились рефлексы нефосфатных фаз. Отличительной особенностью дифрактограмм осадков после взаимодействия с ионами  $\text{Sr}^{2+}$  является отсутствие новых стронцийсодержащих фаз и сохранение фазы гидрофосфата кальция в составе ФД–1. Это объясняется сравнительно низкой концентрацией ионов  $\text{Sr}^{2+}$  и невысоким их поглощением сорбентами, что недостаточно для образования новой фазы или ее детектирования используемым методом. С другой стороны, для фосфатов стронция характерна слабокристаллизованная структура. Присутствие на дифрактограмме гидрофосфата кальция обусловлено его низкой активностью в процессах взаимодействия с ионами  $\text{Sr}^{2+}$  [2]. Появление слабых рефлексов Ca–Sr апатита можно объяснить протеканием гетерогенной химической реакции между слабокристаллизованным фосфатом кальция и ионами  $\text{Sr}^{2+}$  [6]:



Наличие хорошо окристаллизованной фазы фосфата кобальта и образование рентгеноаморфного продукта с ионами стронция могут быть обусловлены различным механизмом взаимодействия фосфатных сорбентов с ионами кобальта и стронция. Так, фосфаты кобальта могут образоваться в процессе растворения



магнийфосфатных фаз и осаждения новой фосфатной фазы, а взаимодействие с ионами стронция может протекать на границе раздела фаз вследствие реакций замещения и ионного обмена.

Различие в сорбционно-селективных свойствах сорбентов по отношению к радионуклидам обусловлены как их химическим составом, так и кислотно-основными свойствами [5]. Как уже отмечалось, увеличение сорбционной активности сорбентов происходит в ряду  $\text{ФД-2} > \text{ФД-3} > \text{ФД-1}$ , что симбатно уменьшению щелочных свойств и, соответственно,  $\text{pH}_{\text{тнз}}$  сорбентов (рис. 2).

Высокие сорбционные показатели фосфатных сорбентов позволяют проводить извлечение радионуклидов из мультikomпонентного раствора. В ходе пробного эксперимента по извлечению радионуклидов из их смеси (рис. 5) установлено, что в многокомпонентных растворах практически сохраняются закономерности селективно-сорбционных свойств по отношению к радионуклидам, полученные в однокомпонентных водных растворах. Так, при использовании наиболее активного сорбента — ФД-2 — степень извлечения  $^{60}\text{Co}$  достигает 98 % при  $K_d 2,6 \times 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $^{85}\text{Sr}$  — 75 % и  $K_d 1,5 \times 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ , что фактически соответствует этим показателям при сорбции из однокомпонентных растворов. Это свидетельствует о независимом поглощении радионуклидов сорбентом, что может быть объяснено тем, что радионуклиды присутствуют в растворе в микроконцентрациях —  $10^{-8}$ – $10^{-12}$  моль/л, и следовательно, их содержание многократно меньше количества сорбционных центров. Кроме того, можно предположить, что поглощение различных радионуклидов происходит разными компонентами сорбента, что снижает конкуренцию между радионуклидами. Наибольшее отклонение от показателей в однокомпонентных растворах наблюдается при проведении сорбции на сорбенте ФД-1.

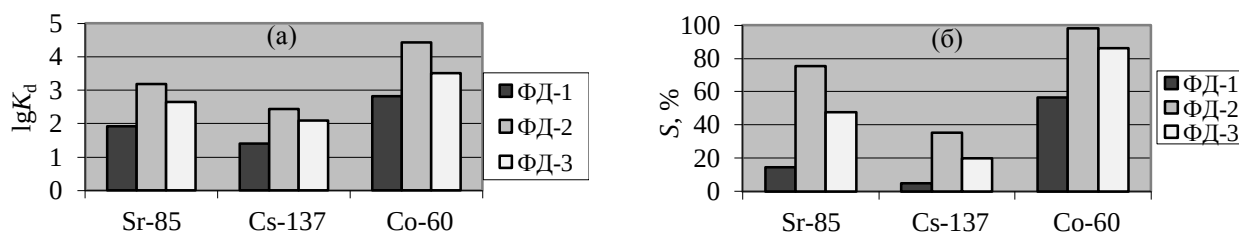


Рис. 5. Сравнительная характеристика фосфатных сорбентов по коэффициенту распределения (а) и степени извлечения (б) радионуклидов  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{85}\text{Sr}$  из водного раствора

**Таким образом,** проведенные исследования показали, что сорбенты, полученные кислотным и бескислотным фосфатированием термообработанного доломита, обладают различными селективно-сорбционными свойствами по отношению к радионуклидам  $^{60}\text{Co}$  и  $^{85}\text{Sr}$  в водных растворах и модельных растворах морской соли. Эффективность фосфатных сорбентов на основе доломита зависит от условий фосфатирования доломита, которые определяют химический и фазовый состав сорбента и их кислотно-основные свойства. Наиболее эффективным сорбентом радионуклидов  $^{60}\text{Co}$  и  $^{85}\text{Sr}$  является образец, состоящий из средних фосфатов кальция, магния и магнийаммонийфосфата, что обусловлено щелочными свойствами поверхности. Высокие селективно-сорбционные свойства данного сорбента сохраняются при извлечении радионуклидов  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{85}\text{Sr}$  из многокомпонентного раствора.

## Литература

1. Management of low and intermediate level radioactive wastes with regard to their chemical toxicity, IAEA-TECDOC–1325, Vienna, 2002. 71 p.
2. Sorption of strontium ions from solutions onto calcium and magnesium phosphates / A. I. Ivanets et al. // Radiochemistry. 2014. Vol. 56. P. 32–37.
3. Ivanets A. I., Kitikova N. V., Shashkova I. L. Sorption wastewater treatment from metal ions using modified phosphate dolomite // Environ. Sci. Eng. Vol. 4: Water Pollution. New Delhi: Studium Press, 2015. P. 284–312.
4. Исследование взаимодействия одно-, двух- и трехзамещенных ортофосфатов натрия с термоактивированным доломитом / А. И. Иванец и др. // ЖПХ. 2015. Т. 88, № 11. С. 41–46.
5. Batch study of  $^{85}\text{Sr}$  adsorption from synthetic seawater solutions using phosphate sorbents / N. V. Kitikova et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. DOI 10.1007/s10967-017-5592-4.
6. Effect of phase composition on sorption behavior of Ca–Mg phosphates towards Sr (II) ions in aqueous solution / I. L. Shashkova et al. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2017. Vol. 80. P. 787–796.

## Сведения об авторах

### Китикова Наталья Владиленовна

кандидат химических наук, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь  
kitikova@mail.ru

### Иванец Андрей Иванович

доктор химических наук, доцент, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь  
andreiiivanets@yandex.ru

**Шашкова Ирина Лукинична**

кандидат химических наук, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь  
shashkova@igic.bas-net.by

**Радкевич Артем Валерьянович**

ученый секретарь, Объединенный институт энергетических и ядерных исследований — Сосны НАН Беларуси,  
г. Минск, Республика Беларусь  
artem-rav@yandex.by

**Шемет Людмила Васильевна**

младший научный сотрудник, Объединенный институт энергетических и ядерных исследований — Сосны НАН Беларуси,  
г. Минск, Республика Беларусь  
shemet.1992@mail.ru

**Зарубо Александр Михайлович**

научный сотрудник, Объединенный институт энергетических и ядерных исследований — Сосны НАН Беларуси,  
г. Минск, Республика Беларусь  
zarubaalex@gmail.com

**Kitikova Natalja Vladilenovna**

PhD (Chemistry), Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk,  
Republic of Belarus  
kitikova@mail.ru

**Ivanets Andrei Ivanovich**

Dr. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus,  
Minsk, Republic of Belarus  
andreiivanets@yandex.ru

**Shashkova Irina Lukinichna**

PhD (Chemistry), Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus,  
Minsk, Republic of Belarus  
shashkova@igic.bas-net.by

**Radkevich Artyom Valerjanovich**

Scientific Secretary, Joint Institute for Power and Nuclear Research — Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus,  
Minsk, Republic of Belarus  
artem-rav@yandex.by

**Shemet Lyudmila Vasiljevna**

Junior Researcher, Joint Institute for Power and Nuclear Research — Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus,  
Minsk, Republic of Belarus  
shemet.1992@mail.ru

**Zarubo Alexander**

Researcher, Joint Institute for Power and Nuclear Research — Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus,  
Minsk, Republic of Belarus  
zarubaalex@gmail.com

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.285-289

УДК 621.762.242

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ СПЛАВА Mo–W  
ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАРАМИ МАГНИЯ**

**В. Н. Колосов, М. Н. Мирошниченко, Т. Ю. Прохорова**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

**Аннотация**

Исследована возможность получения порошков сплава Mo–W восстановлением парами магния сложных оксидов  $MgW_{0,3}Mo_{0,7}O_4$  и  $CaW_{0,3}Mo_{0,7}O_4$  при температуре 750 °С и остаточном давлении аргона 5–10 кПа. Получены порошки сплава Mo–W с рассчитанным рентгенографическим способом средним размером кристаллитов 10–35 нм. При восстановлении обоих оксидов наблюдалось разделение продуктов реакции, заключающееся в отложении вне реакционной зоны основной массы оксида магния. Показано, что при повышении остаточного давления масса отложений MgO вне реакционной зоны возрастает.

**Ключевые слова:**

*пары, магний, восстановление, вольфрам, молибден, порошок, сплав Mo–W.*

# INVESTIGATION OF THE OBTAINING OF Mo–W ALLOY FROM COMPLEX OXIDES BY MAGNESIUM VAPOURS REDUCTION

V. N. Kolosov, M. N. Miroshnichenko, T. Yu. Prokhorova

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

## Abstract

The possibility of obtaining powders of the Mo–W alloy reducing complex  $\text{MgW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$  and  $\text{CaW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$  oxides by magnesium vapor at a temperature of 750 °C and an argon residual pressure of 5–10 kPa, has been investigated. Powders of the Mo–W alloy were obtained; the average crystallite size of 10–35 nm was calculated by the X-ray method. The separation of the reaction products was observed during the reduction of both oxides. It was the deposition of the bulk of magnesium oxide outside the reaction zone. It has shown that with increasing residual pressure the quantity of MgO deposits outside the reaction zone increases.

## Keywords:

vapours, magnesium, reduction, tungsten, molybdenum, powder, Mo–W alloy.

Молибден и вольфрам во всем диапазоне концентраций образуют непрерывную серию изоморфных твердых растворов [1]. Такое поведение обусловлено сходством их кристаллических структур (ОЦК) и близкими атомными радиусами ( $W$  — 0,193 нм,  $Mo$  — 0,190 нм). Наиболее исследованные и часто используемые сплавы Mo–W содержат от 20 до 50 мас. %  $Mo$  [2, 3]. Они обладают лучшей коррозионной стойкостью в агрессивных средах по сравнению с молибденом или вольфрамом [4, 5]. Высокая температура плавления, химическая инертность и повышенная прочность этих сплавов делают актуальным их применение в различных областях техники [6, 7].

Основным способом получения сплавов Mo–W является вакуумно-дуговое плавление. Однако способ является очень энергоемким ввиду использования для плавления высоких температур и вакуума. Кроме того, из-за большого различия в температурах плавления молибдена (2620 °C) и вольфрама (3420 °C) сплавляемые компоненты плохо перемешиваются. Полученный вакуумно-дуговым плавлением слиток сплава может быть легко превращен в различные изделия простой формы. Для изделий, имеющих сложную форму вследствие высокой температуры плавления, обычно требуется использование порошковой металлургии. Для изготовления таких порошков используют технологии сплавления путем высокоэнергетического механического размола компонентов [5, 6], термическое разложение карбониллов  $W(CO)_6$  и  $Mo(CO)_6$  [3] и другие методы [8]. Однако они являются энергоемкими, требуют дорогостоящего оборудования и, как правило, дают на выходе порошки с недостаточно невысокой удельной поверхностью.

Ранее было показано, что перспективным способом получения порошков вольфрама и молибдена с высокой удельной поверхностью является восстановление парами магния при температуре 700–800 °C оксидных соединений, содержащих тугоплавкие оксиды [9]. Способ позволяет контролировать температуру в реакционной зоне за счет изменения скорости испарения металла-восстановителя. Поскольку восстановление идет во всем объеме частицы прекурсора, полученный порошок характеризуется нанопористой структурой, которая образуется после удаления прослоек оксида магния выщелачиванием растворами минеральных кислот. При такой структуре частиц порошка величина его удельной поверхности определяется поверхностью образовавшихся пор. Количество прослоек и, следовательно, удельная поверхность и размер частиц порошка металла зависят от содержания  $MgO$  или  $CaO$  в сложном оксиде.

Цель настоящей работы — исследование возможности получения высокодисперсных порошков бинарных сплавов Mo–W методом восстановления сложных оксидов этих металлов парами магния.

При восстановлении простой смеси оксидов будет образовываться механическая смесь порошков вольфрама и молибдена. Образование сплава затруднено по следующим причинам. Во-первых, взаимная диффузия и атомная подвижность в системе  $W$ – $Mo$  является низкой даже при высоких температурах [10], и, кроме того, прослойки из оксидов  $MgO$  и  $CaO$ , образующиеся в результате восстановления оксидов, служат в качестве диффузионного барьера. Поэтому для получения сплава Mo–W использовали предварительно синтезированные сложные оксиды, содержащие оба металла. Снижение температуры сплавообразования при восстановлении таких соединений происходит за счет более плотной упаковки компонентов сплава и, тем самым, уменьшения диффузионного пути атомов вольфрама и молибдена в процессе образования твердого раствора.

В качестве прекурсоров использовали 2 вида сложных оксидов:  $\text{CaW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$  и  $\text{MgW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$ . Для их синтеза смесь 26 г  $MoO_3$  («ч.»), 18 г  $WO_3$  («ч.») и 14 г  $CaO$  («ч.») или 23 г  $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_2$  («ч. д. а.») перемешивали верхнеприводной мешалкой в стакане в 100 мл  $H_2O$  в течение 1,5 ч со скоростью 400 оборотов мин<sup>–1</sup>. Высушенную шихту спекали в слегка уплотненном состоянии при 600 °C в течение 5 ч. После первого спекания в шихте обоих видов оставалось порядка 15 %  $WO_3$ , поэтому проводили второе спекание при 800 °C в течение 4 ч.

Аппаратура, методика получения и исследования порошков аналогичны использованным ранее [9]. Процесс вели в атмосфере паров магния и высокочистого аргона. Емкость с магнием марки «М95» устанавливали

на дно реакционного стакана. Навеску прекурсоров массой 3 г загружали в металлические тигли, которые устанавливали над емкостью с магнием. Над тиглями помещали экран, расстояние от которого до поверхности прекурсора составляло 30 мм. Реакционный стакан закрывали крышкой, в центре которой имелось отверстие для чехла термодомы. Сборку помещали в реторту из нержавеющей стали, которую герметизировали, вакуумировали, наполняли инертным газом и нагревали до требуемой температуры при закрытой крышке реакционного стакана, чтобы избежать потери магния. Процесс восстановления вели при температуре 750 °С и остаточном давлении аргона  $P$  5 и 10 кПа в течение 4 ч. Продукты восстановления обрабатывали 10 %-м раствором соляной кислоты («х. ч.») для удаления MgO и CaO. Полученный металлический порошок отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили на воздухе при температуре 80 °С. Средний размер кристаллитов ( $d$ ) рассчитывали рентгенографическим способом по величине областей когерентного рассеяния. Для этого использовали уравнение Шерера [11]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta},$$

где форм-фактор  $K = 0,94$ ; длина волны рентгеновского излучения  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ;  $\beta$  — ширина на половине высоты дифракционного пика;  $\theta$  — угол Брэгга.

Согласно данным рентгеноспектрального анализа молярное отношение Mo к W в синтезированных оксидах составляло 2 : 1, что соответствует соединениям  $\text{CaW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$  и  $\text{MgW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$ . Рентгенофазовый анализ (РФА) показал отсутствие в соединениях других фаз.

Восстановление оксидов обоих типов проводили одновременно в одинаковых условиях. Фотографии тиглей с реакционными массами после их восстановления приведены на рис. 1. Видно, что после восстановления  $\text{MgW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$  при остаточном давлении 5 кПа реакционная масса представляет собой порошок черного цвета без каких-либо признаков расслоения продуктов реакции или их выделения вне зоны загрузки. После восстановления  $\text{CaW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$  в этих же условиях на внутренней боковой поверхности тигля выше уровня его загрузки и на поверхности реакционной массы отчетливо наблюдаются отложения в виде корки вещества белого цвета. При повышении остаточного давления в реакторе до 10 кПа такие же корки формируются и после восстановления  $\text{MgW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$ . Восстановление  $\text{CaW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$  при повышении давления до 10 кПа приводит к утолщению белой корки на поверхности и увеличению площади отложений белого вещества на экране, расположенном над ним.



Рис. 1. Тигли с реакционной массой (1, 3) после восстановления и соответствующие им экраны (2, 4); прекурсоры:  $\text{MgW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$  (левые тигли) и  $\text{CaW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$  (правые тигли); остаточное давление в реакторе: 1, 2 — 5 кПа; 3, 4 — 10 кПа

Согласно данным РФА, белое вещество, выделяющееся на поверхности реакционных масс и на экранах после восстановления  $\text{MgW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$  и  $\text{CaW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$ , представляет собой чистый оксид магния (рис. 2). По результатам атомно-эмиссионного анализа содержание вольфрама и молибдена в нем не превышает  $(3-4) \cdot 10^{-2}$  мас. %. Результаты исследования влияния химического состава прекурсора и остаточного давления аргона в реакторе на фазовый состав порошков и средний размер кристаллитов приведены на рис. 3 и в таблице.

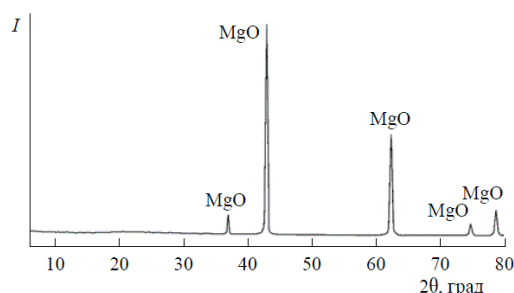


Рис. 2. Дифрактограмма белого вещества с экрана после восстановления  $\text{MgW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$  и  $\text{CaW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$  при остаточном давлении аргона 10 кПа

| № | Условия восстановления |        | Характеристики порошка до (верхняя строка образцов) и после (нижняя строка) отмытки |                          |       |       |                   |
|---|------------------------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------|-------|-------------------|
|   | Прекурсор              | P, кПа | РФА                                                                                 | $\beta_{(Mo-W)}$ , град. |       |       | $d_{(Mo-W)}$ , нм |
|   |                        |        |                                                                                     | (110)                    | (200) | (211) |                   |
| 1 | $MgW_{0,3}Mo_{0,7}O_4$ | 5      | Сплав Mo–W, MgO                                                                     | 0,693                    | 0,670 | 1,100 | $12 \pm 3$        |
|   |                        |        | Сплав Mo–W                                                                          | 0,439                    | 0,497 | 0,508 | $20 \pm 1$        |
| 2 | $MgW_{0,3}Mo_{0,7}O_4$ | 10     | Сплав Mo–W, MgO                                                                     | 0,401                    | 0,403 | 0,464 | $22 \pm 1$        |
|   |                        |        | Сплав Mo–W                                                                          | 0,331                    | 0,360 | 0,387 | $25 \pm 2$        |
| 3 | $CaW_{0,3}Mo_{0,7}O_4$ | 5      | Сплав Mo–W, CaO, MgO                                                                | 0,4367                   | 0,373 | 0,357 | $21 \pm 1$        |
|   |                        |        | Сплав Mo–W                                                                          | 0,331                    | 0,291 | 0,246 | $27 \pm 1$        |
| 4 | $CaW_{0,3}Mo_{0,7}O_4$ | 10     | Сплав Mo–W, CaO                                                                     | 0,303                    | 0,315 | 0,358 | $30 \pm 1$        |
|   |                        |        | Сплав Mo–W                                                                          | 0,248                    | 0,275 | 0,289 | $35 \pm 1$        |

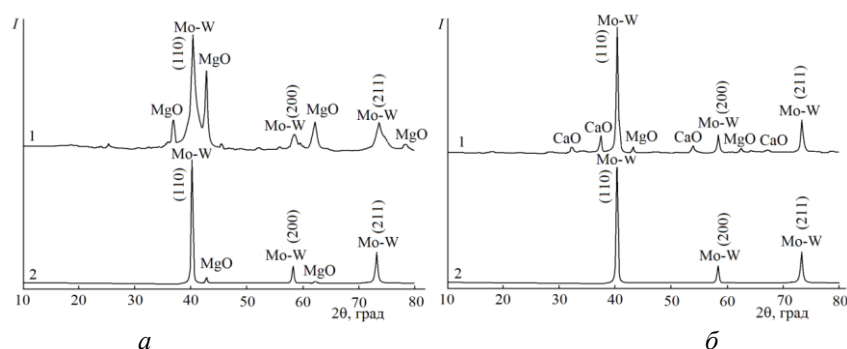


Рис. 3. Дифрактограммы порошков полученных восстановлением  $MgW_{0,3}Mo_{0,7}O_4$  (а) и  $CaW_{0,3}Mo_{0,7}O_4$  (б) Остаточное давление в реакторе: а1, б1 — 5 кПа, а2, б2 — 10 кПа; а1 — реакционная масса; а2 и б1 — неотмытые порошки, извлеченные из-под верхних плотных слоев MgO; б2 — отмытый порошок

Формирование фазы твердого раствора Mo–W в результате восстановления прекурсоров обоих типов подтверждено появлением на дифрактограммах отражений соответствующих кристаллических плоскостей (110), (200), (211) — рис. 3. Из данных таблицы видно, что средний размер кристаллитов  $d_{(Mo-W)}$  в порошках, полученных при восстановлении обоих прекурсоров, увеличивается с повышением остаточного давления в реакторе. Более низкие значения размеров кристаллитов порошка сплава, полученного при восстановлении  $MgW_{0,3}Mo_{0,7}O_4$  при 5 кПа (табл.), по-видимому, обусловлены отсутствием переноса MgO из реакционной зоны, прослойки которого затрудняют коагуляцию частиц металла в процессе восстановления. При повышении давления до 10 кПа происходит удаление части оксида магния из структуры восстановленных частиц оксидных соединений, что приводит к укрупнению частиц сплава за счет коагуляции. Как видно из данных, приведенных в таблице, значения  $\beta$  после отмытки порошков снижаются и, соответственно, увеличиваются значения  $d_{(Mo-W)}$ . По-видимому, это обусловлено вымыванием из порошка наиболее мелких частиц металла.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект 18-03-00248.*

## Литература

1. Naidu S. V. N., Sriramamurthy A. M., Rao P. R. The Mo–W (Molybdenum–Tungsten) System // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1984. Vol. 5, no 2. P. 177–180.
2. Leichtfried G. Refractory metals // Landolt-Börnstein, New Series VIII/2A2, 12-1 12-24. N. Y.: Springer, 2008.
3. Consolidation behavior of W–20–40 wt. % Mo nanoalloys synthesized by thermal decomposition method / P. K. Sahoo et al. // Int. J. Refractory Metals and Hard Mater. 2015. Vol. 51. P. 124–129.
4. Сплавы системы Mo–W / В. Абабков и др. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1975. Т 17, № 11. С. 907–910.
5. Sintering kinetics study of mechanically alloyed nanocrystalline Mo–30 wt. % W / B. Paul et al. // Thermochimica Acta. 2011. Vol. 512, no. 3.4. P. 134–141.
6. Comparative study of NiW, NiMo and MoW prepared by mechanical alloying / G. Gonzalez et al. // J. Alloys and Compounds. 2007. Vol. 434–435. P. 525–529.
7. Porous Mo–30 wt. % W alloys synthesized from camphene/MoO<sub>3</sub>–WO<sub>3</sub> slurry by freeze drying and sintering process / K. C. Jeon et al. // Intern. J. of Refractory Metals and Hard Materials. 2015. Vol. 53, part A. P. 32–35.
8. Studies on the synthesis of Mo–30 wt % W alloy by non-conventional approaches / S. P. Chakraborty et al. // J. Alloys and Compounds. 2010. Vol. 501, no. 2. P. 211–217.

9. Орлов В. М., Колосов В. Н. Магнитермическое восстановление оксидных соединений вольфрама и молибдена // ДАН. 2016. Т. 468, №3. С. 288–292.
10. Diffusion characteristics and atomic mobilities for bcc refractory Mo–Ta, Mo–W, and Mo–Nb alloys / Y. Liu et al. // CALPHAD. 2012. Vol. 36. P. 110–117.
11. Cullity B. D., Stock S. R. Elements of X-Ray Diffraction. 3rd ed. Prentice-Hall Inc., 2001. P. 167–171.

#### *Сведения об авторах*

##### **Колосов Валерий Николаевич**

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
tantal@chemy.kolasc.net.ru

##### **Мирошниченко Марина Николаевна**

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
lab26@chemy.kolasc.net.ru

##### **Прохорова Татьяна Юрьевна**

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
tantal@chemy.kolasc.net.ru

##### **KolosoV Valery Nikolaevich**

Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
tantal@chemy.kolasc.net.ru

##### **Miroshnichenko Marina Nikolaevna**

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
lab26@chemy.kolasc.net.ru

##### **Prokhorova TatianaYurievna**

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
tantal@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.289-294

УДК 669 + 546.05 : 546.77'78

## **ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА ПАРАМИ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ**

***В. Н. Колосов, М. Н. Мирошниченко, В. М. Орлов***

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

#### **Аннотация**

Исследован процесс получения порошков вольфрама и молибдена восстановлением парами магния и кальция сложных оксидов  $\text{MgWO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{WO}_6$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MgMoO}_4$  и  $\text{CaMoO}_4$  при остаточном давлении аргона 5–10 кПа в интервале температуры 750–860 °С. Получены порошки вольфрама и молибдена с удельной поверхностью 14–20  $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ , которые характеризуются мезопористой структурой. При восстановлении соединений  $\text{MgWO}_4$ ,  $\text{MgMoO}_4$  и  $\text{CaMoO}_4$  в приведенных выше условиях наблюдалось явление разделения продуктов реакции, заключающееся в отложении вне реакционной зоны основной массы оксида металла-восстановителя.

#### **Ключевые слова:**

*пары, магний, кальций, восстановление, оксид, вольфрам, молибден, порошок, удельная поверхность.*

## **REDUCTION OF TUNGSTEN AND MOLYBDENUM COMPLEX OXIDES BY MAGNESIUM AND CALCIUM VAPOURS**

***V. N. Kolosov, M. N. Miroshnichenko, V. M. Orlov***

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia*

## Abstract

We have investigated the preparation of tungsten and molybdenum powders by reducing complex oxide compounds  $\text{MgWO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{WO}_6$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MgMoO}_4$  and  $\text{CaMoO}_4$  with magnesium and calcium vapors at residual argon pressures in the range 5–10 kPa and temperatures in the range 750–860 °C. Tungsten and molybdenum powders have been obtained with specific surface areas of up to 16–20  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . The powders have a mesoporous structure. The reduction of the compounds  $\text{MgWO}_4$ ,  $\text{MgMoO}_4$ , and  $\text{CaMoO}_4$  under such conditions was accompanied by separation of the reaction products due to the removal of magnesium or calcium oxides from the reaction zone.

## Keywords:

*vapours, magnesium, calcium, reduction, oxide, tungsten, molybdenum, powder, specific surface area.*

Вольфрам и молибден благодаря таким свойствам, как жаропрочность, высокая химическая и коррозионная стойкость, нашли широкое применение в технике. Для производства порошков этих металлов наиболее широкое распространение получил метод водородного восстановления соединений [1]. Представляют интерес и металлотермические способы восстановления  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [2–5], металлотермическое восстановление вольфраматов и молибдатов в расплавах солей [6] и другие [7]. Удельная поверхность порошков, получаемых перечисленными методами, как правило, не превышает 10  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Ранее нами было показано, что восстановление парами магния двойных оксидов вольфрама и молибдена, содержащих в своем составе тугоплавкие оксиды  $\text{MgO}$  или  $\text{CaO}$ , позволяет получать порошки этих металлов с более высокой удельной поверхностью [8]. Пары магния проникают внутрь частицы сложного оксида по микротрещинам, восстановление происходит в объеме частицы без разрушения ее каркаса, и продукт восстановления представляет собой чередование прослоек  $\text{MgO}$  и частиц тугоплавкого металла. При таком способе получения порошков было выявлено существенное различие в поведении продуктов реакций в процессе восстановления оксидов. После восстановления  $\text{MgWO}_4$ ,  $\text{MgMoO}_4$  и  $\text{CaMoO}_4$  в реакционной массе наблюдалось явление сепарации металлической и оксидной фаз [8]. На поверхности реакционной массы и на стенках тиглей выше уровня их загрузки имели место плотные отложения чистого оксида магния. Под слоем оксида магния после восстановления  $\text{MgWO}_4$  и  $\text{MgMoO}_4$  реакционная масса представляла собой вольфрам или молибден с небольшой примесью  $\text{MgO}$ , а после восстановления  $\text{CaMoO}_4$  — смесь из  $\text{Mo}$  и  $\text{CaO}$  с небольшой примесью  $\text{MgO}$ . В то же время после восстановления  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{Ca}_3\text{WO}_6$  продукты реакций представляли собой однородную смесь соответствующих тугоплавких металлов и оксидов щелочноземельных металлов.

Цель настоящей работы — исследование особенностей восстановления сложных оксидов вольфрама и молибдена парами магния и кальция.

В качестве прекурсоров использовали  $\text{MgWO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{WO}_6$ ,  $\text{MgMoO}_4$  и  $\text{CaMoO}_4$ , которые синтезировали по методике [9]. Аппаратура, методика получения и исследования порошков аналогичны использованным ранее [8]. Процесс вели в атмосфере паров магния или кальция и аргона. Емкость с металлом-восстановителем устанавливали на дно реакционного стакана. Навески двойных оксидов вольфрама или молибдена массой 3 г загружали в металлические тигли, которые помещали в контейнер, устанавливаемый над емкостью с металлом-восстановителем. Над тиглями устанавливали экран, расстояние от которого до поверхности кислородного соединения составляло 30 мм. Реакционный стакан закрывали крышкой, в центре которой имеется отверстие для чехла термопары. Сборку помещали в реторту из нержавеющей стали, которую герметизировали, вакуумировали, наполняли аргоном и нагревали до требуемой температуры при закрытой крышке реакционного стакана, чтобы избежать потери магния или кальция. Процесс вели при температуре 750–860 °C и остаточном давлении аргона 5–20 кПа.

Особенностью взаимодействия сложных оксидов вольфрама и молибдена со щелочноземельными металлами ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ) является высокий тепловой эффект реакций (табл.). Восстановление оксидов парами магния или кальция позволяет регулировать скорость поступления металла-восстановителя в реакционную зону и тем самым поддерживать необходимую температуру процесса.

Термодинамические характеристики реакций восстановления магнием и кальцием сложных оксидов вольфрама и молибдена

| №    | Реакция                                                                      | $-\Delta H^0_{298}$ , кДж·моль <sup>-1</sup> | $-\Delta S^0_{298}$ , Дж·(моль·К) <sup>-1</sup> | $\Delta Q_{298}$ , кДж·кг <sup>-1</sup> |
|------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| (1)  | $\text{MgWO}_4 + 3\text{Mg} = \text{W} + 4\text{MgO}$                        | 874                                          | 16                                              | 2534                                    |
| (2)  | $\text{MgWO}_4 + 3\text{Ca} = \text{W} + \text{MgO} + 3\text{CaO}$           | 974                                          | 37                                              | 2485                                    |
| (3)  | $\text{CaWO}_4 + 3\text{Mg} = \text{W} + 3\text{MgO} + \text{CaO}$           | 795                                          | 27                                              | 2203                                    |
| (4)  | $\text{CaWO}_4 + 3\text{Ca} = \text{W} + 4\text{CaO}$                        | 895                                          | 12                                              | 2195                                    |
| (5)  | $\text{Ca}_3\text{WO}_6 + 3\text{Mg} = \text{W} + 3\text{MgO} + 3\text{CaO}$ | 722                                          | 24                                              | 1528                                    |
| (6)  | $\text{Ca}_3\text{WO}_6 + 3\text{Ca} = \text{W} + 6\text{CaO}$               | 823                                          | 15                                              | 1582                                    |
| (7)  | $\text{MgMoO}_4 + 3\text{Mg} = \text{Mo} + 4\text{MgO}$                      | 1006                                         | 77                                              | 3912                                    |
| (8)  | $\text{MgMoO}_4 + 3\text{Ca} = \text{Mo} + \text{MgO} + 3\text{CaO}$         | 1106                                         | 38                                              | 3636                                    |
| (9)  | $\text{CaMoO}_4 + 3\text{Mg} = \text{Mo} + 3\text{MgO} + \text{CaO}$         | 899                                          | 25                                              | 3289                                    |
| (10) | $\text{CaMoO}_4 + 3\text{Ca} = \text{Mo} + 4\text{CaO}$                      | 999                                          | 14                                              | 3121                                    |



Тигли после восстановления  $\text{MgMoO}_4$  и  $\text{MgWO}_4$  парами кальция приведены на рис. 1. Также как и при восстановлении их парами магния [8] на поверхностях реакционных масс, на стенках тигля выше уровня загрузки и на поверхности экрана отчетливо проявляются отложения вещества белого цвета.

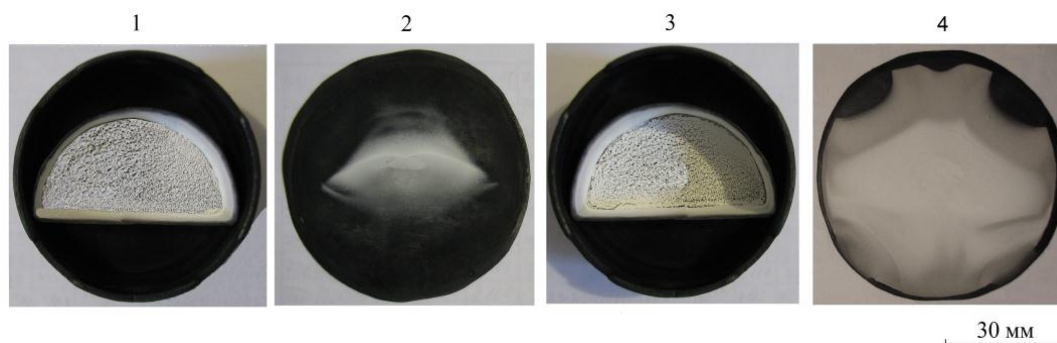
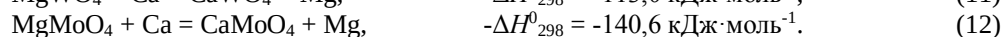
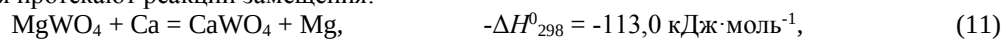


Рис. 1. Тигли с реакционной массой (1, 3) и соответствующие им экраны (2, 4) после восстановления парами кальция; прекурсоры: 1 —  $\text{MgWO}_4$ , 3 —  $\text{MgMoO}_4$ . Температура восстановления  $860^\circ\text{C}$ , остаточное давление в реакторе 10 кПа

Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) отложения на внутренних стенках тиглей и на поверхностях экранов представляют собой чистый оксид кальция (рис. 2 и 3, дифрактограммы 2). В то же время белые корки на поверхностях реакционных масс как после восстановления  $\text{MgWO}_4$ , так и  $\text{MgMoO}_4$  состояли из смеси  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  примерно в равном массовом отношении (рис. 2 и 3, дифрактограммы 3). Под корками находился однородный порошок черного цвета, состоящий из молибдена или вольфрама с небольшой примесью  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  (рис. 2 и 3, дифрактограммы 4). Наличие значительного количества оксида магния в белых корках на поверхности реакционных масс, по-видимому, обусловлено тем, что в процессе взаимодействия  $\text{MgMoO}_4$  и  $\text{MgWO}_4$  с парами кальция протекают реакции замещения:



Это подтверждается данными РФА промежуточных продуктов реакций (2) и (8), поскольку в исходных реагентах соединения  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{CaWO}_4$  отсутствуют (рис. 2 и 3, дифрактограммы 5). Образующийся в результате реакций (11) и (12) металлический магний служит в качестве восстановителя, оксид которого в основном концентрируется в корке на поверхности реакционной массы.

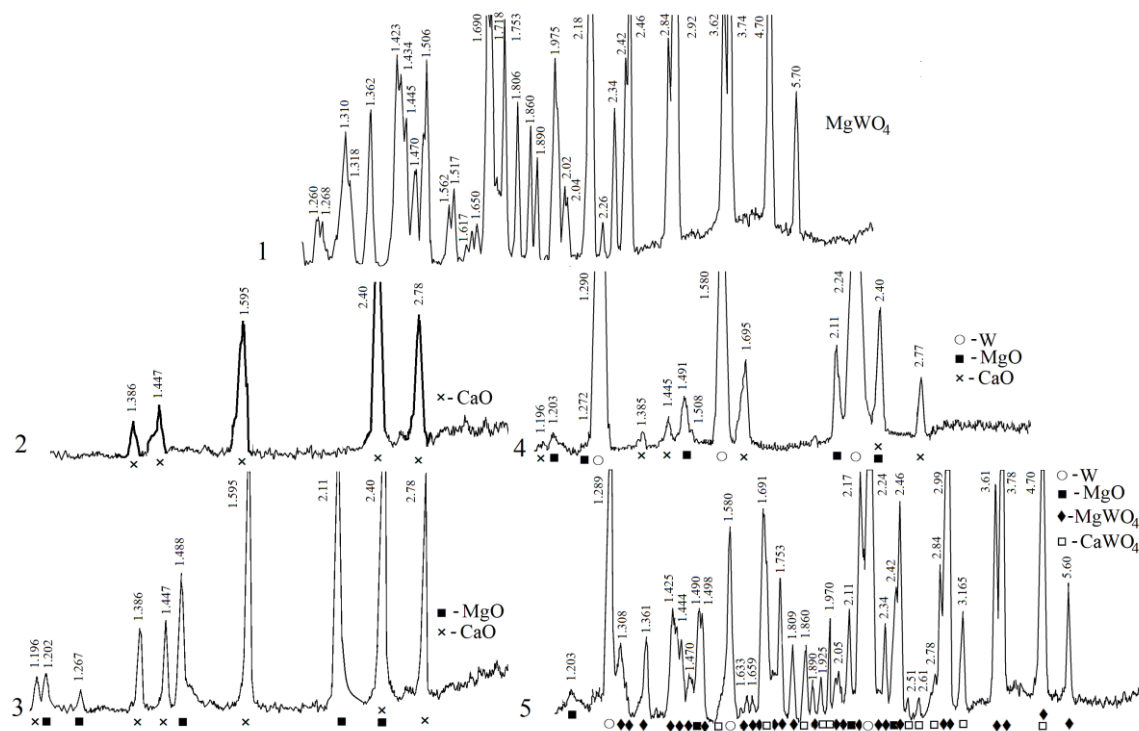


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм исходного  $\text{MgWO}_4$  (1) и продуктов его восстановления (2–5); время восстановления, ч: 2, 3 и 4 — 5, 5 — 1; остаточное давление в реакторе 10 кПа



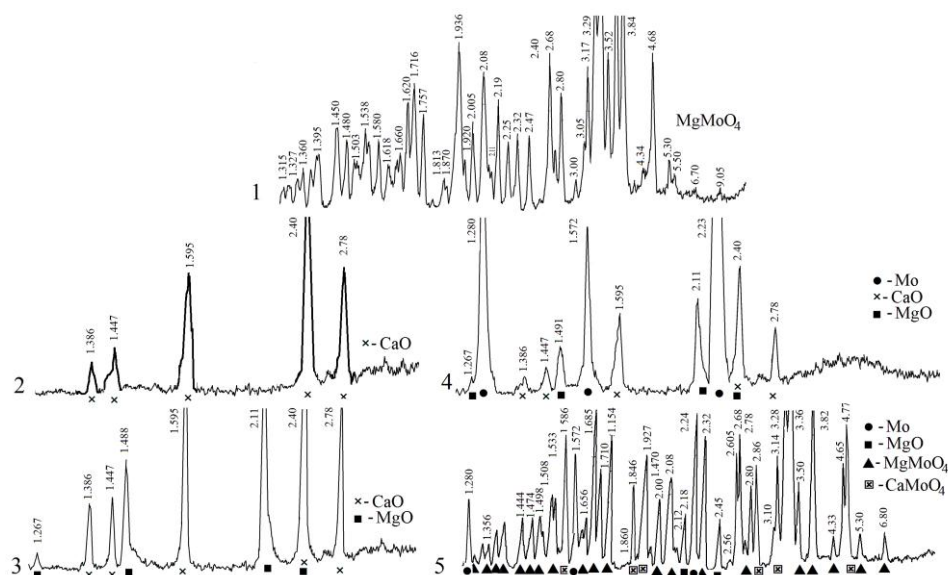


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм исходного  $\text{MgMoO}_4$  (1) и продуктов его восстановления (2–5); время восстановления, ч: 2, 3 и 4 — 5, 5 — 1; остаточное давление в реакторе 10 кПа

Тигли после восстановления  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{WO}_6$  приведены на рис. 4. После восстановления  $\text{CaMoO}_4$  на части поверхности экрана, располагавшегося над ним, на стенках тигля и на поверхности реакционной массы видны отложения белого вещества, которые представляют собой чистый оксид кальция (рис. 4 дифрактограмма 2). Под слоем  $\text{CaO}$  находится однородный порошок черного цвета из молибдена с небольшим количеством примеси  $\text{CaO}$  (рис. 4 дифрактограмма 3). В то же время после восстановления  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{Ca}_3\text{WO}_6$  разделения компонентов продуктов реакций (4) и (6) не происходит. Реакционная масса представляет собой однородный темный порошок, содержащий вольфрам и оксид кальция в стехиометрическом отношении соответствующей реакции (рис. 5).

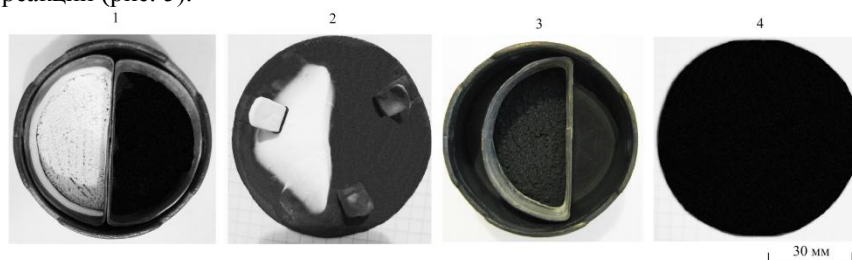


Рис. 4. Тигли с реакционной массой (1, 3) и соответствующие им экраны (2, 4) после восстановления парами кальция; прекурсоры: 1 (левый тигель) —  $\text{CaMoO}_4$ , 1 (правый тигель) —  $\text{CaWO}_4$ , 3 —  $\text{Ca}_3\text{WO}_6$ . Температура восстановления  $860^\circ\text{C}$ , остаточное давление в реакторе 10 кПа

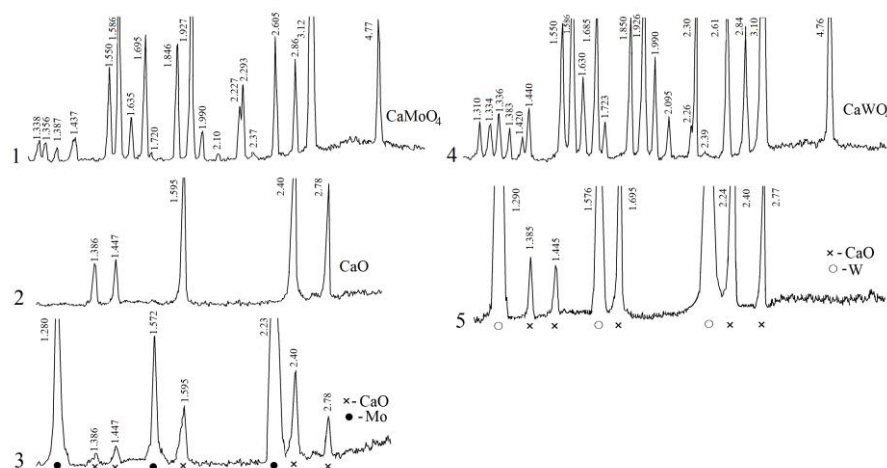


Рис. 5. Дифрактограммы исходных соединений  $\text{CaMoO}_4$  (1),  $\text{CaMoO}_4$  (4) и продуктов их восстановления (2, 3, 5); остаточное давление в реакторе 5 кПа

При восстановлении парами магния и кальция двойных оксидов вольфрама и молибдена удельная поверхность порошков вольфрама составила  $14\text{--}20\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ . Изучение пористой структуры порошков показало, что удельная поверхность практически полностью определяется поверхностью пор. Кривые адсорбции порошков соответствуют IV типу по IUPAC (рис. 6). Они отличаются наличием петли гистерезиса и характерны для материалов с мезопористой структурой.

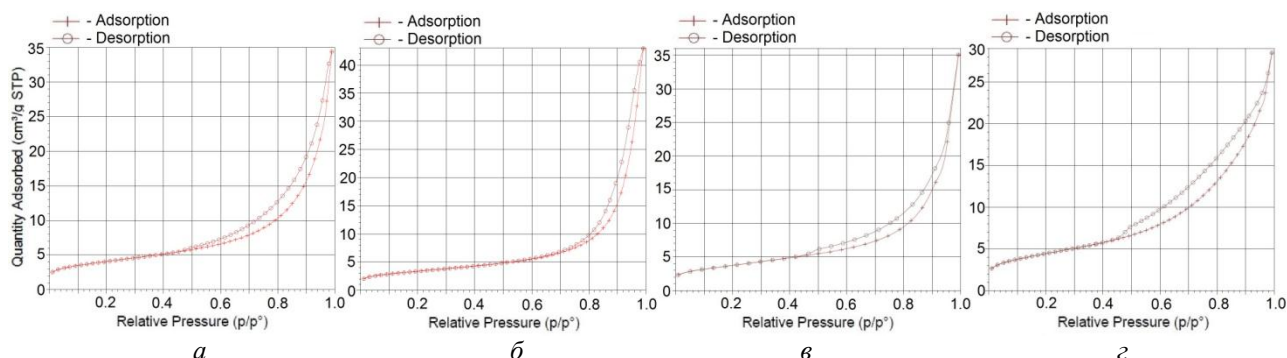


Рис. 6. Изотермы адсорбции — десорбции азота для порошков вольфрама, полученных восстановлением  $\text{MgWO}_4$  (а, в) и  $\text{CaWO}_4$  (б, з); восстановитель: а, б — пары магния; в, з — пары кальция; поверхность порошков,  $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ : а — 16; б — 20; в — 14; з — 16

Обнаруженный эффект разделения продуктов реакций при восстановлении ряда сложных оксидов вольфрама и молибдена парами магния и парами кальция в известной литературе не упоминается. Наиболее очевидные причины его проявления, такие как испарение, сублимация и другие противоречат имеющимся фактам. В условиях протекания реакций (1), (2), (7)–(10) (табл.) упругость паров  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  не превышает  $10^{-17}$  Па [10]. Поэтому их испарение и сублимация невозможны. Разделение по зонам продуктов реакций также не может быть обусловлено летучестью прекурсоров, поскольку отложения оксидов металлов-восстановителей ( $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$ ) вне реакционной зоны не содержат ни вольфрама, ни молибдена (рис. 2, 3 и 5). Из данных, приведенных в таблице, видно, что разделение продуктов реакций коррелирует с количеством тепла  $\Delta Q$ , выделяющегося на единицу массы стехиометрической шихты. Имеется пороговое значение  $\Delta Q$ , ниже которого эффект отсутствует. Для исследованных кислородных соединений вольфрама и молибдена разделение продуктов реакций имеет место при  $\Delta Q \geq 2485\text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$ . Возможно, при превышении этого значения  $\Delta Q$  создаются условия для осуществления реакции металлотермического восстановления посредством электронно обусловленных реакций без прямого физического контакта между реагентами. Такие реакции описаны ранее другими исследователями при восстановлении  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [11] и  $\text{TiO}_2$  [12] кальцием,  $\text{TaCl}_5$  [13] магнием и  $\text{K}_2\text{TaF}_7$  [14] натрием в расплавах солей. Однако для аргументированного объяснения обнаруженного эффекта разделения продуктов реакций необходимо проведение дополнительных исследований.

## Литература

1. Каламазов Р. У., Цветков Ю. В., Кальков А. А. Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена. М., Металлургия, 1988. 257 с.
2. Preparation of tungsten powder by the combustion of  $\text{CaWO}_4/\text{Mg}$  / J. H. Lee et al. // Metals and Materials. 2000. Vol. 6, № 3. P. 73–80.
3. Refractory metal nanopowders: synthesis and characterization / C. W. Won et al. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2010. Vol. 14, no. 3–4. P. 53–68.
4. Direct reduction of ammonium molybdate to elemental molybdenum by combustion reaction / K. Manukyan et al. // Chemical Engineering Journal. 2011. Vol. 168, no. 2. P. 925–930.
5. Fabrication of tungsten powder with sodium tungstate as raw material by SHS method / G. Jiang et al. // Materials Letters. 2011. Vol. 65, no. 19–20. P. 2969–2971.
6. Получение порошков молибдена и вольфрама алюминотермией их соединений в расплаве хлорида натрия / В. В. Гостищев и др. // Литье и металлургия. 2012. № 3 (67). С. 143–145.
7. Synthesis of tungsten nanopowders: Comparison of milling, SHS, MASHS and milling-induced chemical processes S. Dine et al. // Advanced Powder Technology. 2015. Vol. 26, no. 9. P. 1300–1305.
8. Орлов В. М., Колосов В. Н. Магнитермическое восстановление оксидных соединений вольфрама и молибдена // ДАН. 2016. Т. 468, № 3. С. 288–292.
9. Синтез молибдатов и вольфраматов кальция и магния / М. Н. Мирошниченко и др. // Известия СПбГТИ (ТУ). 2017. № 38 (64). С. 44–47.
10. Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений. М.: Металлургия, 1969. 576 с.
11. Okabe T. H., Park I., Waseda Y. Production of niobium powder by electronically mediated reaction (EMR) using calcium as a reductant // J. Alloys and Compounds. 1999. Vol. 288. P. 200–210.

12. Park I., Abiko T., Okabe T. H. Production of titanium powder directly from  $\text{TiO}_2$  in  $\text{CaCl}_2$  through an electronically mediated reaction (EMR) // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2005. Vol. 66, no. 2–4. P. 410–413.
13. Park I., Okabe T. H., Waseda Y. Tantalum powder production by magnesiothermic reduction of  $\text{TaCl}_5$  through an electronically mediated reaction (EMR) // J. Alloys and Compounds. 1998. Vol. 280, no. 1–2. P. 265–272.
14. Jae S. Y., Byung I. K. The preparation of tantalum powder using a MR–EMR combination process // Metals and Materials Intern. 2007. Vol. 13, no. 2. P. 177–184.

#### *Сведения об авторах*

##### **Колосов Валерий Николаевич**

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
tantal@chemy.kolasc.net.ru

##### **Мирошниченко Марина Николаевна**

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
lab26@chemy.kolasc.net.ru

##### **Орлов Вениамин Моисеевич**

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
orlov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Kolosov Valery Nikolaevich**

Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
tantal@chemy.kolasc.net.ru

##### **Miroshnichenko Marina Nikolaevna**

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
lab26@chemy.kolasc.net.ru

##### **Orlov Veniamin Moiseevich**

Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
orlov@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.294-298

УДК 621.74.04 + 669.26 : 782 + 620.178.154.8 : 681.54

## **ИЗУЧЕНИЕ ЛИТЬЯ СПЛАВА $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ , ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛИТКА**

**В. Г. Коротков, С. И. Ворончук, Н. А. Яковлева, Ю. В. Кузьмич**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

#### **Аннотация**

Рассматриваются результаты выплавки слитков сплава  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ . Приведены некоторые данные о физико-химических свойствах слитков.

#### **Ключевые слова:**

*сплав, слиток, металлографические исследования, микроструктура, микротвердость.*

## **STUDY OF $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ ALLOY CASTING AND THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE INGOT**

**V. G. Korotkov, S. I. Voronchuk, N. A. Yakovleva, Y. V. Kuzmich**

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia*

#### **Abstract**

The article deals with the results of the smelting of ingots of the  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  alloy. Some data on the physicochemical properties of the ingots are given.

#### **Keywords:**

*alloy, ingot, metallographic studies, microstructure, microhardness.*

Целью работы было изучение возможности разработки подходящего метода, позволяющего получить слиток сплава (ХС–06), удовлетворяющего условиям ХС–06 УЛО.021.010 ТУ. Сплав предназначен для изготовления металлокерамических материалов и, в частности, используется для напыления тонкопленочных элементов микроприборов и микросхем. Работа проводилась на основании договора с ООО «ГИРМЕТ».

Поиск литературных данных дал незначительное количество информации о физико-химических характеристиках сплава и показал почти полное отсутствие информации о литейных технологиях. В связи с этим были использованы опыт и технологии, разработанные в лаборатории в ходе работ над кремний-алюминиевыми и силицидными распыляемыми мишенями [1, 2].

Двумя способами плавления и охлаждения были выплавлены слитки сплава  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ . Плавка проводилась в индукционной печи «ИСТ–0,06». По первому способу сплав выплавляли в графитовом тигле, максимальная температура процесса была  $\sim 1800^\circ\text{C}$ . Во втором способе сплав выплавляли в корундовом тигле объемом  $100\text{ см}^3$ , в свою очередь размещенном в графитовом тигле. В этом эксперименте максимальная температура процесса была  $\sim 1800^\circ\text{C}$ . Результаты химического анализа образцов выплавленных слитков (первый способ):

| Наименование             | Основа | Cr, % | C, % |
|--------------------------|--------|-------|------|
| $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ | Si     | 73    | 3,1  |

Второй способ:

| Наименование             | Cr, % | Si, % | C, % |
|--------------------------|-------|-------|------|
| $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ | 64    | 24,1  | 0,63 |

Металлографические исследования микрошлифов проводили с использованием оптического микроскопа “Versamet”. Характеристики структурных составляющих сплава обрабатывали с использованием компьютерной программы Videotest. Микроструктура сплавов представлена на рисунках 1 и 2.

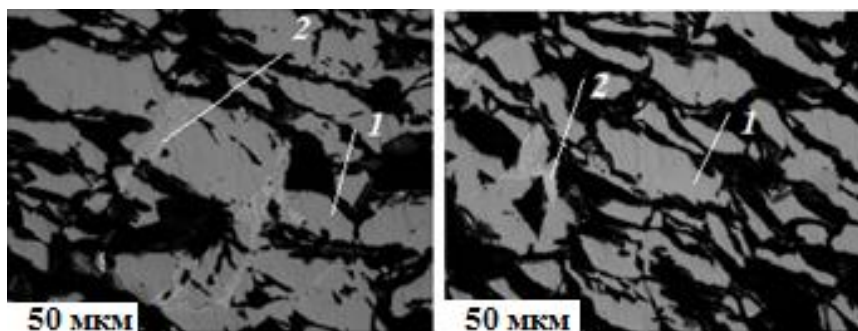


Рис. 1. Микроструктура образца сплава, выплавленного первым способом. Увеличение 300:  
1 — основная фаза; 2 — вторая фаза

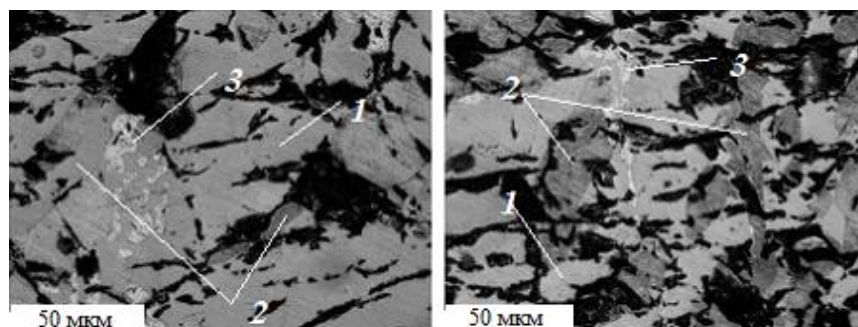


Рис. 2. Микроструктура образца сплава, выплавленного вторым способом. Увеличение 300:  
1 — основная фаза; 2 — средняя фаза; 3 — наименьшая фаза

Образец, взятый из слитка, выплавленного по первому способу, имеет развитую пористую структуру ( $\sim 40\%$  пор). Визуально поверхность однородна, но в некоторых местах заметен более светлый тон, что позволяет говорить о вероятном присутствии второй фазы. Оценочно: вторая фаза занимает площадь порядка  $3\%$ .

Образец, взятый из слитка, выплавленного по второму способу, имеет структуру менее пористую ( $\sim 25\%$  пор). На шлифе видны три фазы, занимающие площадь в следующем соотношении:  $1 \sim 37\%$ ,  $2 \sim 23\%$ ,  $3 \sim 15\%$ . Появление третьей фазы можно объяснить неомогенностью расплава, связанного либо с малой температурой перегрева, либо с малым временем выдержки расплава.



Измерения микротвёрдости проводили на микротвёрдомере «ПМТ–3». Нагрузка на индентор составляла  $p = 0,20\text{--}10$  Н. Микротвёрдость определяли по формуле:

$$H = 1854p/d^2,$$

а также с использованием «Обязательных приложений» (таблиц числа микротвёрдости) ГОСТ 9450–76 (табл. 1).

Таблица 1

Микротвердость образцов

| Способ | Нагрузка 20 гс                        | Нагрузка 50 гс | Нагрузка 100 гс |
|--------|---------------------------------------|----------------|-----------------|
|        | Микротвёрдость, $H_V$ , ед. твёрдости |                |                 |
| 1      | 1030–1487                             | 1448–1670      | 1097–1288       |
| 2      | 757–1030                              | 1144–1448      | 1288–1532       |

Электронно-микроскопические исследования проведены на сканирующем электронном микроскопе “SEM LEO–420” с приставкой для рентгеновского микрозондового анализа “INKA ENERGY–400”. В результате исследований получены сведения о локальном химическом составе сплава в отдельных точках аншлифа.

На рисунках 3 и 4 приведены примеры SEM-микрографов с областями определения состава сплава. Слиток по первому способу выплавки содержит значительное количество углерода, что приводит к образованию карбидных фаз. Во втором случае содержание углерода в сплаве объясняется переносом его через газовую фазу, что приводит к существенному снижению углерода в составе слитка. Присутствие кислорода связано, вероятно, с использованием корундового тигля при выплавке слитка.

Локальные химические составы в образцах, представленных на рисунках 3 и 4, приведены в таблицах 2 и 3 соответственно.

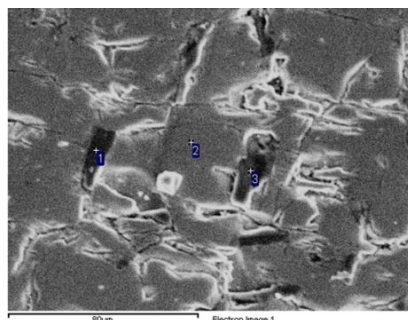


Рис. 3. SEM-микрограф. Слиток, выплавленный по первому способу

Таблица 2

Локальный химический состав (мас. %) в образце слитка, выплавленного по первому способу (рис. 3)

| Спектр | C     | Si    | Cr    | Сумма  |
|--------|-------|-------|-------|--------|
| 1      | 55,44 | 43,77 | 0,79  | 100,00 |
| 2      |       | 26,48 | 73,52 | 100,00 |
| 3      | 61,63 | 37,78 | 0,59  | 100,00 |
| Max    | 61,63 | 43,77 | 73,52 |        |
| Min    | 55,44 | 26,48 | 0,59  |        |

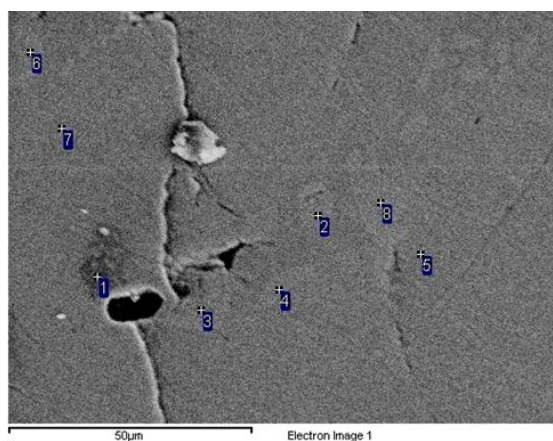
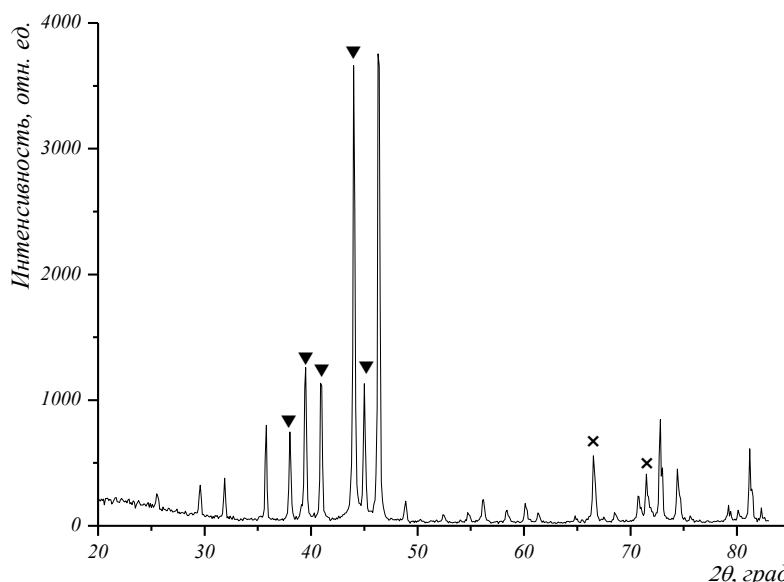
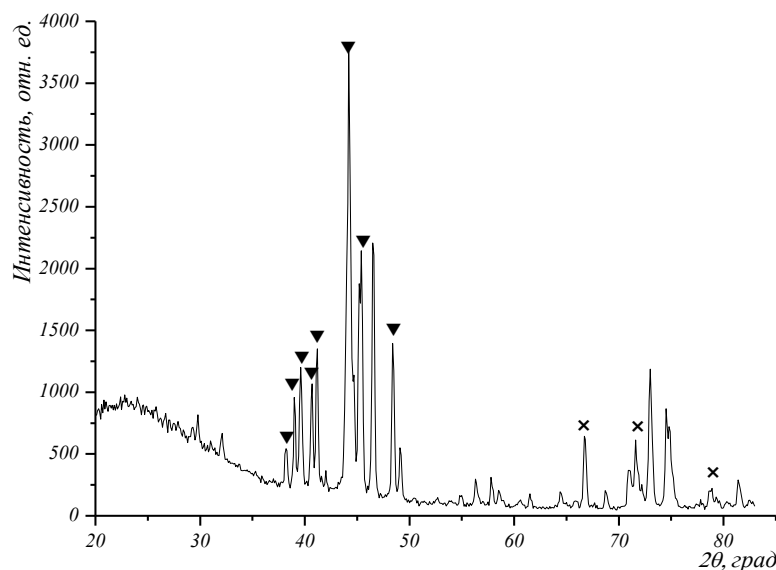


Рис. 4. SEM-микрограф. Слиток, выплавленный по второму способу

Локальный химический состав (мас. %) в опыте 2 (рис. 4)

| Спектр | C    | O    | Si    | Cr    | Сумма  |
|--------|------|------|-------|-------|--------|
| 1      | 4,42 | 5,17 | 20,38 | 69,50 | 100,00 |
| 2      |      | 5,89 | 13,94 | 80,17 | 100,00 |
| 3      |      | 5,85 | 13,93 | 80,22 | 100,00 |
| 4      |      | 5,96 | 13,59 | 80,45 | 100,00 |
| 5      |      | 5,19 | 21,53 | 73,28 | 100,00 |
| 6      |      | 5,80 | 13,88 | 80,32 | 100,00 |
| 7      |      | 5,57 | 21,69 | 72,75 | 100,00 |
| 8      |      | 5,82 | 13,86 | 80,33 | 100,00 |
| Max,   | 4,42 | 5,96 | 21,69 | 80,45 |        |
| Min,   | 4,42 | 5,17 | 13,59 | 69,50 |        |

Рентгенофазовый анализ проб был произведен на дифрактометре “Shimadzu XRD-6000” в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении и показал, что сплав, выплавленный тем или иным способом, содержит фазы:  $\text{Cr}_{5-x}\text{Si}_{3-z}\text{C}_{x+z}$ ,  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ . Определение фазового состава изучаемого вещества произведено сравнением экспериментального набора значений  $2\theta$ ,  $D_{hkl}$  и  $I/I_0$ , найденных из рентгеновских спектров, с табличными значениями  $2\theta$ ,  $D_{hkl}$  и  $I/I_0$ , которые представлены в картотеке ASTM (рис. 5, 6).

Рис. 5. Дифрактограмма сплава, выплавленного по первому способу: ▼ —  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ ; × —  $\text{Cr}_{5-x}\text{Si}_{3-z}\text{C}_{x+z}$ Рис. 6. Дифрактограмма сплава, выплавленного по второму способу: ▼ —  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ ; × —  $\text{Cr}_{5-x}\text{Si}_{3-z}\text{C}_{x+z}$

## Заключение

Показана возможность выплавки силицида  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ , частично удовлетворяющего условиям УЛО.021.010 ТУ, на воздухе. Выявлено влияние материала тигля на состав выплавляемого сплава. На основании рентгенографического анализа и изучения SEM-данных при выплавке в графитовом тигле сплав в основном представляет фазу  $\text{Cr}_{5-x}\text{Si}_{3-z}\text{C}_{x+z}$ . При использовании корундового тигля кроме  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  и небольшого количества фазы  $\text{Cr}_{5-x}\text{Si}_{3-z}\text{C}_{x+z}$  присутствуют плохо проплавленный хром и кислород.

Исследования по выплавке сплава, удовлетворяющего условиям УЛО.021.010 ТУ, следует продолжить.

## Литература

1. Пат. 2184164 Рос. Федерация, МПК<sup>7</sup> С 22 С 1/04, С 23 С 14/34. Способ изготовления изделий из сплава на основе кремния / Кузьмич Ю. В., Фрейдин Б. М., Серба В. И., Колесникова И. Г., Ворончук С. И., Тарасов А. А.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья КНЦ РАН; ООО «РАМЕТ-М». № 2000117922/02; заявл. 10.07.2000; опубл. 27.06.2002, Бюл. № 18.
2. Колесникова И. Г., Коротков В. Г., Кузьмич Ю. В. Резистивный сплав системы Si–Ni–Cr для распыляемых мишеней / Металлы. 2016. № 3. С. 87–91.

## Сведения об авторах

### Коротков Владимир Геннадьевич

ведущий технолог, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

### Ворончук Сергей Иванович

ведущий технолог, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

### Яковлева Надежда Анатольевна

Инженер, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН,  
г. Апатиты, Россия

### Кузьмич Юрий Васильевич

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

### Korotkov Vladimir Gennadievich

Leading Engineer, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

### Voronchuk Sergey Ivanovich

Leading Engineer, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

### Yakovleva Nadezda Anatolievna

Engineer, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

### Kuzmich Yuri Vasilievich

PhD (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.298-302

УДК 621.746.073 : 669.1'25'26'782

## РЕЗИСТИВНЫЙ СПЛАВ СИСТЕМЫ Si — Cr — Ni ДЛЯ МИШЕНЕЙ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

**В. Г. Коротков, С. И. Ворончук, Н. А. Яковлева, Ю. В. Кузьмич**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

## Аннотация

Приведены результаты исследований параметров микроструктуры в мишенях из резистивных сплавов Si — 37 % Cr — 10 % Ni, Si — 42 % Cr — 6 % Ni, Si — 54 % Cr — 6 % Ni. Показана возможность изготовления качественных мишеней данного состава методом литья на воздухе.

### Ключевые слова:

*резистивный сплав, мишени, микроструктура.*

## THE RESISTIVE SYSTEM ALLOY Si — Cr — Ni FOR THE TARGETS OF MAGNETRON SPUTTERING

**V. G. Korotkov, S. I. Voronchuk, N. A. Yakovleva, Yu. V. Kuzmich**

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia*

## Abstract

The research findings of microstructure parameters in the targets of resistive alloy Si — 37 % Cr — 10 % Ni, Si — 42 % Cr — 6 % Ni, Si — 54 % Cr — 6 % Ni have been presented. The productivity of qualitative in the given composition using the casting method in air has been displayed.

## Keywords:

*resistive alloy, targets, microstructure.*

Мишени из сплава Si — Cr — Ni применяются в установках с технологией “PVD” (физическое осаждение паров) для получения тонких покрытий. Важнейшей областью применения этих покрытий является производство резистивных элементов в интегральных микросхемах. Использование мишеней из кремниевых сплавов позволяет получать высокоомные тонкопленочные резисторы с нужными характеристиками, расширить диапазон удельных сопротивлений резисторов, повысить их временную стабильность, а также заменить многослойный проводящий слой пленкой из одного материала. Такая пленка обладает комплексом эксплуатационных свойств, в значительной мере удовлетворяющих требованиям к проводящему слою микросхемы. Основными требованиями к мишеням из резистивных сплавов на основе кремния являются: однородность структуры, пористость не выше 20 %, величина удельного электрического сопротивления в районе  $(5-7) \cdot 10^{-6}$  Ом·м, отсутствие трещин и посторонних включений. В установках “PVD” мишени используются в виде дисков или пластин с максимальным размером до 0,5 м.

Обычно мишени из кремниевых резистивных сплавов получают методами порошковой металлургии. Такие мишени склонны к растрескиванию как в процессе изготовления и механической обработки, так и при распылении. Кроме того, они имеют высокую пористость (до 40 %) и неупорядоченную структуру. Данных об изготовлении мишеней из резистивных сплавов на основе кремния методом литья в литературе не имеется.

Важнейшую роль в формировании свойств мишени играет микроструктура сплава. Известно, что изменять параметры микроструктуры сплава можно, меняя скорость его охлаждения. В этом отношении сплавы на основе кремния являются наименее изученными. Одним из основных требований к мишеням является отсутствие в них трещин. Появление трещин в мишенях может быть обусловлено внутренними напряжениями, возникающими при охлаждении расплава в форме. Наиболее опасны растягивающие напряжения в поверхностном слое отливки, так как они могут привести к ее разрушению. Величина и знак формирующихся в мишени напряжений зависят от множества параметров используемой литейной технологии, но в первую очередь от скорости охлаждения сплава.

Целью данной работы являлось исследование микроструктуры и остаточных напряжений в мишенях для магнетронного распыления из сплава Si — Cr — Ni, получаемых методом литья на воздухе.

## Материалы и методики исследования

В качестве исходного сырья для выплавки сплава использовали монокристаллы кремния, поликристаллический кремний, электролитический хром и электролитический никель. Для выплавки сплавов использовали высокочастотную индукционную печь марки «ИСТ-0.06». Плавку осуществляли в тигле из электродного графита (ГОСТ 4426-71). Для отделения металла от шлака использовали графитовый сепаратор, который вводился в тигель перед выливанием расплава. Температуру расплава в тигле измеряли вольфрам-рений термпарой. Для литья мишеней нами были изготовлены и опробованы несколько конструкций литейных форм из различных материалов с горизонтальным и вертикальным расположением отливки. Оптимальной явилась конструкция, состоящая из двух графитовых пластин с боковыми вкладышами, расположенная вертикально. Процесс изготовления мишени осуществляли следующим образом. Сначала производили индукционную плавку сплава требуемого состава при температуре в интервале 1900–1950 °С и отливку цилиндрической заготовки, затем плавку этой заготовки и литье мишени в форму. При литье мишеней снимали температурные кривые охлаждения сплава. Регулирование скорости охлаждения осуществляли, изменяя толщину стенок графитовой формы.

Металлографические исследования микрошлифов проводили с использованием оптического микроскопа “Versamet”. Характеристики структурных составляющих сплава обрабатывали с использованием компьютерной программы Videotest. Внутренние напряжения определяли с помощью рентгеноструктурного анализа в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Уровень макронапряжений оценивали по смещению линии  $(421) \text{CrSi}_2$  при  $2\theta = 144^\circ$ , а структурные напряжения — по ее уширению. Функцию разрешения дифрактометра определяли на порошке  $\text{CrSi}_2$  и Zn с размером частиц около 50 мкм.

## Результаты исследований

Анализ диаграммы состояния системы Si — Cr — Ni (рис. 1) показал, что сплав 3710 (Si — 37 % Cr — 10 % Ni, массовые проценты, или 25,7 % Cr — 6,15 % Ni, атомарные) подобен сплаву 4206 (Si — 42 % Cr — 6 % Ni, массовые проценты, 29,3 % Cr — 3,7 % Ni, атомарные). Кривые охлаждения похожи, и фазовые равновесные реакции одинаковы [1]. При  $t$  порядка 1400 °С начинается кристаллизация первичных кристаллов  $\text{CrSi}_2$  по реакции  $L \rightarrow L + \text{CrSi}_2$ . При  $t < 1100$  °С выпадает двойная эвтектика  $L \rightarrow L + \text{CrSi}_2 + \text{Si}$  и при  $t = 959$  °С в точке  $U_{12}$  проходит завершающая перитектическая реакция  $L + \text{Si} \rightarrow \text{CrSi}_2 + \text{NiSi}_2$ .

В итоге сплав 3710 должен содержать 68 % ат. первичных крупных кристаллов  $\text{CrSi}_2$  и мелкие кристаллы, входящие в состав эвтектики и перитектики — 19,2 % ат.  $\text{NiSi}_2$ , 9,6 % ат.  $\text{CrSi}_2$ , 3,2 % Si.

Сплав 4206 должен содержать 84 % ат. первичных крупных кристаллов  $\text{CrSi}_2$  и мелкие кристаллы, входящие в состав эвтектики и перитектики — 10,8 % ат.  $\text{NiSi}_2$  — 4,2 % ат.  $\text{CrSi}_2$  — 1 % ат. Si.



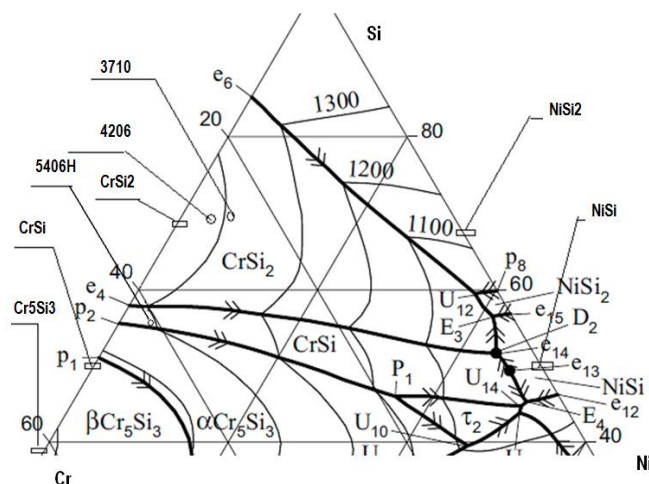


Рис. 1. Кремниевый угол диаграммы состояния системы Si — Cr — Ni

Исследование микроструктуры и рентгенофазовый анализ показали, что сплавы 3710 и 4206 содержат кристаллы  $\text{CrSi}_2$  округлой (или вытянутой) формы и эвтектику, состоящую из  $\text{CrSi}_2$ , Si и  $\text{NiSi}_2$ . Исследование микроструктуры сплава 3710 в зависимости от скорости охлаждения проводили в интервале скоростей от 5 до 120  $^{\circ}\text{C}/\text{сек}$ . Измерения показали, что увеличение скорости охлаждения от 5 до 120  $^{\circ}/\text{сек}$  приводит к уменьшению среднего размера кристаллов  $\text{CrSi}_2$  порядка двух раз. Кроме того, изменяется и форма кристаллов  $\text{CrSi}_2$  от вытянутой и игольчатой при высоких скоростях охлаждения до округлой — при низких (рис. 2.). Влияние скорости охлаждения на однородность микроструктуры было незначительным — коэффициент вариации среднего размера кристаллов  $\text{CrSi}_2$  составил 25 %, а среднее квадратичное отклонение — 5 %.

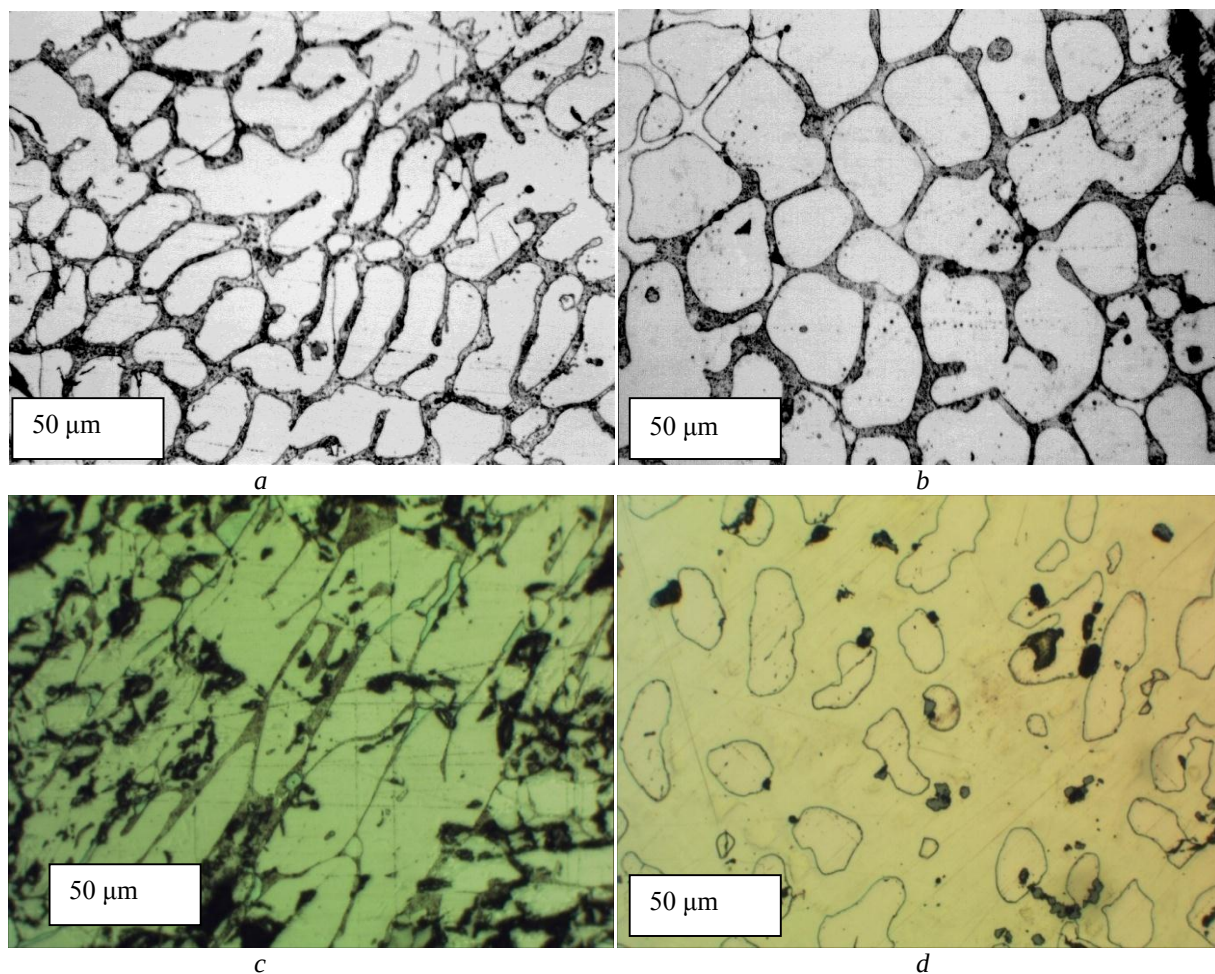


Рис. 2. Микроструктура сплавов PC-3710 (a, b), PC-4206 (c), PC-5406H (d). Скорость охлаждения,  $^{\circ}/\text{сек}$ :  
a — 80; b, c, d — 20

Кристаллы  $\text{CrSi}_2$  сплава 4206 (рис. 2, с) по сравнению с 3710 имеют вытянутую неправильную форму и увеличенные размеры. Упаковка кристаллов более плотная в связи с меньшим количеством эвтектики. При изменении скорости охлаждения форма кристаллов не меняется, меняются их размеры.

С целью выявления причин появления трещин были измерены остаточные напряжения первого рода (макронапряжения) и структурные напряжения (микронапряжения) в поверхностном слое мишени. Размеры мишени составляли  $300 \times 260 \times 15$  мм. При измерении остаточных напряжений использовали интервалы скоростей охлаждения сплава: (5–30), (40–70) и (70–120)  $^{\circ}\text{C}/\text{сек}$ . При медленном охлаждении распределение макронапряжений в поверхностном слое мишени является наиболее равномерным, а их уровень относительно невысокий (60–90 МПа). При увеличении скорости охлаждения сплава выше 30  $^{\circ}\text{C}/\text{сек}$  уровень макронапряжений резко возрастает, а в интервале скоростей (70–120)  $^{\circ}\text{C}/\text{сек}$  достигает значений 450–600 МПа. Характер распределения микронапряжений в поверхностном слое мишени аналогичен распределению макронапряжений, но их уровень ниже и составляет (10–50), (120–200) и (250–350) МПа при скоростях охлаждения в интервалах (5–30), (40–70) и (70–120)  $^{\circ}\text{C}/\text{сек}$  соответственно.

Таким образом, вероятность возникновения трещин из-за внутренних напряжений в мишенях можно уменьшить, используя низкие скорости охлаждения сплава ( $< 30$   $^{\circ}\text{C}/\text{сек}$ ). При более высоких скоростях охлаждения, несмотря на то что структура сплава измельчается, она не становится более однородной, а уровень остаточных напряжений при этом резко возрастает.

С использованием результатов проведенных исследований при скоростях охлаждения 5–30  $^{\circ}\text{C}/\text{сек}$  были выплавлены образцы мишеней из сплава 3710 и 4206. Размеры мишеней после окончательной обработки составляли  $290 \times 250 \times 9$  мм, и в них отсутствовали трещины и посторонние включения. Сплавы обладали однородной микроструктурой, а пористость 3710 не превышала 15 %. Пористость 4206 может достигать 30 %.

Сплав 5406Н (Si — 54 % Cr — 6 % Ni, массовые проценты, или 40,5 % Cr — 4 % Ni, атомарные) имеет совершенно отличающуюся от предыдущих микроструктуру. При охлаждении он также совершает три фазовых перехода. На участке e4–D2 (рис. 1) выделяется двойная эвтектика  $\text{CrSi} + \text{CrSi}_2$ . На участке D2–E3 также выделяется двойная эвтектика  $\text{CrSi} + \text{NiSi}$ ,  $\text{CrSi}_2$ . В точке E3 проходит неинвариантная эвтектическая реакция и кристаллизуется тройная эвтектика  $\text{NiSi}_2 + \text{NiSi} + \text{CrSi}_2$ . Согласно диаграмме состояния сплав на 90 % должен состоять из эвтектики  $\text{CrSi} + \text{CrSi}_2$  и на 10 % из эвтектики, содержащей  $\text{NiSi}_2$ ,  $\text{NiSi}$ ,  $\text{CrSi}$ ,  $\text{CrSi}_2$ . Анализируя микроструктуру сплава (рис. 1, d), видим образования округлой формы размером 20–40 мкм, занимающие порядка 10 % объема. Тогда, по всей вероятности, при кристаллизации основной эвтектики  $\text{CrSi} + \text{CrSi}_2$  остаются лакуны с жидкостью состава D2, из которой потом выпадают две другие эвтектики, заполняющие лакуны.

Кроме данной особенности, сплав 5406 состоит в основном из двух силицидов хрома с разными температурными коэффициентами, что увеличивает вероятность появления трещин в мишени [2]. Формирование качественной отливки дополнительно затруднено наличием большого температурного диапазона кристаллизации эвтектики по кривой e4–D2, приводящему к увеличению ширины фронта кристаллизации и, соответственно, к появлению рыхлостей и усадочных раковин. Решаются данные проблемы путем отладки литейной технологии в части значительного снижения скорости охлаждения отливки, снижения скорости заливки расплава, максимального увеличения степени ламинарности потоков расплава.

Таким образом, исследования микроструктуры и остаточных напряжений в мишенях для магнетронного распыления из сплавов системы Si — Cr — Ni показали, что скорость охлаждения не должна превышать 30  $^{\circ}\text{C}/\text{сек}$  для сплава 3710, 10  $^{\circ}\text{C}/\text{сек}$  для 4206 и 0,2  $^{\circ}\text{C}/\text{сек}$  — для 5406. С использованием разработанных методик путем литья на воздухе получены образцы мишеней трех составов, удовлетворяющие современным техническим требованиям и прошедшие испытания на установках магнетронного распыления.

## Литература

1. Gupta K. P. The Cr — Ni — Si (Chromium — nickel — silicon) system // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2006. Vol. 27, no. 5. P. 523–528.
2. Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М. Силициды. М.: Металлургия, 1979. 271 с.

## Сведения об авторах

### Коротков Владимир Геннадьевич

ведущий технолог, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
vlkorot@yandex.ru

### Ворончук Сергей Иванович

ведущий технолог, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

### Яковлева Надежда Анатольевна

инженер, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН,  
г. Апатиты, Россия

### Кузьмич Юрий Васильевич

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

**Korotkov Vladimir Gennadjevich**

Leading Engineer, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia  
vkorot@yandex.ru,

**Voronchuk Sergey Ivanovich**

Leading Engineer, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

**Yakovleva Nadegda Anatoljevna**

Engineer, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

**Kuzmich Yuri Vasiljevich**

PhD (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.302-305

УДК 66.061 : 661.86 : 661.87

**ОЧИСТКА ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ, ОТ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЭКСТРАКЦИОННЫМ СПОСОБОМ**

**А. Ю. Костюк, С. В. Жуков, А. В. Смирнов, А. С. Сибилев**

ООО «НПК «Русредмет», г. Санкт-Петербург, Россия

**Аннотация**

Рассматриваются процессы очистки РЗЭ-содержащих растворов от примесей железа и алюминия экстракционным способом с применением карбоновых кислот в качестве экстрагента. Установлены зависимости коэффициентов распределения железа и алюминия при их экстракции растворами олеиновой и нафтенной кислот в парафине. На основе полученных данных выбраны оптимальные условия для отделения железа и алюминия от катионов редкоземельных металлов.

**Ключевые слова:**

*экстракция, коэффициент распределения, коэффициент разделения, редкоземельные металлы, карбоновые кислоты.*

**PURIFICATION OF PRODUCTIVE SOLUTIONS CONTAINING RARE-EARTH METALS FROM IMPURITY ELEMENTS BY EXTRACTION METHOD**

**A. Yu. Kostyuk, S. V. Zhukov, A. V. Smirnov, A. S. Sibilev**

LTD "NPK Rusredmet", Saint Petersburg, Russia

**Abstract**

The article deals with the processes of purification of REE-containing solutions from iron and aluminum impurities by extraction method using carboxylic acids as an extractant. The dependences of the distribution coefficients of iron and aluminum were determined when they were extracted with solutions of oleic and naphthenic acids in paraffin. On the basis of the data obtained, optimal conditions for separation of iron and aluminum from cations of rare earth metals, are chosen.

**Keywords:**

*extraction, distribution coefficient, separation factor, rare earth metals, carboxylic acids.*

При гидрометаллургической переработке любого вида сырья образуются сложные по составу растворы. Полученные технологические растворы содержат, как правило, большое количество ионов металлов, а также их комплексов. С появлением экстракционных методов стало возможным разделение и концентрирование металлов различными органическими экстрагентами. В настоящее время в качестве экстрагентов применяют различные соединения, которые относятся к разным классам органических веществ. В мировой гидрометаллургической практике нашли применение такие органические соединения, как кетоны, сложные и простые эфиры, амины и аммониевые соли, фосфорорганические соединения, спирты, карбоновые кислоты. Одним из перспективных направлений в развитии экстракционных процессов является применение бинарных или смешанных экстрагентов.

При переработке РЗЭ-содержащего сырья примесными компонентами в продуктивных растворах являются железо, алюминий, цинк, марганец, щелочноземельные металлы и другие примеси. Поэтому для эффективного извлечения РЗЭ из технологических растворов необходимо проводить их очистку от сопутствующих примесей. Как известно, крандаллит-монацит-пироксеновые руды Томторского месторождения

содержат до 16 % суммы РЗО. При переработке данного вида сырья могут быть получены кислые фильтраты, содержащие до 90 г/л суммы РЗО, а также значительные примеси железа, алюминия, кальция, стронция, бария и тория. Соответственно для выделения относительно чистого РЗЭ-содержащего продукта необходим способ очистки таких растворов, в первую очередь, от железа. В связи с этим методом очистной экстракции можно удалить значительное количество примесей без существенных потерь РЗЭ. Таким образом, проведены исследования по экстракции примесей растворами карбоновых кислот. Карбоновые кислоты обладают рядом преимуществ, а именно: доступность и невысокая стоимость, низкая токсичность, а также не требуют специальных мер при работе с ними.

Экстракцию железа (III) осуществляли раствором олеиновой кислоты в парафине концентрацией 0,5 М при соотношении фаз О : В = 1 : 10 и при различных значениях pH. Время контакта фаз 0,5 ч, время расслаивания фаз не менее 1 ч. Концентрацию железа в водной фазе определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой при длине волны 238,2 нм, а концентрацию железа в органической фазе рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{org}} = (C_0 - C_{\text{aq}}) \frac{V_{\text{aq}} \cdot \rho_{\text{aq}}}{V_{\text{org}} \cdot \rho_{\text{org}}} \quad (1)$$

В результате проведенных экспериментов получены зависимости коэффициентов распределения железа (III) от pH при экстракции растворами олеиновой (рис. 1) и нафтеновой (рис. 2) кислот. Как видно из графиков с увеличением pH возрастает и коэффициент распределения.

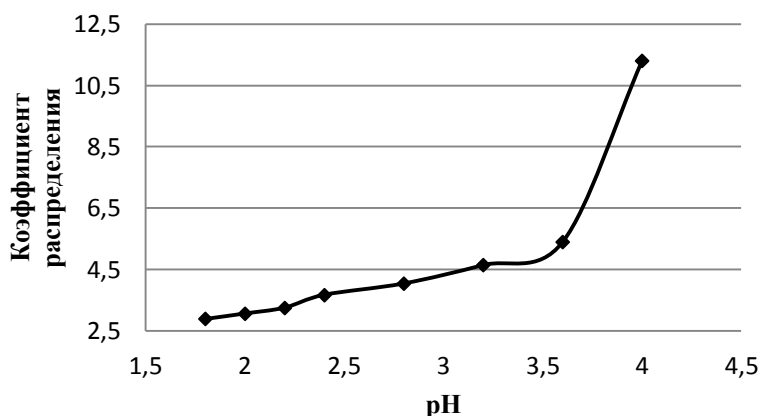


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения катионов железа (III) от pH при экстракции 0,5 М раствором олеиновой кислоты

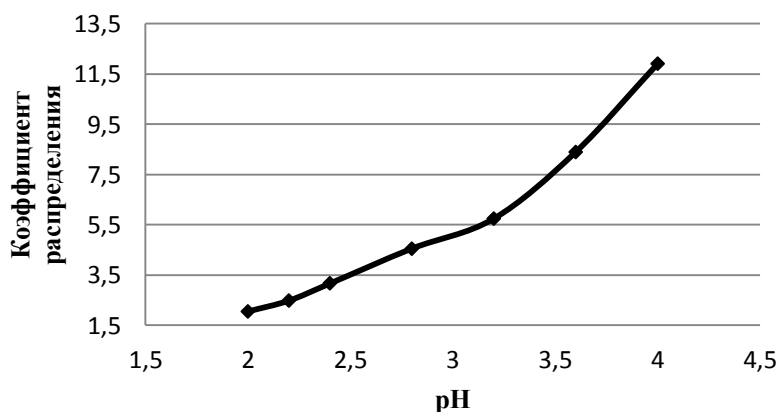


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения катионов железа (III) от pH при экстракции 0,5 М раствором нафтеновой кислоты

Также проведены исследования по экстракции катионов алюминия из нитратных растворов. Содержание алюминия в водной фазе определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой при длине волны 257,51 нм, а концентрацию в органической фазе рассчитывали по формуле (1). В результате проведенных экспериментов получены зависимости коэффициентов распределения алюминия от pH при экстракции растворами олеиновой (рис. 3) и нафтеновой (рис. 4) кислот.

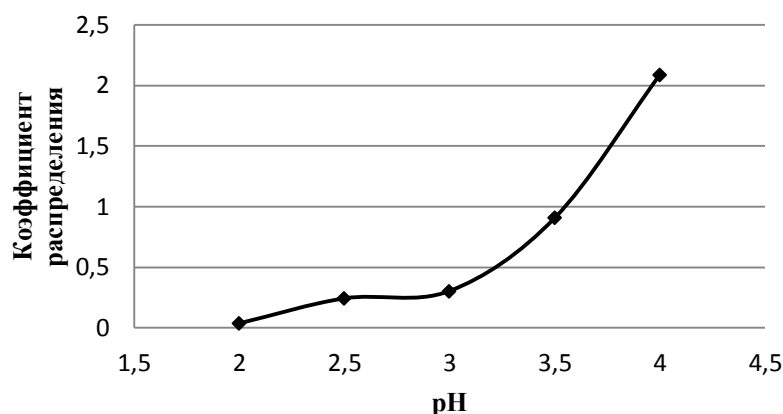


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения катионов алюминия от pH при экстракции 0,5 М раствором олеиновой кислоты

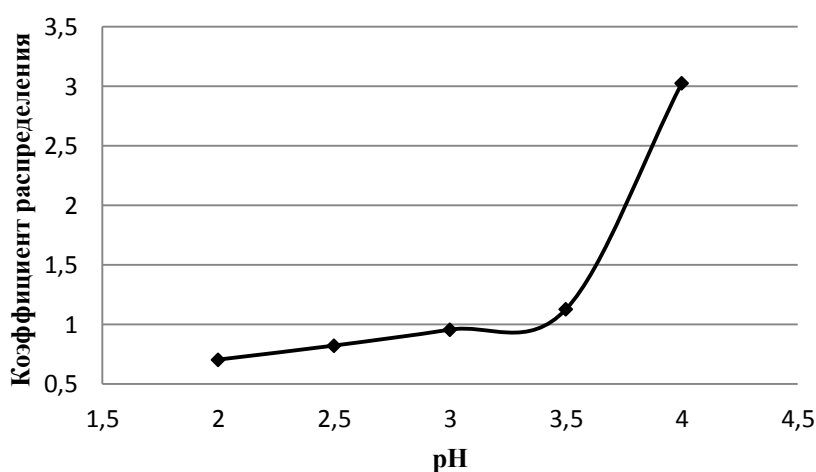


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения катионов алюминия от pH при экстракции 0,5 М раствором нафтенной кислоты

Используя различия в экстрагируемости РЗЭ и примесей можно достаточно эффективно проводить экстракционную очистку РЗЭ-содержащих растворов. Коэффициенты распределения некоторых РЗЭ при экстракции растворами олеиновой и нафтенной кислот установлены в работах [1–7]. При  $\text{pH} = 3$  возможно отделение железа от РЗЭ раствором олеиновой кислоты с фактором разделения 6,0–7,0 (для иттрия, церия и лантана) и 2,5–3,0 (для эрбия и самария). Тогда как при использовании раствора нафтенной кислоты факторы разделения при  $\text{pH} = 3$  составляют 5,5–6,0 (для иттрия, церия и лантана) и 1,5–2,0 (для эрбия и самария). При увеличении pH до 4,0 факторы разделения увеличиваются, однако ввиду образования устойчивых эмульсий, а также образования гидратированных железистых осадков это приводит к потерям РЗЭ. Соответственно, для эффективного отделения железа и минимизации потерь РЗЭ необходимо вести процесс очистной экстракции при pH не более 3,0.

Катионы алюминия в меньшей степени экстрагируются растворами олеиновой и нафтенной кислот, чем катионы РЗЭ. Соответственно, в первую очередь в фазу экстрагента будут переходить именно катионы РЗЭ, а алюминий останется в рафинате. Так, при экстракции раствором олеиновой кислоты  $\text{pH} = 3,0$  иттрий, церий и лантан отделяются от алюминия с факторами разделения 2,0–2,5, тогда как фактор разделения  $\text{Sm} / \text{Al}$  равен 6,35, а  $\text{Er} / \text{Al}$  — 10,0. С увеличением pH происходит снижение коэффициентов разделения, а при  $\text{pH} = 4,0$  коэффициенты разделения РЗЭ / Al становятся меньше 1,0 (кроме церия и эрбия), это означает, что при таком значении pH преобладает переход катионов алюминия в органическую фазу. Раствором нафтенной кислоты при  $\text{pH} = 3,0$  отделения иттрия, церия и лантана от алюминия не происходит, а коэффициенты разделения  $\text{Er} / \text{Al}$  и  $\text{Sm} / \text{Al}$  равны 4,0 и 4,8 соответственно. Так же как и в случае с олеиновой кислотой, при  $\text{pH} = 4,0$  в первую очередь экстрагируются катионы алюминия, а коэффициенты разделения  $\text{Er} / \text{Al}$  и  $\text{Sm} / \text{Al}$  снижаются до 1,5.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что для эффективной очистки РЗЭ-содержащих растворов от железа можно применять растворы карбоновых кислот, при этом процесс необходимо вести при pH не более 3,0.

## Литература

1. Разделение лантана, церия и неодима при экстракции олеиновой кислотой / Д. Э. Чиркст и др. // Высокие технологии, фундаментальные исследования, экономика. 2011. Т. 1. С. 308–312.
2. Разделение самария, европия и эрбия нафтенной кислотой при стехиометрическом расходе экстрагента / Д. Э. Чиркст и др. // Высокие технологии, фундаментальные исследования, экономика. 2011. Т. 1. С. 305–308.
3. Разделение церия и иттрия карбоновыми кислотами / Д. Э. Чиркст и др. // Всероссийская международная конференция с международным участием «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов». Апатиты: КНЦ РАН, 2008. Ч. 1. С. 160–163.
4. Термодинамическое исследование экстракции церия (III) растворами олеиновой и нафтенной кислот / Д. Э. Чиркст и др. // Третий международный конгресс «Цветные металлы — 2011». Красноярск, 2011. С. 349–356.
5. Термодинамическое описание экстракции лантана и самария нафтенной кислотой при стехиометрическом расходе экстрагента / Д. С. Луцкий и др. // Записки Горного института. 2013. Т. 202. С. 92–96.
6. Термодинамическое описание экстракции церия и европия нафтенной кислотой при стехиометрическом расходе экстрагента / Д. С. Луцкий и др. // Записки Горного института. 2013. Т. 202. С. 97–101.
7. Экстракция церия (III) и иттрия (III) карбоновыми кислотами из нитратных сред / Д. С. Луцкий и др. // Записки Горного института. 2006. Т. 169. С. 196–203.

## Сведения об авторах

### Костюк Алина Юрьевна

ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия  
secretar@rusredmet.ru

### Жуков Станислав Викторович

кандидат технических наук, ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия  
szhukov@rusredmet.ru

### Смирнов Александр Всеволодович

кандидат технических наук, ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия  
asmirnov@rusredmet.ru

### Сибилев Александр Сергеевич

ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия  
asibilev@rusredmet.ru

### Kostyuk Alina Yurevna

LTD "NPK Rusredmet", Saint Petersburg, Russia  
secretar@rusredmet.ru

### Zhukov Stanislav Viktorovich

PhD (Engineering), LTD "NPK Rusredmet", Saint Petersburg, Russia  
szhukov@rusredmet.ru

### Smirnov Alexander Vsevolodovich

PhD (Engineering), LTD "NPK Rusredmet", Saint Petersburg, Russia  
asmirnov@rusredmet.ru

### Sibilev Alexander Sergeevich

LTD "NPK Rusredmet", Saint Petersburg, Russia  
asibilev@rusredmet.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.305-310

УДК 621.762

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИМ-ФИДСТОКОВ

**С. В. Котомин<sup>1,2</sup>, А. Д. Шабеко<sup>1</sup>, Э. И. Френкин<sup>1</sup>, А. Ю. Коротченко<sup>2</sup>, М. В. Тверской<sup>2</sup>, Д. Э. Хилков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза РАН, г. Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, г. Москва, Россия

## Аннотация

Рассматриваются реологические свойства расплавов фидстоков, используемых при переработке по МИМ-технологии получения металлических изделий методом литья под давлением высоконаполненных металлополимерных композиций. Методом капиллярной вискозиметрии и объемной дилатометрии исследованы сдвиговая вязкость и PVT-характеристики ряда материалов зарубежного производства и отечественного состава при различных температурах, давлениях и скоростях сдвига.

## Ключевые слова:

фидстоки, реология, вязкость, расплав полимера, литье под давлением.

**Abstract**

The paper considers rheological properties of industrial and new feedstocks used for metal injection molding (MIM technology), crucial for processing of filled polymeric compositions. Shear viscosity of polymer melts and PVT characteristics under various temperatures and pressures on capillary viscometer and dilatometer were studied. Viscosity decreased more than 6 times in the interval of shear rate 10–5000  $\text{s}^{-1}$ .

**Keywords:**

*feedstock, rheology, viscosity, polymer melt, metal injection molding.*

Стремительный прогресс, наблюдаемый в последнее время в высокоразвитых странах в области ПИМ-технологий обусловлен уникальной возможностью получения прочных и высокоточных изделий сложной формы из металлов (МИМ-технология) и керамики (СИМ-технология) методом литья под давлением высоконаполненных полимерных композиций, называемых фидстоками. Технология МИМ по своей сути состоит из последовательного сочетания методов переработки высоконаполненных полимерных материалов литьем под давлением (получение «зеленой детали»), дебиндинга (удаление полимерного связующего — получение «коричневой детали») и порошковой металлургии (формирование монолитного металлического изделия спеканием). Свойства конечного продукта зависят от каждой технологической стадии. Условия переработки металлополимерной композиции литьем под давлением определяются, прежде всего, реологическими свойствами материала в вязкотекучем состоянии, связанными с течением расплава наполненного полимерного связующего. Полимерные расплавы, в еще большей степени расплавы полимерных композиций, проявляют неньютоновские свойства, такие как предел текучести, вязкоупругость, зависимость вязкости от скорости и напряжения сдвига и др. При конструировании пресс-форм, используемых при литье под давлением, необходимо также учитывать изменение плотности расплава при воздействии давления и температуры (PVT-характеристики) перерабатываемого материала, которые исследуются как в объемном dilatометре, так и в капиллярных вискозиметрах.

Особенности литья под давлением металлических порошковых смесей (МИМ-технология), преимущества и недостатки этого техпроцесса изготовления литейных заготовок показаны в [1]. По имеющимся данным [2], в мировом производстве сейчас используются тысячи различных марок материалов, среди которых практически отсутствуют материалы на сырье из России. Разработка фидстоков на отечественном сырье является стратегической задачей в развитии высокотехнологичных способов литья.

В России предпринимались попытки создания отечественных составов металлических порошковых смесей [3]. Однако реологические свойства материалов не были изучены, и для исследования был выбран порошок карбонильного железа, который не содержал легирующих элементов и вследствие этого не мог быть аналогом тех марок сталей, которые предлагают западные фирмы.

Нами исследованы свойства ряда фидстоков, выпускаемых фирмой «БАСФ» (Германия) — одного из мировых лидеров в этой области, а также композиции собственной разработки.

Работа по созданию нового состава металлической порошковой смеси проводилась в научно-производственном центре «Технологии инжекционного литья МГТУ им. Н. Э. Баумана», реологические свойства исследовали в лаборатории реологии полимеров ИНХС РАН.

В качестве исходного материала были выбраны фидстоки фирмы «БАСФ» марок “Catamold 420W”, “316L” и “42CrMo<sub>4</sub>” (последняя марка по стандарту AISI/SAE соответствует марке “4140”). Точный состав полимерных компонентов в фидстоках фирма «БАСФ» не сообщает, но предполагается, что фидстоки содержат 40 % (об.) полиацетата (удаляемого на стадии дебиндинга каталитическим твердофазным разложением парами  $\text{HNO}_3$ ) и 10 % полиэтилена с добавкой стеаратов. Состав металла после удаления полимерного связующего приводятся в информационных материалах фирмы «БАСФ», и для фидстока “42CrMo<sub>4</sub>”, по данным фирмы, он следующий: Fe — основа, C — 0,35–0,45 %, Cr — 0,9–1,2 %, Mo — 0,15–0,30 %. Российским аналогом данной марки стали является конструкционная легированная сталь 40ХМА. Выбор этой марки стали для настоящей работы обусловлен областью ее применения — производство малогабаритных, но высоконагруженных деталей сложной формы общего назначения в машиностроении.

В настоящей работе выбирали порошки с размером частиц, характерным для аддитивных технологий [2] — в пределах 10–40 мкм для МИМ-технологии в производстве деталей с толщиной стенки выше 5 мм. Был использован металлический порошок стали 40ХМА, у которого, согласно полученным на анализаторе частиц “Analysette-22” (Nanotec) данным, средний диаметр 10 % частиц порошка  $d_{10}$  составляет 11 мкм,  $d_{50}$  — 28 мкм, а  $d_{90}$  — 48 мкм. Фотографии частиц порошка были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа “TESCAN VEGA3”. Форма частиц порошка стали 40ХМА показана на рис. 1.



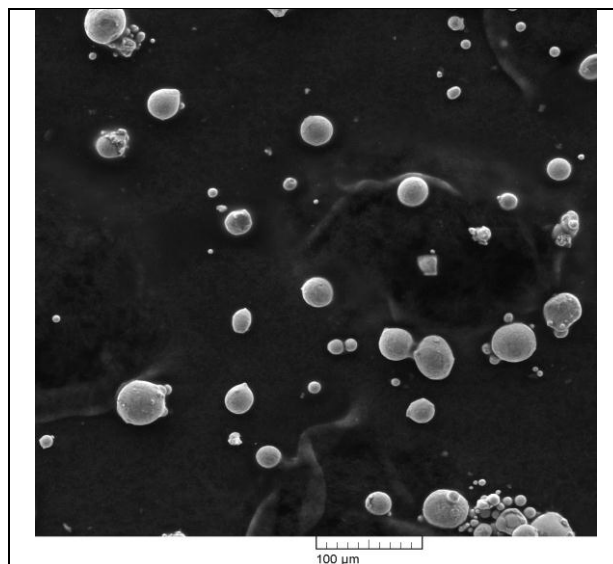


Рис. 1. Форма частиц порошка стали 40ХМА

Из рисунка 1 видно, что форма частиц достаточно близка к сферической форме.

Для дальнейших испытаний на основе выбранного металлического порошка и полимеров в роторном смесителе была приготовлена металлополимерная порошковая смесь (фидсток). В качестве связующего использовались полиацеталь K700 (производства Tohay), полиэтилен высокого давления и стеариновая кислота. Одна из основных технологических характеристик, которую указывают производители фидстоков, — индекс расплава или показатель текучести расплава (ПТР), что соответствует английскому melt mass-flow rate (MFI). Значение ПТР характеризует вязкость расплава при стандартном значении нагрузки для данного материала. Согласно ГОСТ 11645-73 (зарубежные аналоги ISO 1133 и ASTM 1238), показатель текучести расплава (ПТР) — это масса материала, экструдированного из капилляра вискозиметра в течение 10 мин при заданных температуре и давлении, в граммах. Значение ПТР в эксперименте определяли с помощью капиллярного вискозиметра «ИИРТ–5м». Диаметр капилляра — 2,095 мм, величина приложенной нагрузки — 21,6 кг. Указанные величины диаметра и нагрузки соответствовали значениям, которые использовала фирма «БАСФ» для фидстоков марки “Catamold”. ПТР определялось при трех температурах 180, 190 и 200 °С. Результаты экспериментов показаны в табл. 1.

Таблица 1

Результаты экспериментов

| Температура, °С | Значение ПТР, г/10 мин |               |                  |       |
|-----------------|------------------------|---------------|------------------|-------|
|                 | Catamold 316L          | Catamold 420W | Catamold 42CrMo4 | 40XMA |
| 180             | 218                    | 608           | 253              | 243   |
| 190             | 330                    | 756           | 400              | 285   |
| 200             | 437                    | 960           | 516              | 408   |

Полученное значение ПТР для фидстоков Catamold находится в пределах технических характеристик, приводимых фирмой «БАСФ» [4]. Наилучшей текучестью обладает фидсток Catamold 420W, ПТР которого превышает ПТР других фидстоков в 2 раза. При температуре 190 °С фирмой для Catamold 42CrMo4 указано значение ПТР, равное 350, и допустимый разброс значений ПТР в диапазоне 200–500. Сравнивая данные табл. 1, можно отметить снижение ПТР для фидстока на основе стали 40ХМА, что может быть связано, в частности, с увеличением размера частиц порошка. Рассчитанные по уравнению Аррениуса значения энергии активации течения расплавов фидстоков приведены в табл. 2

Таблица 2

Значения энергии активации течения расплавов фидстоков

| Марка фидстока | Catamold 316L | Catamold 420W | Catamold 42CrMo4 | 40XMA |
|----------------|---------------|---------------|------------------|-------|
| Еа кДж/моль    | 61            | 41            | 64               | 46    |

Энергия активации течения расплава фидстоков, рассчитанная по уравнению Аррениуса в приведенном диапазоне температур по значению ПТР, составляет для первого и второго образца соответственно 64 и 46 кДж/моль, что в 2 и 1,5 раза превышает энергию активации течения для расплава полиацетала марки «Делрин 100» [5] в области низких скоростей сдвига, характерных для условий определения ПТР. На основании этого можно предположить, что структурообразование в расплаве образца Catamold выражено в большей степени.



Значение вязкости напрямую влияет на качество литых заготовок, полученных при литье под давлением на термопластавтоматах. Это один из главных параметров, который закладывается в программы и математические модели, описывающие течение фидстока при литье под давлением. С учетом характера течения, можно установить оптимальные режимы работы термопластавтомата для получения литых заготовок с необходимыми механическими свойствами и минимальной дефектностью. ПТР является характеристикой текучести расплава при низких скоростях сдвига. При литье под давлением достигаемые значения скорости сдвига достигают значений, в сотни раз превышающие показатели, характерные для экспериментальных условий при определении ПТР. Для приближения к реальному процессу переработки фидстока на литьевом оборудовании необходимо было изучить кривые течения, которые для полимерных расплавов с неньютоновским поведением невозможно получить на приборах ИИРТ.

Изучение кривых течения фидстоков проводилось на капиллярном реометре “ROSAND RH10” фирмы “Malvern” (Великобритания). В экспериментах определяли изменение напряжения сдвига и сдвиговую вязкость при разных температурах в зависимости от скорости сдвига. Результаты экспериментов для двух марок фидстока — Catamold 42CrMo4 и 40XMA — показаны на рис. 2.

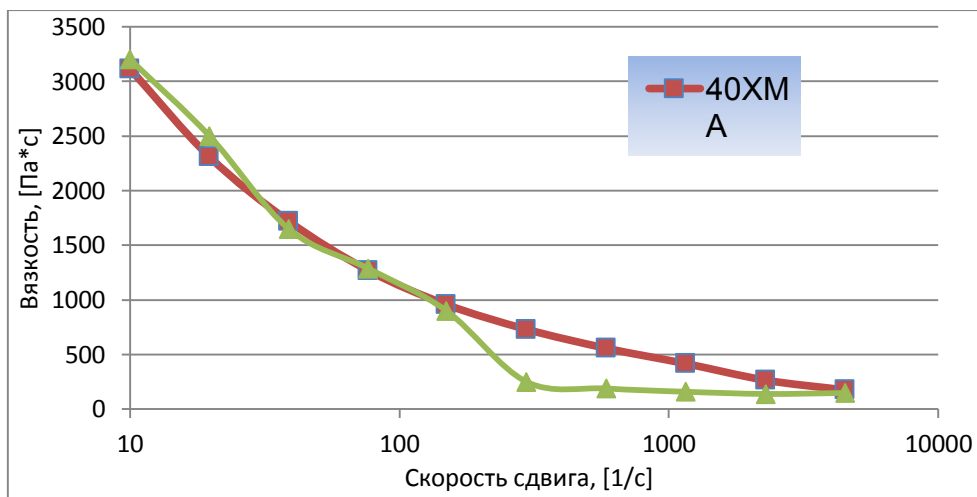


Рис. 2. Кривые зависимости вязкости от скорости сдвига для фидстоков Catamold 42CrMo4 и 40XMA

Анализ кривых течения, приведенных на рис. 2, показывает близость в реологическом поведении двух фидстоков. Как видно из рис. 2, в исследованном диапазоне скоростей сдвига вязкость расплава обоих фидстоков снижается более чем в 6 раз, и если при низких скоростях сдвига вязкости близки, то после достижения скорости  $100 \text{ с}^{-1}$  для фидстока Catamold наблюдается более интенсивное снижение вязкости, что может свидетельствовать о разрушении структуры в расплаве.

Изменение плотности расплавов фидстоков проводилось методом дилатометрии на объемном дилатометре в диапазоне температур до  $250^\circ\text{C}$  и давлений до 150 МПа. Сравнительные результаты для PVT-характеристик фидстоков 420 W приведены на рис. 3 и 4.

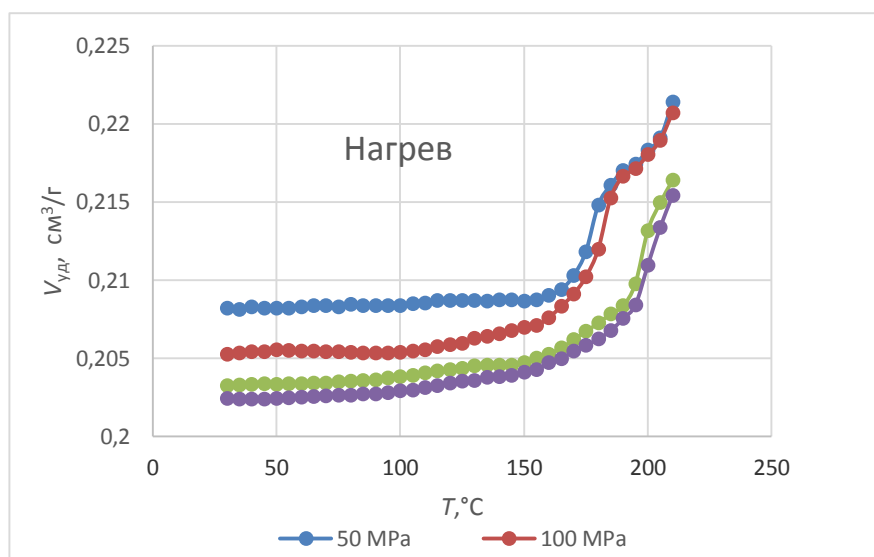


Рис. 3. Дилатометрические PVT-кривые для Catamold 420 W

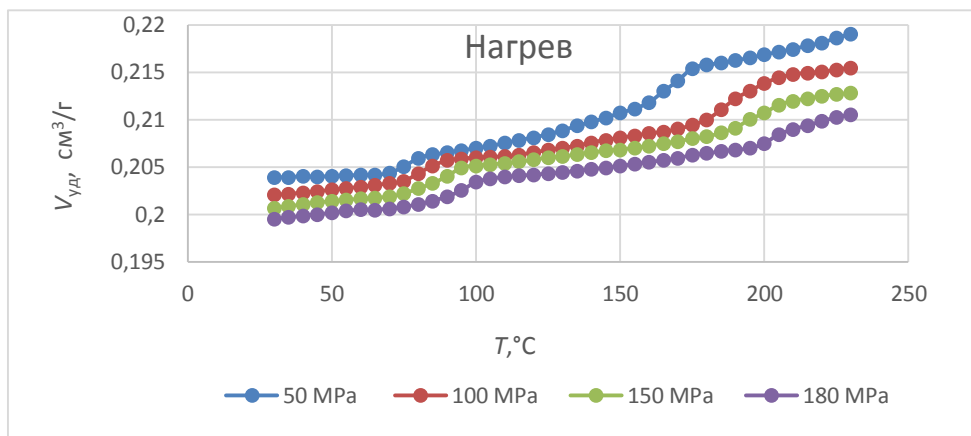


Рис. 4. Дилатометрические PVT-кривые для Catamold 42CrMo4

Как видно из характера приведенных кривых, для обоих материалов характерно существенное повышение удельного объема (снижение плотности) в области 170 °С, что соответствует расстекловыванию при этой температуре полиацетала, основного компонента полимерного связующего. При повышении давления с 50 до 180 МПа температура стеклования повышается на 20–25 °С. Кроме того, в отличие от Catamold 420 W, для Catamold 42CrMo4 дополнительно наблюдается заметный рост свободного объема в области 75–100 °С, что, вероятно, связано с влиянием дополнительного полимерного компонента в связующем помимо полиацетала.

Таким образом, в работе были исследованы ряд реологических характеристик фидстоков Catamold фирмы «БАСФ» в сравнении с разработанным отечественным фидстоком 40 ХМА. По реологическим характеристикам в расплаве разработанный фидсток пригоден к переработке методом литья под давлением и представляет интерес для технологии МИМ. Вязкость фидстоков в расплаве снижается почти на порядок при высоких скоростях сдвига по сравнению с условиями определения индекса расплава, что необходимо учитывать при расчете параметров переработки. По характеру изменения вязкости можно судить о структурных изменениях в расплаве наполненного полимера, а по дилатометрическому поведению можно делать выводы о составе фидстока и особенностям его поведения при высоких давлениях для разработки пресс-форм для литьевых машин.

*Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 17-79-30108).*

## Литература

1. Развитие специальных способов литья / А. Ю. Коротченко и др. // Литейное производство. 2017. № 2. С. 21–25.
2. Публичный аналитический доклад по направлению «Новые производственные технологии» [Электронный ресурс] // Сколковский институт науки и технологий. январь 2015 // Журнал «Инновации»: сайт. URL: <http://maginnov.ru/assets/files/analytics/publicnyj-analiticheskij-doklad-po-napravleniyu-novye-proizvodstvennye-tehnologii.pdf> (дата обращения: 31.12.2017).
3. Разработка отечественного порошкового гранулята со связующим на основе полиформальдегида для МИМ-технологии / А. В. Пархоменко и др. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013. № 4. С. 8–13.
4. Catamold® 42CrMo4 [Электронный ресурс] // BASF: сайт. URL: [http://www.catamold.de/cm/internet/Catamold/en\\_GB/content/Microsite/Catamold/Technische\\_Informationen/\\_Catamold\\_Produktdatenblaetter](http://www.catamold.de/cm/internet/Catamold/en_GB/content/Microsite/Catamold/Technische_Informationen/_Catamold_Produktdatenblaetter) (дата обращения: 03.01.2018).
5. Калинин Э. Л., Саковцева М. Б. Свойства и переработка термопластов: справочное пособие. Л.: Химия, 1983. С. 52.

## Сведения об авторах

### Котомин Сергей Владимирович

доктор химических наук, Институт нефтехимического синтеза РАН, г. Москва, Россия;  
Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, г. Москва, Россия  
svk@ips.ac.ru

### Шабeko Алексей Александрович

Институт нефтехимического синтеза РАН, г. Москва, Россия  
shaa@ips.ac.ru

### Френкин Эрнст Исакович

кандидат технических наук, Институт нефтехимического синтеза РАН, г. Москва, Россия  
fre@ips.ac.ru

### Коротченко Андрей Юрьевич

доктор технических наук, Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, г. Москва, Россия  
kor\_15@mail.ru

**Тверской Михаил Вадимович**

Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, г. Москва, Россия

**Хилков Дмитрий Эдуардович**

Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, г. Москва, Россия

**Kotomin Sergey Vladimironich**

Dr. Sc. (Chemistry), Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia;

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

svk@ips.ac.ru

**Shabeko Alexey Alexandrovich**

Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

shaa@ips.ac.ru

**Frenkin Ernst Isaakovich**

PhD (Engineering), Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

shaa@ips.ac.ru

**Korotchenko Andrey Yurjevich**

Dr. Sc. (Engineering), Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

kor\_15@mail.ru

**Tverskoi Mikhail Vadimovich**

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

**Khilkov Dmitrii Eduardovich**

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.310-314

УДК 669. 293'294 : 621.762.242 : 536.462'463

## **ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТАНТАЛА И НИОБИЯ МАГНИЕМ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ**

**М. В. Крыжанов, В. М. Орлов**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ  
КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

### **Аннотация**

Рассматривается метод получения порошков тантала и ниобия путём магниетермического восстановления их оксидных соединений в режиме горения. Определены зависимости скорости и температуры горения от параметров шихты, показано, что использование в качестве прекурсора для восстановления соединений  $Mg_4Ta_2O_9$  и  $Mg_4Nb_2O_9$  позволяет увеличить степень восстановления, а также удельную поверхность порошков тантала и ниобия соответственно в 4–6 и 15–25 раз.

### **Ключевые слова:**

*порошок тантала, порошок ниобия, магниетермическое восстановление, танталат магния, ниобат магния, пентаоксид ниобия, горение, удельная поверхность.*

## **REDUCTION OF OXIDES COMPOUNDS OF TANTALUM AND NIOBIUM BY MAGNESIUM IN THE COMBUSTION MODE**

**M. V. Kryzhanov, V. M. Orlov**

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*

### **Abstract**

The method of receiving powders of tantalum and niobium by magnesiothermic reduction of their oxides compounds in the combustion mode, has been considered. Dependences of combustion speed and combustion temperature on charge parameters were determined. It has been shown that the use of  $Mg_4Ta_2O_9$  and  $Mg_4Nb_2O_9$  compounds as a precursors for reduction allows to increase reduction extent as well as specific surface area of tantalum and niobium powders by 4–6 and 15–25 times respectively.

### **Keywords:**

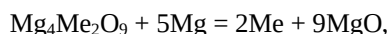
*tantalum powder, niobium powder, magnesiothermic reduction, magnesium tantalate, magnesium niobate, niobium pentoxide, combustion, specific surface area.*

В структуре потребления тантала более ¼ составляют порошки [1], которые находят применение, главным образом, в производстве анодов высокоёмких конденсаторов. В качестве перспективного материала для изготовления анодов конденсаторов портативных устройств рассматриваются также порошки ниобия с большой удельной поверхностью. Несмотря на меньшие показатели по сравнению с танталовыми конденсаторами, ниобиевые конденсаторы вполне конкурентоспособны для применения в миниатюрных радиоэлектронных устройствах бытового назначения, где требования к надёжности невелики.

Одним из способов получения порошков Ta и Nb с развитой поверхностью является магнито-термическое восстановление пентаоксидов  $Ta_2O_5$  и  $Nb_2O_5$ . Процесс характеризуется высокими адиабатическими температурами (2317 и 2385 °C соответственно [2]), что позволяет реализовать взаимодействие в режиме горения. Восстановление в режиме горения пентаоксида тантала исследовано нами ранее [3]. Показано, что использование вместо пентаоксида Ta или Nb соответственно танталата  $Mg_4Ta_2O_9$  или ниобата  $Mg_4Nb_2O_9$  при восстановлении парами магния позволяет существенно увеличить удельную поверхность порошков [4, 5].

В связи с этим представляла интерес экспериментальная проверка возможности магнито-термического восстановления сложных оксидов  $Mg_4Me_2O_9$  (Me — Ta, Nb) в режиме горения, а также влияние состава прекурсора на удельную поверхность порошков.

Адиабатическая температура взаимодействия танталата и ниобата с магнием по реакциям:



где Me — Ta или Nb, составляет соответственно 1875 [6] и 2065 °C [5], что несколько меньше адиабатической температуры восстановления соответствующего пентаоксида, но, тем не менее, достаточно для рассмотрения возможности реализации взаимодействия в режиме горения.

Исходными материалами для восстановления служили порошки танталата с содержанием  $Mg_4Ta_2O_9$  90–95 % и удельной поверхностью 0,7 и 0,9 м<sup>2</sup>/г, пентаоксида ниобия производства ОАО «Соликамский магниевый завод» с удельной поверхностью 2,8 м<sup>2</sup>/г и ниобата  $Mg_4Nb_2O_9$  с удельной поверхностью 0,5 м<sup>2</sup>/г; восстановитель — порошок Mg марки МПФ-1 по ГОСТ 6001-79. В качестве теплового балласта применяли хлорид натрия «х. ч.», прокалённый на воздухе при 650 °C в течение 4 ч.

Вследствие малой удельной поверхности порошки танталата и ниобата магния характеризовались низкой реакционной способностью, поэтому применяли механическую активацию в шаровой мельнице с внутренним диаметром барабана 155 мм. Активацию порошков  $Mg_4Ta_2O_9$  вели с использованием в качестве размольных тел танталовых слитков массой 30–50 г в следующих вариантах:

- только порошка  $Mg_4Ta_2O_9$  при массовом соотношении «размольные тела : загрузка» — 17, масса загрузки 30 г, скорость вращения мельницы 95 об/мин, время размола 6 ч;
- смеси танталат — магний, соотношение «размольные тела : загрузка» — 5 или 20, масса загрузки соответственно 110 или 25 г, скорость вращения мельницы 45 или 95 об/мин, время обработки 7 и 3 ч.

При размоле ниобата  $Mg_4Nb_2O_9$  использовали стальные шары диаметром 8 мм. В этом случае масса разовой загрузки составляла 50 г, соотношение «размольные тела : загрузка» — 50–55, скорость вращения мельницы 95 об/мин, время активации 7 ч. Семь подготовленных таким образом партий усреднили тщательным перемешиванием. Содержание железа в порошке ниобата после обработки составило примерно 0,3–1,0 %, после отмывки в растворе соляной кислоты (18 мас. %) в течение 6 ч концентрация железа уменьшилась до 0,04 %.

Из подготовленной шихты прессовали таблетки диаметром 20 мм массой 10–20 г, высотой 16,7–22,4 мм с относительной плотностью 50–58 % при восстановлении танталата магния и 45–55 % в случае оксидных соединений ниобия.

В центральной части прессовки сверлили 2 отверстия диаметром 0,8 мм на расстоянии 6–8 мм друг от друга. Таблетку закрепляли в вертикальные держатели, установленные на горизонтальной ниобиевой подставке для её фиксации и надёжного контакта со спиралью поджига. В просверленные отверстия помещали спай вольфрам-ренийевых термопар BP5/20 из проволоки диаметром 0,3 мм. Готовую сборку помещали в реторту-реактор из нержавеющей стали, которую вакуумировали до остаточного давления 10 Па, заполняли аргоном до давления 0,15 МПа и инициировали реакцию, пропуская через спираль ток примерно 30 А. При исследовании влияния температуры шихты на параметры горения смеси  $Mg_4Ta_2O_9$ –nMg реактор нагревали в печи до требуемой температуры, которую контролировали по показаниям термопар. Параметры горения систем  $Nb_2O_5$ –nMg и  $Mg_4Nb_2O_9$ –nMg исследовали при комнатной температуре шихты.

После восстановления и охлаждения продукты реакции извлекали, измельчали в танталовой ступке и обрабатывали раствором азотной кислоты (15 мас. %) для удаления избытка восстановителя и образовавшегося оксида магния. Подробно методики экспериментов и последующей обработки реакционной массы, а также принципиальная схема экспериментальной установки приведены в работе [3].

Фазовый состав полученных продуктов исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра “XRD-6000” фирмы “Shimadzu” ( $CuK_{\alpha}$ -излучение) с использованием базы данных PDF-2. Величину удельной поверхности порошков измеряли адсорбционным статическим методом BET, параметры пористости — методом ВЖН на приборе “Micromeritics TriStar II 3020”. Концентрацию кислорода и водорода в порошках определяли методом газoadсорбционной хроматографии в сочетании с импульсным нагревом на анализаторе «К-671», магния — атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой на приборе “Optima 8300”.

Проведённые исследования показали, что дополнительный размол порошка танталата с целью увеличения удельной поверхности недостаточен для инициирования реакции при комнатной температуре. Для её протекания был необходим предварительный нагрев шихты до 200 °С, скорость горения составила 4,6 мм/с, температура горения — 1235 °С. Полученный порошок с удельной поверхностью 12 м<sup>2</sup>/г согласно данным рентгенофазового анализа кроме металлического тантала содержал Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> в количестве примерно 5 %. Для дополнительной активации шихты смесь танталата с магнием, взятым с избытком 10 % относительно стехиометрического количества, обрабатывали в шаровой мельнице в течение 7 ч. Скорость вращения 45 и 95 об/мин, соотношение «размольные тела : шихта» 5 : 1. Однако и в этом случае для инициирования процесса был необходим подогрев шихты до 200 °С. Удельная поверхность порошков составляла 7–10 м<sup>2</sup>/г, содержание Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> — 5–10 %. Увеличение температуры шихты до 300 °С привело к уменьшению поверхности порошка до 4,5 м<sup>2</sup>/г, содержание танталата не изменилось.

Активация шихты с избытком магния 25 % при соотношении «размольные тела : загрузка» 20 : 1 и скорости вращения мельницы 95 об/мин в течение 3 ч сделала возможным инициирование горения таблеток с относительной плотностью 50 % уже при комнатной температуре. Параметры горения в зависимости от температуры шихты и характеристики полученных порошков приведены в табл. 1, где  $\Delta m_{\text{Mg}}$  — избыток магния;  $T_{\text{ш}}$  — температура шихты;  $v_{\text{г}}$  и  $T_{\text{г}}$  — скорость и температура горения соответственно;  $S$  — удельная поверхность порошка;  $C_{\text{O}}$ ,  $C_{\text{H}}$  и  $C_{\text{Mg}}$  — концентрация в порошке соответственно кислорода, водорода и магния.

Таблица 1

Параметры горения шихты Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>–Mg и характеристики танталовых порошков

| №  | $\Delta m_{\text{Mg}}, \%$ | $T_{\text{ш}}, ^\circ\text{C}$ | $v_{\text{г}}, \text{мм/с}$ | $T_{\text{г}}, ^\circ\text{C}$ | $S, \text{м}^2/\text{г}$ | $C_{\text{O}}, \%$ | $C_{\text{O}}, \text{мг/м}^2$ | $C_{\text{H}}, \%$ | $C_{\text{Mg}}, \%$ |
|----|----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------|---------------------|
| 1  | 25                         | 20                             | 2,3                         | 1385                           | 8,1                      | 3,7                | 4,6                           | Н. о.              | 1,5                 |
| 2  |                            | 100                            | 2,7                         | 1535                           | 5,0                      | 2,1                | 4,2                           | Н. о.              | 0,42                |
| 3  |                            | 200                            | 4,7                         | 1510                           | 7,5                      | 1,9                | 2,5                           | Н. о.              | 0,33                |
| 4  |                            | 300                            | 5,1                         | 1555                           | 6,0                      | 1,5                | 2,5                           | Н. о.              | 0,12                |
| 5  |                            | 400                            | 8,9                         | 1550                           | 6,4                      | 2,1                | 3,1                           | Н. о.              | 0,18                |
| 6  | 50                         | 20                             | 3,9                         | 1205                           | 18                       | 4,3                | 2,4                           | 0,3                | 0,09                |
| 7  |                            | 200                            | 6,1                         | 1400                           | 15                       | 3,5                | 2,3                           | Н. о.              | 0,09                |
| 8  |                            | 300                            | 6,4                         | 1400                           | 15                       | 3,1                | 2,1                           | Н. о.              | 0,07                |
| 9  | 75                         | 200                            | 3,5                         | 1285                           | 21                       | 4,2                | 2,0                           | 0,3                | 0,03                |
| 10 |                            | 300                            | 6,1                         | 1210                           | 24                       | 3,5                | 1,5                           | 0,2                | 0,09                |

Примечание. Н. о. — не обнаружен.

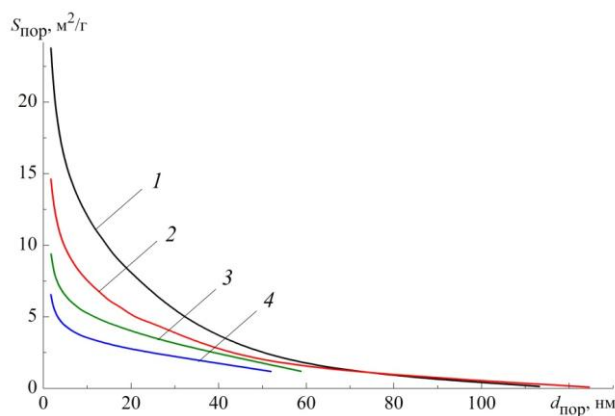
Наблюдаемое с повышением температуры шихты увеличение скорости горения, как и в случае восстановления пентаоксида тантала [3], является следствием сокращения промежутка времени, необходимого для нагрева реагентов до температуры начала реакции теплопередачей от фронта горения. Меньшая скорость горения при восстановлении танталатов (на 20–45 %) обусловлена меньшим тепловым эффектом магнитоермического восстановления Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> по сравнению с восстановлением магнием Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Согласно данным рентгенофазового анализа восстановление в условиях эксперимента 1 (табл. 1) было неполным, и в полученных порошках кроме металлического тантала присутствовал танталат Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Его рассчитанное по содержанию магния количество составило примерно 10 %. Несмотря на увеличение скорости горения при начальной температуре шихты 100–400 °С (табл. 1, опыты 2–5) восстановление протекало более полно. Содержание магния в порошках существенно уменьшилось. При  $T_{\text{ш}}$  100 °С температура горения возросла до 1535 °С (табл. 1, опыт 2). Дальнейшее увеличение температуры шихты влияния на  $T_{\text{г}}$  практически не оказало.

Увеличение избытка магния в шихте до 50 и 75 % (табл. 1, соответственно опыты 6–8 и 9, 10), аналогично восстановлению Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [3], привело к некоторому возрастанию скорости и, напротив, уменьшению температуры горения при соответствующей  $T_{\text{ш}}$  по сравнению с параметрами горения шихты с избытком Mg 25 %. Однако при избытке магния 75 % инициирование горения было возможно только в случае предварительного нагрева таблетки до 200 °С. Кроме этого, использование большего избытка магния совместно с предварительным нагревом позволило увеличить степень восстановления и удельную поверхность порошков до 20–24 м<sup>2</sup>/г за счёт уменьшения температуры горения и наличия на определённой стадии процесса расплава избыточного магния, препятствующего спеканию первичных металлических частиц. Для сравнения удельная поверхность порошков тантала, полученных восстановлением пентаоксида в режиме горения при избытке магния 50 %, составляла 3,9 м<sup>2</sup>/г.

В порошках с удельной поверхностью 18 м<sup>2</sup>/г и более наблюдалось содержание водорода в количестве 0,2–0,3 % (порошки 6, 9 и 10, табл. 1). Поскольку по данным рентгенофазового анализа гидрид тантала Ta<sub>2</sub>H был обнаружен только в образце № 10, наличие водорода в порошках 6 и 9, вероятно, является следствием сорбции паров воды поверхностью порошка, как это наблюдалось в случае порошков, полученных восстановлением парами магния [7].

Большая удельная поверхность порошков определяется их пористой структурой. Зависимость суммарной поверхности пор ( $S_{\text{пор}}$ ) от их среднего диаметра ( $d_{\text{пор}}$ ) для порошков с разной удельной поверхностью, полученных восстановлением танталата в режиме горения, приведена на рис. 1.



Зависимость суммарной поверхности пор от их среднего диаметра для порошков тантала с удельной поверхностью, м²/г: 1 — 24; 2 — 15; 3 — 10; 4 — 6,6

При реализации взаимодействия пентаоксида ниобия с магнием в режиме горения, в отличие от восстановления нагревом смеси  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--Mg}$ , протекающего в режиме теплового взрыва [8], реакция после её инициирования самопроизвольно распространяется по всему объёму таблетки в спокойном режиме. Параметры горения в зависимости от условий процесса и характеристики конечных продуктов приведены в табл. 2, где  $\rho_{\text{отн}}$  — относительная плотность таблетки.

Таблица 2

Параметры горения шихты  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--Mg}$  и характеристики полученных порошков

| № | $\rho_{\text{отн}}$ , % | $\Delta m_{\text{Mg}}$ , % | $\frac{\text{NaCl}}{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ | $v_{\text{г}}$ , мм/с | $T_{\text{г}}$ , °C | Фазовый состав                                 | $S$ , м²/г | $C_{\text{O}}$ , % | $C_{\text{H}}$ , % | $C_{\text{Mg}}$ , % |
|---|-------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|-----------------------|---------------------|------------------------------------------------|------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| 1 | 45                      | 10                         | —                                           | 6,7                   | 2160                | Nb, NbO, $\text{Mg}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$ | 0,54       | 4,2                | Н. о.              | 0,23                |
| 2 | 50                      | 10                         | —                                           | 5,5                   | 2140                |                                                | 0,58       | 4,1                | Н. о.              | 0,23                |
| 3 | 55                      | 10                         | —                                           | 5,7                   | 2185                |                                                | 0,50       | 4,4                | Н. о.              | 0,24                |
| 4 | 50                      | 25                         | —                                           | 5,1                   | 2190                | Nb, NbO                                        | 0,74       | 3,0                | Н. о.              | 0,08                |
| 5 | 50                      | 50                         | —                                           | 4,7                   | 1910                | Nb, $\text{NbH}_{0,95}$ , NbO                  | 1,1        | 1,8                | 0,6                | 0,03                |
| 6 | 50                      | 50                         | 1                                           | 3,7                   | 1840                | Nb, NbH, NbO                                   | 3,8        | 2,0                | 0,6                | 0,10                |
| 7 | 50                      | 50                         | 2                                           | 3,1                   | 1585                | Nb, NbH, NbO                                   | 8,0        | > 1,5              | 0,5                | 0,30                |
| 8 | 50                      | 75                         | —                                           | 5,0                   | 1770                | Nb, $\text{NbH}_{0,95}$ , NbO                  | 1,6        | 1,0                | 0,7                | 0,06                |

Примечание. Н. о. — не обнаружен.

В целом закономерности изменения параметров горения системы  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--nMg}$  аналогичны закономерностям горения смеси  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--nMg}$ , приведённым в работе [3]. Так, с увеличением избытка магния в шихте температура горения снижается (табл. 2, опыты 2, 5 и 8), при этом скорость горения практически не менялась. При введении в шихту в качестве дополнительного теплового балласта хлорида натрия скорость и температура горения уменьшаются (табл. 2, опыты 5–7), что обусловлено расходом тепла, выделяющегося при реакции, на нагрев и испарение NaCl (температура кипения NaCl 1413 °C [8]). Изменение относительной плотности таблеток (табл. 2, опыты 1–3) влияния на параметры горения практически не оказало.

Обращает на себя внимание, что во всех порошках присутствуют оксидные соединения ниобия, что свидетельствует о неполном восстановлении, однако, в отличие от продуктов восстановления в режиме горения пентаоксида тантала, содержащих примерно 30 % танталата  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  [3], в данном случае практически не наблюдается образования в качестве вторичного продукта ниобата магния. Исходя из остаточного содержания магния, количество ниобата  $\text{Mg}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$  в порошках 1–3 (табл. 2) составляет примерно 2,5 %.

Количество монооксида ниобия можно оценить, если учесть содержание кислорода, обусловленное присутствием на поверхности ниобия слоя естественного аморфного оксида. Он представляет собой сочетание слоев  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , NbO<sub>2</sub> и NbO с толщиной соответственно 10,2; 6,7 и 3,4 Å [9]. Исходя из этих данных, количество кислорода в порошке ниобия с поверхностью 1 м²/г составляет 2,6 мг, или 0,26 %. Рассчитанное на основании данных по содержанию кислорода, с учётом количества кислорода в поверхностном оксидном слое и в ниобате  $\text{Mg}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$ , содержание NbO с увеличением избытка магния в шихте убывает с 23–25 % в порошках 1–3 (табл. 2) до 4 % (табл. 2, опыт 8). Таким образом, избыток магния в шихте и добавка хлорида натрия способствуют, во-первых, более полному восстановлению, что также подтверждает уменьшение остаточного содержания Mg в порошках, а во-вторых, увеличению удельной поверхности порошков в 2–8 раз за счёт снижения температуры горения.

Присутствие гидридов ниобия NbH и  $\text{NbH}_{0,95}$  в порошках с большой удельной поверхностью, полученных из смесей с избытком магния 50 % и более (табл. 2, опыты 5–8), обусловлено их гидрированием водородом, выделяющимся в процессе кислотной обработки реакционной массы.

Исследование условий восстановления  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  показало, что при использовании порошка ниобата с удельной поверхностью  $0,5 \text{ м}^2/\text{г}$  инициировать горение смеси  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  с магнием (избыток 25 %) при температуре шихты  $20\text{--}400^\circ\text{C}$  невозможно. После активации ниобата в шаровой мельнице его поверхность увеличилась до  $11 \text{ м}^2/\text{г}$ . Инициирование горения такой шихты с относительной плотностью 55 % было возможно уже при комнатной температуре (табл. 3).

Таблица 3

Параметры горения шихты  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Mg}$  и характеристики полученных порошков

| № | $\Delta m_{\text{Mg}}$ , % | $v_{\text{г}}$ , мм/с | $T_{\text{г}}$ , $^\circ\text{C}$ | Фазовый состав              | $S$ , $\text{м}^2/\text{г}$ | $C_{\text{O}}$ , % | $C_{\text{H}}$ , % | $C_{\text{Mg}}$ , % |
|---|----------------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| 1 | 10                         | 3,7                   | 1570                              | $\text{NbH}_{0,95}$ Nb, NbO | 6,4                         | 7,2                | 0,4                | 0,42                |
| 2 | 25                         | 2,5                   | 1740                              |                             | 8,2                         | 5,9                | 0,7                | 0,31                |
| 3 | 50                         | 4,2                   | 1600                              |                             | 16                          | 6,4                | 0,8                | 0,35                |
| 4 | 75                         | 3,5                   | 1230                              | $\text{NbH}_{0,95}$ , Nb    | 38                          | 10                 | 0,8                | 0,92                |

Оценивая данные таблиц 2 и 3, можно видеть, что при горении смесей  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--}n\text{Mg}$  значения скорости и температуры горения меньше по сравнению с восстановлением пентаоксида ниобия, что обусловлено меньшим тепловым эффектом. Как и при восстановлении парами магния, использование в качестве прекурсора ниобата  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  позволило более чем на порядок увеличить удельную поверхность получаемого порошка ниобия.

Таким образом, для реализации взаимодействия в системах  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9\text{--Mg}$  и  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Mg}$  в режиме горения показана необходимость дополнительной активации синтезированных при температуре  $1200^\circ\text{C}$  танталата  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  и ниобата  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  вследствие их малой удельной поверхности. Определено влияние свойств шихты на параметры процесса и характеристики полученных порошков. Показано, что использование в качестве прекурсора сложных оксидов  $\text{Mg}_4\text{Me}_2\text{O}_9$  (Me — Ta, Nb) способствует более полному восстановлению и позволяет увеличить удельную поверхность порошков тантала и ниобия соответственно в 4–6 и 15–25 раз.

## Литература

- Schwela U. T. I. C. Statistics and Transport Project // TIC Bulletin. 2011. No. 145. P. 2–8.
- Крыжанов М. В., Орлов В. М., Сухоруков В. В. Термодинамическое моделирование магнийтермического восстановления ниобия и тантала из пентаоксидов // ЖПХ. 2010. Т. 83, вып. 3. С. 381–385.
- Орлов В.М., Крыжанов М. В. Магнийтермическое восстановление оксида тантала в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Металлы. 2010. № 3. С. 18–23.
- Орлов В.М., Крыжанов М. В. Получение нанопорошков тантала магнийтермическим восстановлением танталатов // Металлы. 2015. № 4. С. 93–97.
- Орлов В. М., Крыжанов М. В. Влияние состава прекурсора и условий восстановления на характеристики магнийтермических порошков ниобия // Металлы. 2016. № 4. С. 20–26.
- Орлов В. М., Крыжанов М. В. Термодинамическое моделирование процесса магнийтермического восстановления танталатов магния и лития // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 6. С. 680–684.
- Орлов В. М., Крыжанов М. В., Князева А. И. Порошки тантала с мезопористой структурой // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52, № 5. С. 500–504.
- Орлов В. М., Сухоруков В. В. Магнийтермическое получение порошков ниобия // Металлы. 2010. № 2. С. 16–22.
- X-ray investigation of subsurface interstitial oxygen at Nb/oxide interfaces / M. Delheusy et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92, Issue 10. P. 101911.
- Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник. Мн.: Современная школа, 2005. 608 с.

## Сведения об авторах

### Крыжанов Михаил Валентинович

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
kryzhanov@chemy.kolasc.net.ru

### Орлов Вениамин Моисеевич

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
orlov@chemy.kolasc.net.ru

### Kryzhanov Mikhail Valentinovich

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
kryzhanov@chemy.kolasc.net.ru

### Orlov Veniamin Moiseevich

Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
orlov@chemy.kolasc.net.ru

## ВЛИЯНИЕ МЕЛЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ХОД ФАЗОВОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ АНАТАЗА В РУТИЛ

Ю. В. Кузьмич, Л. Г. Герасимова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

### Аннотация

Обсуждаются результаты изучения фазовой трансформации анатазной модификации оксида титана в рутильную модификацию. Сообщается о влиянии мелющей среды на переход анатаза в рутил, обнаружено, что мелющая среда из композитного материала «ИКЕР» обеспечивает лучшие результаты в сравнении с мелющей средой из титана (BT1).

### Ключевые слова:

механическая активация, мелющая среда, композиционный материал, анатаз, рутил.

## GRINDING MEDIUM EFFECT ON TRANSFORMATION OF ANATASE TO RUTIL

Yu. V. Kuzmich, L. G. Gerasimova

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the  
Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

### Abstract

The paper discusses the results of a study of the phase transformation of anatase titanium oxide in the rutile modification. The effect of grinding medium on transition of anatase to rutile is discussed. It has been found that grinding medium of IKER composite material provides the best results in comparison with grinding medium made of titanium alloy (BT1).

### Keywords:

mechanical activation, grinding medium, composite material, anatase, rutile.

В работе приведены результаты сравнительных испытаний механической активации оксидов титана в различных мелющих средах. В качестве рабочего инструмента использована планетарная мельница "Pulverisette-7". Сравнение проводили в двух типах мелющей среды: первый тип — мельничные стаканы были футерованы титановым сплавом BT1 с шарами из этого же сплава, второй тип — футеровка мельничных стаканов была проведена композиционным материалом «ИКЕР», шары были изготовлены из того же материала.

Керамика «ИКЕР» представляет собой композитный материал состава, об. %: алмаз — 42; карбид кремния — 53; кремний — 6. Плотность материала — 3,29 г/см<sup>3</sup>. Морфология материала представляет собой систему из алмазных частиц, скреплённых карбидом кремния с небольшими включениями кремния. Композит сочетает в себе максимальную твёрдость и износостойкость составляющих его компонентов.

Сравнительные данные композита «ИКЕР», корундовой и карбидной керамики приведены в таблице. Как видно из таблицы, материал «ИКЕР» имеет более высокий модуль упругости, т. е. меньше деформируется под нагрузкой. Более высокая теплопроводность позволяет быстрее отводить тепло от зоны тепловыделения. Твёрдость ИКЕР за счёт входящих в структуру алмазных зёрен более чем в 2 раза выше, чем у карбидных керамик. Это позволяет эксплуатировать изделия из ИКЕР практически без износа даже в условиях большого абразивного воздействия. Относительная износостойкость композита «ИКЕР» значительно превышает износостойкость керамик.

Свойства керамик и композита «ИКЕР»

| Свойство                                            | Корундовая керамика | Карбидокремниевая керамика | Композит «ИКЕР» |
|-----------------------------------------------------|---------------------|----------------------------|-----------------|
| Плотность, г/см <sup>3</sup>                        | 3,9–4,0             | 3,0–3,1                    | 3,2–3,3         |
| Модуль упругости, ГПа                               | 310–350             | 350–400                    | 450–700         |
| Твёрдость, ГПа                                      | 16–18               | 22–23                      | 50–55           |
| Теплопроводность, Вт/м/К                            | 20–30               | 80–150                     | 250–550         |
| ТКЛР, 10 <sup>-6</sup> /К                           | 8–9                 | 3–4                        | 2,0–2,3         |
| Относительная износостойкость при абразивном износе | –                   | 0,1–0,3                    | 1               |



На ООО «БИФОРС» по нашим чертежам были изготовлены изделия из композита «ИКЕР». После поставки изделий была проведена сборка мельничных стаканов. Футеровка и шары для мелющей среды из титанового сплава ВТ1 были изготовлены собственными силами. Внешняя оболочка мельничных стаканов служила силовым корпусом для закрепления футеровки. Материал внешней оболочки — бронза, БрОЦС4–4–2,5. Внешний вид мельничного стакана с футеровкой и шарами из композиционного материала «ИКЕР» в сборе представлен на рис. 1.

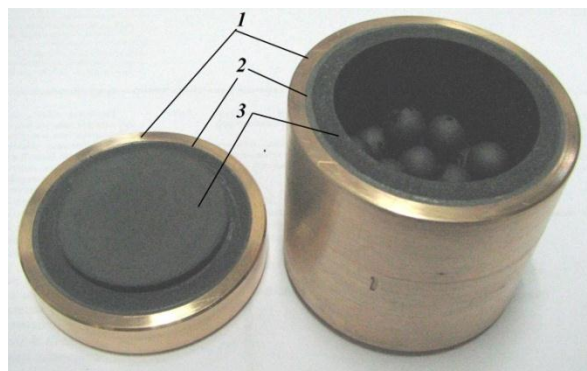


Рис. 1. Мельничный стакан с футеровкой и шарами из композитного материала «ИКЕР» в сборе:  
1 — внешняя бронзовая оболочка; 2 — слой эпоксидного компаунда, содержащего железный порошок;  
3 — футеровка стакана из композитного материала «ИКЕР»

При проведении механической активации оксида титана (анатаза) в мелющей среде из композиционного материала «ИКЕР» в режимах с различными параметрами ведения процесса было обнаружено характерное, присущее началу трансформации анатаза в рутил изменение вида дифракционной картины. По мере увеличения количества подведённой энергии к обрабатываемому материалу происходит снижение интенсивности рефлексов и их уширение (рис. 2). Этот процесс начинается уже при 300 об/мин и трёхчасовой продолжительности обработки, соответственно, изменение соотношения массы шаров к массе оксида титана от значения 1 : 10 до 1 : 20 приводит во всех случаях к увеличению подведённой удельной энергии вдвое. При изученных режимах активации со скоростью 500 и 700 об/мин наблюдали в области углов  $2\theta = 28\text{--}34$  градусов появление рефлексов, относящихся к брукиту. Интенсивность всех рефлексов на дифрактограммах существенно понижается.

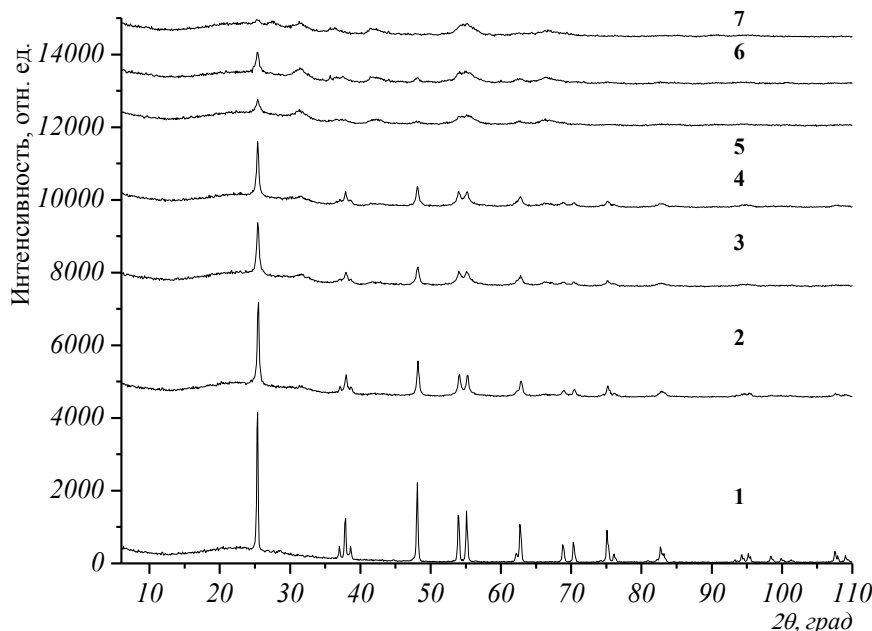


Рис. 2. Дифрактограммы исходного анатаза (1) и продуктов механического активирования в мельнице с шарами и футеровкой из ИКЕР:

- 2 — продукт после механической активации при 300 об/мин, 3 ч, М : Ш = 1 : 10;
  - 3 — продукт после механической активации при 300 об/мин, 3 ч, М : Ш = 1 : 20;
  - 4 — продукт после механической активации при 500 об/мин, 2 ч, М : Ш = 1 : 10;
  - 5 — продукт после механической активации при 500 об/мин, 2 ч, М : Ш = 1 : 20;
  - 6 — продукт после механической активации при 700 об/мин, 1 ч, М : Ш = 1 : 10;
  - 7 — продукт после механической активации при 700 об/мин, 1 ч, М : Ш = 1 : 20.
- М : Ш — соотношение массы активируемого материала и массы мелющих шаров

Сравнение дифрактограмм продуктов механической активации анатаза в мельничном оборудовании с различной футеровкой и шарами из соответствующих материалов (сплав ВТ1 и композитный материал «ИКЕР») показало следующий результат. Плотность композитного материала «ИКЕР» (см. табл.) ниже плотности титана ( $4,54 \text{ г/см}^3$ ) и, соответственно, энергонапряжённость мельничного пространства в мельнице с футеровкой из «ИКЕР» должна быть ниже, однако действие механической активации сравнимо, если не превосходит, по эффективности механическую активацию в мельничном оборудовании, футерованном сплавом ВТ1.

Вероятным объяснением наблюдаемого различия может быть то, что при использовании композита «ИКЕР» увеличивается доля образования сдвиговых структур, облегчающих переход анатазной модификации оксида титана через промежуточные фазы в рутильную модификацию. Рефлексы брукита появляются при меньших значениях подведённой к активируемому материалу энергии [1, 2]. Одновременно с этим число соударений обрабатываемого материала с шарами в данном случае выше, так как количество шаров больше чем в случае мелющей среды из сплава ВТ1, об этом [3].

Чтобы проследить дальнейший ход превращения механически активированного анатаза, полученного при использовании различных мелющих сред (ВТ1 и «ИКЕР»), были проведены эксперименты по прокаливанию механически активированного анатаза. На рисунках 3 и 4 приведены результаты рентгенофазового анализа продуктов механоактивации, подвергнутых прокаливанию при  $850^\circ\text{C}$ , продолжительность прокаливания составляла 3 ч.

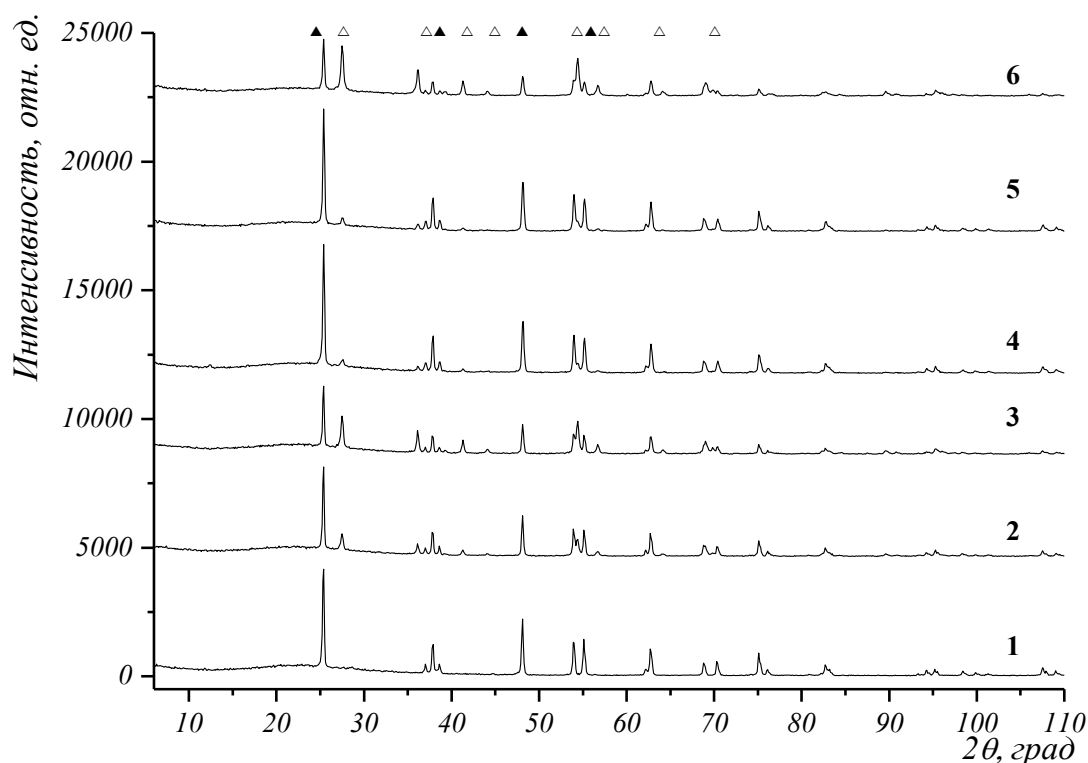


Рис. 3. Дифрактограммы исходного анатаза (1) и продуктов механической активации анатаза при различных параметрах процесса и последующего прокаливания при  $850^\circ\text{C}$  в течение 3 ч:

- 2 — механическая активация в мельнице со стаканом и шарами из сплава ВТ1, скорость 650 об/мин, 2 ч;
- 3 — механическая активация в мельнице со стаканом и шарами из сплава ВТ1, скорость 750 об/мин, 2 ч;
- 4, 5 и 6 — механическая активация в мельнице, футерованной ИКЕР и шарами из ИКЕР. Скорость 300, 400 и 700 об/мин (соответственно), время обработки 3, 2 и 1 ч (соответственно).
- ▲ — рефлекс фазы брукит; △ — рефлекс фазы рутил. М : Ш = 1 : 10

По результатам термообработки предварительно механически активированного оксида титана в различных мелющих средах становится очевидным преимущество использования композиционного материала «ИКЕР» в качестве мелющей среды при сравнении его с мелющей средой из титана ВТ1.

Достоинством мелющей среды из композитного материала «ИКЕР» является, несомненно, отсутствие загрязнения обрабатываемого материала компонентами мелющей среды. Кроме того, следует отметить, что процесс механоактивации при использовании подобной мелющей среды проходит быстрее (фактор времени) при прочих равных параметрах.

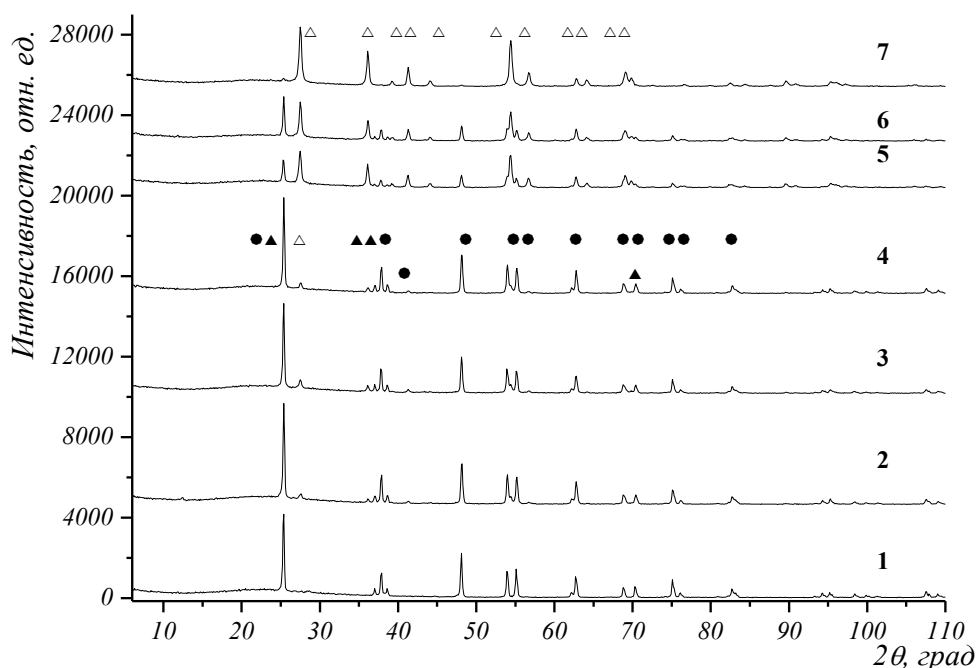


Рис. 4. Дифрактограммы исходного анатаза и продуктов его механической активации при различных условиях обработки и последующего отжига при 850 °С, продолжительность отжига 3 ч:  
 1 — анатаз исходный; 2 — 300 об/мин, 3 ч, Анатаз (А) : Шары (Ш) = 1 : 10; 3 — 300 об/мин, 3 ч, А : Ш = 1 : 20;  
 4 — 500 об/мин, 2 ч, А : Ш = 1 : 10; 5 — 500 об/мин, 2 ч, А : Ш = 1 : 20; 6 — 700 об/мин, 1 ч, А : Ш = 1 : 10;  
 7 — 700 об/мин, 1 ч, А : Ш = 1 : 20.  
 ● — рефлекс фазы анатаз; ▲ — рефлекс фазы брукит; △ — рефлекс фазы рутил

#### Заключение

Выполнен ряд работ по изготовлению мельничных стаканов, футерованных композиционным материалом «ИКЕР». Разработка и конструирование стаканов проведены при консультационной поддержке специалистов ООО «БИФОРС» (г. Тверь). Проведены испытания по применению стаканов, футерованных композитом «ИКЕР» для механической активации оксида титана анатазной модификации. В ходе сравнительных испытаний получены результаты, позволяющие утверждать, что мелющая среда из композита «ИКЕР» обеспечивает лучшие результаты в сравнении с мелющей средой из титана (ВТ1). Работы по дальнейшему испытанию подобной мелющей среды будут продолжены с учётом полученных в ходе начальных экспериментов результатов.

#### Литература

1. О механической активации рутильной и анатазной модификации диоксида титана и изменении их реакционной способности / А. И. Воробейчик и др. // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1983. Вып. 5, № 12. С. 119–125.
2. Колонг Р. Нестехиометрия. Неорганические материалы переменного состава. М.: Мир, 1974. 243 с.
3. Komatsu W. Kinetics of solid-state reactions // Proc. of the 5<sup>th</sup> Intern. Symp. "Reactivity of Solids" / ed. by G. M. Schwab. Amsterdam: Elsevier, 1965. P. 182–186.

#### Сведения об авторах

##### Кузьмич Юрий Васильевич

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
 ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
 kuzmich@chemy.kolasc.net.ru

##### Герасимова Лидия Георгиевна

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
 ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
 gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

##### Kuzmich Yuriy Vasiljevich

PhD (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
 of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia  
 kuzmich@chemy.kolasc.net.ru

##### Gerasimova Lidia Georgievna

Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
 of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia  
 gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

## ПОВЕДЕНИЕ СЕРЕБРА ПРИ ГИДРОХЛОРИДНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ПЫЛИ НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ОСНОВЕ ОКСИДА НИКЕЛЯ

**Е. С. Кшуманева<sup>1</sup>, А. Г. Касиков<sup>1</sup>, Л. В. Дьякова<sup>1</sup>, К. М. Волчек<sup>2</sup>, Ю. Н. Нерадовский<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

<sup>2</sup> АО «Кольская ГМК» г. Мончегорск, Россия

### Аннотация

Рассмотрена возможность извлечения ценных компонентов из пыли от пирометаллургических процессов рафинирования никеля. Изучено влияние концентрации хлороводородной кислоты, температуры, продолжительности выщелачивания и соотношения Ж : Т на извлечение серебра в процессе выщелачивания.

### Ключевые слова:

бунзенит, пыль, серебро, выщелачивание, хлороводородная кислота, хлорид никеля.

## SILVER BEHAVIOR FEATURES IN HYDROCHLORIDE LEACHING OF MATERIALS OF COPPER-NICKEL PRODUCTION BASED ON NICKEL OXIDE

**E. S. Kshumaneva<sup>1</sup>, A. G. Kasikov<sup>1</sup>, L. V. Dyakova<sup>1</sup>, K. M. Volchek<sup>2</sup>, Y. N. Neradovsky<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

<sup>2</sup> Kola Mining Company, Monchegorsk, Russia

### Abstract

The possibility of extracting valuable components from the dust of bag filter from the pyrometallurgical processes of nickel refining has been considered. The influence of the concentration of hydrochloric acid, temperature, leaching time and solid-liquid ratio on the extraction of silver during the leaching process, was studied.

### Keywords:

bunsenite, fume, silver, leaching, hydrochloric acid, chloride nickel.

Рост доли благородных металлов, извлекаемых попутно с основными металлами, в условиях увеличения спроса и цен на них благоприятно влияет на экономику любой добывающей компании. Вследствие этого повышение их извлечения является стратегической задачей. По технологии переработки сульфидных медно-никелевых руд Кольской ГМК благородные металлы в основном концентрируются в электролитных шламах, которые поступают на специальную переработку [1]. Поведение серебра несколько отличается от поведения большинства благородных металлов и в ходе пирометаллургических операций имеет тенденцию переходить в газовую фазу и концентрироваться в металлургической пыли. Пыли не могут быть переработаны совместно со шламами вследствие относительно низкого содержания благородных металлов, являются оборотными и возвращаются в шихту обжига или плавки, что приводит к потерям ценных элементов, особенно серебра. Гидрометаллургическая переработка материалов газоочистки может способствовать повышению извлечения ценных компонентов [2–4]. При этом гидрохлоридные технологии имеют ряд преимуществ по сравнению с серно кислотной переработкой как для извлечения, так и для разделения металлов [5, 6].

Целью данной работы является определение оптимальных условий гидрохлоридного выщелачивания пыли никелевой анодной плавки, уловленной рукавными фильтрами КЕЛ, с извлечением серебра и вредных примесей для последующей переработки растворов известными методами.

Имеются многочисленные теоретические исследования, связанные с установлением характеристик и механизма растворения оксидов металлов, в частности оксида никеля, а также экспериментальные данные по растворению NiO в кислых растворах [7–17]. Авторами [8] показано, что скорость растворения NiO в кислотах уменьшается по мере увеличения температуры прокаливания образца от 700 до 1000 °С, так как термообработка понижает число дефектов и приводит к уменьшению эффективной поверхности растворения. Кроме того, процесс растворения NiO ускоряется в присутствии окислителей [12] и зависит от примесей в его составе [14]. Установлено, что эффективная энергия активации растворения NiO в хлороводородной кислоте достигает 72,0 кДж·моль<sup>-1</sup> и близка к значению энергии активации диффузии протона в оксидную фазу. Высокое значение

энергии активации растворения связано с протеканием гетерогенного процесса, лимитирующая стадия которого лежит в кинетической области [9].

Образование NiO в составе пыли происходит в широком интервале температур ( $> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Данные рентгенофазового (РФА) и минералогического анализов показали (рис. 1, 2), что фазовый состав пыли представлен четырьмя основными составляющими: бунзенимом (NiO) —  $50\div 60\%$ , силикатным стеклом условного состава  $(\text{Si, Mg, Fe, Al})\text{O}_2$  —  $20\div 30\%$ , металлическим никелем —  $5\div 10\%$  и графитом  $3\text{--}5\%$ . Остальные фазы (шлак, магнетит, шпинели, оксиды железа, селен, металлическая медь, халькопирит спек) присутствуют в небольшом количестве в форме агломератов или в виде единичных зерен. Рентгеноспектральным микроанализом установлено, что бунзеним не содержит благородных металлов.

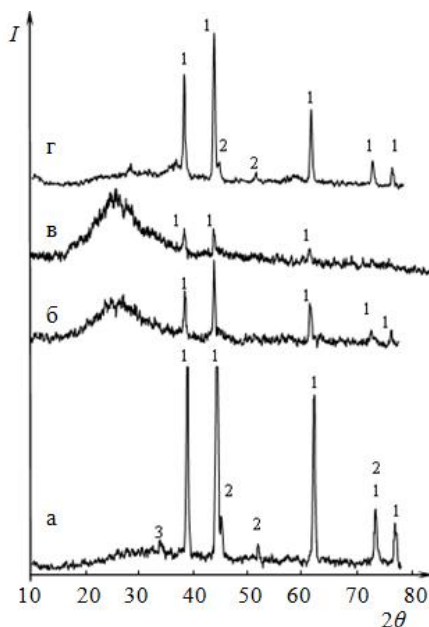


Рис. 1. Дифрактограммы: *а* — образец исходной пыли; остатки выщелачивания: *б* —  $6\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\text{ HCl}$ ,  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 3 ч, Ж : Т = 3,2; *в* —  $6\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\text{ HCl}$ ,  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 ч, Ж : Т = 20; *г* — остаток *б* после удаления кремнийсодержащей фазы раствором NaOH (1 — бунзеним, NiO; 2 — металлический никель Ni; 3 — оксид никеля  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ )

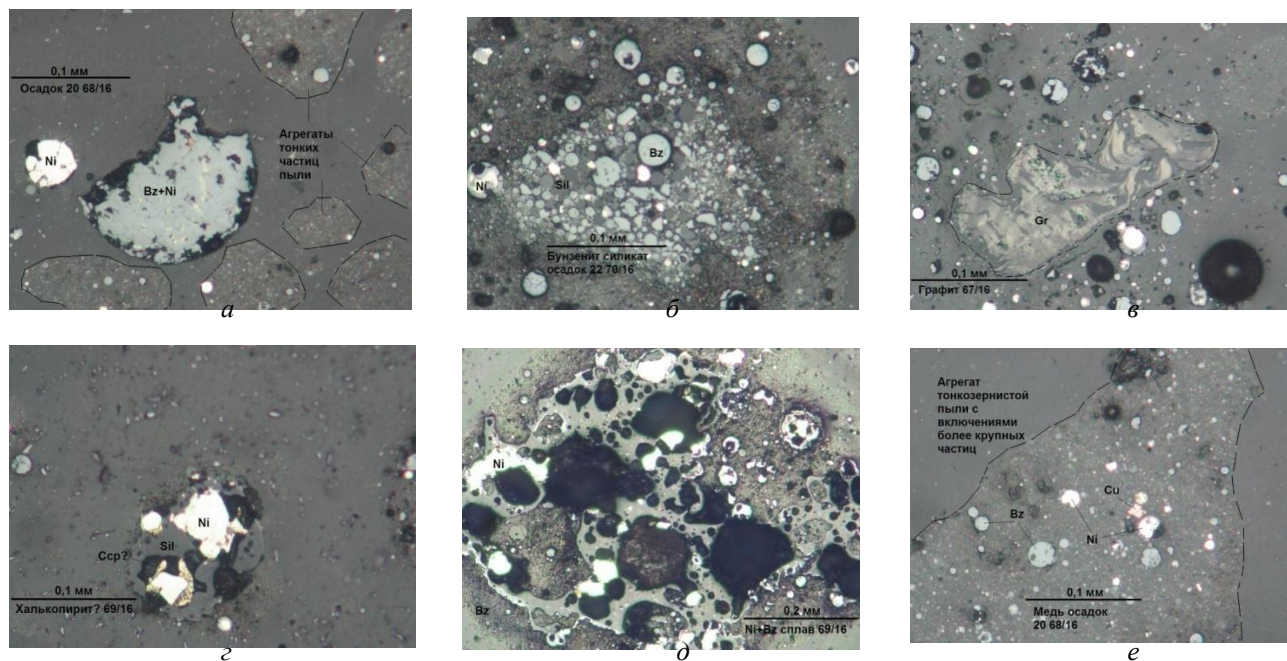
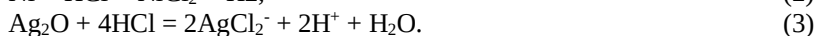


Рис. 2. Микрофотографии исходной пыли: *а* — фрагмент крупной шарообразной частицы бунзенима в срастании с никелем; *б* — агрегаты частиц бунзенима, стекла, графита и металлического никеля; *в* — крупное зерно графита в сростке с агрегатом микрочастиц пыли; *г* — частица халькопирита; *д* — сплав металлического никеля с силикатным стеклом; *е* — выделение металлической меди

Собственные фазы серебра, свинца и цинка не обнаружены или эти фазы очень мелкие, неразличимые в оптическом микроскопе.

Эксперименты по выщелачиванию пыли хлороводородной кислотой проводили с образцом пыли состава, мас. %: Ni — 39,0, Co — 1,1, Cu — 8,5, Fe — 3,5, Ag — 0,25, Pb — 1,5, Zn — 0,2, ΣПМ — 0,025. Основные реакции могут быть выражены уравнениями:



Для определения оптимальных условий коллективного перевода компонентов пыли в раствор изучено влияние концентрации кислоты, температуры, продолжительности выщелачивания и соотношения Т : Ж на степень их извлечения.

Влияние концентрации хлороводородной кислоты изучали в интервале от 1 до 6 моль·л<sup>-1</sup> HCl при температуре 100 °С и продолжительности процесса 1 ч. С целью выполнения условия избыточного расхода кислоты относительно стехиометрии по реакциям (1)–(3) при выщелачивании использовали низкую концентрацию твердого в пульпе. Результаты, представленные на рис. 3, а, показывают, что увеличение концентрации хлороводородной кислоты (хлоридного иона) способствует росту степени извлечения в раствор Ni, Cu, Ag и Pb, %: 72,8–99,1, 80,0–97,9, 9,8–75,1 и 91,5–99,9 соответственно. Кобальт и железо ведут себя аналогично никелю. Зависимость степени извлечения никеля носит сложный характер и, вероятно, определяется присутствием частиц NiO, образовавшихся при различной температуре в ходе пирометаллургического процесса и обладающих различной эффективной поверхностью растворения, что, как сказано выше, существенно влияет на их реакционную способность и, очевидно, требует более жестких условий разложения. Наибольшее значение изменение концентрации хлороводородной кислоты имеет для извлечения серебра, обладающего низкой растворимостью в воде (1,6·10<sup>-10</sup> моль·л<sup>-1</sup>), а в концентрированной хлоридной системе стабилизирующегося в результате образования стабильных хлоридных комплексов серебра, AgCl<sub>n</sub><sup>1-n</sup> (n = 2–4) [18, 19].

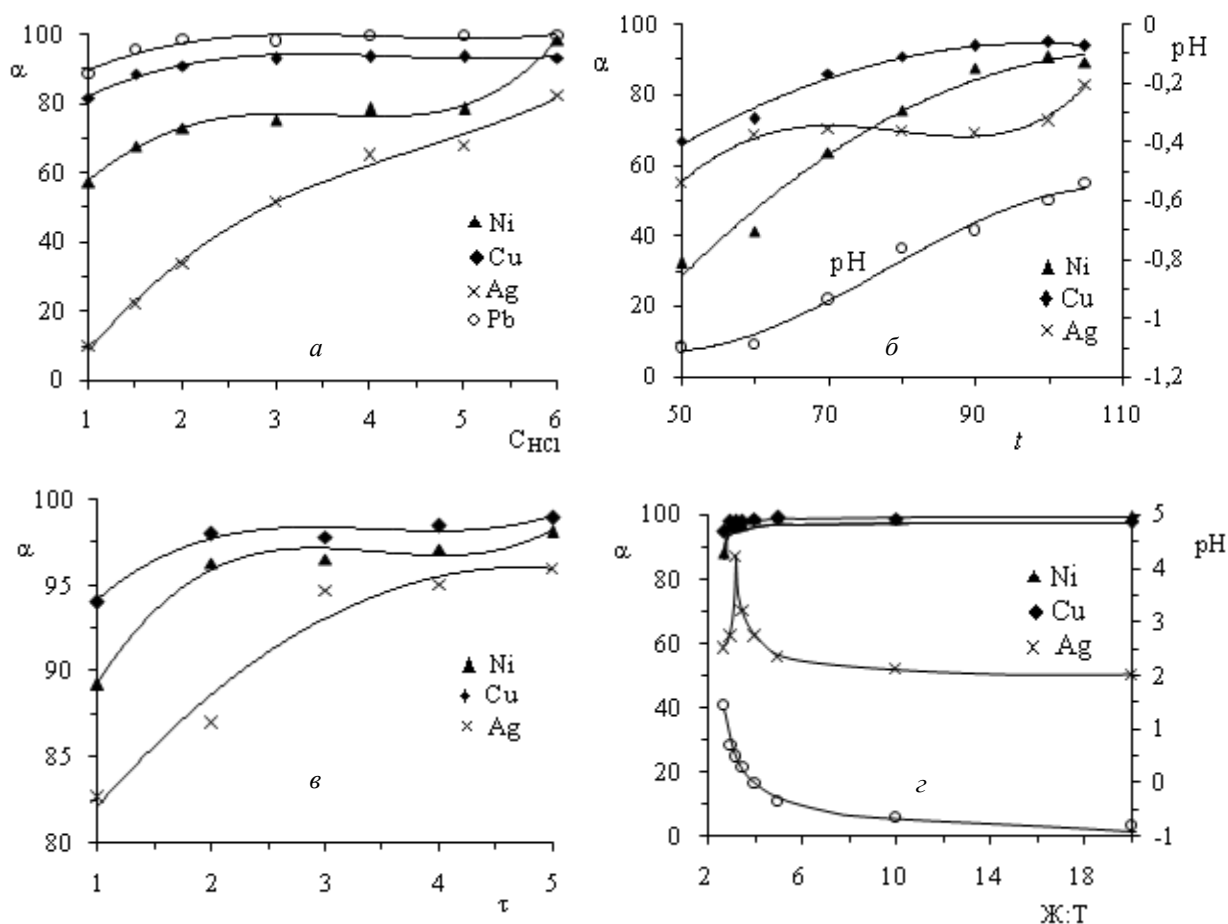


Рис. 3. Зависимость степени извлечения основных компонентов пыли в раствор (α, %):

а — концентрации хлороводородной кислоты ( $C_{\text{HCl}}$ , моль·л<sup>-1</sup>; 100 °С, 1 ч, Т : Ж = 1 : 20);

б — от температуры (t, °С; 6,0 моль·л<sup>-1</sup> HCl, Т : Ж = 1 : 3,2, 1 ч);

в — от продолжительности выщелачивания (τ, ч; Т : Ж = 1 : 3,2, 105 °С);

з — соотношения Ж : Т (6,0 моль·л<sup>-1</sup> HCl, 100 °С, 2 ч)

Влияние температуры на степень извлечения в раствор основных компонентов пыли при исходной концентрации  $6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  HCl в интервале 50–105 °C представлено на рис. 3, б. Из рис. 3 видно, что с ростом температуры степень извлечения никеля, меди и серебра из пыли постепенно увеличивается и в интервале 60–105 °C за 1 ч составляет, %: 32,3–89,2, 67,0–94,0 и 68,5–82,7 соответственно.

Значение степени извлечения никеля, меди и серебра растет с увеличением продолжительности выщелачивания пыли в  $6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  HCl до 3 ч (рис. 3, в) и составляет, %: 96,5, 97,8 и 94,7 соответственно. В последующие 2 ч рост полученных значений не превышает двух процентов.

Влияние соотношения Ж : Т на процесс выщелачивания пыли исследовали при концентрации хлороводородной кислоты  $6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  при 100 °C и продолжительности 2 ч. Как видно из рис. 3, з, оптимальным является соотношение, равное 3,2, при этом в раствор переходит, %: 96,3 Ni, 95,7 Co, 98,1 Cu, 95,9 Fe, 87,1 Ag и 99,2 Pb. Дальнейшее увеличение соотношения не влияет на степень извлечения цветных металлов и железа, однако приводит к снижению степени извлечения серебра.

Заметное различие в поведении серебра и цветных металлов при выщелачивании пыли хлороводородной кислотой, во-первых, косвенно подтверждает наличие собственной серебрясодержащей фазы, а во-вторых, показывает, что на извлечение серебра влияет pH раствора выщелачивания. В интервале значений pH 0,5–0,7 степень извлечения серебра достигает максимального значения 87,0 % (рис. 3, з), а при увеличении температуры до 105 °C и продолжительности процесса до 3 ч в тех же условиях составляет 95 %.

Таким образом, проведенные исследования могут быть использованы для выбора оптимальных условий коллективного извлечения ценных компонентов пыли.

Цель дальнейших исследований — изучение влияния окислительно-восстановительного потенциала раствора выщелачивания в кислой и нейтральной хлоридных средах на извлечение основных компонентов пыли.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проекту 17-43-510886 p\_север\_a.*

## Литература

1. Резник И. Д., Ермаков Г. П., Шнеерсон Я. М. Никель. М.: Наука и технологии, 2003. Т. 3. 608 с.
2. Комплексная переработка тонких пылей никелевого производства комбината «Североникель» / А. Г. Касиков и др. // Цветные металлы. 1996. № 7. С. 16–20.
3. Разработка технологий получения концентратов благородных металлов из промпродуктов Кольской ГМК / В. В. Келлер и др. // Цветные металлы. 2013. № 10. С. 56–60.
4. Касиков А. Г., Волчек К. М., Михеева И. А. Получение концентратов серебра из промежуточных продуктов АО «Кольская ГМК» // Труды КНИЦ РАН. Химия и материаловедение. 2015. Т. 31, № 5. С. 134–136.
5. Harris G. B. Making use of chloride chemistry for improved metals extraction processes // Hydrometallurgy 2014. Proceedings of the 7th International Symposium on Hydrometallurgy 2014 (HYDRO 2014). Victoria, British Columbia, Canada, 2014. Vol. 1. P. 171–184.
6. Промышленное освоение гидрохлоридной экстракционно-электролизной технологии получения кобальта из его гидратных концентратов / А. Г. Касиков и др. // Химическая технология. 2005. № 3. С. 13–17.
7. Nut K. On the dissolution behavior of NiO // Corrosion Science. 1970. Vol. 10. P. 571.
8. Горичев И. Г., Киприянов Н. А. Кинетические закономерности процесса растворения оксидов металлов в кислых средах // Успехи химии. 1984. Т. 53, № 11. С. 1790–1826.
9. Вайнман С. К., Горичев И. Г., Ключников Н. Г. Растворение оксидов никеля в соляной кислоте // Журнал физической химии. 1977. Т. 51, № 4. С. 954–955.
10. Кинетика растворения оксидов Ni (II) и Ni (III) в кислой среде / Н. М. Пичугина и др. // Теоретические основы химической технологии. 2002. Т. 36, № 5. С. 533–543.
11. Ludwig C., Casey W. H. On the mechanisms of dissolution of bunsenite [NiO(s)] and other simple oxide minerals // Colloid and interface science. 1996. Vol. 178. P. 176–185.
12. Valverde N. Consideration on the kinetics and the mechanism of dissolution metal oxides in acids solutions // Ber. Bunsenges. Physical Chemistry. 1976. Vol. 80, no. 4. P. 330–340.
13. Grygar T., Jandová J., Klímová Z. Dissolution reactivity of NiO obtained by calcination of pure and contaminated Ni-hydroxides // Hydrometallurgy. 1999. Vol. 52. P. 137–149.
14. Grygar T., Salátová Z., Vorm P. Miscibility of CuO, NiO, and ZnO in their binary mixture and its impact for reprocessing industrial wastes // Ceramics — Silikáty. 2001. Vol. 45 (4). P. 121–127.
15. Ziemniak S. E., Goyette M. A. Nickel (II) oxide solubility and phase stability in high temperature aqueous solutions // Journal of Solution Chemistry. 2004. Vol. 33, no. 9. P. 1135–1159.
16. Solubility measurements of crystalline NiO in aqueous solution as a function of temperature and pH / D. A. Palmer et al. // J. Solution Chemistry. 2011. Vol. 40. P. 680–702.
17. Dissolution rate of bunsenite (NiO) in acid solution to 130 °C / A. Bellefleur et al. // Nuclear Plant Chemistry Conference (NPC) (September 24–28). Paris, 2012. Ref. 122. P. 1–17.
18. Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Справочник по неорганической химии. М: Химия, 1987. 320 с.
19. Зелянский А. В., Жукова Л. В., Китаев Г. А. Растворимость AgCl, AgBr в кислотах HCl и HBr // Неорганические материалы. 2001. Т. 37, № 5. С. 622–625.



## **Сведения об авторах**

### **Кшуманева Елена Сергеевна**

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
ksum\_es@chemy.kolasc.net.ru

### **Касиков Александр Георгиевич**

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
kasikov@chemy.kolasc.net.ru

### **Дьякова Людмила Владимировна**

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
dyakova@chemy.kolasc.net.ru

### **Волчек Константин Михайлович**

АО «Кольская ГМК», г. Мончегорск, Россия  
Volchekkm@kolagmk.ru

### **Нерадовский Юрий Николаевич**

кандидат геолого-минералогических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
nerad@geoksc.apatity.ru

### **Kshumaneva Elena Sergeevna**

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
kshum\_es@chemy.kolasc.net.ru

### **Kasikov Aleksandr Georgievich**

PhD (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
kasikov@chemy.kolasc.net.ru

### **Dyakova Ludmila Vladimirovna**

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
dyakova@chemy.kolasc.net.ru

### **Volchek Konstantin Mihailovich**

Kola Mining Metallurgic Company, Monchegorsk, Russia  
Volchekkm@kolagmk.ru

### **Neradovsky Yuri Nikolaevich**

PhD (Geology & Mineralogy), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
nerad@geoksc.apatity.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.323-327

УДК 549.641.1 : 661.56 : 66.061.35 : 661.865

## **ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РАСТВОРОВ АЗОТНОКИСЛОТНОГО ВСКРЫТИЯ ПЕРОВСКИТА**

**Н. В. Мудрук, Ю. В. Коровина, А. И. Николаев, Л. А. Сафонова**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

### **Аннотация**

Проведено экстракционное выделение редкоземельных элементов (РЗЭ) из растворов после азотнокислотного вскрытия перовскитового концентрата с высоким содержанием Са. При одностадийной экстракции РЗЭ большая часть Са удаляется из раствора, но его остаточное содержание в резэкстракте не позволяет выделять чистый РЗЭ-концентрат. Выделение РЗЭ по принципу накопительной экстракции и последующая многостадийная резэкстракция позволяет добиться эффективной очистки от Са и получить раствор РЗЭ пригодный для выделения РЗЭ-концентрата.

### **Ключевые слова**

*перовскит, концентрат, азотнокислотное вскрытие, экстракция, редкоземельные элементы, очистка от кальция.*



# EXTRACTION OF RARE-EARTH ELEMENTS FROM THE SOLUTIONS AFTER PEROVSKITE CONCENTRATE DECOMPOSITION BY NITRIC ACID

N. V. Mudruk, Yu. V. Korovina, A. I. Nikolaev, L. A. Safonova

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

## Abstract

Extraction of rare-earth elements (REE) from the solutions obtained by the decomposition of perovskite concentrate with a high Ca content by nitric acid, has been carried out. Residual content of Ca in the resulting solution does not allow to receive pure REE concentrate after one-stage extraction. Accumulation extraction of REE and subsequent multi-stage stripping allows to achieve effective purification from Ca and to obtain a REE solution suitable for further precipitation of REE concentrate.

## Keywords:

perovskite, concentrate, nitric acid decomposition, extraction, rare-earth elements, purification from calcium.

## Введение

Комплексное освоение титановых месторождений с нетрадиционными типами руд, которые ранее не использовались в промышленности, является актуальной задачей химической технологии. Одним из перспективных рудных титансодержащих минералов является перовскит — титанат кальция  $\text{CaTiO}_3$ , в котором наряду с титаном содержатся и другие ценные компоненты — РЗЭ, ниобий и тантал.

Для переработки перовскитового концентрата используются кислотные методы вскрытия, которые основаны на различии растворимости титана и сопутствующих компонентов в кислотах. В ИХТРЭМС КНЦ РАН разработаны различные варианты комплексной технологии переработки перовскита: азотнокислотно-сернокислотная, солянокислотная, солянокислотно-гидрофторидная, сернокислотная, азотнокислотная и другие, дающие возможность получать широкий спектр товарных продуктов [1]. Они предполагают получение, наряду с диоксидом титана и редкометаллической продукцией, дубителей для кож, компонентов сварочных материалов и многих других продуктов [2]. Каждый вариант переработки имеет свои особенности и преимущества. К примеру, азотнокислотная схема разложения перовскита решает одну из важнейших задач процесса — отделение титана, ниобия и тантала от РЗЭ, кальция и тория. Усовершенствованный вариант данной схемы описан в работе [3]. В итоге в осадке от вскрытия концентрируются Ti, Nb и Ta в виде гидроксидов, в азотнокислотном растворе — Fe, Ca, РЗЭ, Th и U. Для дальнейшей эффективной переработки азотнокислотного раствора с выделением соединений РЗЭ необходимо провести дезактивацию с одновременным удалением железа. Данный процесс описан в работе [4]. После дезактивации получают раствор, в котором содержание железа и тория составляет величины ниже предела обнаружения [4], а содержание, г/л:  $\Sigma \text{РЗЭ}$  14,1 и Ca 115,3.

Цель дальнейшей переработки полученного дезактивированного раствора — выделение концентрата РЗЭ. Из описанных в литературе вариантов получения соединений РЗЭ — осаждение карбонатов [5], осаждение оксалатов [6, 7], получение фторидов [8], экстракционное выделение РЗЭ — последний способ представляется наиболее перспективным для переработки исследуемых азотнокислотных растворов РЗЭ, поскольку РЗЭ и  $\text{HNO}_3$  практически полностью переходят в органическую фазу за счет присутствия высаливателей, в роли которых могут выступать нитраты Ca и Na. Изотермы экстракции свидетельствуют о возможности эффективного извлечения РЗЭ, однако насыщение органической фазы РЗЭ значительно ниже расчетной емкости вследствие связывания части экстрагента извлекаемой кислотой [9].

В работе [10] были изучены составы растворов, полученных после вскрытия перовскитового концентрата азотной кислотой, а также составы растворов дезактивированных путем осаждения железо-ториевого кека. Результаты исследования показали возможность практически полного извлечения РЗЭ из исследуемых растворов с одновременным снижением содержания Ca на порядок, а также преимущество реэкстракции РЗЭ растворами  $\text{HNO}_3$  перед их реэкстракцией водой. Необходимо отметить, что остаточное содержание Ca в растворе (~ 5–7 г/л) не позволяет получать концентрат РЗЭ достаточной чистоты и необходимо проведение дополнительной очистки раствора от примеси Ca.

## Материал и методика исследований

В работе использовали перовскитовый концентрат, химический состав которого приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав перовскитового концентрата

| Компонент               | Содержание, % | Компонент               | Содержание, % |
|-------------------------|---------------|-------------------------|---------------|
| $\text{TiO}_2$          | 51,12         | $\text{SiO}_2$          | 4,70          |
| CaO                     | 32,86         | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0,58          |
| $\text{Ln}_2\text{O}_3$ | 4,87          | $\text{Na}_2\text{O}$   | 0,57          |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 2,19          | $\text{K}_2\text{O}$    | 0,26          |
| $\text{Nb}_2\text{O}_5$ | 1,17          | MgO                     | 1,04          |
| $\text{Ta}_2\text{O}_5$ | 0,07          | $\text{ThO}_2$          | 0,11          |

Экстракцию проводили ТБФ (100 %) в стеклянных делительных воронках при соотношении  $V_o : V_v = 1 : 1$ . В качестве реэкстрагента использовали воду и растворы азотной кислоты (1 М и 3 М) при соотношении  $V_o : V_v = 1 : 3$ . Время перемешивания составляло 15 мин. Содержания Са и РЗЭ (основных и суммы) в предварительно дезактивированном растворе перед экстракцией приведены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание РЗЭ и Са в растворе до экстракции

| Элемент | Содержание в растворе до экстракции, г/л |
|---------|------------------------------------------|
| Ca      | 115,3                                    |
| La      | 3,1                                      |
| Ce      | 6,1                                      |
| Pr      | 0,7                                      |
| Nd      | 2,2                                      |
| Σ РЗЭ   | 14,1                                     |

Содержание элементов в растворах определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой “Plasma 400” (PerkinElmer, США), а также на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (МС–ИСП) “ELAN 9000 DRC-e” (PerkinElmer, США).

### Результаты и их обсуждение

В ходе работы было установлено, что экстракция РЗЭ ТБФ с последующей реэкстракцией раствором азотной кислоты позволяет практически полностью извлечь РЗЭ в экстракт, однако при этом происходит соэкстракция Са из исследуемого раствора. Степень соэкстракции Са составляет 40–50 %, что при высоком исходном содержании Са дает более высокое содержание кальция по сравнению с РЗЭ в экстракте. Степени извлечения Са, ΣРЗЭ и отдельных РЗЭ приведены в табл. 3.

Таблица 3

Извлечения РЗЭ и Са при одностадийной экстракции ТБФ

| Элемент | Степень извлечения, % |
|---------|-----------------------|
| Ca      | 43,0                  |
| La      | 98,7                  |
| Ce      | 99,0                  |
| Pr      | 99,3                  |
| Nd      | 99,3                  |
| Σ РЗЭ   | 99,0                  |

Ранее было установлено, что реэкстракция водой не дает удовлетворительных степеней извлечения элементов в реэкстракт. Реэкстракция растворами азотной кислоты (1 М и 3 М) при тех же условиях (время перемешивания, соотношение объемов фаз) позволила извлечь РЗЭ в реэкстракт практически полностью, степени извлечения отдельных элементов достигли 95–99 %, данные приведены в табл. 4.

Таблица 4

Показатели по реэкстракции РЗЭ и Са

| Элемент | Степень извлечения реэкстракцией раствором<br>1 М HNO <sub>3</sub> $V_o : V_v = 1 : 3$ , % | Степень извлечения реэкстракцией раствором<br>3М HNO <sub>3</sub> $V_o : V_v = 1 : 3$ , % |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ca      | 42,2                                                                                       | 54,0                                                                                      |
| La      | 95,1                                                                                       | 95,7                                                                                      |
| Ce      | 95,3                                                                                       | 95,2                                                                                      |
| Pr      | 98,9                                                                                       | 95,6                                                                                      |
| Nd      | 97,1                                                                                       | 96,6                                                                                      |
| Σ РЗЭ   | 96,4                                                                                       | 95,9                                                                                      |

Эксперименты показали, что при данных условиях извлечение РЗЭ в реэкстракт достигает 95–99 %, при этом увеличение кислотности раствора незначительно влияет на извлечения элементов и Са. С ростом степени извлечения РЗЭ увеличилась и степень извлечения Са (по сравнению со степенью его извлечения при реэкстракции водой) в реэкстракт. С учетом изначально высокого содержания Са в растворе, поступающем на экстракцию, удалось уменьшить его концентрацию (до ~ 6 % от исходного) без значительной потери ценных компонентов — РЗЭ. Но при этом содержание Са в реэкстракте достигает значения того же порядка, что и содержание Σ РЗЭ, и не позволяет получить достаточно чистый концентрат РЗЭ по содержанию примеси Са из полученных растворов (осаждением, например, карбонатов или оксалатов).

Насыщение экстрактов РЗЭ проводили последовательной обработкой новых порций исходного раствора одним и тем же объемом органической фазы. Всего провели 5 ступеней экстракции (величины полученных извлечений в конечном экстракте приведены в табл. 5), после чего пятикратно реэкстрагировали РЗЭ 1 М  $\text{HNO}_3$ , водные фазы после реэкстракции объединяли в один раствор.

Таблица 5

Извлечения РЗЭ и Са при накопительной многостадийной экстракции ТБФ и последующей реэкстракции раствором 1 М  $\text{HNO}_3$  ( $V_o : V_v = 1 : 3$ )

| Элемент      | Экстракция            | Реэкстракция |
|--------------|-----------------------|--------------|
|              | степень извлечения, % |              |
| Са           | 3,3                   | 46,1         |
| $\Sigma$ РЗЭ | 99,5                  | 96,8         |

При подобном способе экстрагирования происходит постепенное концентрирование РЗЭ в экстракте и попутное снижение в ней содержания Са, так как происходит его вытеснение вследствие большего коэффициента распределения РЗЭ по сравнению с Са. При проведении реэкстракции в делительных воронках происходит разбавление раствора по содержанию РЗЭ, которое отсутствует в противоточном процессе на экстракционном каскаде. Величины извлечения в реэкстракт приведены в табл. 5. Полученный раствор имел состав, г/л:  $\Sigma$  РЗЭ 22,7; Са 0,4. Остаточное содержание Са снизилось от значений 5–7 г/л при однократной экстракции до 0,4 г/л, при этом было достигнуто попутное увеличение содержания целевого компонента (РЗЭ) в полученном растворе.

### Выводы

В процессе работы были изучены составы растворов, полученных после вскрытия перовскитового концентрата азотной кислотой, а также составы растворов дезактивированных путем осаждения железоториевого кека. Полученные показатели жидкостной экстракции РЗЭ из дезактивированных растворов показали возможность практически полного извлечения РЗЭ из исследуемых растворов с одновременным снижением содержания Са от 110–120 г/л до порядка 5–7 г/л при одностадийной экстракции. Результаты моделирования процесса многостадийной экстракции показали увеличение в конечном растворе содержания РЗЭ с попутным снижением содержания примеси Са до значений 0,4 г/л, что составляет 0,3 % от исходного содержания Са в растворе от вскрытия концентрата.

### Литература

1. Николаев А. И. Переработка нетрадиционного титанового сырья Кольского полуострова. Апатиты: КНЦ РАН, 1991. 116 с.
2. Азотнокисотно-гидрофторидная технология переработки перовскита / А. И. Николаев и др. // Цветные металлы. 2002. № 9. С. 65–68.
3. Азотнокислотное разложение перовскита в присутствии фторсодержащего реагента / Л. Г. Герасимова и др. // Цветные металлы. 2017. Т. 89, № 5. С. 50–53.
4. Выделение железо-ториевого кека из технологических растворов после азотнокислотного вскрытия перовскитового концентрата / Н. В. Мудрук и др. // Цветные металлы. 2017. Т. 89, № 6. С. 63–68.
5. Исследование процесса осаждения карбонатов РЗЭ / М. Г. Штуца и др. // Известия Томского политехнического университета. 2003. Т. 306, № 5. С. 71–74.
6. Локшин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р. Исследование сернокислотного выщелачивания РЗМ, фосфора и щелочных металлов из фосфодигидрата // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, № 6. С. 899–905.
7. Зинин Д. С., Бушуев Н. Н. Получение и физико-химическое исследование оксалатного и оксидного концентратов РЗЭ // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 87, № 11. С. 1568–1576.
8. Выделение РЗЭ при гидрофторидной переработке перовскитового концентрата / Г. Ф. Крысенко и др. // Химическая технология. 2015. Т. 16, № 10. С. 625–630.
9. Переработка растворов азотнокислотного выщелачивания лопарита / В. Н. Лебедев и др. Апатиты: КНЦ РАН, 1997. 104 с.
10. Мудрук Н. В., Коровина Ю. В., Кобылец У. Ю. Получение концентрата РЗЭ при азотнокислотной переработке перовскитового концентрата // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий: сб. мат-лов XI межрегионал. науч.-технич. конф. (Апатиты, 19–21 апреля 2017 г.). Апатиты, 2017. С. 72–76.

### Сведения об авторах

#### Мудрук Наталья Владимировна

младший научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
kimat@chemy.kolasc.net.ru

**Коровина Юлия Викторовна**

инженер, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН,  
г. Апатиты, Россия  
korovina@chemy.kolasc.net.ru

**Николаев Анатолий Иванович**

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru

**Сафонова Людмила Александровна**

инженер, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН,  
г. Апатиты, Россия

**Mudruk Natalya Vladimirovna**

Junior Researcher, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia  
kimat@chemy.kolasc.net.ru

**Korovina Yuliya Viktorovna**

Engineer, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia  
korovina@chemy.kolasc.net.ru

**Nikolaev Anayoliy Ivanovich**

Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia  
nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru

**Safonova Lyudmila Aleksandrovna**

Engineer, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.327-332

УДК 546.882.883 : 542.61

**ФТОРИДНО-СЕРНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ВИСМУТОТАНТАЛИТА  
МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ**

**М. А. Муждабаева, Е. К. Копкова, П. Б. Громов, Н. В. Серба**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

**Аннотация**

Показана возможность низкотемпературного разложения ( $t_{\text{нач}} = 20^\circ\text{C}$ ) висмутотанталитового концентрата (ВТК) растворами HF и HF + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с селективным извлечением редких металлов (Nb, Ta) в раствор. Основными технологическими параметрами, определяющими полноту извлечения тантала и ниобия из ВТК, являются объем кислотного реагента и концентрация минеральных кислот. Установлено, что при взаимодействии ВТК с кислотными реагентами висмут и естественные радионуклиды (U(IV) и ThO<sub>2</sub>) на 98–99 % концентрируются в нерастворимом висмутсодержащем фторидном кеке. Найдены условия, обеспечивающие высокое извлечение ниобия и тантала в раствор (97–99 %), позволяющие достигать в фильтрате суммарного содержания металлов по сумме оксидов не менее 190 г/л при концентрации фтороводородной кислоты не более 173 г/л, что обеспечит последующую эффективную экстракционную переработку растворов.

**Ключевые слова:**

*висмутотанталитовый концентрат, низкотемпературное разложение, кислотный растворитель, фтористоводородная кислота, серная кислота, извлечение, разделение, тантал, ниобий, висмут.*

**FLUORIDE-SULFURIC ACID DECOMPOSITION OF BISMUTH TANTHALITE BY MINERAL ACIDS**

**M. A. Muzhdabaeva, E. K. Kopkova, P. B. Gromov, N. V. Serba**

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*

## Abstract

We have demonstrated the possibility of a low-temperature decomposition ( $t_{\text{init}} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) of a bismuth tantalite concentrate (BTC) by HF and HF + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions with a selective extraction of rare metals (Nb, Ta) to the solution. Basic technological parameters that determine amount of niobium and tantalum extraction from BTC are acid reagent value and mineral acid concentration. We have found that 98–99 % of bismuth and natural radionuclides (U(IV) and ThO<sub>2</sub>) concentrate in insoluble bismuth-containing fluoride cake at interaction of BTC with acid reagents. We have revealed the conditions ensuring high recovery of niobium and tantalum into the solution (97–99 %). These conditions provide total content of oxides sum not less than 190 g/l at hydrofluoric acid concentration not more than 170 g/l. This ensures effective extraction processing of solutions.

## Keywords:

*bismuth tantalite concentrate, low-temperature decomposition, acid solvent, hydrofluoric acid, sulfuric acid, recovery, separation, tantalum, niobium, bismuth.*

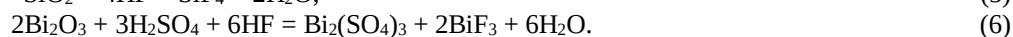
Висмутотанталитовый концентрат (ВТК) является ценным сырьем для производства тантала, ниобия и висмута [1, 2]. Целью настоящего исследования являлось изучение возможности низкотемпературной гидрометаллургической переработки ВТК (месторождение Уганда) кислотными реагентами и определение условий селективного выделения ценных редких металлов — тантала, ниобия, а также висмута в виде отдельных продуктов — растворов, содержащих Nb и Ta, и остатка, содержащего нерастворимые фториды висмута и естественных радионуклидов — U(IV) и Th (IV). В качестве кислотных реагентов были использованы фтороводородная кислота и смесь фтороводородной и серной кислот.

В настоящее время кислотный метод разложения трудно вскрываемых танталониобиевых руд является основным способом извлечения, разделения и концентрирования ценных редких металлов. В качестве реагентов используют различные кислотные смеси, в которых одним из реагентов является фтороводородная кислота: HF + HCl; HNO<sub>3</sub> + HF; HF + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [3, 4]. Наиболее распространенным кислотным реагентом является фтороводородная кислота или смесь HF + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для максимального перевода редких металлов в раствор исходный танталониобиевый концентрат предварительно измельчают, а затем разлагают фтороводородной кислотой при нагревании реакционной смеси до 70–90 °C [5]. Для увеличения скорости и полноты процесса, повышения кислотности раствора к HF добавляют H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до образования смеси кислот состава 78 % HF + 22 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [6–8]. Для разложения колумбита Малышевского месторождения были использованы как фтороводородная кислота, так и её смесь с серной кислотой. В ходе исследований определены условия эффективного разложения концентрата, позволяющие извлечь до 97–98 % тантала и ниобия [9]. Разложение танталита (месторождение Конго) и колумбита (Зашихинское месторождение) проводили кислотным реагентом HF + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при нагревании реакционной смеси до 80 °C в течение 4–5 ч. Извлечение в растворы тантала и ниобия за две ступени составило более 99 и 94 % для танталита и колумбита соответственно [10].

В представленной работе были использованы пробы измельченного ВТК следующего состава, мас. %: 34,5–36,5 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 5,3–5,4 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 39,6–43,0 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8,1–9,2 SiO<sub>2</sub>, 0,3–0,76 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В пробах обнаружено присутствие благородных элементов, ppm: Ru — 0,0062; Rh — 0,067; Pd — 1,95; Ir — 0,029; Pt — 3,12; Au — 262,5. По данным РФА основными минеральными фазами исходного ВТК являются, об. %: висмутотанталит BiTaO<sub>4</sub> — 45, микролит — (Ca,Na)<sub>2</sub>(Ta,Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(OH, F) — 30. Из примесных минералов преобладает кварц — SiO<sub>2</sub> — 20 %. Проведен радиометрический и гамма-спектрометрический анализ пробы ВТК и установлено, что концентрат содержит природные радионуклиды семейств урана-238 (0,18 мас. %) и тория-232 (0,023 мас. %), находящиеся в состоянии радиоактивного равновесия с продуктами распада (Ac-228, Ra-228, Th-234, Bi-212,214, Pb-212,214, Tl-208 и др.). Значение удельной эффективной активности для ВТК находится в пределах 31 кБк/кг. Основной вклад в  $A_{\text{эфф}}$  вносит Ra-226 (96–98 %), вклад Th-232 составляет 3–3,7 %, вклад K-40 незначителен, пробы относятся к радиоактивным.

## Взаимодействие ВТК с фтороводородной кислотой

В основе разложения ВТК водным раствором фтороводородной кислоты лежит различная растворимость образующихся фторидных соединений, что позволяет уже на стадии разложения отделить фторокомплексные соединения тантала и ниобия от нерастворимых фторидных соединений висмута. Согласно приведенному выше химическому составу ВТК, химизм процесса взаимодействия висмутотанталита как с фтороводородной кислотой, так и со смесью HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> можно представить следующими основными уравнениями химических реакций:



Разложение пробы ВТК 38 %-й HF протекало без внешнего подогрева за счет тепла экзотермической реакции. В процессе разложения наблюдался разогрев реакционной смеси с ростом температуры до 27–37 °C. Для достижения полноты разложения ВТК и обеспечения высокой степени выщелачивания редких металлов

в виде хорошо экстрагируемых комплексных одноосновных кислот  $\text{HNbF}_6$  и  $\text{HTaF}_6$  был использован значительный избыток фтороводородной кислоты от стехиометрии. Определена зависимость извлечения редких металлов из ВТК от продолжительности процесса (табл. 1).

Таблица 1

Влияние продолжительности процесса на извлечение редких компонентов HF из ВТК

| $\tau$ , ч | Содержание в фильтрате, г/л |                         | Содержание в осадке, мас. % |                         | Извлечение, %           |                         |
|------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|            | $\text{Ta}_2\text{O}_5$     | $\text{Nb}_2\text{O}_5$ | $\text{Ta}_2\text{O}_5$     | $\text{Nb}_2\text{O}_5$ | $\text{Ta}_2\text{O}_5$ | $\text{Nb}_2\text{O}_5$ |
| 1          | 105,4                       | 15,1                    | 0,37                        | 0,36                    | 99,4                    | 96,5                    |
| 3          | 112,9                       | 16,4                    | 0,27                        | 0,24                    | 99,5                    | 97,6                    |
| 4          | 105,1                       | 15,3                    | 0,44                        | 0,27                    | 99,4                    | 97,8                    |
| 5          | 109,0                       | 16,2                    | 0,33                        | 0,26                    | 99,6                    | 97,8                    |

Примечание.  $V_{\text{ж}} : T = 3,5 : 1$ ;  $C_{\text{HF}} = 38\%$ ;  $t_n = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Оценка полученных результатов показывает, что продолжительность контакта фаз при вскрытии ВТК в условиях значительного избытка HF не является фактором, определяющим эффективность разложения ВТК, и уже за 1 ч достигается высокое извлечение ниобия и тантала в раствор (99,4  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и 96,5  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). При этом избыток фтороводородной кислоты обеспечивает как образование комплексных фторидных комплексов редких металлов, так и индивидуальных нерастворимых фторидов висмута и фторидных соединений примесных элементов.

Для изучения влияния объема кислотного растворителя на эффективность разложения ВТК была проведена серия экспериментов, в которых соотношение  $V_{\text{HF}} : P_{\text{ВТК}}$  изменяли в пределах  $V_{\text{ж}} : T = (2 \div 3) : 1$  при продолжительности процесса разложения 2 ч (табл. 2).

Таблица 2

Составы продуктов и извлечение Nb и Ta при низкотемпературном разложении ВТК фтороводородной кислотой

| $V_{\text{ж}} : T$ | Содержание в фильтрате, г/л |                         | Содержание в осадке, мас. % |                         | Извлечение, %           |                         |
|--------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                    | $\text{Ta}_2\text{O}_5$     | $\text{Nb}_2\text{O}_5$ | $\text{Ta}_2\text{O}_5$     | $\text{Nb}_2\text{O}_5$ | $\text{Ta}_2\text{O}_5$ | $\text{Nb}_2\text{O}_5$ |
| 3,0                | 115,0                       | 17,9                    | 0,34                        | 0,11                    | 99,4                    | 98,8                    |
| 2,5                | 142,0                       | 22,2                    | 0,56                        | 0,21                    | 99,1                    | 97,9                    |
| 2,0                | 172,0                       | 26,3                    | 0,67                        | 0,32                    | 99,1                    | 97,2                    |

Примечание.  $C_{\text{HF}} = 38\%$ ;  $t = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\tau = 2$  ч.

Согласно полученным результатам, при снижении соотношения  $V_{\text{ж}} : T$  до 2 (оп. 7) степень извлечения редких металлов остается высокой (99,1% —  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и 97,2 % —  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), а концентрация ниобия и тантала в фильтрате повышается до 172,0 и 26,3 г/л соответственно. В целом суммарная концентрация в фильтратах ниобия и тантала в проведенных экспериментах (оп. 6, 7) составляла 164,2–198,3 г/л ( $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ ), что удовлетворяет требованиям для последующего процесса их коллективного экстракционного извлечения *n*-октанолом с разделением ниобия (V) и тантала (V) на стадии реэкстракции [9, 10].

По результатам анализов полученные фильтраты характеризуются высокой концентрацией свободной фтороводородной кислоты (327–367 г/л HF), избыток которой, как известно, ухудшает извлечение в органическую фазу тантала (V) при последующей экстракции *n*-октанолом [10]. Для снижения концентрации HF<sub>своб</sub> возможно применить либо введение другой минеральной кислоты (обычно  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), либо использовать для разбавления промывные растворы после операции промывки нерастворимого висмутосодержащего кека, либо путем организации противоточного процесса разложения исходного концентрата [11].

Взаимодействие ВТК с избытком фтороводородной кислоты сопровождается образованием нерастворимого осадка — фторидного висмутового концентрата, содержащего более 80 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и примеси, мас. %:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,2;  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 0,4–0,6;  $\text{MnO}$  — 0,1;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0,3–0,9;  $\text{TiO}_2$  — 0,1;  $\text{SiO}_2$  — 1–3;  $\text{F}^-$  — 20–22. По данным РФА основными фазами осадка являются  $\text{BiF}_3$  и  $\text{BiO}_{0,1}\text{F}_{2,8}$ . Кроме фторидных соединений висмута в твердом остатке концентрируются фториды урана и тория, благородные металлы, а также неразложившийся ВТК и примесные минералы. Радиологическое исследование остатков показало, что при разложении ВТК фтороводородной кислотой радионуклиды практически полностью (> 98,0 %) переходят в осадок. Радиационные характеристики осадка:  $A_{\text{эфф}}$  41654 ± 5000 Бк/кг, МАЭД — 0,25 мкЗв/ч. Все осадки относятся к IV классу материалов, содержащих природные радионуклиды.

#### Разложение висмутотанталита смесью HF и $\text{H}_2\text{SO}_4$

Разложение танталониобатов смесью фтороводородной и серной кислот, как правило, предусматривает практически полное растворение исходного сырья во фторидно-сернокислых растворах [3, 9, 10, 12]. При этом в раствор переходят все элементы, содержащиеся в сопутствующих минералах.

Были определены условия селективного разложения ВТК смешанным кислотным реагентом, обеспечивающие высокую степень извлечения ниобия (> 98 %) и тантала (> 99 %) в раствор, а висмута — в осадок (> 98 %). Исходная концентрация кислот во вскрывающем реагенте составила 330 г/л HF и 500 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, соотношение реагирующих веществ V<sub>ж</sub> : T = 2,2 : 1, τ — 5,0 ч. В табл. 3 представлены результаты разложения ВТК фторидно-серноокислотными реагентами различного состава. Концентрация HF была постоянной и составляла 330 г/л, концентрация серной кислоты изменялась от 100 до 500 г/л.

Таблица 3

Разложение ВТК смешанным кислотным реагентом

| Условия опытов<br>C <sub>H2SO4</sub> , г/л | Содержание в остатке, мас. %     |                                  | Извлечение, %                  |                                |
|--------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                                            | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| 500                                        | 0,10                             | 0,04                             | 99,6                           | 99,4                           |
| 400                                        | 0,18                             | 0,13                             | 99,7                           | 98,7                           |
| 300                                        | 0,34                             | 0,19                             | 99,4                           | 98,1                           |
| 200                                        | 0,24                             | 0,16                             | 99,6                           | 98,5                           |
| 100                                        | 0,43                             | 0,29                             | 99,2                           | 97,2                           |

Примечание. V<sub>ж</sub> : T = 2,2 : 1; C<sub>HF</sub> = 330 г/л; C<sub>H2SO4</sub> = 100÷500 г/л; τ — 5 ч; t = 20±1 °С.

Согласно полученным результатам, все изученные смеси достаточно эффективны для разложения ВТК и обеспечивают высокое извлечение в раствор тантала (> 99 %); извлечение ниобия несколько снижается с уменьшением содержания H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с 500 до 100 г/л с 99,4 до 97,2 %. При содержании в кислотном реагенте 500 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> степень извлечения как тантала, так и ниобия превышает 99 %. В производственных растворах достигалось высокое содержание металлов, г/л: 155–170 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 23–25 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Остаточное содержание в твердом остатке редких металлов составляло, мас. %: 0,10 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 0,04 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. По данным РФА твердый продукт после вскрытия во всех опытах представлен основными фазами состава BiF<sub>3</sub> и BiO<sub>0,1</sub>F<sub>2,8</sub>.

Так как избыток свободной фтороводородной кислоты в фильтрах негативно сказывается на дальнейшем экстракционном выделении тантала *n*-октанолом, была поставлена серия опытов по разложению ВТК смешанным кислотным реагентом с постоянной концентрацией H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (500 г/л) и снижающейся концентрацией HF от 330 до 100 г/л (табл. 4

Таблица 4

Влияние концентрации HF в смешанном кислотном реагенте на степень извлечения Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> из ВТК

| C <sub>HF</sub> , г/л | Содержание в остатке, мас. % |                               |                                |                                | Извлечение, %                  |                                |
|-----------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                       | F <sup>-</sup>               | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| 330                   | 21,2                         | —                             | 0,29                           | 0,07                           | 99,6                           | 99,4                           |
| 200                   | 6,7                          | 13,8                          | 2,6                            | 0,55                           | 95,5                           | 94,6                           |
| 100                   | 3,1                          | 9,5                           | 11,6                           | 1,87                           | 78,2                           | 77,2                           |

Примечание. C<sub>H2SO4</sub> = 500 г/л, τ = 5 ч, t = 20±1 °С.

Как следует из полученных результатов, снижение концентрации фтороводородной кислоты с 330 до 100 г/л приводило к падению извлечения редких металлов, %: с 99,6 до 78,2 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и с 99,4 до 77,2 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Однако при концентрации HF в смешанном кислотном растворителе 200 г/л наблюдалось и достаточно высокое извлечение Nb и Ta, и снижение содержания HF в фильтрате до 175 г/л. В твердых осадках, наряду со снижающимся содержанием фтора с 21,2 до 3,1 %, химический анализ фиксирует появление сульфат-иона, что свидетельствует о существенном изменении характера взаимодействия компонентов минерала с фтороводородной и серной кислотами вскрывающего реагента. Очевидно, в интервале концентраций фтороводородной кислоты 100–200 г/л в результате протекания конкурирующих реакций фтор-ион частично замещается на сульфат-ион. Концентрация сульфат-иона в твердой фазе достигает 13,8 мас. %.

Методом ИК-спектроскопии было установлено, что выделенные осадки представляют собой в основном гидратированный сульфат висмута с водой. Известно, что на воздухе сульфат висмута присоединяет молекулы воды, и возможно образование кристаллогидратов следующего состава: Bi<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, Bi<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·3,5H<sub>2</sub>O, Bi<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O [12]. Выпавшие при стоянии из промывных вод осадки идентифицируются РФА как соединения состава Bi<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Установлено, что образование заметных количеств смешанных фторосульфатных солей висмута наблюдается при концентрации фтороводородной кислоты в реакционном растворе ниже 200 г/л HF. Состав висмутсодержащих остатков изменялся в следующих пределах, мас. %: Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 55–60; Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2,6–11,6; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,55–1,87; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,2; SiO<sub>2</sub> 6–10; U 0,2; ThO<sub>2</sub> 0,1; SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> 13–15; F<sup>-</sup> 5–6.

Таким образом, показана возможность селективного извлечения редких металлов (Nb, Ta) при низкотемпературном (27–37 °С) разложении ВТК фтороводородной кислотой или смесью фтороводородной и серной кислот. Основными технологическими параметрами, определяющими полноту извлечения из ВТК тантала и ниобия в раствор, а фторида висмута в остаток, являются расход кислотного реагента и концентрация в нем фтороводородной и серной кислот. В меньшей степени на эффективность процесса влияет его

продолжительность. Определены условия эффективного разложения ВТК, обеспечивающие высокое извлечение ниобия и тантала на уровне 97–99 % с достижением суммарной концентрации в растворах не менее 160–190 г/л по сумме оксидов и содержания HF в фильтрате не более 175 г/л., что благоприятно для последующей его переработки методом экстракции. По заключению радиологического исследования, растворы являются радиационно безопасными. При взаимодействии ВТК как с фтороводородной кислотой, так и со смешанным кислотным реагентом естественные радионуклиды U(IV) и ThO<sub>2</sub> практически полностью выделяются в виде малорастворимых фтористых соединений и концентрируются в нерастворимом висмутофторидном кеке.

Низкотемпературное разложение ВТК позволяет снизить энергоемкость процесса разложения, повысить его селективность с полным отделением ниобия и тантала от висмута и естественных радионуклидов в нерастворимом остатке, а также сократить потери фтора с летучими компонентами (HF, SiF<sub>4</sub>).

## Литература

1. Кренев В. А., Дробот Н. Ф., Фомичев С. В. Процессы извлечения висмута из руд и концентратов // Химическая технология. 2014. № 5. С. 304–308.
2. Кренев В. А., Дробот Н. Ф., Фомичев С. В. Висмут: области применения и мировой рынок // Хим. технология. 2014. № 1. С. 42–46.
1. Разложение плюмбомикролитового концентрата смесью фтороводородной кислоты, серной или хлороводородной кислотой / В. Н. Лебедев и др. // Химическая технология. 2006. № 11. С. 32–35.
3. Изучение условий разложения плюмбомикролитового концентрата смесью фтористоводородной и азотной кислот / С. М. Маслбоева и др. // Цветные металлы. 2007. № 8. С. 78–81.
4. Зеликман А. Н., Коршунов Б. Г. Металлургия редких металлов. М.: Metallurgy, 1991. 431 с.
5. Химическая технология ниобия и тантала / А. А. Маслов и др. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. 97 с.
6. Ayanda O. S., Adekola F. A. A review of niobium-tantalum separation in hydrometallurgy // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. 2011. Vol. 10, no. 3. P. 245–256.
7. Eckert J. Hydrometallurgical processing of tantalum and niobium compounds // Proc. Int. Symp. on Tantalum and Niobium (Goslar, 18–20 Aug. 1995). Goslar, 1995. P. 51–64.
8. Технология переработки колумбитового концентрата Малышевского рудоуправления / В. Г. Майоров и др. // Хим. технология. 2000. № 7. С. 23–27.
9. Технология переработки танталита (месторождение Конго) и колумбита (Зашихинское месторождение) / В. Г. Майоров и др. // Хим. технология. 2015. Т. 16, № 1. С. 23–27.
10. Николаев А. И., Майоров В. Г., Кириченко Н. В. Новое в экстракционной технологии разделения ниобия и тантала // Международный симпозиум по сорбции и экстракции (29 сентября — 04 октября 2008 г.). Владивосток, 2008. С. 22–26.
11. Пат. 2576562 Рос. Федерация, МПК С 22 В 34/24, 3/06, 3/26 (2006.01). Способ переработки колумбитового концентрата / Кознов А. В., Козырев А. Б., Нечаев А. В., Селезнев А. О., Сибилев А. С., Смирнов А. В., Соколов В. Д.; ЗАО «Техно-инвест Альянс». № 2014147133/02; заявл. 25.11.2014; опубл. 10.03.2016, Бюл. № 7.

## Сведения об авторах

### Муждабаева Магнолия Аблавна

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН,  
г. Апатиты, Россия  
muzhd\_ma@chemy.kolasc.net.ru

### Копкова Елена Константиновна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
kopkova@chemy.kolasc.net.ru

### Громов Петр Борисович

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
gromov@chemy.kolasc.net.ru

### Серба Надежда Васильевна

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН,  
г. Апатиты, Россия  
lab32@chemy.kolasc.net.ru

### Muzhdabaeva Magnoliy Ablovna

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
muzhd\_ma@chemy.kolasc.net.ru

### Kopkova Elena Konstantinovna

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
kopkova@chemy.kolasc.net.ru



**Gromov Petr Borisovich,**

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia  
gromov@chemy.kolasc.net.ru

**Serba Nadezhda Vasilevna**

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia  
lab32@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.332-336

УДК 661.863.1 : 66.061.35

## **ОСОБЕННОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ ИЗ ГИДРОЛИЗНЫХ СТОКОВ ТИТАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

**А. С. Немцев, А. С. Сибилев, А. В. Смирнов, А. В. Нечаев, С. В. Шестаков**

*ООО «НПК «Русредмет»», г. Санкт-Петербург, Россия*

### **Аннотация**

Рассматриваются особенности извлечения скандия из сернокислых растворов, в частности гидролизной серной кислоты, являющейся отходом производства диоксида титана при переработке ильменитовых руд. Исследования в рамках работы опытной пилотной установки по выделению скандиевого концентрата показали селективность экстрагента на основе Д2ЭГФК + ТБФ в углеводородном разбавителе (парафине) к скандию по сравнению с РЗЭ, при экстракции из промышленных сернокислых растворов. В рамках работы опытной пилотной установки определены оптимальные технологические параметры процессов экстракции и реэкстракции скандия, влияние температуры, а также расслаивание экстракционной смеси в процессе реэкстракции концентрата скандия из насыщенного экстрагента.

### **Ключевые слова:**

*скандий, титан, серная кислота, Д2ЭГФК, экстракция, редкоземельные элементы.*

## **FEATURES OF EXTRACTION OF SCANDIUM FROM THE HYDROLYSIC WASTE OF TITANIUM PRODUCTION**

**A. S. Nemtsev, A. S. Sibilev, A. V. Smirnov, A. V. Nechaev, S. V. Shestakov**

*LTD «NPK Rusredmet», Saint Petersburg, Russia*

### **Abstract**

The paper considers the extraction of scandium from sulfuric acid solutions, in particular hydrolytic sulfuric acid, which is a waste product of titanium dioxide during the processing of ilmenite ores. Investigations within the framework of the experienced pilot plant for the receiving of scandium concentrate showed the selectivity of the extractant based on D2EHPK + TBP in a hydrocarbon diluent (paraffin) to scandium compared to REE, when extracted from industrial sulfuric acid solutions. The optimum technological parameters of the extraction and re-extraction of scandium were determined within the experienced pilot plant, the effect of temperature was determined, and the extraction mixture was stratified during the stripping of the scandium concentrate from the saturated extractant.

### **Keywords:**

*scandium, titanium, sulfuric acid, D2EGFK, extraction, rare earth elements.*

Потребность мирового рынка в производстве и развитии минерально-сырьевой базы редких и редкоземельных металлов (РЗМ) возрастает с каждым годом вследствие увеличения спроса, основанного на научно-техническом прогрессе. Скандий, как один из самых дорогих редких металлов с малым объемом производства, в природе встречается преимущественно лишь в рассеянном состоянии, хотя и имеет собственный минерал тортейтит. Основная масса скандия рассеяна в силикатах магния и двухвалентного железа. В качестве примесей он постоянно присутствует в вольфрамите, касситерите, ильмените, цирконе, редкоземельных минералах (ксенотиме, монаците), берилле и нерудных минералах. Существенными и перспективными источниками также являются отходы титановых, вольфрамовых и алюминиевых производств [1, 2].

Сложность получения, а также малые объемы производства формируют высокие цены на скандийсодержащее сырье и высокочистые соединения на мировом рынке. Упрощение и оптимизация процессов

извлечения и очистки с уменьшением себестоимости готовой продукции является весьма важным и перспективным направлением в области исследования и развития технологий получения скандия.

На сегодняшний день титаномагнетитовые руды используются в качестве основных промышленных типов железорудных месторождений и основного вида минерального сырья для получения ванадия и титана. Ценность такого типа руд повышается при наличии в них значительного количества ванадия и скандия [2]. Ильменит-титаномагнетитовый тип этих руд может стать основным источником большого количества сравнительно дешевого скандия.

Попутное извлечение скандия из различных техногенных отходов имеет выгодное значение из-за уменьшения нагрузки существующего производства на окружающую среду, а также отсутствие необходимости постройки завода с нуля. Отходом при переработке ильменитовых руд при производстве пигментного диоксида титана являются стоки гидролизной серной кислоты (далее ГСК), в которых содержание скандия варьируется в пределах 10–15 мг/л. Возможность получения концентрата скандия с содержанием  $\text{Sc}_2\text{O}_3 \sim 2\text{--}3\%$  из такого сырья была исследована в работах [3–5].

Для исследования возможности получения концентрата скандия из ГСК титанового производства специалистами ООО «НПК «Русредмет»» на первом этапе работы были проведены лабораторные исследования для определения предварительных технологических режимов работы опытной пилотной установки (далее ОПУ), разработаны технологическая и аппаратурная схема, а также на базе ООО «НПК «Русредмет»» спроектировано и произведено необходимое оборудование. Строительство ОПУ являлось вторым этапом разработки и проверки экстракционной технологии выделения скандия из ГСК титанового производства. На установке проводилась проверка и корректировка технологических режимов получения скандиевого концентрата, полученных на стадии лабораторных исследований, а также наработка опытных партий готового продукта — влажного скандиевого концентрата.

Исходным сырьем для ОПУ являлась ГСК, в которой концентрация скандия составляла 0,0013–0,0015 % мас., титана — 0,19–1,60 % мас., железа — 2,88–4,50 % мас., серной кислоты — 16–25 % мас.

Также в рамках проведения испытаний на ОПУ были проведены исследования химического состава гидролизной кислоты после переработки ильменитовых концентратов различного происхождения. Химический анализ проб ГСК, полученной в ходе переработки ильменитового концентрата украинского, бразильского и норвежского происхождения, показал возможность использования различного типа сырья, при переработке которого гидролизная кислота имеет концентрацию  $\text{Sc} \sim 10\text{--}15\%$  (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав проб ГСК после переработки концентратов украинского, бразильского и норвежского происхождения, г/л

| № пробы | Характеристика пробы | $\text{H}_2\text{SO}_4$ своб. | Sc, мг/л | Ti, раств. | Fe   | Al   | Si    | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> |
|---------|----------------------|-------------------------------|----------|------------|------|------|-------|----------------------------|
| 1       | Украинский ильменит  | 213,0                         | 15,7     | 1,96       | 31,1 | 0,5  | 0,026 | 1,216                      |
| 2       | Бразильский ильменит | 275,0                         | 14,3     | 3,01       | 41,6 | 1,6  | н/а   | 1,297                      |
| 3       | Норвежский ильменит  | 133,4                         | 4,6      | 1,27       | 19,0 | 0,22 | 0,022 | 1,150                      |

Основную долю перерабатываемого ильменитового концентрата составляет концентрат украинского происхождения (~ 80 %). Концентраты бразильского и норвежского происхождения занимают лишь 15 и 5 % от общей массы соответственно. Извлекать скандий из ГСК, полученной в ходе переработки концентрата норвежского происхождения, нерентабельно из-за низкого содержания скандия.

В основе технологического процесса извлечения скандия из гидролизной серной кислоты заложен процесс жидкостной экстракции, которая при низком содержании извлекаемого компонента в растворе позволяет перерабатывать большие удельные потоки. В качестве экстрагента в данной технологии использовалась смесь Д2ЭГФК и ТБФ в углеводородном разбавителе — парафине. Использование в качестве разбавителя экстрагента нефтяного парафина фракции  $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{13}$  позволяет снизить степень взрыво- и пожароопасности, так как температура вспышки керосина составляет 28–35 °С (относится к ЛВЖ), а парафина — 64 °С (относится к ГЖ). Экстракция проводилась в экстракторах типа смеситель — отстойник, произведённых компанией ООО «НПК «Русредмет»», с производительностью 30 л/ч по сумме фаз.

Для предотвращения образования эмульсий на стадии экстракции и удаления возможных органических загрязнений ГСК подавалась в реактор и подвергалась предварительной обработке деэмульгирующей жидкостью. Деэмульгатор, применяющийся в процессе обработки исходной ГСК, коагулирует присутствующую в растворе кремниевую кислоту, а также за счет своих гидрофобных свойств способствует быстрому разделению водной и органической фаз на экстракции. После обработки ГСК подавалась на контрольную фильтрацию для удаления коагулируемых осадков, возможных взвесей и т. д., в ходе обработки деэмульгатором химический состав кислоты не изменялся.

Далее обработанная ГСК поступала на экстракционный каскад. При смешивании гидролизной кислоты и смеси указанных экстрагентов в экстракционной ячейке находящийся в водном растворе скандий распределяется между водной и органической фазами. После неоднократного смешивания фаз с последующим их распределением и обеспечением противотока достигается количественное извлечение скандия из раствора

в органическую фазу. Для предотвращения механического уноса органической и водной фаз в схеме экстракционного каскада были организованы отстойники водной и органической фаз соответственно. После экстракции насыщенная органическая фаза также в противотоке промывалась раствором серной кислоты. Основные соэкстрагирующиеся вместе со скандием примесные элементы, такие как железо и титан, при промывке из насыщенной органической фазы не удалялись.

За время работы ОПУ было опробовано несколько режимов проведения экстракции. Основные причины изменения режимов экстракции — отсутствие сбросной концентрации скандия в рафинатах экстракции и необходимость получения максимального насыщения органической фазы. Изменение режимов производилось путем увеличения соотношения О : В в сторону водной фазы, при этом увеличивалась максимальная емкость экстрагента от 77 мг/л (при соотношении О : В = 1 : 6 на экстракции) до 165 мг/л (при соотношении О : В = 1 : 10 на экстракции), максимально зафиксированная емкость экстрагента — 194 мг/л по Sc при сбросной концентрации скандия в рафинате 5 мг/л и концентрации в исходной кислоте 22 мг/л, что соответствует извлечению скандия в органическую фазу 81,5 %.

По результатам испытаний соотношение О : В на экстракции, равное 1 : 10 было, зафиксировано в качестве оптимального и далее корректировалось незначительно в зависимости от содержания скандия в исходной ГСК. На данном режиме экстракции проводилась основная наработка скандиевого концентрата, причем среднее извлечение скандия в органическую фазу было стабильным и составляло более 85 %.

Для контроля процесса экстракции был организован регулярный отбор проб насыщенной органической фазы и рафината экстракционного каскада. Химический состав проб представлен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав проб насыщенного экстрагента и рафината с потока, г/л

| Время работы, ч | Фаза  | Sc, мг/л | Ti   | Fe    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | ρ, г/см <sup>3</sup> |
|-----------------|-------|----------|------|-------|--------------------------------|----------------------|
| 1,8             | Орг.  | 160,02   | 1,82 | 0,023 | Н/а                            | 0,762                |
|                 | Водн. | 3,70     | 1,95 | 32,8  | 225,6                          | 1,233                |
| 19,8            | Орг.  | 146,68   | 1,78 | 0,024 | Н/а                            | 0,76                 |
|                 | Водн. | 2,44     | 1,74 | 31,3  | 212,3                          | 1,220                |
| 36,1            | Орг.  | 149,35   | 1,68 | 0,021 | Н/а                            | 0,762                |
|                 | Водн. | 2,43     | 1,72 | 31,2  | 213,0                          | 1,217                |
| 44,3            | Орг.  | 148,57   | 1,68 | 0,020 | Н/а                            | 0,758                |
|                 | Водн. | 3,65     | 1,75 | 30,7  | 209,0                          | 1,215                |
| 64,3            | Орг.  | 131,37   | 1,48 | 0,019 | Н/а                            | 0,755                |
|                 | Водн. | 3,65     | 1,52 | 27,6  | 206,6                          | 1,215                |
| 76,8            | Орг.  | 130,00   | н/а  | 0,018 | Н/а                            | 0,765                |
|                 | Водн. | 2,43     | 1,62 | 27,7  | 210,0                          | 1,214                |
| 86,0            | Орг.  | 125,02   | 1,36 | 0,016 | Н/а                            | 0,758                |
|                 | Водн. | 2,42     | 1,56 | 26,8  | 201,9                          | 1,209                |
| 93,6            | Орг.  | 124,67   | 1,44 | 0,017 | Н/а                            | 0,756                |
|                 | Водн. | 3,61     | 1,55 | 26,6  | 200,7                          | 1,202                |
| 100,3           | Орг.  | 125,60   | 1,46 | 0,023 | Н/а                            | 0,761                |
|                 | Водн. | 3,59     | 1,46 | 25,0  | 197,7                          | 1,198                |
| 120,9           | Орг.  | 123,53   | 1,81 | 0,019 | Н/а                            | 0,779                |
|                 | Водн. | 1,19     | 1,27 | 24,0  | 182,1                          | 1,190                |

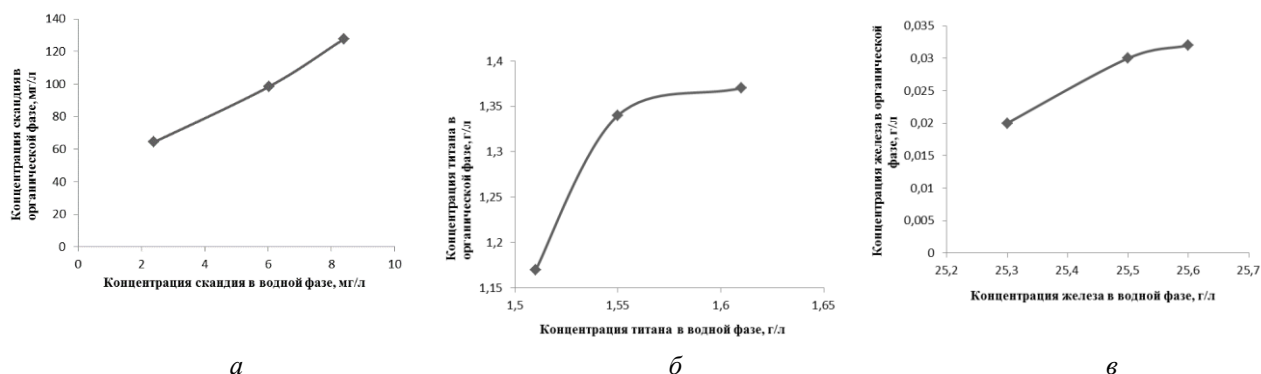
После выхода экстракционного каскада на равновесие были отобраны равновесные пробы органической и водной фаз из камер экстракционного каскада. Всего до отбора равновесных проб экстракционный каскад проработал около 100 часов. По результатам химического анализа проб были получены графики распределения скандия, титана и железа между органической и водной фазами, которые представлены на рисунке.

После экстракции и промывки насыщенный экстрагент накапливался для проведения реэкстракции в периодическом режиме. Реэкстракция проводилась водным раствором NaOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с образованием осадка концентрата скандия, взвешенного в водной фазе. Процесс проводился при соотношении О : В = 1 : 0,75, температуре смеси 60 °С в реакторе с механическим перемешиванием.

Дополнительные лабораторные исследования, проводимые параллельно с работой установки, показали, что проведение процесса реэкстракции при температуре 25 °С приводит к трудностям при разделении органической фазы и осадка, поскольку осадок концентрата скандия оказывается взвешен на границе раздела фаз (водной и органической). Отделение такого осадка от водной и органической фазы представляет значительные трудности, так как он имеет аморфную структуру и при фильтрации проходит сквозь фильтровальную перегородку (бумага «синяя лента»), имеет низкие скорости фильтрации и значительно загрязнен органической фазой.

При проведении исследований по реэкстракции также было установлено, что при повышенной температуре происходит расслаивание экстрагента и разбавителя, т. е. после отстаивания фаз образуется

следующая система: парафин (разбавитель), предположительно экстрагирующее вещество и водная фаза со взвешенным в ней осадком концентрата скандия. Эффект расслаивания экстрагента устранялся обработкой всей органической фазы кислым раствором.



Распределение элементов между органической и водной фазами на стадии экстракции и промывки:  
а — скандий; б — титан; в — железо

Разделение фаз после реэкстракции при работе на ОПУ производилось в коническом отстойнике, водная фаза с осадком фильтровалась на нутч-филт্রে, осадок промывался горячей водой и затаривался в пластиковые контейнеры.

Органическая фаза после реэкстракции обрабатывалась раствором ~ 50 г/л  $H_2SO_4$  для устранения эффекта расслаивания, после чего отделялась от водного раствора и снова направлялась на экстракцию.

В процессе реэкстракции и кислотной обработки экстрагента был организован отбор проб на каждой стадии процесса. Средний состав насыщенного экстрагента на реэкстракцию составил ~ 164 мг/л Sc; 1,8 г/л Ti; 0,02 г/л Fe.

Степень реэкстракции скандия из насыщенной органической фазы составила более 90 %, остаточная емкость по скандию составляет 9–10 %. Степень реэкстракции титана и железа — 93 и 67 % соответственно, при этом в процессе оборота экстрагента содержание титана и железа в нем не изменялась, что указывает на то, что накопление примесей в циклах не происходит.

После каждой кислотной обработки экстрагента отбирались пробы водной фазы, химический анализ которых показал, что накопление примесей в растворе не происходит, изменяется только общая кислотность, следовательно, существует возможность их оборота в технологическом цикле после доукрепления по серной кислоте.

По итогам работы ОПУ было переработано около 10 м<sup>3</sup> исходной ГСК, получено 7 партий чернового концентрата скандия общей массой ~ 27 кг и средней влажностью 80 %. Химический состав скандиевых концентратов подтвержден аналитической лабораторией ИХТРЭМС КНЦ и представлен в табл. 3.

Таблица 3

Химический состав скандиевых концентратов на ОПУ, % мас. на сухое вещество

| Контролируемый параметр | Номер партии |        |        |        |        |        |         |
|-------------------------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
|                         | № 1          | № 2    | № 3    | № 4    | № 5    | № 6    | № 7     |
| Th                      | 0,18         | 0,099  | 0,12   | 0,030  | 0,044  | 0,047  | 0,028   |
| U                       | 0,024        | 0,024  | 0,037  | 0,042  | 0,048  | 0,063  | 0,084   |
| Na                      | 11,83        | 17,97  | 9,67   | 9,48   | 9,62   | 13,39  | 9,86    |
| Fe                      | 0,3          | 0,28   | 0,39   | 0,20   | 0,22   | 0,24   | 0,24    |
| Zr                      | 0,93         | 1,01   | 1,72   | 1,62   | 1,23   | 1,49   | 1,65    |
| Ti                      | 21,35        | 22,14  | 36,26  | 34,32  | 33,54  | 32,08  | 35,44   |
| P                       | 1,25         | 1,48   | 0,71   | 1,21   | 0,16   | 0,61   | 0,55    |
| Ca                      | 0,14         | 0,023  | 0,18   | 0,30   | 0,26   | 0,32   | 0,56    |
| $\sum TR_2O_3$          | 0,0020       | 0,0011 | 0,0016 | 0,0059 | 0,0013 | 0,0036 | 0,00074 |
| $Sc_2O_3$               | 0,86         | 1,74   | 3,26   | 3,54   | 3,44   | 3,51   | 4,33    |
| ППП                     | 39,42        | 30,71  | 19,61  | 23,77  | 21,64  | 22,69  | 19,63   |

Таким образом, в рамках работы ОПУ была решена задача не только выделения скандия из ГСК, но и отделение его от тория и прочих РЗЭ, сопутствующих ему при переработке ильменитовых концентратов серноокислотным способом. Также был проведен анализ общей эффективной активности каждой партии скандиевых концентратов, который показал, что концентраты партий № 4–7 соответствуют требованиям радиационной безопасности.

## Литература

1. Быховский Л. З., Спорыхина Л. В., Ануфриева С. И. Техногенные месторождения и образования редких металлов России // Рациональное освоение недр. 2014. № 3. С. 14–22.

2. Быховский Л. З., Тигунов Л. П., Пахомов Ф. П. Ильменитовые и титаномагнетитовые месторождения России в связи с ультрабазитовыми и базитовыми комплексами: перспективы освоения и комплексного использования // III междунар. конф. «Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей и связанные с ними месторождения». Екатеринбург, 2009. С. 93–96.
3. Получение концентрата скандия методом жидкостной экстракции из стоков гидролизной серной кислоты производства диоксида титана / И. Д. Акимов и др. // Цветные металлы. 2017. № 3. С. 63–68.
4. Извлечение скандия из сернокислых растворов смесями Д2ЭГФК + сульфат МТОА (ТОА) / Д. О. Варламова и др. // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27, № 6. С. 7–11.
5. Пат. 2417267 Рос. Федерация. Способ извлечения скандия из скандийсодержащих растворов, твердый экстрагент (ТВЭК) для его извлечения и способ получения ТВЭКСа / Горохов Д. С., Попонин Н. А., Кукушкин Ю. М., Казанцев В. П.; заявитель и патентообладатель ЗАО «Далур»; опубл. 27.04.2011, Бюл. № 12.

#### *Сведения об авторах*

##### **Немцев Александр Сергеевич**

инженер-исследователь технологической лаборатории, ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия  
anemcev@rusredmet.ru

##### **Сибилев Александр Сергеевич**

начальник технологической лаборатории, ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия  
asibilev@rusredmet.ru

##### **Смирнов Александр Всеволодович**

кандидат технических наук, ведущий инженер-технолог, ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия  
asmirnov@rusredmet.ru

##### **Нечаев Андрей Валерьевич**

кандидат технических наук, генеральный директор, ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия  
anechaev@rusredmet.ru

##### **Шестаков Сергей Владимирович**

главный технолог, ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия  
secretar@rusredmet.ru

##### **Nemtsev Alexander Sergeevich**

Research Engineer, LTD «NPK Rusredmet», Saint Petersburg, Russia  
anemcev@rusredmet.ru

##### **Sibilev Aleksandr Sergeevich**

Head of Laboratory, LTD «NPK Rusredmet», Saint Petersburg, Russia  
asibilev@rusredmet.ru

##### **Smirnov Aleksandr Vsevolodovich**

PhD (Engineering), Leading Process Engineer, LTD «NPK Rusredmet», Saint Petersburg, Russia  
asmirnov@rusredmet.ru

##### **Nechaev Andrej Valer'evich**

PhD (Engineering), Director general, LTD «NPK Rusredmet», Saint Petersburg, Russia  
anechaev@rusredmet.ru

##### **Shestakov Sergej Vladimirovich**

Chief Specialist. LTD «NPK Rusredmet», Saint Petersburg, Russia  
secretar@rusredmet.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.336-340

УДК 669.1

## **МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ЖЕЛЕЗА ИЗ ТИТАНОМАГНЕТИТА**

**Ю. Н. Нерадовский<sup>1</sup>, Н. Н. Гришин<sup>2</sup>, Е. Ю. Ракитина<sup>2</sup>, А. Г. Касиков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

<sup>2</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

#### **Аннотация**

Рассматриваются результаты экспериментальных исследований термохимической реакции восстановления железа из титаномагнетита в смеси с содой (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) и графитом (C) при температурах от 800 до 1250 °С в диапазоне 0,5–3 ч.

#### **Ключевые слова:**

*титаномагнетит, восстановление железа, вюстит, титанат натрия, твердофазные реакции.*

# MINERALOGICAL ANALYSIS OF CHEMICAL TRANSFORMATIONS AT RENEWAL OF IRON FROM TITANOMAGNETITE

Yu. N. Neradovsky<sup>1</sup>, N. N. Grishin<sup>2</sup>, E. Yu. Rakitina<sup>2</sup>, A. G. Kasikov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Geological Institute of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

<sup>2</sup> I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

## Abstract

The article presents the results of experimental researches of thermo-chemical reaction of renewal of iron from titanomagnetite in mixture with a soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) and graphite (C) at temperatures from 800 to 1250 °C during 0,5–3 hours.

## Keywords:

titanomagnetite, renewal of iron, wustite, natrium titanate, hardphase reactions.

Переработка титаномагнетитового сырья представляет определенные сложности. Ведутся активные исследования различных технологий, в том числе двухстадийной схемы с этапами карботермического восстановления элементов в твердой фазе и последующей плавки с образованием жидкого сплава железа и титанового шлака [1–4]. Однако до настоящего времени в связи с незавершенностью решения ряда вопросов эта технология не имеет практического воплощения [5]. В ИХТРЭМС совместно с ГИ КНЦ РАН около десяти лет проводятся исследования термохимической реакции восстановления железа из титаномагнетита в смеси с содой ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и графитом (C). Параллельно проводились опыты по выщелачиванию ванадия водой и кислотой из титаномагнетита перед его обжигом. Результаты исследований в основном опубликованы [6–10], ключевые условия процесса защищены патентами [11, 12]. Решены следующие вопросы: 1) установлена оптимальная температура восстановления железа в диапазоне 800–1250 °C и длительность реакции в пределах 0,5–3 ч; 2) установлено образование минеральных фаз, концентрирующих титан и ванадий, изучены условия и последовательность их кристаллизации.

В настоящем сообщении представлены результаты электронно-микроскопических исследований продуктов синтеза.

Главным вопросом экспериментальных исследований был вопрос о механизме восстановления железа. Микроскопические исследования показали, что восстановление железа из титаномагнетита происходит не из магнетита, а из промежуточной фазы — вюстита. При температуре 800–900 °C магнетит переходит в вюстит:  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}_{1-x}$ , а содержание железа в оксиде повышается с 72,3 до 76,6 %, при 1000 °C начинается восстановление металлического железа. Это не противоречит теоретической области существования вюстита [1, 13].

Полное восстановление железа из титаномагнетита происходит при 1100 °C, результатом является образование чистого железа и титаната натрия, в который переходят все элементы — Ti, Mg, Al, Mn и V (рис. 1).

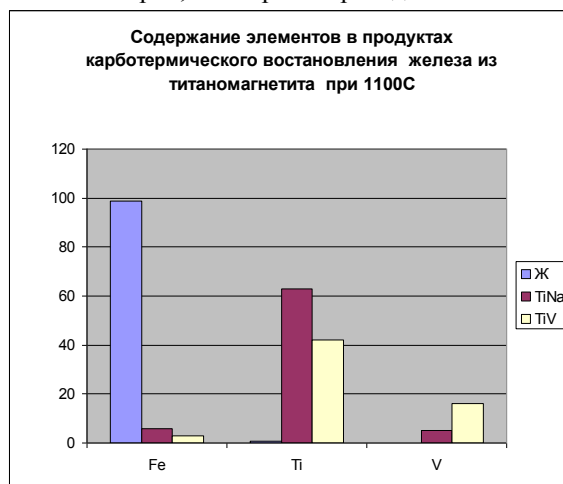


Рис. 1. Состав металлического железа и побочных фаз, образующихся при карботермической реакции

Для технологического процесса важны условия, при которых необходимо вести процесс. По нашим данным, температура 1100 °C и время 0,5 ч являются необходимыми и достаточными условиями для полного восстановления титаномагнетита. При этих условиях кристаллизуется наиболее чистое железо и титанат натрия с максимальным содержанием ванадия и титана. Химический состав железа варьирует от 97,53 % при 1000 °C

до 98,66 % при 1100 °С. При температуре процесса 1200 °С железо начинает концентрировать углерод. То же происходит при увеличении продолжительности процесса более 1 ч.

Химический состав титаната натрия варьирует при разных температурах, когда в реакцию вступают разные минеральные фазы, например, при 1000 °С содержание титана и ванадия в титанате натрия близки к составу ульвошпинели, при 1100 °С его состав наиболее обогащен титаном и ванадием, а при 1200 °С содержание титана и ванадия понижается и возрастает содержание алюминия и магния (рис. 2). При 1100 °С образуется фаза с наибольшей концентрацией титана и ванадия: содержание  $\text{TiO}_2$  43–68 %,  $\text{V}_2\text{O}_5$  0,69–21,5 %.

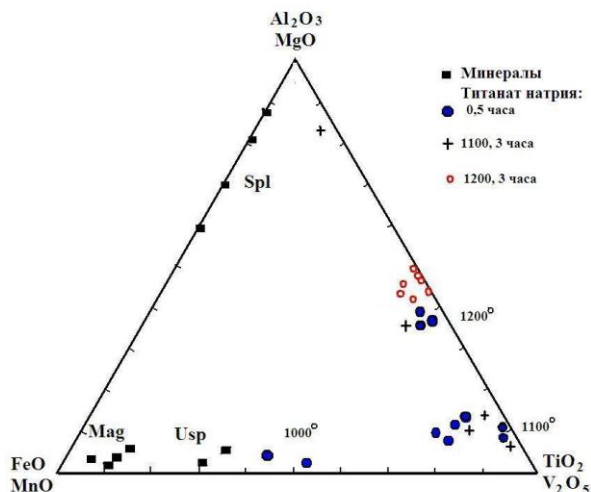


Рис. 2. Изменение химического состава титаната натрия при разных температурах и выдержках. Составы исходных фаз титаномагнетита: шпинель (Spl), магнетит (Mag) и ульвошпинель (Usp)

Исследования показали, что при температуре до 1100 °С кристаллизация фаз происходила в твердом состоянии. В процессе реакций кристаллическая структура титаномагнетита полностью разрушалась, за счет четырех первичных минеральных фаз (магнетита, ульвошпинели, ильменита и шпинели) образовывались две основные новые кристаллические фазы — железо и титанат натрия. Новые фазы выделялись на месте реакции в виде кристаллов, т. е. росли путем пленочных реакций.

Сложный многофазный процесс кристаллизации невозможен без высокой проникающей способности С, О и Na. В связи с этим мы предполагаем, что механизм взаимодействия фаз титаномагнетита с реагентами в рассматриваемых опытах соответствует категории газ — твердое. В этих реакциях движение реагентов осуществляется диффузионным путем, перемещением ионов и электронов по решетке минерала. Структуры кристаллизации позволяют считать, что реагенты С и О и Na поступали к месту реакции одновременно, где бы оно ни располагалось, а в точке реакции образовывались и обособлялись одновременно железо и титанат натрия (рис. 3, 4).

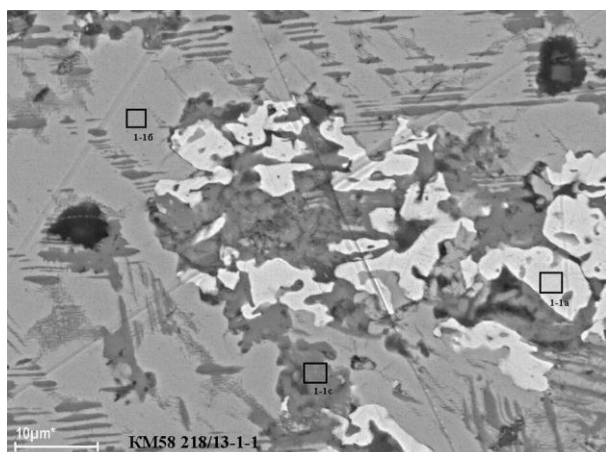


Рис. 3. Кристаллы железа (серое), 1000 °С

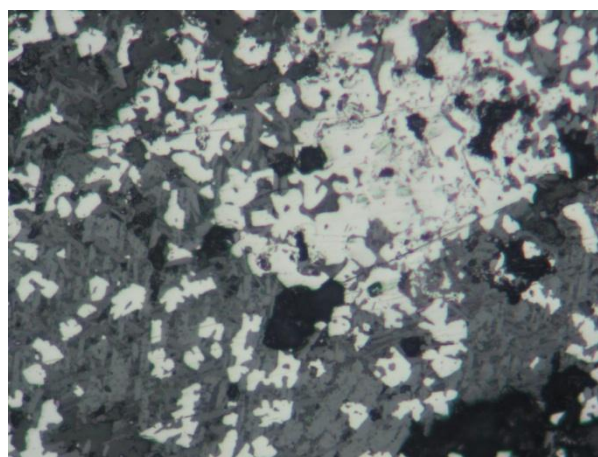


Рис. 4. Кристаллы железа (белое) в титанате натрия (серое), 1100 °С

Формы выделения железа свидетельствуют, что кристаллы железа срастаются между собой внутри одной частицы и легко переходят из одной частицы титаномагнетита в другую (рис. 5), вследствие этого происходила цементация (слипание) частиц порошка. Таким образом, очевидно, что кристаллизационная среда была во всем



объеме шихты одинаковая, а диффузия элементов происходила как внутри частиц титаномагнетита по кристаллической решетке, так и между ними в межпоровом пространстве.

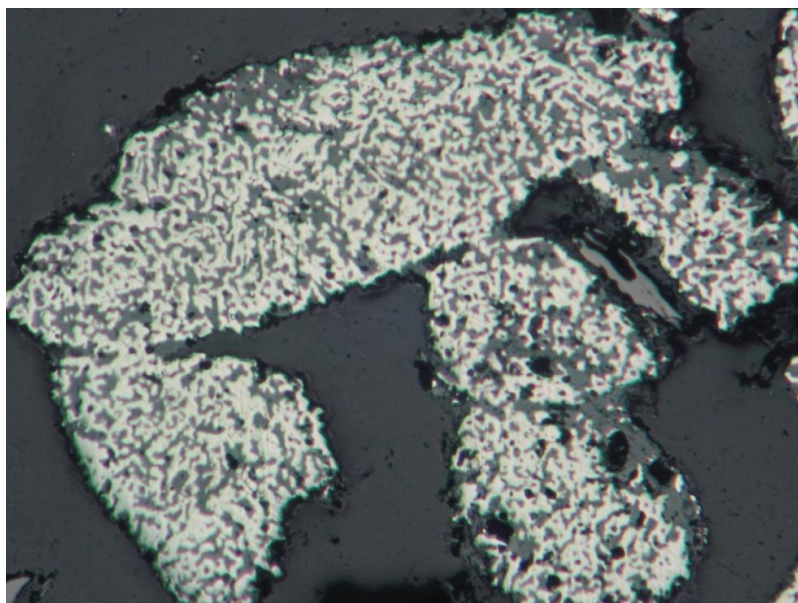


Рис. 5. Цементация частиц восстановленного титаномагнетита: в контакте видно слияние частиц железа из разных частиц титаномагнетита за счет роста метакристаллов железа. Фото в отраженном свете, белое — железо, серое — титанат натрия, черное — эпоксидный клей

#### Литература

1. Восстановление вюстита, диоксида титана и ильменита углеродом в режиме непрерывного нагревания / Ю. С. Кузнецов и др. // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Математика, физика, химия». 2001. № 7, вып. 1. С. 90–95.
2. Рошин А. В., Грибанов В. П., Асанов А. В. Селективное восстановление и пирометаллургическое разделение металлов титаномагнетитовых руд // Южно-Уральского ГУ, серия «Металлургия». 2005. Вып. 10 (65). С. 49–55.
3. Исследование закономерностей фазовых превращений при низкотемпературном восстановлении хибинского титаномагнетитового концентрата / А. М. Пупышев и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2012. № 5. С. 21–26.
4. Салихов С. П., Брындин С. А. Выделение металла при твердофазном восстановлении железа из монометалльной и комплексной руд // Южно-Уральского ГУ, сер. «Металлургия». 2012. № 39. С. 119–121.
5. Шенк Й., Люнген Х. Б. Потенциал эффективного применения процессов прямого восстановления и восстановительной плавки в Европе // Черные металлы. 2017. № 2. С. 18–22.
6. Получение порошка железа путем прямого восстановления титаномагнетитов / Н. Н. Гришин и др. // Технология металлов. 2009. № 12. С. 38–45.
7. Способ пирогидрометаллургического получения порошка железа из титано-железистого сырья / Н. Н. Гришин и др. // Синтез знаний в естественных науках: мат.-лы междунар. науч.-практич. конф. В 2 т. / отв. ред. В. А. Наумов; Перм. гос. нац. ун-т; Естественнонаучн. ин-т. Пермь, 2011. Т. 2. Рудник будущего: проекты, технологии, оборудование. Пермь, 2011. С. 378–381.
8. Технологии прямого восстановления руд и концентратов с обогащением титаномагнетитов и кианитов / Н. Н. Гришин и др. // IX Конгресс обогатителей стран СНГ (26–28 февраля 2013 г.): сб. мат.-лов. М., 2013. Т. 1. С. 200–202.
9. Новые порошковые материалы на основе титаномагнетитов / Н. Н. Гришин и др. // 2-я всероссийская конференция с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (25–27 ноября 2015 г.). Апатиты: ИХТРЭМС РАН, 2015.
10. Ракитина Е. Ю., Гришин Н. Н., Нерадовский Ю. Н. Восстановление Fe из титаномагнетита и изучение продуктов реакции. Геология и стратегические полезные ископаемые Кольского региона // Труды XII всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии, посвящённой 80-летию со дня рождения акад. РАН Ф. П. Митрофанова (Апатиты, 6–7 апреля 2015 г.) / ред. Ю. Л. Войтеховский. Апатиты: К & М, 2015. С. 359–361.
11. Пат. 2606813 Рос. Федерация, МПК С 22 В 34/22, 34/12, 1/02, 3/04 (2006.01). Способ переработки ванадийсодержащего железотитанового концентрата / Ракитина Е. Ю., Гришин Н. Н., Нерадовский Ю. Н.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2015139911/02; заявл. 18.09.2015; опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1.



12. Пат. 2385962 Рос. Федерация, МПК С 22 В 34/12, 34/22, 1/02, 5/10 (2006.01). Способ переработки железотитанового концентрата / Гришин Н. Н., Касиков А. Г., Ракитина Е. Ю., Нерадовский Ю. Н.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2008134927/02; заявл. 26.08.2008; опубл. 10.04.2010, Бюл. № 10.
13. Родзевич А. П. Физико-химические основы металлургических процессов: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. 298 с.
14. Нерадовский Ю. Н. Исследование фазового состава титаномагнетита (на примере Колвицкого месторождения, Кольский п-ов) // Рациональное недропользование: сб. научн. тр. / под ред. С. Е. Гавришева. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова, 2014. С. 158–167.

#### **Сведения об авторах**

##### **Нерадовский Юрий Николаевич**

кандидат геолого-минералогических наук, Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
nerad@geoksc.apatity.ru

##### **Гришин Николай Никитович**

доктор химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
grishin@chemy.kolasc.net.ru

##### **Ракитина Елена Юрьевна**

лаборант, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

##### **Касиков Александр Георгиевич**

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
kasikov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Neradovsky Yury Nikolaevich**

PhD (Geology & Mineralogy), Geological Institute of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
nerad@geoksc.apatity.ru

##### **Grishin Nikolay Nikitovich**

Dr. Sc. (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
grishin@chemy.kolasc.net.ru

##### **Rakitina Elena Yuryevna**

Technician, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

##### **Kasikov Aleksandr Georgievich**

PhD (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
kasikov@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.340-345

УДК 546.776 : 546.05

## **СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ МОЛИБДЕНА**

**В. М. Орлов, М. Н. Мирошниченко, Т. И. Макарова**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

#### **Аннотация**

Рассматриваются процессы получения молибдатов кальция и магния методом спекания. Предложены варианты получения однородной шихты. Показано, что начальное спекание надо проводить при температуре не выше 600 °С. Для увеличения удельной поверхности синтезированного продукта в качестве прекурсора желательно использовать парамolibдат аммония.

#### **Ключевые слова:**

*синтез, молибдат кальция, молибдат магния, оксид молибдена, парамolibдат аммония, оксид кальция, основной карбонат магния.*

## SYNTHESIS OF COMPLEX OXIDES OF MOLYBDENUM

V. M. Orlov, M. N. Miroshnichenko, T. I. Makarova

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

### Abstract

The paper considers the processes of obtaining calcium and magnesium molybdates by sintering. The variants of obtaining homogeneous mixture are proposed. It has been shown that the first sintering should be carried out at a temperature no more than 600 °C. Ammonium paramolybdate is preferable to use for increasing the precursor specific surface.

### Keywords:

*synthesis, calcium molybdate, magnesium molybdate, molybdenum oxide, ammonium paramolybdate, calcium oxide, basic magnesium carbonate.*

Молибден находит широкое применение в современной технике как в виде чистого металла, так и в качестве компонента сплавов. Широкое применение нашли молибденсодержащие катализаторы, в частности в процессах переработки нефти. Большое значение в этом случае имеет величина удельной поверхности материала. Порошки молибдена с большой удельной поверхностью и мезопористой структурой частиц могут быть получены восстановлением сложных оксидов молибдена парами магния [1].

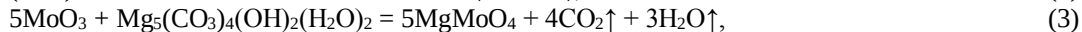
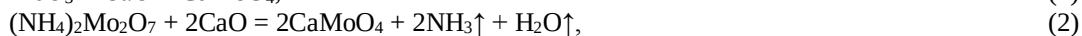
Цель настоящей работы — синтез молибдатов кальция и магния для использования в качестве прекурсоров при получении порошков молибдена магнито-термическим восстановлением.

По данным Международного центра дифракционных данных (International Centre for Diffraction Data), в системе Mg–O–Mo возможно существование соединений  $\text{MgMoO}_4$  и  $\text{Mg}_2\text{Mo}_3\text{O}_{11}$ , в системе Ca–O–Mo —  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{Ca}_5\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Ca}_8\text{Mo}_7\text{O}_{20}$ . В работе [2] показано, что при соотношениях  $\text{CaO} : \text{MoO}_3 \geq 1$  вплоть до 1100 °C единственным продуктом реакции является ортомолибдат кальция  $\text{CaMoO}_4$ . В области температур 1270–1370 °C обнаружено инконгруэнтно плавящееся соединение  $\text{Ca}_3\text{MoO}_6$ . Ниже 1270 °C оно диспропорционирует на термодинамически устойчивые фазы  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{CaO}$ . В работе [3] говорится, что в системе Mg–O–Mo обнаружены соединения  $\text{MgMoO}_4$  и  $\text{MgMo}_2\text{O}_7$ , а в системе Ca–O–Mo наряду с  $\text{CaMoO}_4$  образуется и  $\text{Ca}_3\text{MoO}_6$ , а димолибдат  $\text{MgMo}_2\text{O}_7$  термически неустойчив и плавится с разложением при 850 °C. В монографии [4] сказано, что в системе Mg–O–Mo известно существование соединений  $\text{MgMoO}_4$  и плавящееся инконгруэнтно  $\text{Mg}_2\text{Mo}_3\text{O}_{11}$ . Таким образом, на практике возможен синтез следующих сложных оксидов:  $\text{MgMoO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{Ca}_3\text{MoO}_6$ .

Известно, что для получения сложных оксидов молибдена используют золь-гель метод, синтез в водных растворах [5] и спекание исходных оксидов [6]. Также молибдаты двухвалентных элементов образуются при взаимодействии смесей оксидов или солей, разлагающихся при достаточно низкой температуре [3, 7]. Процесс синтеза интенсифицируется при использовании воды в процессе смешивания реагентов [3].

К прекурсoram, используемым в процессе магнито-термического восстановления, не предъявляется требование монофазности. Поэтому наиболее удобным способом синтеза для наших целей является метод спекания.

В качестве исходных материалов служили оксид молибдена  $\text{MoO}_3$  марки «ч», оксид кальция  $\text{CaO}$  (марка «ч»), основной карбонат магния  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$  марки «ч» и парамолибдат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  (АПМ) марки «чда». Синтез осуществляли соответственно реакциям:



Смешивание реагентов проводили в керамической шаровой мельнице (объем мельницы 700 мл, количество шаров 37, диаметр шара 20 мм, скорость вращения 60 об·мин<sup>-1</sup>) на воздухе или в водной среде (т : ж = 1 : 1) а также с помощью верхнеприводной мешалки в воде (т : ж = 1 : 1), скорость вращения 300 об·мин<sup>-1</sup>.

$\text{MoO}_3$  и  $\text{CaO}$  (или  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ) смешивали в шаровой мельнице на воздухе в течение 6 ч. Поскольку оксид молибдена легко испаряется при относительно низкой температуре (давление паров 1 атм при температуре 734 °C), первое спекание вели при температуре 600 °C в течение 2–4 ч. После размолла и перемешивания полученный продукт вновь прессовали в таблетки и спекали при температуре 800 °C.

При использовании в качестве исходного материала парамолибдата аммония и оксида кальция смесь реагентов заливали водой при комнатной температуре. В процессе перемешивания с помощью верхнеприводной мешалки за счет выделения тепла при образовании гидроксида кальция [8] температура смеси возрастала до 50–55 °C. Уже после сушки при 100 °C в шихте присутствовало некоторое количество  $\text{CaMoO}_4$ . На термограмме подготовленной шихты (рис. 1) отмечаются эндопики при 470 и 723 °C, обусловленные разложением парамолибдата аммония. Этому же процессу соответствует потеря массы образца.

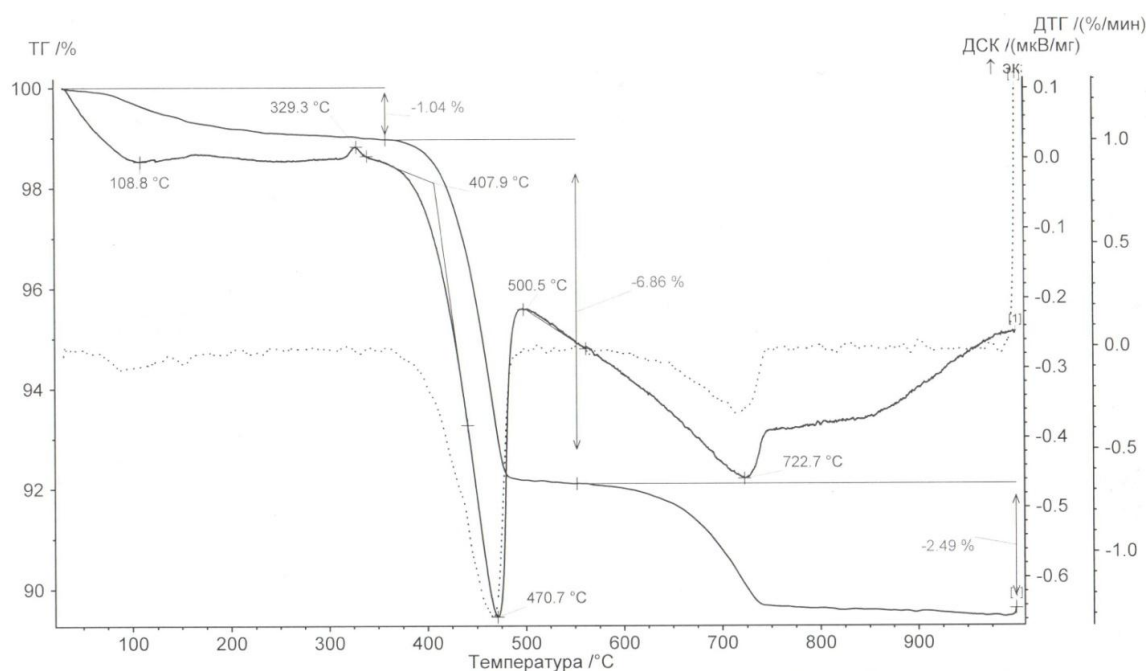


Рис. 1. ДТА–ТГА шихты  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \text{CaO}$

Состав продуктов синтеза молибдата кальция  $\text{CaMoO}_4$  приведен в табл. 1.

Таблица 1

Результаты синтеза молибдата кальция

| № п/п                                                                      | Спекание |       |      | Состав по РФА, %   |     | γ, г·см <sup>-3</sup> |
|----------------------------------------------------------------------------|----------|-------|------|--------------------|-----|-----------------------|
|                                                                            | №        | T, °C | t, ч | CaMoO <sub>4</sub> | CaO |                       |
| Шихта MoO <sub>3</sub> + CaO                                               |          |       |      |                    |     |                       |
| 1                                                                          | 1        | 600   | 6    | 60                 | 40  | –                     |
|                                                                            | 2        | 750   | 6    | 80                 | 20  | 0,88                  |
| 2                                                                          | 1        | 600   | 5    | 70                 | 30  | 0,81                  |
|                                                                            | 2        | 800   | 3    | 80                 | 20  | 1,08                  |
| Шихта (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + CaO |          |       |      |                    |     |                       |
| 3                                                                          | 1        | 600   | 4    | 80                 | 20  | 0,68                  |
|                                                                            | 2        | 800   | 4    | 80                 | 20  | 0,72                  |
| 4                                                                          | 1        | 600   | 4    | 80                 | 20  | 0,68                  |
|                                                                            | 2        | 800   | 4    | 80                 | 20  | 0,72                  |
| 5                                                                          | 1        | 600   | 5    | 95                 | 5   | 0,91                  |
|                                                                            | 2        | 1000  | 3    | 100                | –   | 0,84                  |

Данные, приведённые в табл. 1, подтверждают тот факт, что использование в качестве прекурсора разлагающихся при нагревании соединений облегчает синтез. Высокая реакционная способность шихты, содержащей парамолибдат аммония, позволила уже после термообработки в течение 5 ч при температуре 600 °C получить продукт с содержанием фазы  $\text{CaMoO}_4$  на уровне 95 %. После повторного спекания при температуре 1000 °C получен чистый по данным рентгенофазового анализа  $\text{CaMoO}_4$  (рис. 2, а).

Состав продуктов синтеза в зависимости от состава шихты и условий спекания при получении молибдата магния приведен в табл. 2. Полученный продукт по данным РФА представляет собой смесь молибдатов близкого состава. Шихтовка в шаровой мельнице при отношении  $t : ж = 1$  позволила уже после повторного спекания при 800 °C получить однофазный продукт  $\text{MgMoO}_4$ . Аналогичный результат достигнут при смешивании шихты мешалкой и использовании в качестве молибденсодержащего соединения парамолибдата аммония (опыт 7, табл. 2). При этом удельная поверхность продуктов синтеза с использованием в качестве прекурсора парамолибдата аммония на порядок больше. Аналогично синтезу молибдата кальция, увеличение температуры второго спекания до 1000 °C также позволило получить однофазный продукт  $\text{MgMoO}_4$  (рис. 2, б).

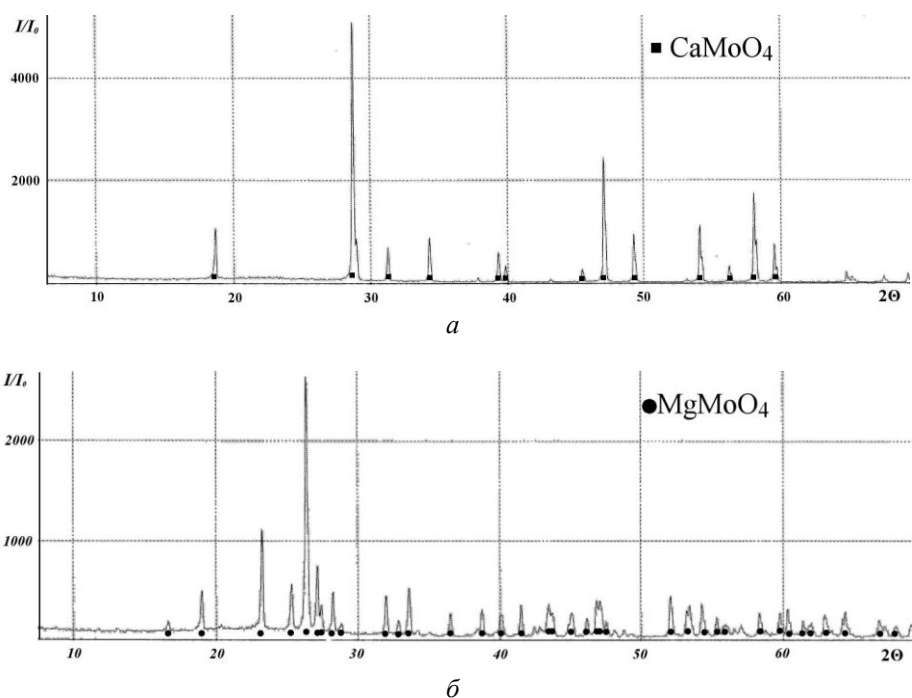


Рис. 2. Рентгенограммы молибдатов кальция и магния:  
 а —  $\text{CaMoO}_4$  ( $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \text{CaO}$ ,  $T_{\text{сп}} = 1000^\circ\text{C}$ ,  $t = 3$  ч, насыпью);  
 б —  $\text{MgMoO}_4$  ( $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $T = 900^\circ\text{C}$ ,  $t = 4$  ч, насыпью)

Таблица 2

Результаты синтеза молибдатов магния

| №<br>п/п                                                                                                                                                                 | Условия<br>смешивания | Спекание |       |      | Состав по РФА, %   |                                                 | γ, г·см <sup>-3</sup> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------|-------|------|--------------------|-------------------------------------------------|-----------------------|
|                                                                                                                                                                          |                       | №        | T, °C | t, ч | MgMoO <sub>4</sub> | Mg <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>11</sub> |                       |
| Шихта MoO <sub>3</sub> + Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>                                               |                       |          |       |      |                    |                                                 |                       |
| 1                                                                                                                                                                        | ШМ*                   | 1        | 600   | 4    | 50                 | 50                                              | 0,8                   |
| 2                                                                                                                                                                        | ШМ                    | 1        | 600   | 4    | 60                 | 40                                              | —                     |
|                                                                                                                                                                          |                       | 2        | 600   | 4    | 75                 | 25                                              | 1,0                   |
| 3                                                                                                                                                                        | ШМ                    | 1        | 600   | 5    | 60                 | 40**                                            | 0,9                   |
|                                                                                                                                                                          |                       | 2        | 800   | 4    | 100                | —                                               | 1,3                   |
| 4                                                                                                                                                                        | Мешалка               | 1        | 600   | 5    | 85                 | 15                                              | 0,8                   |
|                                                                                                                                                                          |                       | 2        | 1000  | 4    | 100                | —                                               | 1,7                   |
| Шихта (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> |                       |          |       |      |                    |                                                 |                       |
| 5                                                                                                                                                                        | Мешалка               | 1        | 500   | 2    | 70                 | —                                               | —                     |
|                                                                                                                                                                          |                       | 2        | 500   | 5    | 80                 | 20                                              | 0,9                   |
| 6                                                                                                                                                                        | Мешалка               | 1        | 500   | 3    | 60                 | 40                                              | 0,8                   |
| 7                                                                                                                                                                        | Мешалка               | 1        | 600   | 5    | 70                 | 30**                                            | 0,6                   |
|                                                                                                                                                                          |                       | 2        | 800   | 4    | 100                | —                                               | 0,7                   |
| 8                                                                                                                                                                        | Мешалка***            | 1        | 600   | 5    | 90                 | 10**                                            | —                     |
|                                                                                                                                                                          |                       | 2        | 1000  | 2    | 100                | —                                               | 1,5                   |

\* ШМ — шаровая мельница.

\*\*  $\text{MgCO}_3$ .

\*\*\*  $T : \text{ж} = 1 : 3$ .

Дифференциально-термический анализ подготовленной шихты  $\text{MoO}_3 + \text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  не выявил тепловых эффектов, соответствующих образованию синтезируемых соединений (рис. 3, а). Эндоэффекты при 115, 278 и 454 °C, сопровождающиеся ступенчатой убылью массы, относятся к дегидратации как кристаллогидратной воды, так и координационной воды, а также к частичному разложению основного карбоната с образованием  $\text{MgO}$  и  $\text{MgCO}_3$  (экзотермический пик при 513 °C).

На термограммах шихты АПМ +  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (рис. 3, б) эндоэффекты при 224 и 395 °C, сопровождающиеся убылью массы, имеют отношение к разложению парамолибдата аммония. Экзопик при 364

°C относится, вероятно, к окислению азота. Поскольку на рентгенограммах образцов, полученных после проведения термического анализа (рис. 4), рефлексy соответствуют молибдатам, то можно предположить, что реакция синтеза начинается с момента образования MgO при частичном разложении основного карбоната, а далее идет диффузионный процесс, обусловленный разложением  $\text{MgCO}_3$  [9].

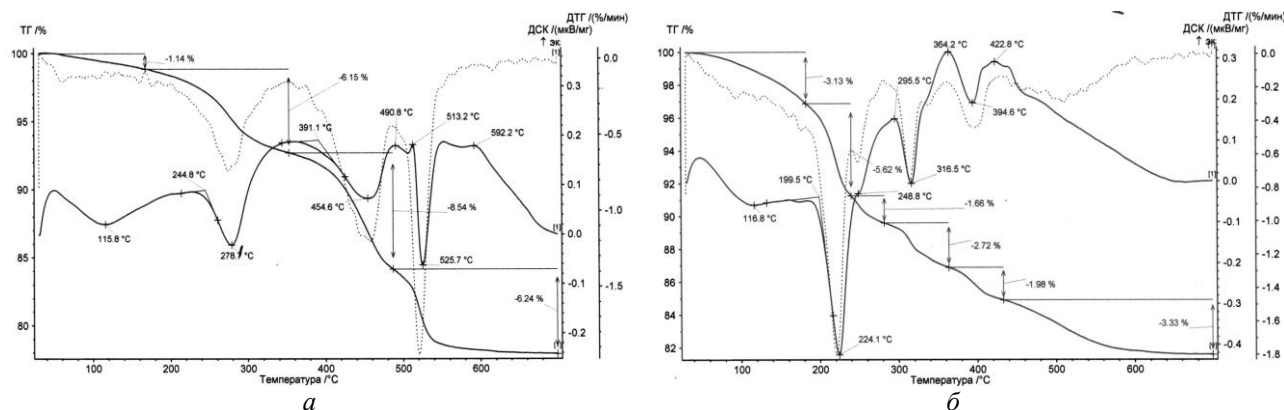


Рис. 3. Кривые ДТА–ТГА шихты для получения молибдата магния:  
 а —  $\text{MoO}_3 + \text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ; б —  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$

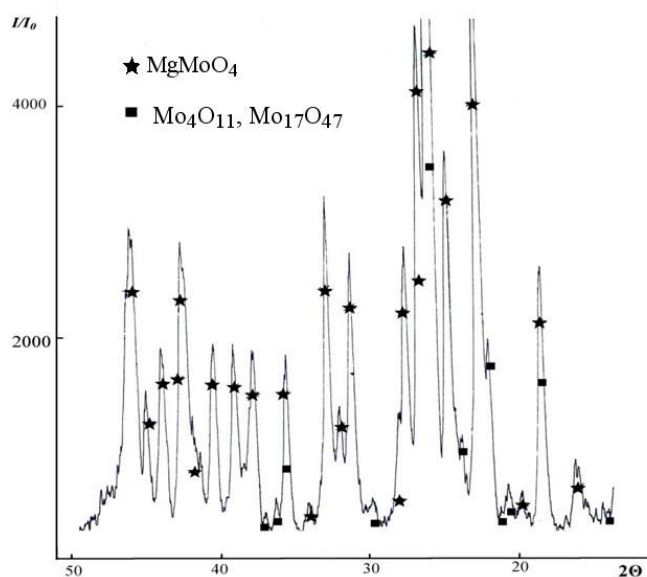


Рис. 4. Дифрактограмма шихты  $\text{MoO}_3 + \text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  после дифференциально-термического анализа с нагревом до 800 °C

Таким образом, в качестве исходного компонента для получения молибдатов магния и кальция рекомендуется использовать как оксид молибдена (VI), так и парамолибдат аммония. Для получения молибдата кальция использование карбоната кальция нежелательно, так как температура его разложения выше температуры плавления  $\text{MoO}_3$ . Насыпная плотность молибдатов повышается с 0,8 до 1,7 г·см<sup>-3</sup> при увеличении температуры синтеза до 1000 °C. Синтезированные молибдаты кальция и магния использованы в качестве прекурсоров при восстановлении парами магния. Получены порошки молибдена с величиной удельной поверхности до 19 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> и мезопористой структурой частиц. Это в 4 раз превышает удельную поверхность порошка, полученного восстановлением  $\text{MoO}_3$ .

#### Литература

1. Колосов В. Н., Мирошниченко М. Н., Орлов В. М. Влияние состава прекурсора и условий восстановления на свойства магниетермических порошков молибдена // Неорганические материалы. 2017. Т. 53, № 10. С. 1081–1086.
2. О молибдатах и вольфраматах элементов II группы Периодической системы Д. И. Менделеева / В. И. Кривобок [и др.] // Химия соединений Мо (VI) и W (VI): сб. науч. тр. Новосибирск: Наука, 1979. С. 119–158.

3. Мохосоев М. В., Базарова Ж. Г. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I–IV групп. М.: Наука, 1990. 256 с.
4. Казенас Е. К. Термодинамика испарения двойных оксидов. М.: Наука, 2004. 551 с.
5. Пат. 2049068 Рос. Федерация, МПК<sup>6</sup> C01G39/00, C01F11/00 (2006.01). Способ получения молибдата кальция / Патрушев В. А.; Патрушев В. А. № 92015883/26; заявл. 31.12.1992; опубл. 27.11.1995.
6. Синтез сложных оксидов редких элементов IV и V групп (обзор) / Э. П. Локшин и др. // Стекло и керамика. 2005. № 8. С. 14–18.
7. Пат. 2113408 Рос. Федерация, МПК<sup>6</sup> C 01 G 41/00, C 01 F 11/00 (2006.01). Способ получения вольфраматов щелочноземельных элементов / Гаркушин И. К., Мифтахов Т. Т., Величко А. А. и др.; Самарский государственный технический университет. № 95111946/25; заявл. 11.09.1995; опубл. 20.06.1998, Бюл. № 17.
8. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие для вузов. М.: Химия, 2000. 480 с.
9. Термический анализ минералов и горных пород / В. П. Иванова и др. Л.: Недра, 1974. 400 с.

#### *Сведения об авторах*

##### **Орлов Вениамин Моисеевич**

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
orlov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Мирошниченко Марина Николаевна**

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
tantal@chemy.kolasc.net.ru

##### **Макарова Татьяна Иосифовна**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН,  
г. Апатиты, Россия

##### **Orlov Veniamin Moiseevich**

Dr. Sc (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
orlov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Miroshnichenko Marina Nikolaevna**

PhD.(Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
tantal@chemy.kolasc.net.ru

##### **Makarova Tatiana Iosifovna**

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.345-349

УДК 542.61 : 546.98

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭКСТРАКЦИИ ПАЛЛАДИЯ ЭКСТРАГЕНТОМ ОКСИМНОГО ТИПА**

**А. М. Петрова, А. Г. Касиков**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

#### **Аннотация**

Кратко рассмотрено современное состояние в области технологии жидкостной экстракции Pd, показана перспективность использования экстрагентов оксимного типа для этих целей. Получены данные по кинетике экстракции Pd из солянокислых растворов β-гидроксиоксимом типа LIX 84I марки “Mextral 84H” как чистым, так и модифицированным третичным амином Alamine 336. Установлено, что эффективная экстракция палладия возможна при применении 20–30 об. %-х растворов Mextral 84H, при этом экстракционное равновесие достигается за 60 мин. Использование третичных аминов в качестве кинетического акселератора не достаточно эффективно, однако кислотная резэкстракция палладия 6 моль/л HCl из модифицированного третичным амином оксима протекает легче, что позволяет не использовать комплексообразующие реагенты и облегчить переработку резэкстрактов.

#### **Ключевые слова:**

*жидкостная экстракция, палладий, β-гидроксиоксим, Mextral 84H, третичные амины, Alamine 336.*

A. M. Petrova, A. G. Kasikov

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

### Abstract

The paper considers briefly the current state in the field of Pd SX technologies, the prospects of using oxime type extractants for these purposes have been shown. Kinetic data of Pd extraction with LIX 84I-type extractant (Mextral 84H) by itself and modified one with tertiary amine (Alamine 336) from HCl media were obtained. The effective extraction of palladium is possible using 20–30 % (v/v) Mextral 84H in hydrocarbon diluent, extraction equilibrium is reached in 60 minutes. The use of tertiary amines as a kinetic accelerator is not effective enough, however, acidic stripping of palladium from the tertiary amine-modified oxime using 6 mol/L HCl proceeds more easily, which allows not to use complexing reagents and facilitating the processing of re-extracts.

### Keywords:

SX, palladium,  $\beta$ -hydroxyoxime, Mextral 84H, tertiary amine, Alamine 336.

Палладий — металл платиновой группы, основной областью применения которого является производство автомобильных катализаторов (~ 78 %). За последний год стоимость палладия возросла почти на 50 % из-за ужесточения экологического законодательства в ряде стран и последующего увеличения спроса на металл со стороны автопроизводителей [1]. Такая ситуация на рынке может стимулировать интерес производителей, в частности ЗАО «Норильский никель», к переходу на более эффективные технологии извлечения палладия с вовлечением в переработку нетрадиционных видов сырья (как различных промпродуктов, так и вторичного сырья).

Одним из перспективных гидрометаллургических методов выделения, очистки и концентрирования палладия является технология жидкостной экстракции.

Для извлечения палладия из хлоридных растворов могут быть использованы экстрагенты класса алкиламинов (соли аминов и ЧАО, а также их смеси) [2]. Однако применение аминов в технологических процессах для экстракции палладия ограничивается из-за достаточно низкой селективности экстракции в присутствии платины и других МПГ, а также затруднений на стадии реэкстракции [2, 3]. С точки зрения реэкстракции более перспективны бинарные смеси аминов с ЧАО [2].

Для выделения палладия из растворов различного состава изучались свойства ряда Р- и S-содержащих экстрагентов: тиофосфиновых кислот (Суапех 301, 302) [4], фосфинсульфида (Суапех 471Х) [3], диалкилсульфоксидов [5], производных 8-оксихинолина (Келех 100), алкиламидов [3] и т. п.

В заводской практике для экстракции палладия нашли применение экстрагенты класса диалкилсульфидов (Оупним-процесс, INCO-процесс, ЮАР) и ароматических гидроксиоксимумов (MRR-процесс, Великобритания и ЮАР) [6].

Диалкилсульфиды отличаются высокой селективностью экстракции палладия, однако экстракционное равновесие в системе устанавливается в течение 2–3 ч [3]. Известно, что добавка третичных аминов в экстрагент действует как кинетический акселератор, снижая время достижения равновесия до минут. Однако данные о селективности смешанных экстрагентов отсутствуют [3]. Кроме того, экстрагенты класса алкилсульфидов имеют высокую стоимость, что снижает их коммерческую доступность.

Последнее время больше внимания уделяется изучению экстракции палладия реагентами оксимного типа, в частности  $\alpha$ - и  $\beta$ -гидроксиоксимами (LIX 63, LIX 64, LIX 84I, LIX 984 и т. п.) [7–11], нашедшими применение в промышленности для экстракции меди. Подобные реагенты (особенно  $\beta$ -гидроксиоксимумы) в настоящее время производятся в достаточно большом количестве для нужд медной промышленности и являются коммерчески доступными.

Относительным недостатком  $\beta$ -гидроксиоксимумов (LIX 64, LIX 84I и др.) как экстрагентов палладия является медленная кинетика процесса. По сравнению с  $\alpha$ -гидроксиоксимами (LIX 63) скорость установления экстракционного равновесия в системах с  $\beta$ -гидроксиоксимами в ~ 6 раз ниже [12]. В то же время из опыта использования в гидрометаллургии меди известно о меньшей химической устойчивости и склонности  $\alpha$ -гидроксиоксимумов к гидролизу в кислых средах [9]. Также имеется сообщение об их окислении в присутствии Ir (IV) в среде 3–6 моль/л HCl [8], что ограничивает их применение для технологических растворов, содержащих МПГ. Кроме того, имеются затруднения на стадии реэкстракции [3].

Поэтому хелатирующие  $\beta$ -гидроксиоксимумы более перспективны для экстракционного извлечения палладия из кислых растворов. Известно, что ароматический  $\beta$ -гидроксиоксимный реагент LIX 64 применялся в MRR-процессе [6]. При этом для ускорения кинетики экстракции в качестве акселератора использовали добавку в экстрагент первичного амина (Primene JMT) [3]. Среди современных экстрагентов оксимного типа одним из наиболее перспективных для селективной экстракции палладия из кислых растворов считается ароматический кетоксим LIX 84I [10, 11]. Показано, что данный экстрагент устойчив к кислотному гидролизу при соблюдении

операционных условий (реэкстракции при  $C(\text{HCl}) \leq 6$  моль/л) [10]. По данным [13], подобный экстрагент, модифицированный первичным амином, применялся для извлечения палладия на одном из заводов ЮАР.

В настоящей работе изучено влияние некоторых параметров на кинетику экстракции палладия (II) из солянокислых растворов оксимным экстрагентом типа LIX 84I марки “Mextral 84H”, в том числе проверена возможность применения в качестве кинетического акселератора добавки третичных аминов.

Для приготовления экстрагента в работе использовали коммерческие образцы экстрагентов: оксим марки “Mextral 84H”, производства HalloChem (Китай), содержащий  $\leq 65$  % 2-гидрокси-5-нонилацетофенона ( $\beta$ -гидроксиоксим, активный компонент) в углеводородном разбавителе; третичный амин марки “Alamine 336” производства BASF, содержащий  $> 95$  % третичных аминов  $\text{C}_8\text{--C}_{10}$ ; углеводородный разбавитель марки «РЖ-3», содержащий не более 5,5 % ароматических соединений (Россия). Исходный раствор, содержащий 3 г/л Pd, получали растворением палладиевого концентрата в царской водке по методике [14]. Рабочие растворы готовили разбавлением исходного с добавлением расчетных количеств концентрированной HCl. Используемые в работе реактивы соответствовали квалификации не ниже «Ч». Содержание палладия в водных растворах определяли методом ААСМ на приборе “Analyst”.

Экстракцию и реэкстракцию осуществляли при комнатной температуре ( $23 \pm 2$  °C) в конических колбах с перемешиванием фаз при помощи магнитных мешалок. Разделение фаз проводили в делительной воронке. Содержание палладия в фазе экстрагента рассчитывали по разности концентраций в исходной водной фазе и рафинате. На рис. 1 представлены данные по влиянию концентрации Mextral 84H в органической фазе на кинетику экстракции Pd (II) из 1 моль/л HCl. Как видно из рис. 1, равновесие в экстракционной системе устанавливается медленно, от 1 до 3–4 ч в зависимости от концентрации оксима в органической фазе. Очевидно, что использование концентрированного экстрагента позволяет более эффективно и оперативно извлекать палладий из раствора, однако при этом увеличивается вероятность соэкстракции примесей, особенно меди, если она присутствует в растворе. Кроме того, эффективность реэкстракции палладия из органической фазы резко снижается с ростом концентрации оксима. Из данных [10] следует, что эффективная реэкстракция палладия растворами HCl возможна лишь при содержании оксима в экстрагенте  $\leq 0,15$  моль/л ( $\leq 4$  об. %). Для извлечения палладия из более концентрированных экстрактов необходимы растворы комплексообразователей (тиомочевина или роданида аммония).

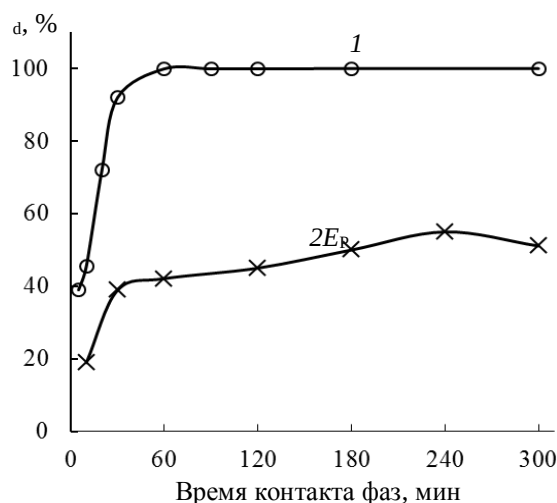


Рис. 1. Влияние концентрации оксима (Mextral 84H) на кинетику экстракции Pd (II) из 1 моль/л HCl.  $C(\text{Pd})_{\text{исх.}} = 0,5$  г/л,  $\text{O} : \text{B} = 1 : 1$ :  
1 — 30 об. % 84H; 2 — 5 об. % 84H, разбавитель РЖ-3

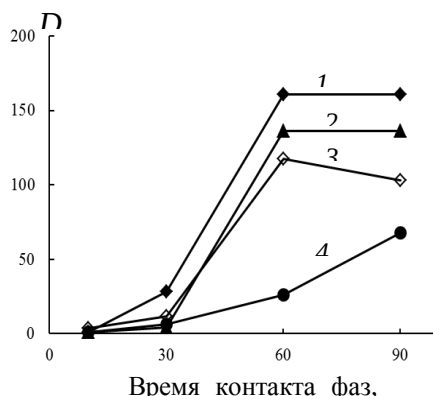
Результаты опробования различных реагентов для выделения палладия из экстракта на основе 5 об. % оксима представлены в таблице. Как видно из таблицы, количественная реэкстракция палладия не достигается даже из разбавленного экстрагента и при использовании комплексообразующих реагентов.

Результаты опробования различных реагентов для реэкстракции Pd (II) из 5 об. % Mextral 84H в РЖ-3

| Реэкстрагент                | 6 М HCl |      | 10 % тиомочевина |      | 10 % роданид аммония |      |
|-----------------------------|---------|------|------------------|------|----------------------|------|
| Время, мин                  | 10      | 60   | 10               | 60   | 10                   | 60   |
| $C(\text{Pd})_{\text{орг}}$ | 0,46    | 0,54 | 0,46             | 0,54 | 0,46                 | 0,54 |
| $C(\text{Pd})_{\text{р/э}}$ | 0,17    | 0,2  | 0,3              | 0,29 | 0,31                 | 0,3  |
| $E_{\text{р/э}}, \%$        | 37,0    | 37,0 | 65,2             | 53,7 | 67,4                 | 55,6 |



На рисунке 2 представлены данные по влиянию добавки третичного амина Alamine 336 на кинетику экстракции палладия.



2. Влияние концентрации оксима (Mextral 84I) и третичного амина (Alamine 336) на кинетику экстракции Pd (II) из 2 моль/л HCl.  $C(\text{Pd})_{\text{исх.}} = 0,9$  г/л,  $O : B = 1 : 1$ :

1 — 30 об. % 84I + 0,5 об. % 336; 2 — 20 об. % 84I + 0,5 об. % 336; 3 — 30 об. % 84I + 1,0 об. % 336; 4 — 15 об. % 84I + 0,5 об. % 336, разбавитель РЖ-3

Как видно из рис. 2, введение добавки третичного амина незначительно влияет на кинетику экстракции палладия. При использовании концентрированных растворов оксима (20–30 об. %) равновесие в системе также достигается не менее чем за 1 ч. При более низкой концентрации оксима равновесие не было достигнуто в течение 1,5 ч. Таким образом, из полученных данных следует, что введение третичного амина в систему с  $\beta$ -гидроксиоксимом не приводит к заметному улучшению кинетики экстракции палладия. Даже напротив, при повышении концентрации амина в экстрагенте с 0,5 до 1 об. % наблюдалось снижение коэффициентов распределения палладия (рис. 1, 2).

Однако следует отметить, что опробование 6 моль/л HCl для реэкстракции палладия из модифицированного экстрагента (30 об. % 84I + 1 об. % 336) показало увеличение степени реэкстракции за 1 ступень при  $O : B = 1 : 1$  до 44,7 % при времени контакта фаз 10 мин. При реэкстракции в условиях избытка водной фазы ( $O : B = 1 : 5$ ) степень извлечения удалось повысить до 78,9 %.

Таким образом, на основе проведенных исследований установлено, что эффективная экстракция палладия из солянокислых растворов возможна при применении концентрированных 20–30 об. %-х растворов экстрагента Mextral 84I. Применение третичных аминов в качестве кинетического акселератора оказалось недостаточно эффективным. Тем не менее использование оксима, модифицированного третичным амином, в некоторой степени улучшает кислотную реэкстракцию палладия, что может позволить не использовать комплексобразующие реагенты на этом этапе и облегчить дальнейшую переработку реэкстрактов. Вопрос влияния добавки третичного амина на селективность экстракции палладия Mextral 84I требует дополнительного изучения.

## Литература

1. CNN Money: сайт. URL: <http://money.cnn.com/2017/10/16/investing/palladium-prices-metal-gold/index.html> (дата доступа: 10.01.2018).
2. Жидкова Т. И. Экстракция палладия, платины и серебра некоторыми N, S-содержащими экстрагентами: автореф. дис. .... канд. хим. наук. Красноярск, 1997. 20 с.
3. Kislik V. S. Solvent extraction: classical and novel approaches. Elsevier, 2012. 555 p.
4. Nowier H. G. Separation and purification of palladium from aqueous solution by thiol derivatives // Arab J. of Nucl. Sci. and Applications. 2014. Vol. 47 (1). P. 53–60.
5. Pan L., Bao X., Gu G. Solvent extraction of palladium (II) and effective separation of palladium (II) and platinum (IV) with synthetic sulfoxide MSO // J. Min. Metall. Sect. B-Metall. 2013. Vol. 49 (1). P. 57–63.
6. Котляр Ю. А., Меретуков М. А., Стрижко Л. С. Металлургия благородных металлов. М.: МИСИС; Руда и металлы, 2005. Кн. 2. 392 с.
7. Thi Hong Nguen, Chong Ho Sonu, Man Seung Lee. Separation of Pt (IV), Pd (II), Rh (III) and Ir (IV) from concentrated hydrochloric acid solutions by solvent extraction // Hydrometallurgy. 2016. Vol. 164. P. 71–77.
8. Thi Hong Nguen, Man Seung Lee. Oxidation of LIX 63 and the subsequent separation of Pd (II), Pt (IV), Ir (IV) and Rh (III) by solvent extraction // Korean J. Met. Mater. 2016. Vol. 54, no. 10. P. 768–774.
9. Szymanowsky J. Hydroxyoximes and copper hydrometallurgy. Boca Raton, Florida: CRC Press Inc., 1993. 440 p.
10. Rane M. V., Venugopal V. Study on the extraction of palladium (II) and platinum (IV) using LIX 84I // Hydrometallurgy. 2006. Vol. 84. P. 54–59.
11. Park Process for the separation and recovery of palladium and platinum from spent automobile catalyst leach liquor using LIX 84I and Alamine 336 / B. R. Reddy et al. // J. Hazardous Materials. 2010. Vol. 180. P. 253–258.
12. Экстракция палладия (II) оксиоксимами / Т. М. Буслаева и др. // Изв. ВУЗов. Химия и Хим. технология. 1994. Вып. 1–2. С. 10–14.

13. Du Toit Z. Simulation of a palladium extraction circuit: Thesis MSc (Eng), University of Stellenbosch, 2006. 113 p. [Электронный ресурс] // Stellenbosch University Library and Information Services: сайт. URL: <http://scholar.sun.ac.za/handle/10019.1/4779> (дата доступа: 10.01.2018).
14. Остапчук И. С., Кузнецов А. П., Коротков В. А. Определение платины, палладия, родия, рутения, иридия, золота и серебра в концентратах платиновых металлов марок КП-1, КП-2, ОК и КПП // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80, №10. С. 17–20.

#### *Сведения об авторах*

##### **Петрова Анна Михайловна**

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Petrova\_am@mail.ru

##### **Касиков Александр Георгиевич**

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Kasikov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Petrova Anna Mihailovna**

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

Petrova\_am@mail.ru

##### **Kasikov Alexander Georgievich**

PhD (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

Kasikov@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.349-352

УДК 66.087.97

## **ЭЛЕКТРОМЕМБРАННАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ КОНДИЦИОННЫХ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ**

***Т. А. Седнева, В. И. Иваненко, М. Л. Беликов***

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

#### **Аннотация**

Разработан электромембранный метод переработки технологических солевых растворов сложного состава с получением концентрированных растворов азотной кислоты (до 750 г/л) и щелочей (до 600 г/л NaOH и KOH), пригодных для повторного и самостоятельного использования.

#### **Ключевые слова:**

*технологические солевые растворы, электродиализ, ионообменные мембраны, утилизация, кислоты, щелочи.*

## **ELECTROMEMBRANE RECYCLING OF TECHNOLOGICAL SOLUTIONS WITH RECEPTION OF STANDARD ACIDS AND ALKALIS**

***T. A. Sedneva, V. I. Ivanenko, M. L. Belikov***

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia*

#### **Abstract**

It has been developed a electromembrane method of processing of technological salt solutions of difficult structure with reception of the concentrated solutions of nitric acid (to 750 g/l) and alkalis (to g/l NaOH and KOH), suitable for repeated and independent use.

#### **Keywords:**

*technological salt solutions, electrodialysis, ionic membranes, recycling, acids, alkalis.*

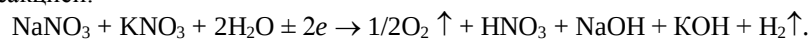
В настоящее время в европейских странах активно развиваются электродиализные проекты [1, 2] по утилизации отходов. Отсутствие эффективных технических решений переработки балластных солей в ценные продукты относится и к значительному количеству проблемных для дальнейшего обращения высокосолевых

нитратных отходов. Наиболее разработаны варианты извлечения из них некоторых ценных компонентов, но регенерация использованных при этом реагентов практически не решена.

Проведены исследования по примеру авторских разработок [3, 4] электродиализной рекуперации и концентрирования фтористоводородной кислоты, а также азотной кислоты и гидроксидов церия и/или лантана из технологических растворов, пригодных для повторного использования и реализации.

Электродиализ осуществляли в 3-камерном электродиализаторе фильтр-прессного типа с выбранными в результате предварительных тестирований (рис. 1) анионо- (МА-40) и катионообменными (МК-40 или МФ-4СК) мембранами с удовлетворительными коррозионными свойствами по схеме:

+ (Pt) HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> ||**МА**|| Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ||**МК**|| NaOH, KOH, (Ti) - с ожидаемой итоговой реакцией:



Электродиализу в межмембранном пространстве (средней камере) электродиализатора подвергали солевые растворы, содержащие (г/л): 57–147 Na<sup>+</sup>; 4–14 K<sup>+</sup>; 2–0,09 Ca<sup>2+</sup>; 142–305 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 2–4 Cl<sup>-</sup>; до 45 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

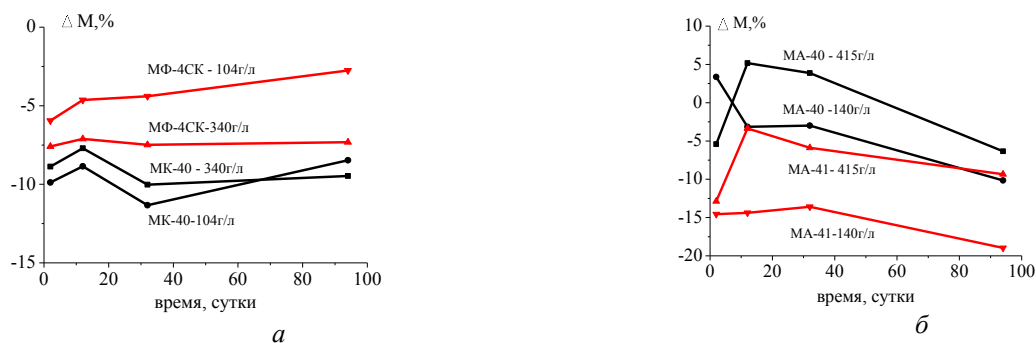


Рис. 1. Изменение массы (%) катионообменных мембран в щелочном растворе NaOH с KOH (а) и анионообменных — в растворе HNO<sub>3</sub> (б) различных концентраций (г/л) при температуре 40 °С

Задача исследования заключалась в изучении кинетики переноса основных ионов раствора Na, K<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> через ионообменные мембраны с целью определения наиболее оптимальных условий процесса. Эти условия должны обеспечить максимальное извлечение Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup> в концентрируемые растворы кислот и щелочей с наименьшими энергозатратами. Процесс осуществляли в периодическом режиме при непрерывной циркуляции анолита, солевого раствора и католита в соответствующих контурах. При этом первоначально для стартового ускорения электродиализа в качестве анолита использовали подкисленную, а католита — подщелоченную воду. При пропускании электрического тока от 1 до 3 А разогрев электролитов составлял соответственно от 26 до 32 °С. В процессе электродиализа контролировали содержание основных компонентов в потоках электролитов и изменение объемов последних.

Предварительными опытами было установлена необходимость глубокой очистки растворов от Ca<sup>2+</sup> до содержания менее 0,1 г/л во избежание образования в катодной камере на катионообменной мембране осадка гидроксида Ca(OH)<sub>2</sub> (рис. 2). Замечено, что в примембранном осадке при этом накапливаются щелочноземельные и амфотерные элементы, в то время как щелочные металлы Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> эффективно мигрируют через мембрану.

Представленные кинетические изменения концентраций рекуперированных HNO<sub>3</sub> и NaOH (рис. 3) указывают на возможность концентрирования в едином цикле кислоты примерно до 750 г/л HNO<sub>3</sub>, а щелочи до 600 г/л NaOH и более. Достижению высоких показателей способствует сокращение соотношения потоков анолита V<sub>а</sub> и католита V<sub>к</sub> относительно солевого раствора средней камеры V<sub>ск</sub>, выраженное в первоначальных объемах циркулирующих растворов: V<sub>ск</sub> : V<sub>а</sub> = 1 : 0,5–1,0 и V<sub>ск</sub> : V<sub>к</sub> = 1 : 0,4–0,6. В процессе электродиализа объем солевого раствора в средней камере сокращается, а объемы анолита и католита в разной степени возрастают, поскольку ионы переносятся через мембраны с гидратной оболочкой, количество воды в которой обусловлено рядом факторов: от свойств мембраны до типа ионов, состава электролитов и силы тока. Средний перенос воды с нитрат-ионами составляет 2,5 моль H<sub>2</sub>O/моль HNO<sub>3</sub>, а с катионами натрия и калия в среднем 0,25 моль H<sub>2</sub>O/моль NaOH. Таким образом, процесс электродиализа сопровождается убылью объема обессоливаемого раствора средней камеры за счет уноса воды с мигрирующими ионами. Соответственно, объем анолита и католита повышается, если этот перенос воды превышает ее разряд на электродах с образованием газообразных кислорода и водорода.

Проведение электродиализа при силе тока 1–3 А и напряжении 4–10 В обеспечивает извлечение из солевого раствора более 99 % ионов с выходом по току около 50–70 %. При этом производительность по миграции ионов и концентрированию кислоты, как и щелочи, составляет около 1 кг/м<sup>2</sup>ч при удельном расходе электроэнергии ~ 7,5 кВт·ч/кг. Более высокое концентрирование рекуперированных реагентов в периодическом процессе сопровождается снижением выхода по току и увеличением энергозатрат.

Улучшению параметров электродиализа способствуют повышение в солевом растворе концентрации целевых компонентов (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) и снижение остальных, примесных. Так, предварительная очистка от кальция обеспечивает снижение содержания в солевом растворе сульфат-иона и снижение его извлечения

в раствор азотной кислоты. Предпочтительно также использование растворов и с пониженным содержанием хлорид-ионов, поскольку их миграция в анодное пространство сопровождается их разрядом на аноде с образованием газообразного  $\text{Cl}_2$ . Минимальное содержание хлорид-ионов в перерабатываемых растворах при соблюдении необходимых мероприятий по ТБ должно обеспечивать содержание ядовитого хлор-газа в производственном помещении не более  $1 \text{ мг/м}^3$ .



Рис. 2. Катионообменная мембрана МК–40 с налетом осадка  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  на поверхности

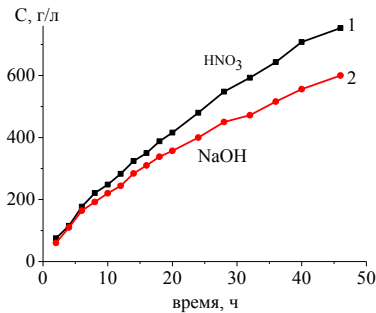


Рис. 3. Кинетика изменения концентрации  $\text{HNO}_3$  (1),  $\text{NaOH}$  (2) при электродиализе с плотностью тока  $15 \text{ А/дм}^2$

Снижение примесных элементов в солевом растворе может приближать составы рекуперированных растворов  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NaOH}$  к составу закупаемых реагентов: 57 %  $\text{HNO}_3$  (ГОСТ Р 53789-2010) и натрия едкого технического  $\text{NaOH}$  (ГОСТ 2263-79), а обессоленный раствор к технической воде.

Возможности разрабатываемого метода в отдельных опытах обессоливания исходного раствора и концентрирования кислот и щелочей представлены в табл. 1. Следует обратить внимание на то, что обессоленная вода по составу удовлетворяет техническим требованиям к «технической воде» и может быть использована в обороте.

Состав очищенного высокосолевого раствора и продуктов его электромембранной переработки: обессоленного раствора и рекуперированных растворов  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NaOH}$  с  $\text{KOH}$

| Компонент          | Содержание в продуктах электродиализа, г/л |              |                               |                                          |
|--------------------|--------------------------------------------|--------------|-------------------------------|------------------------------------------|
|                    | исходный раствор                           | обессоленный | анолит ( $\text{HNO}_3$ )     | католит ( $\text{NaOH}$ с $\text{KOH}$ ) |
| $\text{Na}^+$      | 146,2                                      | 0,093        | –                             | 270 (469,6 г/л $\text{NaOH}$ )           |
| $\text{K}^+$       | 13,6                                       | 0,0034       | –                             | 26 (37 г/л $\text{KOH}$ )                |
| $\text{Ca}^{2+}$   | 0,087                                      | 0,031        | –                             | 0,032                                    |
| $\text{Fe}^{2+}$   | –                                          | 0,002        | 0,001                         | 0,0008                                   |
| $\text{NO}_3^-$    | 305,5                                      | 4,93         | 653 (664 г/л $\text{HNO}_3$ ) | –                                        |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | 44,77                                      | 3,64         | 13,3                          | –                                        |
| $\text{Cl}^-$      | 3,93                                       | < 0,002      | < 0,007                       | –                                        |

Дальнейшая оптимизация метода связана с разработкой опытно-промышленного многосекционного трехкамерного электродиализатора с чередующимися в секциях камерами анолита, солевого раствора и католита, разделенными мембранами (рис. 4). Все аналогичные электролиты в секциях должны быть объединены в отдельные системы циркуляции. Секции должны быть заключены между широко применяемыми в аналогичных средах платинированными анодами и титановыми катодами с индивидуальными системами отвода электродных газов — кислорода и водорода.

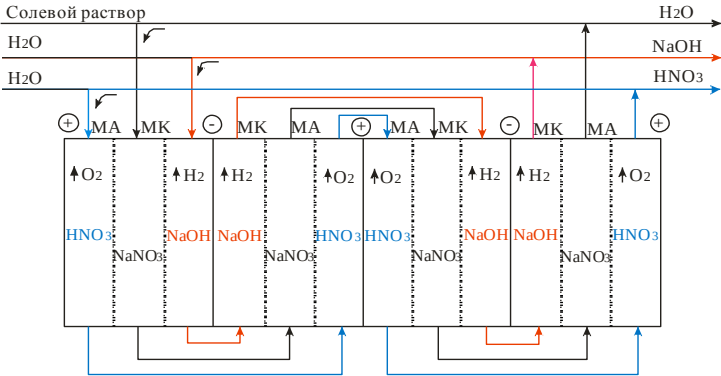


Рис. 4. Принципиальная схема многосекционного трехкамерного электродиализатора с анионо- (МА) и катионо- (МК) обменными мембранами фильтр-прессного типа для обессоливания технологического раствора (например,  $\text{NaNO}_3$ ) до воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ) с одновременной рекуперацией кислот ( $\text{HNO}_3$ ) и щелочей ( $\text{NaOH}$ )

## Литература

1. Применение электродиализа для получения кислоты и щелочи из концентрированного раствора сульфата натрия / С. И. Нифталиев и др. // ВГУИТ. 2014. № 4. С. 175–179.
2. Ferella F., Michelis I. De., Veglio F. Process for the recycling of alkaline and zinc–carbon spent batteries // Journal of Power Sources. 2008. No. 1. P. 78–82.
3. Седнева Т. А., Тихомирова И. А. Электромембранное концентрирование фтористоводородной кислоты // Мембраны. 2004. № 1 (21). С. 35–39.
4. Sedneva T. A. and Lokshin E. P. Electromembrane Hydrolysis of Cerium and Lanthanum Nitrates // Petroleum Chemistry. 2012. Vol. 52, no. 7. P. 533–540.

## Сведения об авторах

### Седнева Татьяна Андреевна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
sedneva@chemy.kolasc.net.ru

### Иваненко Владимир Иванович

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
ivanenko@chemy.kolasc.net.ru

### Беликов Максим Леонидович

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
belikov@chemy.kolasc.net.ru

### Sedneva Tatiana Andreyevna

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
sedneva@chemy.kolasc.net.ru

### Ivanenko Vladimir Ivanovich

Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
ivanenko@chemy.kolasc.net.ru

### Belikov Maksim Leonidovich

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
belikov@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.352-357

УДК 66.087.97

## ЭЛЕКТРОМЕМБРАННАЯ РЕКУПЕРАЦИЯ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ

**Т. А. Седнева, О. А. Тареева, Э. П. Локшин**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

### Аннотация

Представлен разработанный процесс электромембранной рекуперации фосфорной кислоты и щелочей Na и K из отработанных технологических растворов.

### Ключевые слова:

*фосфорная кислота, щелочи, ионообменные мембраны, электродиализ.*

## ELECTRO-MEMBRANE EXTRACTION OF PHOSPHORIC ACID FROM THE FULFILLED SOLUTIONS

**T. A. Sedneva, O. A. Tareyeva, E. P. Lokshin**

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia*

### Abstract

The developed process of electro-membrane extraction of phosphoric acid and alkalis Na and K from the fulfilled technological solutions, is presented

### Keywords:

*phosphoric acid, alkalis, membranes, electrodialysis.*

Новые мембранные технологии позволяют превращать соли в кислоты и щелочи с возможностью возвращения их в технологический процесс. Такие технологии разработаны для серноокислых солей щелочных металлов [1–4], в результате которых получают серную кислоту и щелочи. Однако большой объем литературы, посвященный мембранному электролизу, практически не содержит информации о рекуперации кислот и щелочей из многокомпонентных производственных растворов, содержащих минеральные соли металлов различной валентности и малодиссоциируемые соединения. Такими, например, являются фосфорнокислые растворы от сорбционной конверсии хибинского апатитового концентрата, содержащие кроме фосфорной кислоты различные количества  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и/или  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , ионов Mg, Ca, Sr, Al, Ti, Si, Mn, Fe, Th, U, F и лантаноидов (табл. 1), при переработке которых хотелось бы получить чистые растворы кислоты и щелочей.

Таблица 1

Содержание РЗМ и других компонентов в растворе после сорбционной конверсии апатитового концентрата

| Содержание, мг·л <sup>-1</sup> |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                 |       |                  |                 |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------|------------------|-----------------|
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |       |                  |                 |
| 8,919                          | 26,11                          | 52,49                          | 6,107                          | 23,19                          | 4,246                          | 1,267                          | 4,454                           |       |                  |                 |
| Содержание, мг·л <sup>-1</sup> |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                 |       |                  |                 |
| Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ΣTr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |       |                  |                 |
| 0,460                          | 2,155                          | 0,324                          | 0,819                          | 0,00773                        | 0,454                          | 0,0475                         | 131,1                           |       |                  |                 |
| Содержание, мг·л <sup>-1</sup> |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                 |       |                  |                 |
| Na <sub>2</sub> O              | K <sub>2</sub> O               | MgO                            | CaO                            | SrO                            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub>               | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | MnO   | ThO <sub>2</sub> | UO <sub>2</sub> |
| 27480                          | 21,59                          | 8,768                          | 2947                           | 95,43                          | 316,6                          | 39,57                          | 165,3                           | 4,139 | 1,254            | 0,171           |
| Содержание, мг·л <sup>-1</sup> |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                 |       |                  |                 |
| SiO <sub>2</sub>               |                                |                                | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  |                                |                                | F                              |                                 |       |                  |                 |
| 324,5                          |                                |                                | 131800                         |                                |                                | 685                            |                                 |       |                  |                 |

Техника мембранного электролиза позволяет в первую очередь экстрагировать из солевого раствора одновалентные ионы сильных электролитов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  с получением одноосновных щелочей ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ) и одноосновных кислот ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ). Вопрос о концентрировании в продуктах электролиза ионов более высоких валентностей и слабых электролитов, вроде  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , остается открытым. Известно об исследовании электродиализной очистки фосфорной кислоты от переработки марокканского фосфоритового концентрата [5] в трёхкамерном электродиализаторе, снабжённом ионообменными мембранами.

По аналогии и на основе имеющегося опыта [6] изучали электродиализ фосфорнокислых растворов, полученных при сорбционной конверсии хибинского апатитового концентрата.

Процесс осуществляли в трёхкамерном электродиализаторе фильтр-прессного типа с анионо- и катионообменными мембранами по схеме:



При этом использовали отечественные мембраны: анионообменные MA-41 ( $\text{R}-(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ ) или MA-40 ( $\text{R}-\text{N}^+\equiv\text{N}\equiv\text{N}$ ) и катионообменные MF-4CK ( $\text{R}-\text{C}_2\text{F}_4\text{SO}_3^-$ ) или МК-40 ( $\text{R}-\text{SO}_3^-$ ). Солевой раствор подавали в среднюю камеру электродиализатора, отделённую от анодной камеры анионообменной мембраной, а от катодной — катионообменной.

На рисунке 1 представлена кинетика накопления в катодной камере  $\text{NaOH}$  из технологического раствора (1) и чистого раствора  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  с повышенным содержанием натрия в пересчете на  $\text{NaOH}$  40 (2) и 150 (3) г·л<sup>-1</sup>. Очевидно, что выход по току (ВТ) переноса катионов  $\text{Na}^+$  в католит из технологического раствора понижен за счет миграции сопутствующих катионов (сравнительные кривые 1 и 2). Положение кривой 3 указывает на возможность интенсификации процесса электродиализа с использованием более концентрированных растворов. При электродиализе технологического раствора выявлено образование на поверхности катионообменной мембраны со стороны солевого раствора и в католите осадка, идентифицируемого РФА как гидроксилapatит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , содержащий небольшое количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (рис. 2). В дальнейшем накопление этого осадка на мембране может привести к ее «отравлению» — снижению транспортных характеристик.

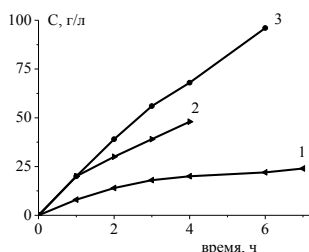


Рис. 1. Зависимость концентрирования  $\text{NaOH}$  из технологического (табл. 1) и модельных растворов  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (2, 3), содержащих в пересчете на  $\text{NaOH}$ : 1 — 35; 2 — 40; 3 — 150 г·л<sup>-1</sup> при электродиализе с плотностью тока 7,5 А·дм<sup>-2</sup>

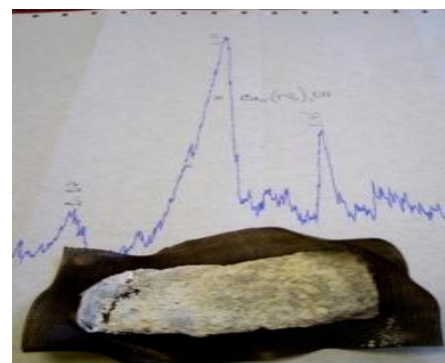


Рис. 2. Мембрана MF-4CK с налетом осадка  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

Данные таблицы 2 указывают на возможность достижения со временем практически полного извлечения из солевого раствора в католит катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  (> 99,9 %) с соизвлечением ионов Mg, Ca, Sr, Mn до 90–95 % и около 50 %  $\Sigma\text{Tr}$ , Th, U, F, Al, Ti, Si, Fe. Однако одновременно в анолит мигрирует только около 34 % фосфат-ионов с формированием в нем фосфорной кислоты и около 60 % фторид-ионов до остаточного содержания в солевом растворе около 0,3 г·л<sup>-1</sup> F, остающегося далее неизменным.

Таблица 2

Доля компонентов, извлечённых в католит и анолит из фосфатного раствора центральной камеры электродиализатора, в зависимости от продолжительности процесса, отн. %

| Время, ч | Na    | K    | Mg                | Ca   | Sr   | Al                     | Ti   | Si   |
|----------|-------|------|-------------------|------|------|------------------------|------|------|
| 0        | 100   | 100  | 100               | 100  | 100  | 100                    | 100  | 100  |
| 4        | 97,1  | 84,1 | 37,9              | 75,1 | 88,3 | 24,8                   | 41,5 | 41,4 |
| 6        | 99,99 | 99,4 | 92,3              | 95,7 | 95,7 | 51,2                   | 60,9 | 67,7 |
|          | Mn    | Fe   | $\Sigma\text{Tr}$ | Th   | U    | $\text{P}_2\text{O}_5$ | F    |      |
| 0        | 100   | 100  | 100               | 100  | 100  | 100                    | 100  |      |
| 4        | 45,8  | 42,7 | 65,6              | 41,2 | 41,1 | 33,9                   | 59,8 |      |
| 6        | 90,0  | 45,0 | 90,2              | 65,6 | 59,7 | 55,2                   | 67,5 |      |

Таким образом, показано, что процесс трехкамерного электродиализа может оказаться эффективным для удаления щелочных металлов, что позволяет использовать для сорбционной конверсии сульфокатионит в  $\text{Na}^+$ -форме, исключив предварительную регенерацию сорбента в форму  $\text{H}^+$ -форму. В то же время лишь частичное удаление  $\text{F}^-$  и особенно фосфат-ионов ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) электродиализом с использованием анионообменных мембран недостаточно эффективно. Рациональнее показался процесс очистки фосфорной кислоты от катионов в двухкамерном электродиализаторе с катионообменной мембраной (рис. 3), разделяющей солевой раствор (анолит) и католит, в котором в течение времени процесса концентрируется щелочь.

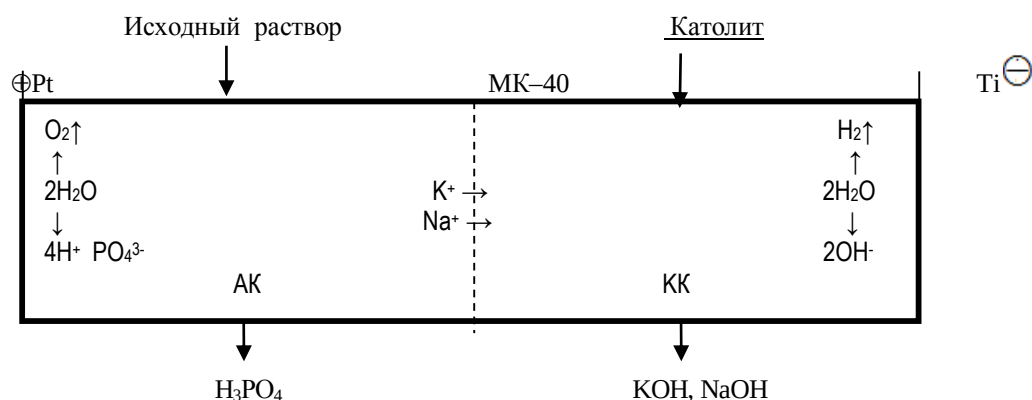


Рис. 3. Принципиальная схема очистки фосфорнокислого раствора в двухкамерном электродиализаторе: АК — анодная камера, КК — катодная камера)

Предварительно была проведена дополнительная очистка фосфорнокислого раствора от кальция, фтора и других элементов. Для сорбции были использовали сорбенты в той же форме, что и при сорбционной конверсии апатитового концентрата. Результаты по сорбционной доочистке обогащённого натрием фосфорнокислого раствора, проведенной при 20 °С в течение 2 ч и при соотношении  $V_p : V_c = 1,1 : 1$ , приведены в табл. 3, а по доочистке обогащённого натрием фосфорнокислого раствора, проведенной при 20 °С в течение 4 ч и при соотношении  $V_p : V_c = 0,65 : 1$ , в табл. 4.

Таблица 3

Изменение содержания примесей при сорбционной доочистке фосфорнокислого раствора сорбентом в  $\text{Na}^+$ -форме

| Раствор | Содержание, мг·л <sup>-1</sup> |                      |               |              |                |                         |                               |                |                         |              |
|---------|--------------------------------|----------------------|---------------|--------------|----------------|-------------------------|-------------------------------|----------------|-------------------------|--------------|
|         | $\text{Na}_2\text{O}$          | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{MgO}$  | $\text{CaO}$ | $\text{SrO}$   | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{MnO}$ |
| 1       | 20310                          | 21,4                 | 7,4           | 2761         | 80,0           | 268                     | 104,8                         | 20,9           | 138                     | 4,0          |
| 2       | 24250                          | 9,5                  | 4,6           | 319          | 4,5            | 239                     | 29,7                          | 23,1           | 148                     | 1,5          |
|         | $\text{ThO}_2$                 |                      | $\text{UO}_2$ |              | $\text{SiO}_2$ |                         | $\text{P}_2\text{O}_5$        |                | F                       |              |
| 1       | 1,60                           |                      | 0,20          |              | 1145,9         |                         | 265000                        |                | 420                     |              |
| 2       | 1,59                           |                      | 0,22          |              | 979,6          |                         | 264400                        |                | 410                     |              |

Примечание. 1 — исходный раствор; 2 — доочищенный раствор.



Таблица 4

Изменение содержания примесей при сорбционной доочистке фосфорнокислого раствора сорбентом в  $K^+$ -форме

| Раствор | Содержание, мг·л <sup>-1</sup> |                  |                 |      |                  |                                |                                 |                  |                                |     |
|---------|--------------------------------|------------------|-----------------|------|------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------|--------------------------------|-----|
|         | Na <sub>2</sub> O              | K <sub>2</sub> O | MgO             | CaO  | SrO              | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ΣTr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO |
| 1       | 121,6                          | 30550            | 6,57            | 2339 | 76,9             | 230                            | 105,9                           | 17,7             | 121                            | 3,5 |
| 2       | 49,2                           | 36340            | 1,72            | 108  | 1,7              | 130                            | 13,3                            | 14,6             | 97,2                           | 0,7 |
|         | ThO <sub>2</sub>               |                  | UO <sub>2</sub> |      | SiO <sub>2</sub> |                                | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   |                  | F                              |     |
| 1       | 1,50                           |                  | 0,20            |      | 24,6             |                                | 251850                          |                  | 190                            |     |
| 2       | 1,26                           |                  | 0,17            |      | 20,5             |                                | 251700                          |                  | 32                             |     |

Примечание. 1 — исходный раствор; 2 — очищенный раствор.

Из данных табл. 3 и 4 следует возможность эффективной доочистки от примесей щелочноземельных и редкоземельных металлов, а также марганца, в то время как очистка от алюминия, титана, железа, тория и урана за 2 ч не проходит совсем, а за 4 ч хотя и проходит, но в достаточно низкой степени. По-видимому, это объясняется тем, что в исследованных фосфорнокислых растворах основная часть алюминия, титан, железо, торий и уран входят в состав стабильных анионных комплексов или недиссоциированных молекул, в условиях эксперимента с трудом переходящих в катионные комплексы. Это подтверждается также тем (табл. 5), что при электролизе в двухкамерном электролизере, в то время как натрий и калий практически полностью мигрировали в катодит, основная часть алюминия и всё количество титана, железа, тория и урана оставались в анолите. Вероятно, предположить, что указанные элементы присутствовали в фосфорнокислом растворе либо в виде анионов, либо в виде нейтральных молекул.

Таблица 5

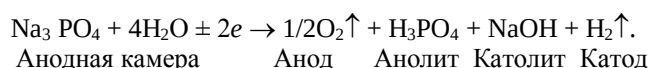
Распределение алюминия, титана, железа, тория и урана между продуктами электролиза в двухкамерном электролизаторе

| Раствор  | Содержание, мг·л <sup>-1</sup>    |                  |                                |                  |                 |
|----------|-----------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|
|          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ThO <sub>2</sub> | UO <sub>2</sub> |
|          | <i>Фосфатно-натриевый раствор</i> |                  |                                |                  |                 |
| Исходный | 238,7                             | 23,1             | 148                            | 1,585            | 0,190           |
| Анолит   | 145,3                             | 22,3             | 141                            | 1,215            | 0,161           |
| Катодит  | 64,2                              | 0,10             | 0,001                          | 0,0036           | 0,0012          |
|          | <i>Фосфатно-калиевый раствор</i>  |                  |                                |                  |                 |
| Исходный | 129,9                             | 14,6             | 97,2                           | 1,258            | 0,168           |
| Анолит   | 106,4                             | 14,5             | 97,0                           | 1,376            | 0,186           |
| Катодит  | 12,7                              | 0,075            | ≤ 0,001                        | 0,003            | 0,0004          |

Примечание. Отношение объёмов анодной  $V_a$  и катодной  $V_k$  камер 1 : 1.

Электролиз очищенных растворов, характеризующихся более высоким содержанием щелочных металлов, согласно рис. 1 должен быть более эффективным. А переход к двухкамерной схеме электролиза повысит его эффективность за счет исключения электромиграции фосфат-ионов из солевого раствора через анионообменную мембрану малодиссоциируемой фосфорной кислоты, особенно из несбалансированных кислых растворов ее фосфатов.

Таким образом, процесс очистки фосфорной кислоты в двухкамерном электролизаторе сводится к удалению из солевого раствора катионов в катодит. При этом процесс электромембранной рекуперации фосфорной кислоты может быть описан основной реакцией:



Очевидно, что вместе с натрием и калием из очищаемой фосфорной кислоты в щелочной раствор мигрирует 20–60 % от исходного содержания большинства примесных катионов. Минимальной миграцией в катодит характеризуются уран (2,9 %), торий (3,89 %), титан (5 %) и железо (4,4 %). С учетом низких исходных концентраций примесных элементов, суммарно не превышающих 1 г·л<sup>-1</sup>, после удаления 95–98 % калия и натрия получают довольно чистую фосфорную кислоту.

В таблице 7 представлены основные параметры электролиза в зависимости от плотности тока и соотношения потоков анолита и католита при достижении достаточно глубокой очистки фосфорной кислоты от щелочных металлов натрия или калия: до 1,1–1,5 г·л<sup>-1</sup> с получением в катодите щелочных растворов, содержащих до 100 г·л<sup>-1</sup> NaOH или KOH.



Таблица 6

Остаточное содержание компонентов К-фосфатного раствора после 6-часового электролиза в двухкамерном электролизере с мембраной МК-40 и извлечение компонентов из исходного раствора (анодной камеры)

| Компонент                           | Na <sub>2</sub> O              | K <sub>2</sub> O               | CaO                            | SrO                            | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| C°, мг·л <sup>-1</sup>              | 49,23                          | 36340                          | 108,2                          | 1,718                          | 1,239                          | 3,736                          | 0,563                          | 2,655                          |
| C <sup>к</sup> , мг·л <sup>-1</sup> | 123,2                          | 14040                          | 49,73                          | 0,624                          | 0,761                          | 3,115                          | 0,324                          | 1,53                           |
| Извлечение, %                       | 75,00                          | 66,05                          | 59,63                          | 68,14                          | 46,06                          | 26,8                           | 50,0                           | 59,41                          |
| Компонент                           | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| C°, мг·л <sup>-1</sup>              | 0,775                          | 0,278                          | 0,482                          | 0,0763                         | 0,169                          | 0,0226                         | 0,0237                         | 0,168                          |
| C <sup>к</sup> , мг·л <sup>-1</sup> | 0,46                           | 0,178                          | 0,332                          | 0,0498                         | 0,119                          | 0,0159                         | 0,0187                         | 0,137                          |
| Извлечение, %                       | 48,04                          | 43,86                          | 39,50                          | 42,66                          | 37,69                          | 38,48                          | 30,42                          | 28,99                          |
| Компонент                           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub>               | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO                            | ThO <sub>2</sub>               | UO <sub>2</sub>                |                                |                                |
| C°, мг·л <sup>-1</sup>              | 129,9                          | 14,64                          | 97,21                          | 0,683                          | 1,258                          | 0,168                          |                                |                                |
| C <sup>к</sup> , мг·л <sup>-1</sup> | 106,4                          | 15,84                          | 105,9                          | 0,593                          | 1,376                          | 0,186                          |                                |                                |
| Извлечение, %                       | 28,08                          | 5,0                            | 4,4                            | 23,3                           | 3,9                            | 2,9                            |                                |                                |

Таблица 7

Характеристика параметров электролиза при извлечении щелочных катионов натрия или калия в католит до остаточного содержания в фосфорной кислоте 1,1–1,5 г·л<sup>-1</sup>

| № п/п | Исходное содержание в анолите      |                                      |                                     | Условия электролиза   |                                 | Извлечение Na или K, % | Содержание в католите, г·л <sup>-1</sup> |      | ВТ щелочи, % |
|-------|------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------------------------|------|--------------|
|       | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , % | Na <sub>2</sub> O, г·л <sup>-1</sup> | K <sub>2</sub> O, г·л <sup>-1</sup> | i, А·дм <sup>-2</sup> | V <sub>a</sub> : V <sub>к</sub> |                        | NaOH                                     | KOH  |              |
| 1     | 34,6                               | 27,31                                | —                                   | 5                     | 1 : 0,5                         | 95,6                   | 67,6                                     | —    | 31           |
| 2     | 34,7                               | 25,50                                | —                                   | 15                    | 1 : 0,3                         | 95,7                   | 104,9                                    | —    | 20           |
| 3     | 34,4                               | —                                    | 30,55                               | 10                    | 1 : 0,4                         | 95,1                   | —                                        | 87,2 | 24           |
| 4     | 34,5                               | —                                    | 25,60                               | 5                     | 1 : 0,3                         | 94,9                   | —                                        | 97,2 | 22           |

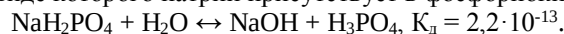
Выход по току (ВТ) щелочей при этом не превышает 31 %, что соответствует расходу электроэнергии около 33 кВт·ч/кг щелочи и указывает на превышение продолжительности процесса втрое против теоретически возможного.

В продолжительном электролизе Na и K могут быть извлечены из фосфатного раствора близко к 100 %, что, соответственно, повлечет за собой неоправданное увеличение времени процесса и еще больший расход электроэнергии.

Замечено, что ВТ выше при меньших значениях тока (меньше побочных явлений) и меньшем концентрировании (меньше встречный диффузионный поток из-за быстро возрастающей разности концентраций по обе стороны мембраны).

Процесс миграции катионов Na<sup>+</sup> и/или K<sup>+</sup> из технологического раствора в католит и концентрирования в нем щелочей осложнен.

Одна из возможных причин, кроме конкуренции примесных ионов, в низких значениях диссоциации дигидрофосфата натрия, в виде которого натрий присутствует в фосфорнокислом растворе.



Избыток свободной кислоты подавляет диссоциацию соли, вследствие чего содержание свободных катионов Na<sup>+</sup> в электролите меньше его аналитического содержания, что также сказывается на эффективности концентрирования щелочи NaOH или KOH в католите.

Однако перспективность электролизной рекуперации сорбционной ортофосфорной кислоты может быть оценена исходя из общей перспективы использования рекуперированных объемов фосфорной кислоты и едких щелочей.

## Литература

1. Inishibashi N., Katayama K., Imato T. Elektrolialytic dissotiation of water by using charge-mosaic membrane-polyelectrolytes solution system and application to preparation of acids and bases / Departament of Applied Chemistry, Hakozaki, Fukuoka 812, Japan.
2. Пат. 4999095 США, МКИ<sup>5</sup> В 01 D 13/02. Извлечение смеси кислот из смеси солей / Frederick P. Chlanda, Krishnamurthy N. Mani; Allied-Signal Inc. № 196829; заявл. 16.05.1988; опубл. 12.03.1991.
3. Пат. 392487 Австрия, МПК<sup>5</sup> С 25 В 1/16. Электрохимический способ разложения сульфатов щелочных металлов / Schmidt H., Boxan Ch., Kalleitner J.4 Lenzing Aktiengesellschaft. № 1225/89; заявл. 22.05.1989; опубл. 10.04.1991.
4. Заявка 60-40512 Япония, МКИ<sup>4</sup> С 25 В 1/16, 1/22. Способ и устройство для электролиза сульфатов щелочных металлов / Namabe K., Tsugeno M., Fukui J., Yanai M.; Kawasaki Heavy Ind. Ltd. № 54-82405; заявл. 28.06.1979; опубл. 11.09.1985.

5. Elleuch M. B. C., Amor B. M., Pourcelly G. Phosphoric acid purification by membrane process: Electrodeionization on ion-exchange textiles // Separation and Purification Technology. 2006. Vol. 51. P. 285–290.
6. Седнева Т. А., Локшин Э. П. Электромембранный гидролиз нитратов церия и лантана / Мембраны и мембранные технологии. 2012. Т. 2, № 2. С. 105–113.

#### **Сведения об авторах**

##### **Седнева Татьяна Андреевна**

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
sedneva@chemy.kolasc.net.ru

##### **Тареева Ольга Альбертовна**

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
belikov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Локшин Эфроим Пинхусович**

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
lokshin@chemy.kolasc.net.ru

##### **Sedneva Tatiana Andreyevna**

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
sedneva@chemy.kolasc.net.ru

##### **Tareeva Olga Albertovna**

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
belikov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Lokshin Efroim Pinkhusovich**

Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
lokshin@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.357-361

УДК 546.882'883 : 542.61

## **ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ КОЛУМБИТО-ТАНТАЛИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА**

**А. В. Смирнов, А. В. Нечаев, С. В. Шестаков, А. С. Сибилев**

*ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия*

#### **Аннотация**

Изучены условия вскрытия ниобия и тантала из колумбитового концентрата и природного колумбита-танталита растворами фтористоводородной и серной кислот. Показано определяющее влияние на степень извлечения обоих элементов концентрации кислот и температуры раствора, в меньшей степени влияние оказывают дисперсность концентрата и длительность контакта фаз. Проведены исследования по экстракционной очистке и разделению ниобия и тантала их фторидно-сернокислых растворов с получением оксидов ниобия и оксидов тантала требуемого качества с использованием октанола-1 в качестве экстрагента. Приведены данные о распределении природных радионуклидов между продуктами процесса выщелачивания.

#### **Ключевые слова:**

*колумбит-танталит, колумбитовый концентрат, фторидно-сернокислые растворы, экстракция, октанол-1, оксид ниобия, оксид тантала.*

## **EXTRACTION SEPARATION OF NIOBIUM AND TANTALUM WHILE PROCESSING COLUMBITE-TANTALITE CONCENTRATES OF DIFFERENT COMPOSITIONS**

**A. V. Smirnov, A. V. Nechaev, S. V. Shestakov, A. S. Sibilev**

*LTD “NPK Rusredmet”, Saint Petersburg, Russia*

## Abstract

Leaching of tantalum and niobium with a solution of sulphuric and hydrofluoric acids from columbite deposit and columbite-tantalite, was studied. Yield of both elements depends first of all on concentration of acids and solution temperature. Effect of concentrate dispersivity and time of leaching is weaker. There was presented the extraction and separation of niobium and tantalum of their fluoride and sulfuric acid containing solutions to obtain niobium oxides and tantalum oxides of the required quality using octanol-1 as extractant. Data for radioactive elements distribution among products of leaching were presented.

## Keywords:

*columbite-tantalite, columbite concentrate, fluoride and sulfuric acid containing solutions, solvent extraction, 1-octanol, niobium oxide, tantalum oxide.*

## Введение

В последние годы ниобий и тантал стали одним из важнейших факторов научно-технического прогресса, и по мере развития новых отраслей производства и техники их роль возрастает. Ниобий и тантал обладают уникальными физическими и химическими свойствами (тугоплавкость, жаропрочность, пластичность, коррозионная стойкость, магнитная емкость), благодаря которым они находят применение в ряде областей техники, а именно: при производстве электролитических конденсаторов (тантал, ниобий), легировании сталей (ниобий), жаропрочные и жаростойкие сплавы, в химическом машиностроении и др.

Обзор рынка редких металлов показывает высокую потребность в производстве ниобия и тантала как в виде чистых металлов, так и в виде их соединений, что выявляет перспективность и экономическую обоснованность данной работы. Глобальный рост производства стали продолжает значительно влиять на спрос ниобия и тантала.

К настоящему времени мировое производство ниобия и тантала в основном базируется на рудах пироклоровых и отчасти колумбито-танталитовых месторождений [1].

В СССР основным промышленным источником редкометалльного сырья для ниобия и тантала являлся лопарит [2]. В настоящее время минерально-сырьевая база России представлена комплексными рудами, при этом содержащими, помимо ниобия и тантала, также другие ценные компоненты, например титан и редкоземельные металлы (РЗМ). Нетрадиционный состав бедного ниобо-танталового сырья создает определенные трудности при обогащении и гидрометаллургической переработке, но позволяет получать в одном технологическом цикле ряд дефицитных продуктов: диоксид титана пигментных и непигментных марок, редкие металлы, их соединения и сплавы [3–5]. Сложный состав концентрата определяет многоступенчатость технологических схем его переработки в целях выделения индивидуальных соединений полезных компонентов. Среди других отечественных источников более богатого редкометалльного сырья следует отметить месторождения, которые являются источником традиционных для мировой практики концентратов, прежде всего, колумбито-танталитовых и пироклоровых (Малышевское, Свердловская обл., Зашихинское, Иркутская обл.). Однако такое сырье, включая как сами месторождения, так и минеральные концентраты, и его переработка требуют дополнительного изучения. Существующий опыт переработки ниобий- и танталсодержащего сырья (в первую очередь, лопаритового концентрата) практически не применим к колумбито-танталитам, что свидетельствует о необходимости создания новых методов и технологий.

Одним из потенциальных источников редких металлов может служить колумбитовый концентрат, производство которого планируется осуществлять в ближайшем будущем [6]. При этом освоение этого месторождения и переработка его колумбитового концентрата не является альтернативой лопаритовому концентрату. Напротив, с точки зрения государственных интересов это позволит нарастить производство тантала, оксида ниобия, в том числе металлургического сорта. Опыт переработки лопаритового концентрата (имеющего сложный состав и относящегося к нетрадиционному сырью) практически не применим к колумбиту, что свидетельствует о необходимости создания новых методов и технологий, применимых к колумбитовым концентратам. Отмечается, что существенно разнящийся набор и содержание примесных элементов в колумбитах различных месторождений не позволяет унифицировать технологию их переработки и вынуждает разработчиков в каждом отдельном случае искать собственные подходы [7].

В рамках выполнения работы в качестве исходного сырья привлечен колумбитовый концентрат; соотношение  $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{Ta}_2\text{O}_5$  в данном сырье близко ( $10 \div 15$ ) : 1; а также природный колумбит-танталит, в котором указанное соотношение близко к 1 : 1. Следует отметить, что колумбиты-танталиты различного происхождения и химического состава широко распространены на мировом рынке ниобий- и танталсодержащего сырья. На рис. 1 приведен сравнительный анализ преимуществ и недостатков использования колумбитового концентрата и колумбита-танталита в качестве исходного сырья для потенциального недропользователя. Из данных рис. 1 видно, что каждый из представленных источников имеет свои существенные преимущества и недостатки.

Основной целью работы является разработка промышленной технологии извлечения, разделения и получения пентаксидов ниобия и тантала с использованием в качестве исходного сырья колумбита-танталита (колтана) Конго и колумбитового концентрата российского происхождения с получением оксидов ниобия и тантала в качестве товарных продуктов для различных областей техники.

Технологическая схема предлагаемой технологии включает следующие основные стадии: сульфатно-фторидное вскрытие сырья → экстракционное разделение ниобия и тантала с очисткой их от примесей → получение  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

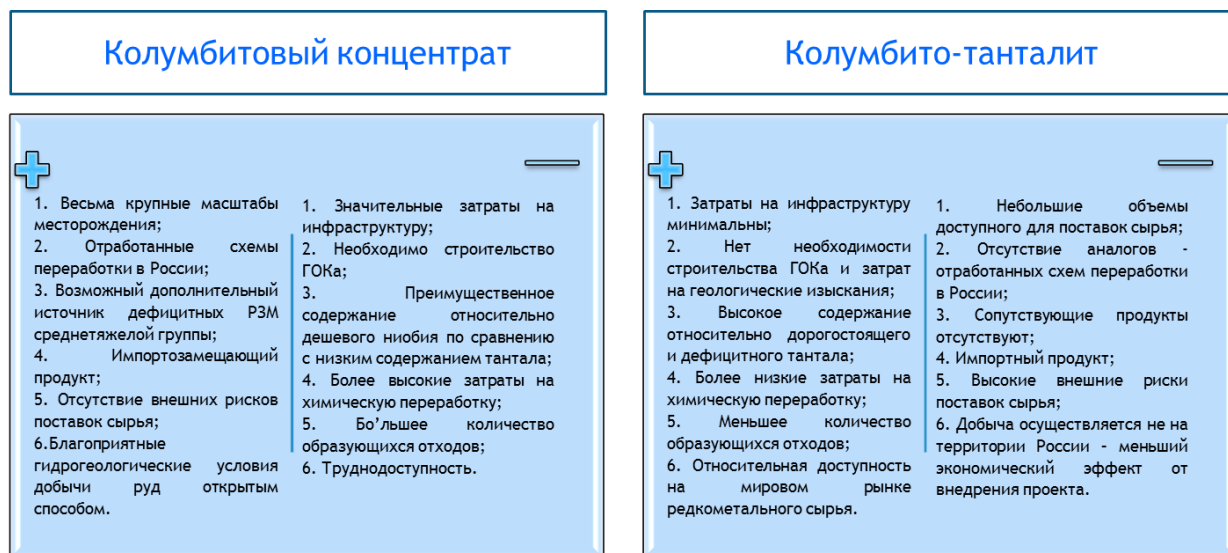


Рис. 1. Сравнительный анализ преимуществ и недостатков использования колумбитового концентрата и колумбита-танталита в качестве исходного сырья

Эксперименты проводили с колумбитовым концентратом состава, мас. %:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  — 50,5,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  — 4,1, Fe — 12,6, Mn — 1,9, W — 0,5, Si — 3,6, Al — 0,35, Ca — 0,07, Ti — 1,7, Zr — 0,6, Sn — < 0,2; и колумбитом-танталитом состава, мас. %:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  — 41,0,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  — 24,7, Fe — 14,1, Mn — 2,9, W — 1,3, Si — 0,47, Al — 0,2, Ca — 0,4, Ti — 0,6, Zr — 0,09, Sn — 2,5. Как видно из данных химического состава, содержания  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в обоих материалах близки (50,5 и 41,0 мас. % соответственно), однако значительно различаются содержания  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (4,1 и 24,7 мас. %).

Ранее нами показано [7], что определяющим условием для успешной организации экстракционного передела при переработке редкометаллических материалов, содержащих  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  в соотношении от 10 : 1 (например, колумбитовый концентрат Зашихинского месторождения) до 1 : 1 (природный колумбит-танталит), является процесс вскрытия исходного сырья. Испытаниями установлены параметры сульфатно-фторидного вскрытия обоих материалов: температура, концентрация и расход фтористоводородной кислоты, а также содержание в смеси до 350–400 г/л серной кислоты положительно влияют на степень извлечения  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  как из колумбитового концентрата, так и из колумбита-танталита. Показано, что повышение температуры, а также увеличение содержания в смеси фтористоводородной кислоты до 230 г/л и до 400 г/л серной кислоты существенно и положительно влияют на степень извлечения ниобия и тантала. При использовании фтористоводородной кислоты в избытке 30 % от стехиометрически необходимого, через 6 ч в раствор переходит более 90 %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Наименьшее извлечение ниобия и тантала в раствор отмечено в опытах, характеризующихся низкой концентрацией серной кислоты в растворе — 0 и 100 г/л, а также низкой температурой — 50 °С (извлечение падает до 58,1–60,8 %). Тонину помола и продолжительность процесса выщелачивания в изученном интервале значений можно отнести к факторам второго порядка по степени их влияния на показатели процесса. Для колумбитового концентрата, полученного после обогащения исходного сырья, характерно высокое содержание мелких фракций (фракция -250 мкм более 60 %). Поскольку влияние этого фактора не играет решающей роли, с целью снижения производственных затрат дополнительное измельчение проводить не рекомендуется. По этой причине нецелесообразно и увеличение продолжительности процесса. Вероятно, повышение температуры раствора выщелачивания сверх 80 °С приведёт к дальнейшему росту концентрации целевых компонентов и некоторому росту извлечения, однако потребует применения гораздо более дорогих материалов в аппаратном оформлении процесса, что едва ли оправдано с экономической точки зрения. Достигнутая в ряде лучших опытов концентрация ниобия и тантала в растворе вполне удовлетворяет требованиям последующего процесса их экстракционного разделения. С этой точки зрения нецелесообразно увеличивать и соотношение жидкой и твёрдой фаз при выщелачивании концентрата, остановившись на величине Ж : Т на уровне 4,5–5,0. В итоге при вскрытии необходимо выдержать такие условия, чтобы в исходном растворе на экстракционное разделение концентрация  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  находилась на уровне не менее 100–120 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ~ 300–320 г/л,  $\text{F}^-$  — 220–240 г/л,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  — фактическая концентрация. Задачей последующей стадии гибкого экстракционного процесса является создание таких условий, при которых осуществляется разделение  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  на одном технологическом оборудовании с целью снижения капитальных и эксплуатационных затрат при организации переработки колумбито-танталитовых концентратов различного состава.

В связи с этим для переработки ниобий- и танталсодержащих растворов после вскрытия колумбитового концентрата и/или колумбита-танталита, содержащих  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  в соотношении от 10 : 1 до 1 : 1 (мас. %), была выбрана схема с коллективной экстракцией ниобия и тантала [8], промывкой насыщенного экстракта и последующим разделением элементов на стадии селективной реэкстракции и экстракционным разделением  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  из образующегося реэкстракта ниобия; в качестве экстрагента использовался октанол-1.

Далее были проведены укрупненные непрерывные испытания предлагаемой технологии на многоступенчатом экстракционном каскаде, содержащем экстракторы типа смеситель — отстойник, на котором отработаны режимы экстракции, промывки, реэкстракции ниобия и тантала, экстракционного разделения  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с получением реэкстрактов ниобия и тантала требуемого для получения оксида ниобия (содержание основного вещества не менее 99,8 %) и оксида тантала (содержание основного вещества не менее 99,5 %) качества. При этом в качестве исходных растворов на экстракционный каскад использовались фильтраты после вскрытия колумбитового концентрата и колумбита-танталита. Изучено распределение  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  в органической и водной фазах по камерам экстракционного каскада. Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что процесс экстракции идет эффективно на 10–12 ступенях. Для стадии промывки насыщенного экстракта достаточно 5–6, для селективной реэкстракции ниобия — 20; для реэкстракции тантала — 6–8, для экстракционного разделения  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  из образующегося реэкстракта ниобия — 15 ступеней. Установлено, что в оптимальных условиях экстракционного процесса содержание целевых компонентов в реэкстракте ниобия:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  — 130–150 г/л,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  — < 0,05 г/л; в реэкстракте тантала:  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  — 15–80 г/л,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  — < 0,05 г/л. Потери целевых компонентов с рафинатом не превышают 0,1 %. После осаждения, промывки, просушки и прокалки получены экспериментальные образцы оксида ниобия чистотой не менее 99,8 % и оксида тантала чистотой не менее 99,5 %, торгующиеся на российском и мировом рынках редких металлов.

Исследованиями показано, что количество ступеней в экстракционном каскаде и конструкция отдельной ступени не отличаются как при переработке колумбитового концентрата, так и при использовании богатого колумбита-танталита, отличаются только режимы проведения экстракционного процесса. Используются одинаковые рабочие растворы. При этом изменяется только соотношение потоков органической и водной фаз  $\text{O} : \text{B}$  в контурах экстракционного каскада. Например, в растворе после вскрытия колумбитового концентрата содержится больше ниобия, таким образом, соотношение  $\text{O} : \text{B}$  при реэкстракции ниобия будет другим.

Таким образом, предложенный способ вскрытия и экстракционного разделения ниобия и тантала позволяет реализовать гибкий технологический процесс, позволяющий перерабатывать редкометалльные концентраты, содержащие  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  в соотношении от 10 : 1 до 1 : 1 (мас. %).

В лаборатории радиоэкологического мониторинга было проведено исследование распределения природных радионуклидов при вскрытии колумбитового концентрата и колумбита-танталита. Так, для измельченного колумбитового концентрата измеренные значения  $A_{\text{эфф}}$  составили  $46400 \pm 6200$  Бк/кг, МАЭД — 0,9 мкЗв/ч, что позволяет отнести его к материалам IV класса опасности. Основной вклад в удельную радиоактивность вносит Th-232 —  $33380 \pm 3540$  Бк/кг, что превышает минимально значимые удельные активности (МЗУА), и в соответствии с ОСПОРБ–99/2009 обращение с концентратом должно выполняться по III классу работ. При выщелачивании колумбитового концентрата смесью фтористоводородной и серной кислот более 98 % Th-232 остается в нерастворившемся остатке (кеке) в виде труднорастворимых фторидов; при этом до 1 % его попадает в фильтрат. Выход Ra-226 в нерастворившийся остаток составляет 95,18 %, в фильтрат — ~0,83 %. Радиационные характеристики твердого остатка при выщелачивании составили:  $A_{\text{эфф}}$  —  $252485 \pm 26700$  Бк/кг, МАЭД — 0,8 мкЗв/ч, он относится к радиоактивным отходам, и обращение с ним также должно выполняться по III классу работ. Фильтраты и промывные воды содержат незначительное количество радионуклидов, удельные активности их менее МЗУА, работа с ними радиационно безопасна. Аналогичный вывод также можно сделать и для колумбита-танталита.

Однако следует отметить, что объем готовой продукции при переработке редкометалльных концентратов, содержащих ниобий и тантал в соотношениях 10 : 1 и 1 : 1, будет различным и, таким образом, технико-экономические показатели будут отличаться и требовать дополнительного уточнения для каждого вида исходного сырья.

В итоге в качестве особенностей процессов экстракционного разделения ниобия и тантала при переработке колумбито-танталитовых концентратов различного состава отмечается следующее.

1. Определяющим условием для успешной организации экстракционного передела при переработке редкометалльных концентратов является процесс вскрытия исходного сырья.

2. Для разделения  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  после вскрытия используется каскад разделительной экстракции с использованием октанола-1 в качестве экстрагента.

3. Количество степеней в экстракционном каскаде и конструкция отдельной ступени одинаково как при переработке колумбита-танталита, так и при использовании колумбитового концентрата, отличаются только режимы проведения экстракционного процесса;

4. Валовое количество готовой продукции при переработке редкометалльных концентратов, содержащих ниобий и тантал в соотношениях  $\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{Ta}_2\text{O}_5 = 10 : 1$  и  $1 : 1$ , будет различным, и, таким образом, технико-экономические показатели будут отличаться и требовать дополнительного уточнения в каждом конкретном случае. Безусловно, высокие содержания тантала в исходном сырье предпочтительнее из-за его более высокой стоимости на мировом рынке.

## Литература

1. Никишина Е. Е., Дробот Д. В., Лебедева Е. Н. Ниобий и тантал: состояние мирового рынка, области применения, сырьевые источники. Ч. 2 // Известия вузов. Цветная металлургия. 2014. № 1. С. 29–41.
2. Ниобий и тантал / А. Н. Зеликман и др. М.: Металлургия, 1990. 296 с.
3. Калинин В. Т., Николаев А. И., Захаров В. И. Гидрометаллургическая комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья Апатиты: КНЦ РАН, 1999. 225 с.

4. Николаев А. И. Переработка нетрадиционного титанового сырья Кольского полуострова. Апатиты: КНЦ РАН, 1991. 118 с.
5. Нетрадиционные источники получения титана и редких металлов / Л. З. Быховский др. // Геология, методы поисков, разведки и оценки месторождений твердых полезных ископаемых. Обзорная информация. М.: ЗАО «Геоинформцентр», 2003. Вып. 4–5. 98 с.
6. Перспективы Зашихинского / В. В. Перфильев и др. // Редкие земли. 2017. № 1. С. 142–151.
7. Гидрометаллургическая переработка колумбитового концентрата Зашихинского месторождения / А. В. Нечаев и др. // Химическая технология. 2017. № 2. С. 81–88.
8. Разделение и очистка ниобия и тантала экстракцией октанолом из растворов переработки отечественного колумбитового концентрата / И. В. Бакланова и др. // Химическая технология. 2001. № 2. С. 28–32.

#### **Сведения об авторах**

##### **Смирнов Александр Всеволодович**

кандидат технических наук, ведущий инженер-технолог, ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия  
asmirnov@rusredmet.ru

##### **Нечаев Андрей Валерьевич**

кандидат технических наук, генеральный директор, ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия  
nechaev@rusredmet.ru

##### **Шестаков Сергей Владимирович**

главный технолог, ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия  
secretar@rusredmet.ru

##### **Сибилев Александр Сергеевич**

начальник технологической лаборатории, ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия  
asibilev@rusredmet.ru

##### **Smirnov Aleksandr Vsevolodovich**

PhD (Engineering), Senior Process Engineer, LTD “NPK Rusredmet”, Saint Petersburg, Russia  
asmirnov@rusredmet.ru

##### **Nechaev Andrej Valer'evich**

PhD (Engineering), Director general, LTD “NPK Rusredmet”, Saint Petersburg, Russia  
anechaev@rusredmet.ru

##### **Shestakov Sergej Vladimirovich**

Chief Specialist, LTD “NPK Rusredmet”, Saint Petersburg, Russia  
secretar@rusredmet.ru

##### **Sibilev Aleksandr Sergeevich**

Laboratory Chief, LTD “NPK Rusredmet”, Saint Petersburg, Russia  
asibilev@rusredmet.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.361-365

УДК 66.021.3 + 621.69

## **АВТОМАТИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ НИЗКОЧАСТОТНЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ В МАССООБМЕННЫХ КОЛОННЫХ АППАРАТАХ**

**А. В. Соловьев**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

#### **Аннотация**

Рассматривается гидравлический вибропривод, предназначенный для массообменных вибрационных аппаратов колонного типа. Вибропривод оснащен системой автоматического управления. Отмечена высокая надежность вибропривода и системы его управления.

#### **Ключевые слова:**

*вибропривод, гидроцилиндр, вибрационные аппараты, программируемый контроллер.*

## **AUTOMATIC CONTROL OF LOW-FREQUENCY OSCILLATIONS IN MASS-EXCHANGE COLUMNS**

**A. V. Soloviev**

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia*

## Abstract

The article deals with a hydraulic vibrodrive intended for mass-transfer vibrating devices of column type. The vibrator is equipped with an automatic control system. High reliability of the vibration drive and its control system is noted.

## Keywords:

*vibrodrive, hydraulic cylinder, vibration apparatus, programmable controller.*

Массообменные процессы являются неотъемлемой частью любого химико-технологического процесса. Количество выпускаемой продукции во многом зависит от скорости массопередачи, на которую в сильной степени влияет гидродинамическая обстановка, существующая в массообменном аппарате. Умение управлять скоростью массопередачи и создавать необходимые для этой скорости гидродинамические условия в рабочей зоне аппарата позволяют успешно решать проблемы увеличения выпуска продукции и улучшения ее качества. Данная работа ориентирована на экстракционные процессы, в которых применяются колонные аппараты с подводом внешней энергии в виде низкочастотных колебаний. Это так называемые вибрационные насадочные колонны, обладающие возможностью воздействовать на гидродинамику потоков и, как следствие, на скорость массопередачи в системах «жидкость — жидкость».

В Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС) разработан, изготовлен и испытан в работе на пилотной установке, а затем и на промышленных аппаратах гидравлический вибропривод, оснащенный автоматической системой управления. В качестве вибропривода используется механизм МГП-63, серийно выпускаемый отечественной промышленностью. В состав МГП-63 входит гидроцилиндр, который выполняет функции генератора низкочастотных колебания с возможностью регулирования частоты и амплитуды [1, 2].

Вибропривод и система его управления базируется на использовании гидравлических устройств, которые позволяют: получать на выходе механизма большие мощности при малых размерах и массе гидроцилиндра; совершать возвратно-поступательное движение перемешивающего устройства (насадки); менять частоту и амплитуду колебаний поршня гидроцилиндра без остановки технологического аппарата, на котором он установлен; обеспечивать большой срок службы; осуществлять управление массообменным процессом в режиме, близком к оптимальному.

Принципиальная схема вибропривода представлена на рис. 1. Исполнительным органом устройства является гидроцилиндр 1, который установлен на верхнем отстойнике 2 вибрационной колонны. Шток 3 гидроцилиндра 1 жестко соединен с насадкой 4. В качестве гидрораспределителя используется электрогидравлический преобразователь 5 типа ПЭГ-ПМ-10/160. Питание гидросистемы осуществляется от масляной станции 6 типа С-63 через редукционный клапан 7 типа БГ5И-22, который соединен с электроприводом 8 типа НА-О1, обеспечивающим дистанционное и местное управление редукционным клапаном 7. Все эти узлы отечественного производства.

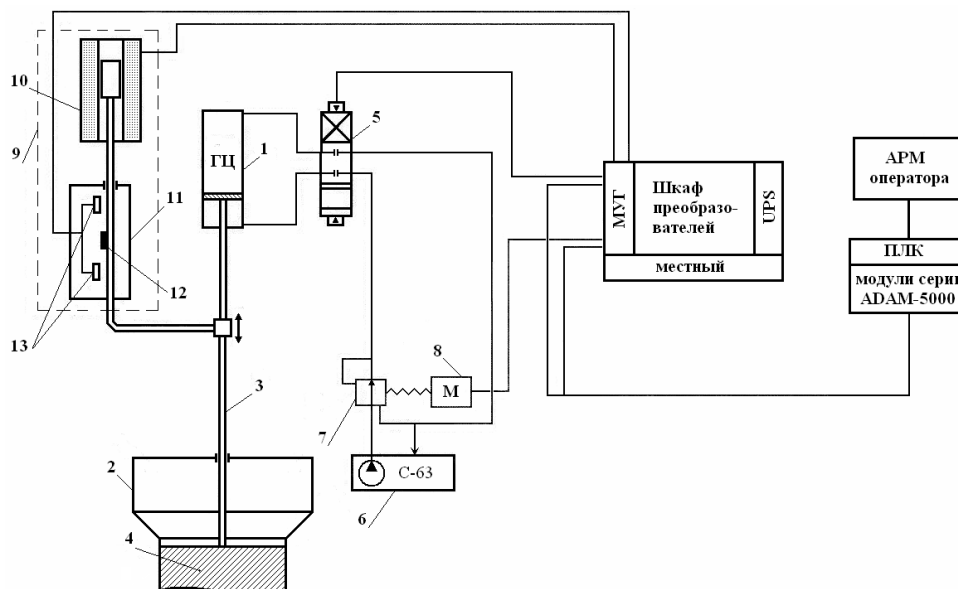


Рис. 1. Принципиальная схема управления гидравлическим виброприводом. Обозначения в тексте

Для контроля частоты и амплитуды вибраций разработан оригинальный датчик положения штока гидропривода (ДПШ) 9, состоящий из преобразователя линейных перемещений (ПЛП) 10 и устройства контроля и сигнализации (УКС) 11, включающее постоянный магнит 12 и герконы 13. УКС фиксирует положение верхней

и нижней точек поршня в гидроцилиндре и таким образом передает информацию о величине амплитуды колебаний насадки 4 в аппарате. Герконы соединены между собой ходовым винтом, который связан с шаговым двигателем (на рис. 1 не показан). Расстояние между герконами можно изменять от 5 до 60 мм, что позволяет устанавливать любую амплитуду в диапазоне от 2,5 до 30 мм.

Преобразователь ПЛП представляет собой индукционный датчик, выполненный в виде катушки с тремя обмотками, соединенными по дифференциальной схеме. Корпус катушки изготовлен из фторопласта. Обмотка возбуждения питается переменным током с частотой 1000 Гц. При колебании штока гидроцилиндра колеблется и сердечник ПЛП, возбуждая во вторичных обмотках преобразователя э. д. с., мгновенное значение которой зависит от положения сердечника в катушке. Эта э. д. с. является сигналом обратной связи, который после соответствующих преобразований подается в электромеханический преобразователь ПЭГ. Все сигналы от датчиков вибропривода поступают в МУГ — модуль управления гидроцилиндром.

Модуль МУГ выполнен в стандарте фирмы “Advantech”, что обеспечивает его совместимость по механическим и электрическим характеристикам со стандартными модулями ADAM серии 5000 той же фирмы. МУГ устанавливается в 19-дюймовую стойку, которая вмонтирована в шкаф преобразователей, расположенный в непосредственной близости от гидропривода. В этом же шкафу установлены источник стабилизированного питания UPS и устройства связи с объектом, преобразующие аналоговые сигналы различных датчиков в унифицированные сигналы. В данной статье эта часть автоматики не рассматривается. Отметим только, что на экстракторе установлены датчики уровня, расхода, границы раздела фаз, измеритель задержки дисперсной фазы и другие датчики, которые контролируют основные режимные параметры технологического процесса.

Модуль МУГ посредством интерфейса RS-232 связан с ПЛК — программируемым логическим контроллером. ПЛК подсоединен к стандартному IBM PC совместимому компьютеру, который входит в состав автоматизированного рабочего места оператора — АРМ.

Функциональная схема управления гидравлическим виброприводом показана на рис. 2. Система управления состоит из модуля управления гидроприводом (МУГ), программируемого логического контроллера (ПЛК) “ADAM-5510 EKW/TP” фирмы “Advantech”, 5 модулей ADAM 5000-й серии и автоматизированного рабочего места оператора (АРМ). МУГ включает следующие блоки: 1 — задающий генератор для питания датчика; 2 — блок обработки сигналов ДППШ; 3 — блок связи модуля МУГ с ПЛК “ADAM-5510”; 4 — блок управления электроприводом редукционного клапана; 5 — блок управления каплемером; 6 — блок ручного управления амплитудой и частотой колебаний насадки.

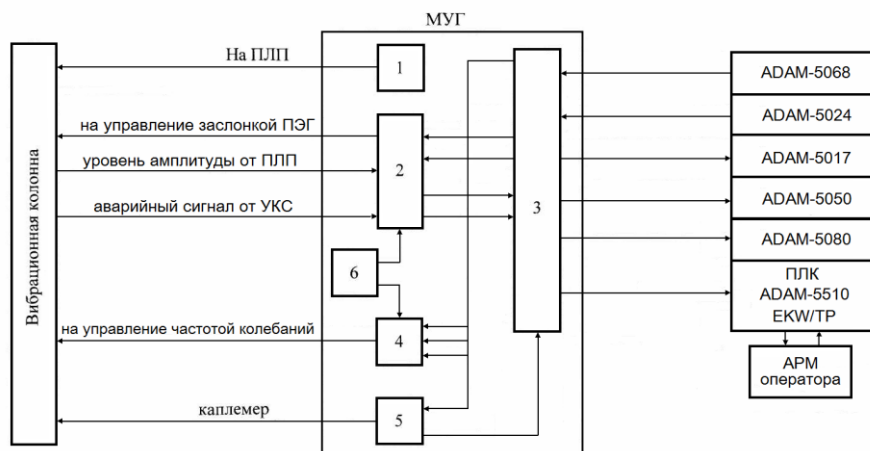


Рис. 2. Функциональная схема управления виброприводом. Обозначения в тексте

Работает система следующим образом. Сигнал от преобразователя ПЛП поступает в блок 2 модуля МУГ на обработку, после чего через блок связи 3 направляется в модуль аналогового ввода “ADAM-5017”. Сигнал содержит информацию о частоте и амплитуде колебаний штока вибропривода. После обработки информации оцифрованные значения этих параметров сравниваются с заданными. Если их текущие значения превышают заданные на  $\pm 10\%$ , то с релейного модуля “ADAM-5068” поступают команды на исполнительные органы. Если от заданного режима отклонилась частота, управляющий сигнал пройдет по цепочке ADAM-5068 — блок 3 — блок 4 — управляющий электропривод (поз. 8 на рис. 1) — редукционный клапан (поз. 7 на рис. 1). В зависимости от знака рассогласования редукционный клапан увеличивает или уменьшает рабочее давление в системе гидроцилиндра, в результате чего частота колебаний штока вибропривода также увеличивается или уменьшается.

Если отклонится амплитуда колебаний, то управляющий сигнал пройдет по цепочке ADAM-5050 — ADAM-5024 — блок 3 — блок 2 — распределитель ПЭГ (поз. 5 на рис. 1). В зависимости от знака отклонения амплитуды распределитель ПЭГ по алгоритму программы, заложенной в ПЛК, увеличивает или уменьшает период подачи масла в верхнюю и нижнюю полости гидроцилиндра. В результате поршень будет колебаться с той частотой, которая необходима для поддержания процесса массообмена в заданном режиме.



Информация о текущих значениях амплитуды и частоты выводится на экран монитора, заносится в банк данных в виде протокола и при необходимости выводится по команде с монитора АРМ на принтер. В случае остановки вибропривода без команды оператора на экране монитора появляется сообщение «аварийная остановка».

В системе автоматического управления предусмотрен переход на ручное управление. Оно осуществляется через блок 6 модуля МУГ. После перехода на ручное управление схема автоматики отключается. Это необходимо делать при проведении пуско-наладочных работ технологических аппаратов. Таким образом, система позволяет осуществлять контроль и регулирование основных гидродинамических параметров как в автоматическом режиме, так и дистанционно «вручную».

В экстракционных процессах количество извлекаемого вещества зависит от многих параметров, среди которых межфазная поверхность занимает особое место, так как она наиболее сильно влияет на количественные и качественные показатели экстракции. Межфазная поверхность является функцией среднего диаметра капель и задержки дисперсной фазы в рабочей зоне аппарата. Если эти два параметра стабильны, то и межфазная поверхность будет постоянной. Следовательно, задача заключается в том, чтобы удерживать в заданных пределах средний диаметр капель и задержку дисперсной фазы. В данной работе эта задача решается с помощью так называемого каплемера, принцип действия которого описан в работах [3, 4]. В настоящее время каплемер усовершенствован за счет применения современных средств автоматики. Мы не будем рассматривать здесь его устройство и принцип работы, так как этот материал является темой отдельной статьи, которую авторы предложили журналу «Автоматизация и современные технологии» осенью 2014 г.

Связь каплемера с гидравлическим виброприводом осуществляет блок 5, встроенный в МУГ. Сигналы, поступающие от каплемера в блок 5, передаются в модуль «ADAM-5080», а затем в ПЛК, где осуществляется их обработка, и определяются средний диаметр капель, задержка дисперсной фазы и межфазная поверхность. Полученная информация протоколируется и заносится в банк данных, а текущие значения межфазной поверхности и среднего диаметра выводятся на экран монитора АРМ.

В вибрационных колоннах размер капель можно поддерживать на заданном уровне путем изменения интенсивности вибрации насадки. Средний диаметр капли, оптимальный с точки зрения массопередачи, и интенсивность вибрации, при которой этот диаметр получается, известны уже на стадии проектирования как величины, входящие в состав исходных данных. Находят их, как правило, экспериментально на пилотных установках, используя в опытах реальные физико-химические системы. При этом процесс массообмена проводят в установившемся режиме. Однако в реальных условиях в результате воздействия на процесс внешних возмущений изменяются номинальные значения таких параметров, как плотность, вязкость и межфазное натяжение, что приводит к отклонению среднего диаметра капель от заданного, а вслед за этим изменяется и поверхность массообмена. Причем опасно не только уменьшение поверхности, но и ее увеличение, так как это может привести к захлебыванию аппарата.

Наличие управляемого гидравлического вибропривода позволяет устранять подобные ситуации. Как показали наши исследования, влияние амплитуды на величину диаметра капель и влияние частоты проявляются по-разному. На какой параметр вибрации воздействовать и на какую величину его изменять, решает программа системы управления, используя информацию, поступающую от каплемера и других датчиков, контролирующих технологические параметры. В зависимости от принятого решения на выходе управляющих модулей формируются выходные сигналы, которые поступают или на электрогидравлический преобразователь ПЭГ, или на электропривод редукционного клапана. В первом случае изменяется амплитуда, во втором — частота. Конечным итогом такого регулирования является высокая степень стабильности величины среднего диаметра капель, в результате чего сохраняется максимально возможная производительность аппарата, несмотря на постоянно возникающие возмущения, которые всегда имеют место в реальном технологическом процессе.

Эксплуатация автоматизированного гидравлического вибропривода осуществлялась в цеховых условиях гидрометаллургических производств в Казахстане на Ульбинском металлургическом заводе (г. Усть-Каменогорск), на Иртышском химико-металлургическом заводе (п. Первомайский, Казахстан), на заводе «Силмет» (бывший Сланцевский завод в г. Силламяэ, Эстония), на ЛОЗ ВАМИ в Санкт-Петербурге и других предприятиях. На перечисленных заводах в 1970–1980-х гг. проводились работы по внедрению вибрационных экстракторов, разработанных сотрудниками ИХТРЭМС, среди которых был один из авторов этой статьи. Все аппараты были оснащены гидравлическими виброприводами. К сожалению, в настоящее время большинство заводов, где работали гидрометаллургические производства, прекратили свою деятельность или перепрофилировались на другие процессы.

Длительный период эксплуатации вышеуказанных аппаратов позволяет объективно оценить технические возможности гидравлических виброприводов. Прежде всего, следует отметить надежность механизма. Несмотря на жесткие условия, в которых эксплуатировались виброприводы, особенно в период их испытаний на пилотной установке, не было ни одного отказа по гидромеханике. Это объясняется тем, что подвижные элементы постоянно смазываются рабочей жидкостью, в качестве которой применяется минеральное масло. В результате износ подвижных элементов становится незначительным, хотя они соприкасаются с агрессивной средой. На рис. 3 показан действующий гидравлический вибропривод, установленный на колонне диаметром 0,3 м и проработавший в общей сложности более 5 лет.

Полностью оправдала себя система автоматического управления, которая может использоваться в качестве нижнего и среднего уровней автоматизации в масштабе цеховой АСУ ТП. Вибропривод, активным звеном которого является небольшой по габаритам и массе гидроцилиндр, представляет собой высокопотенциальное устройство, благодаря чему агрегат в целом становится унифицированным звеном для аппаратов разной производительности, в том числе и для крупнотоннажных. С помощью этого устройства можно за короткое время и без материальных затрат выходить на оптимальный режим работы аппарата, если в качестве критерия оптимальности выбрана производительность или качество продукции.



Рис. 3. Гидравлический вибропривод, установленный на верхнем отстойнике-экстракторе

#### **Литература**

1. Пат. 2481142 Рос. Федеарция, МПК B01D 11/04. Способ автоматического управления процессом жидкостной экстракции в вибрационной колонне / Соловьев А. В., Яковлев К. А., Калинин В. Т.; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. № 2011149102/05; заявл. 01.12.2011; опубл. 10.05.2013, Бюл. № 13.
2. Соловьев А. В. Система автоматизированного управления экстракционной стадией гидрометаллургического производства // Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции: мат-лы I науч.-практич. конф. Апатиты, 2009. С. 161–166.
3. Измерение поверхности контакта фаз в системе жидкость — жидкость с помощью капиллярного зонда / В. Г. Выгон и др. // Тез. докл. на IV Всесоюзной конференции по теории и практике перемешивания в жидких средах. Л.: НИИТЭХИМ, 1982. С. 77–78.
4. Соловьев А. В., Хомченко О. А. Определение поверхности массообмена в гетерофазных системах жидкость — жидкость // Исследования по физико-химическим основам технологии переработки минерального сырья. Л.: Наука, 1983. С. 123–128.

#### **Сведения об авторе**

##### **Соловьев Александр Викторович**

кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
solov\_av@chemy.kolasc.net.ru

##### **Solovjov Alexandr Viktorovich**

PhD (Engineering), Senior Researcher, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
solov\_av@chemy.kolasc.net.ru

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ЭКСТРАКЦИОННОМУ ИЗВЛЕЧЕНИЮ ЦИРКОНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ СЕРНОКИСЛОТНОГО ВСКРЫТИЯ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

**А. В. Соловьев, В. А. Матвеев, Д. В. Майоров, Т. В. Кондратенко**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

### Аннотация

Рассматривается процесс экстракционного извлечения циркония из растворов, полученных путем сернокислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата. Методом истощения найдено количество ступеней, необходимое для реализации процесса на пилотной установке. Для извлечения циркония применялись экстрагенты на основе третичных аминов, в качестве экстракторов применялись смесительно-отстойные аппараты.

### Ключевые слова:

*цирконий, эвдиалит, серная кислота, экстракция.*

## INVESTIGATIONS ON EXTRACTION OF ZIRCONIUM FROM SOLVENTS OF SULFURIC ACID OF EUDIALYTE CONCENTRATE

**A. V. Soloviev, V. A. Matveev, D. V. Mayorov, T. V. Kondratenko**

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*

### Abstract

The article deals with the extraction of zirconium from solutions obtained by sulfuric acid leaching of eudialyte concentrate. Using the exhaustion method, the number of steps required to implement the process on the pilot plant has been found. To extract zirconium, extractants based on tertiary amines were used, as mixers and settlers were used as extractors.

### Keywords:

*zirconium, eudialyte, sulfuric acid, extraction.*

Несмотря на многочисленные исследования по извлечению Zr, Nb, PЗЭ и других ценных компонентов из растворов сернокислотного вскрытия эвдиалитового концентрата (ЭК), ни одна из предложенных схем не нашла практического применения. Объяснить это можно многими причинами, но главная из них — отсутствие физических моделей непрерывного процесса, которые представляют собой действующие опытные установки, позволяющие проверять работоспособность предлагаемых разработчиками технологий с головы процесса до получения готовой продукции. Именно на укрупненных пилотных установках уточняются все технологические параметры, обеспечивающие надежную работу производственного процесса в целом.

В 2015 г. ОАО «Кольская ГМК» предложила ИХТРЭМС провести поисковые исследования по проблеме использования серной кислоты в процессе переработки ЭК в масштабе крупнотоннажного производства. Располагая пилотной установкой и опытом разработки солянокислотной технологии эвдиалита, в институте были начаты работы с «головы» процесса, т. е. с наработки продукционного раствора. Затем начались исследования по равновесным и массообменным зависимостям.

Как отмечалось в работах [1–3], природа экстрагента и разбавителя является важным фактором для экстракционного процесса, однако только экспериментальным путем можно надежно определить, какое сочетание этих реагентов является наиболее эффективным для конкретной экстракционной системы. В связи с этим нами были проведены поисковые опыты с теми органическими соединениями, о которых имелась информация в плане их синергетических возможностей и которые в период работы были нам доступны. В качестве разбавителей использовали ксилол, керосин, бензол, а в качестве экстрагентов — трибутилфосфат (ТБФ), триоктиламин (ТОА), *n*-октанол (ОКТ) и четыреххлористый углерод (CCl<sub>4</sub>). Водной фазой во всех опытах служил продукционный раствор, полученный после разложения эвдиалита серной кислотой.

Равновесные и кинетические опыты проводили в делительных воронках по схеме истощения при соотношении О : В = 1. Скорость расслаивания оценивали с помощью мерного цилиндра, в который заливали эмульсию, образовавшуюся после 10-минутного перемешивания. Если время расслаивания оказывалось менее 3 мин, расслаивание считалось хорошим, более 3 и до 6 мин — удовлетворительным, более 6 — плохим. При такой скорости расслаивания в массообменном аппарате непрерывного действия процесс экстракции будет захлебываться. Следует отметить, что скорость расслаивания фаз является одним из важнейших гидродинамических параметров, от которого зависит работоспособность экстракционных аппаратов.

После каждого завершеного контакта истерпыывания проводился титрометрический анализ серной кислоты и циркония в водной фазе, т. е. в рафинате. Для кислоты применялся гидроксид натрия, для циркония — трилон Б. Лучшее извлечение циркония и его разделение с ниобием было достигнуто при использовании экстракционной смеси следующего состава: триоктиламин — 30 %, *n*-октанол — 10 %, керосин — 60 %.

Эта смесь получила рабочее название ТОК. Дальнейшие исследования планировалось провести именно с этим экстрагентом на пилотной установке, в качестве которой должен был использоваться 14-камерный смеситель-отстойник. К сожалению, план не был реализован из-за отсутствия необходимого количества триоктиламина в том объеме, который требовался для приготовления смеси ТОК. Отсутствие этого экстрагента обусловлено тем, что выпуск триоктиламина в России был прекращен 4–5 лет назад, а импортный стал недоступен из-за сверхвысокой стоимости. Пришлось воспользоваться экстрагентом ТАЭС, применяющимся на «Североникеле» в технологии никелевого производства. Этот экстрагент отличается от смеси ТОК тем, что вместо керосина в качестве разбавителя в нем используется эскайд, а вместо триоктиламина — триалкиламин. В процентном отношении ТАЭС представляет собой вот такую смесь: триалкиламин — 30 %, октанол — 10 %, эскайд — 60 %.

На рисунке 1 показано, как происходит истерпыывание циркония из продукционного раствора экстрагентами ТОК и ТАЭС. Раствор имел следующий состав, г/л: Na<sub>2</sub>O — 32,81; K<sub>2</sub>O — 1,30; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 8,81; MnO — 5,18; MgO — 1,56; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 9,11; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 0,71; ΣРЗЭ — 0,25; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,1; ZrO<sub>2</sub> — 24,03; TiO<sub>2</sub> — 6,89; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 240,03.

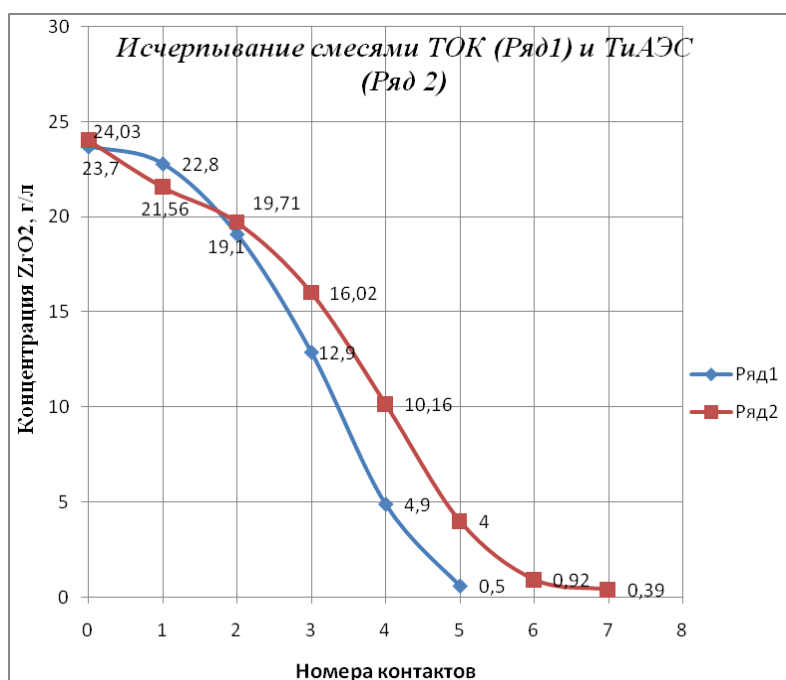


Рис. 1. Изменение содержания циркония в рафинате (водная фаза) в зависимости от номера контакта фаз

Числа, проставленные на кривых возле маркеров, — это концентрации циркония, измеренные после достижения равновесия между фазами на соответствующем контакте истерпыывания.

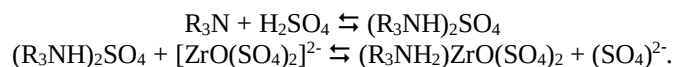
На рисунке 1 видно, что на первых двух контактах извлечение циркония практически одинаковое. Однако на последующих контактах извлечение Zr смесью ТОК происходило полнее, чем при истерпыывании смесью ТАЭС. В конечном итоге в рафинате после истерпыывания в обоих случаях оставалась около 2 % неизвлеченного Zr, но при использовании ТОК это достигнуто после 5-го контакта, а при использовании смеси ТАЭС — после 7-го. Это означает, что при организации непрерывного процесса с использованием ТАЭС на стадии экстракции должно быть как минимум семь ступеней. В таблице приведены значения коэффициентов распределения для циркония и серной кислоты.

Зависимость коэффициентов распределения циркония и серной кислоты  
при 5-ступенчатом истерпыывании смесью ТОК

| Контакт | Концентрация ZrO <sub>2</sub> в экстракте, г/л | Концентрация ZrO <sub>2</sub> в рафинате, г/л | $D_{Zr}$ | $D_{H_2SO_4}$ |
|---------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------|---------------|
| 1       | 1,2                                            | 22,8                                          | 0,05     | 0,095         |
| 2       | 3,7                                            | 19,1                                          | 0,19     | 0,412         |
| 3       | 6,2                                            | 12,9                                          | 0,48     | 0,306         |
| 4       | 8,0                                            | 4,9                                           | 1,63     | 0,567         |
| 5       | 4,3                                            | 0,5                                           | 8,6      | 1,3           |

Следует отметить, что коэффициент распределения циркония после первого контакта ничтожно мал, однако на 5-м контакте истощения он достигает 8,6, что вполне приемлемо для производственного процесса извлечения Zr.

Экстракция циркония амином из кислых растворов возможна, если этот элемент находится в растворе в виде простого или комплексного аниона. Цирконий в сернокислых растворах образует, по-видимому, комплексный ион типа  $[(R_3NH)_2SO_4]^{2-}$ , экстракцию которого третичными аминами можно представить следующим образом [3, 4]:



Для проверки этого предположения был проведен опыт по извлечению циркония из раствора, в котором концентрация серной кислоты равнялась 346 г/л. На рис. 2 представлены графики, на основании которых можно оценить, как концентрация серной кислоты влияет на степень извлечения  $ZrO_2$ . Для удобства сравнения кривых концентрация серной кислоты (рис. 2, ряд 1) во всех точках уменьшена в 10 раз. Сопоставляя две кривые, можно отметить, что интенсивность извлечения циркония после первого истощения практически идет по прямой, т. е. с постоянной скоростью вплоть до последнего 5-го контакта, после которого в рафинате остается около 0,5 г/л  $ZrO_2$ . После первого истощения концентрация кислоты падает до  $\sim 190$  г/л. На графике она отмечена как 18,77 г/л, т. е. на самом деле 187,7 г/л. Затем начинается активное извлечение  $ZrO_2$  с одновременным снижением концентрации кислоты. Вероятно, в течение первого контакта триоктиламин «заряжается» серной кислотой, образуя соль  $(R_3NH)_2SO_4$ , а затем, начиная со 2-го контакта, начинается активный процесс извлечения Zr.

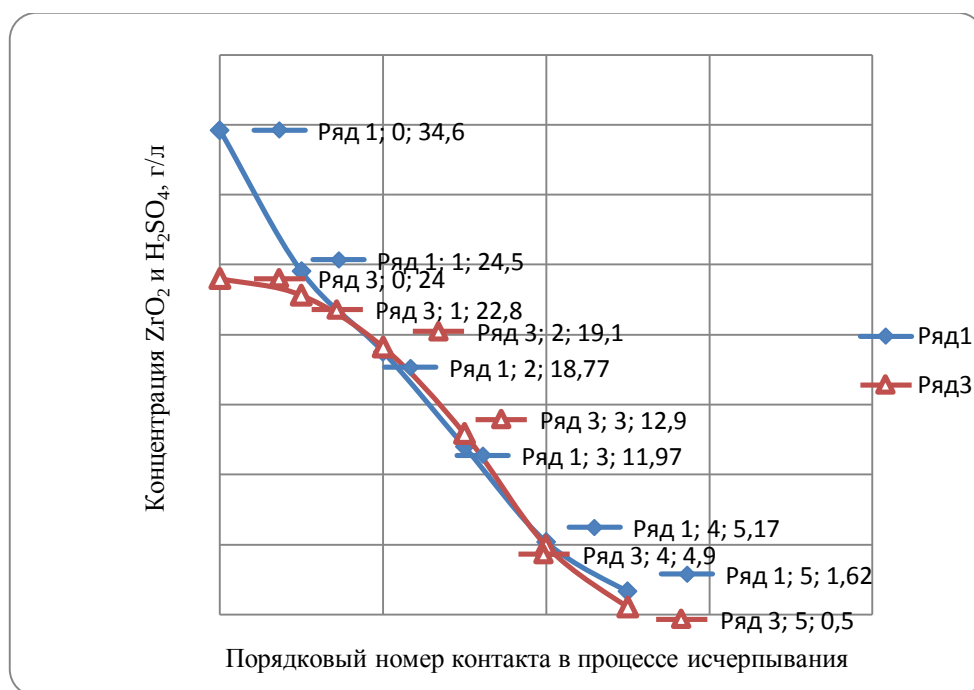


Рис. 2. Изменение концентрации  $H_2SO_4$  (ряд 1) и  $ZrO_2$  (ряд 2) в процессе истощения

Это происходит, когда концентрация кислоты становится меньше 190 г/л. Учитывая особенность экстракционного механизма, был приготовлен раствор, имевший следующий состав, г/л:  $Na_2O$  — 38,8;  $K_2O$  — 1,6;  $Fe_2O_3$  — 8,5;  $MnO$  — 6,3;  $MgO$  — 0,3;  $Al_2O_3$  — 10,3;  $Nb_2O_5$  — 1,0;  $ZrO_2$  — 29,9;  $TiO_2$  — 5,4;  $H_2SO_4$  — 190,0.

С новым раствором были проведены опыты по истощению, которые показали, что коэффициент распределения циркония уже после 3-го контакта достигает 10, скорость расслаивания не превышает 4 мин.

На рисунке 3 изображена пилотная установка, представляющая собой физическую модель промышленного экстрактора. Пилотная установка состоит из 14-ступенчатого экстрактора типа смеситель-отстойник и 4 дозаторов, снабженных электромеханическими регуляторами расхода. Смесительные камеры снабжены турбинными мешалками, скорость вращения которых можно регулировать в широком диапазоне — от 0 до 1500 об/мин с помощью электродвигателя постоянного тока.

На рисунке 3 показана технологическая схема, на основе которой реализовывался непрерывный противоточный процесс извлечения и разделения металлов из растворов сернокислотного разложения ЭК. Процесс проходил в режиме противотока. Экстрактор разделен на три стадии: 1-я стадия — 7-ступенчатая экстракция; 2-я стадия — 4-ступенчатая реэкстракция; 3-я стадия — стадия восстановления экстрагента на 3 ступенях.





Рис. 3. Смесительно-отстойный 14-ступенчатый экстрактор

Составы исходного (продукционного) раствора и выходы рафината и реэкстракта контролировались путем периодического отбора проб, которые анализировались в лаборатории химических и физических методов анализа. Концентрацию оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  определяли методом масс-спектрометрии, используя прибор “ELAN 9000–DRC–e” фирмы “Perkinelmar”.

В установившемся режиме извлечение  $\text{ZrO}_2$  из исходного раствора составило 90 %, в рафинате осталось 9,5 %  $\text{ZrO}_2$ , безвозвратно потеряно с промывным (восстановительным) раствором 0,4 %  $\text{ZrO}_2$ . В табличках на рис. 4 показано, как распределялись оксиды металлов в рафинате и реэкстракте после экстракции и реэкстракции. Извлечение циркония и отделение его от ниобия и стронция можно считать удовлетворительным. Проблемой остается  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}$ , разделившиеся между рафинатом и реэкстрактом в следующем соотношении: железо — 2 : 1, марганец — 1,85 : 1. Кроме того, на стадии реэкстракции образовывалась третья фаза, для отделения которой пришлось применять центрифугу. Указанные проблемы, вероятно, можно устранить путем выбора более подходящего экстрагента. Однако в любом случае необходимо продолжить исследования процесса в непрерывном режиме на всех экстракционных стадиях в масштабе укрупненной пилотной установки.

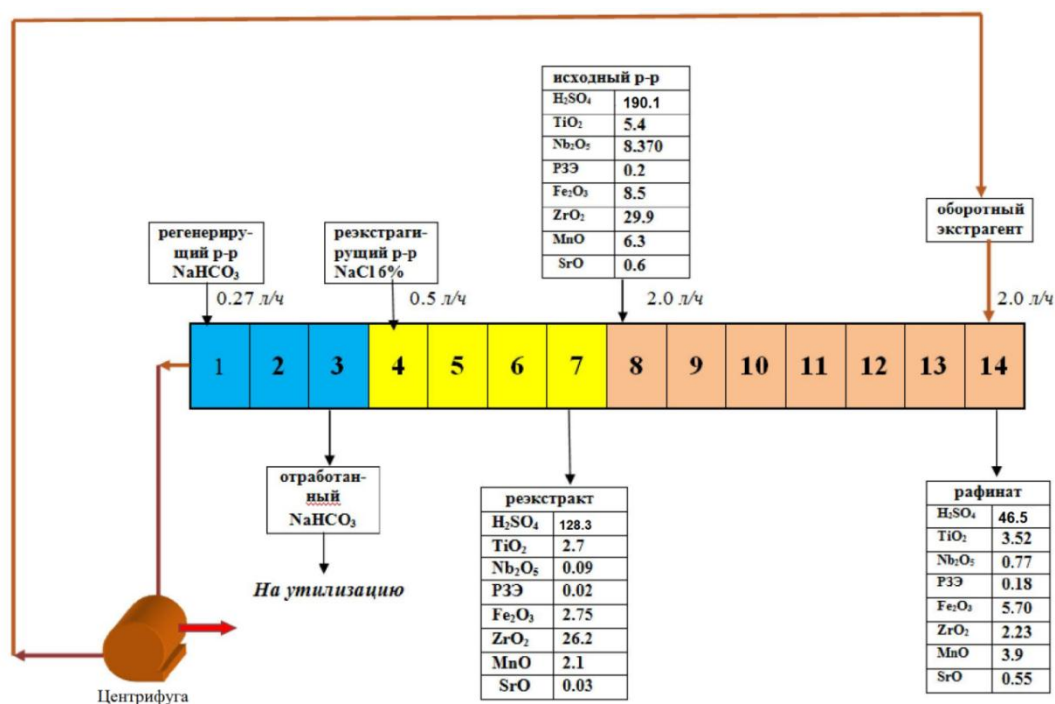


Рис. 4. Экстракция Zr и других металлов из растворов сернокислотного разложения ЭК

## Выводы

1. Поисковые опыты, осуществленные методом исчерпывания, показали, что по избирательной способности и емкости по целевым компонентам лучшим экстрагентом оказалась смесь следующего состава, об. %: 30 ТОА + 10 ОКТ + 60 керосин.

2. При наличии экстрагента ТОК имеются хорошие предпосылки для проведения пилотных испытаний по разделению и извлечению целевых компонентов из серноокислых растворов по схеме перекрестного тока фаз. Такая схема позволит использовать колонные экстракторы, которые могут успешно работать даже при наличии третьей фазы.

3. Определены основные режимные параметры технологического процесса: отношение фаз на экстракции 1 : 1; отношение фаз на реэкстракции 1 : 1; число ступеней на стадии экстракции 7; число ступеней на стадии реэкстракции 4; число ступеней на стадии промывки (восстановления) экстрагента 3; в качестве реэкстрагента рекомендуется применять 6 %-й раствор NaCl; число оборотов турбинок 750 об/мин; в качестве промывного раствора для восстановления оборотного экстрагента следует применять 6 %-й раствор  $\text{NaHCO}_3$  при соотношении О : В = 2 : 1.

## Литература

1. Дибров И. А., Чиркст Д. Э., Матвеева Т. Е. Распределение элементов при серноокислотной переработке эвдиалитового концентрата // Цветные металлы. 2002. № 12. С. 38–41.
2. Литвинова Т. Е. Разработка физико-химических основ гидрометаллургических процессов переработки редкометалльных эвдиалитовых руд: автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб., 1998. 20 с.
3. Зверев Л. В., Петрова Н. В., Мураль Г. Н. Экстракция ниобия триоктиламином из серноокислых растворов // Минеральное сырье. М.: ГНТИ литературы по геологии, 1963. Вып. 9. С. 25–31.
4. Шмидт В. С. Экстракция аминами. М.: Атомиздат, 1970. 312 с.

## Сведения об авторах

### Соловьев Александр Викторович

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
solov\_av@chemy.kolasc.net.ru

### Матвеев Виктор Алексеевич

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
matveev@chemy.kolasc.net.ru

### Майоров Дмитрий Владимирович

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
mayorov@chemy.kolasc.net.ru

### Кондратенко Татьяна Владимировна

инженер, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН,  
г. Апатиты, Россия  
kondr\_tv@chemy.kolasc.net.ru

### Soloviev Alexander Viktorovich

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
solov\_av@chemy.kolasc.net.ru

### Matveev Viktor Aleseevich

Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
matveev@chemy.kolasc.net.ru

### Mayorov Dmitry Vladimirovich

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
mayorov@chemy.kolasc.net.ru

### Kondratenko Tatiana Vladimirovna

Engineer, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
kondr\_tv@chemy.kolasc.net.ru

## ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЯРОСЛАВСКОГО ГОКА — РЕАЛЬНОГО ИСТОЧНИКА ЛИТИЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

**А. С. Фатов, Е. Г. Лихникевич**

*Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского,  
г. Москва, Россия*

### Аннотация

Рассматривается возможность использования гидрохимической технологии для переработки хвостов обогащения Ярославского ГОКа, обеспечивающей получение товарных соединений лития и бериллия.

### Ключевые слова:

*литий, гидрохимическая технология, автоклавное выщелачивание, карбонизация.*

## HYDROCHEMICAL PROCESSING TECHNOLOGY OF ENRICHMENT OF TAILS OF YAROSLAVSKY MINING PLANT WHICH ARE THE REAL SOURCE OF LITHIUM PRODUCTS

**A. S. Fatov, E. G. Likhnikievich**

*All-Russian Scientific-Research Institute Of Mineral Resources Named after N. M. Fedorovsky, Moscow,  
Russia*

### Abstract

The article examines the use of hydrochemical technology for processing of enrichment of tails of Yaroslavl Mining Plant to ensure the production of commodity compounds of lithium and beryllium.

### Keywords:

*lithium, hydrochemical technology, autoclave leaching, carbonation.*

Высокие темпы роста спроса на литиевую продукцию, многообещающие прогнозы его увеличения и ожидаемый рост цен вызвали ажиотажную активность геологоразведочных работ и разработку новых проектов освоения месторождений во всех уголках земного шара. Хотя традиционные рынки (стекло, керамика, смазки, порошки и др.) не рассматриваются в качестве основных факторов роста спроса на литий, ожидается, что эти существующие рынки вырастут на 43 % в течение следующих 10 лет, поднимая потребление лития на этих рынках от 155 тыс. т в 2015 г. до 222 тыс. т в 2025 г. [1].

Россия обладает значительными запасами лития и по их количеству занимает одно из ведущих мест в мире. Более 70 % балансовых запасов лития связаны с редкометалльными гранитными пегматитами, 26 % приходится на редкометалльные граниты с литиевыми слюдами и около 2 % — на слюдисто-флюоритовые метасоматиты. Руды всех без исключения месторождений являются комплексными. В зависимости от геолого-промышленного типа, кроме лития, они содержат тантал, ниобий, бериллий, цезий и другие редкие и цветные металлы [2].

Отечественная минерально-сырьевая база лития отличается от зарубежной более низким (почти в 1,5 раза) содержанием  $\text{Li}_2\text{O}$  в промышленных типах редкометалльных пегматитов. При этом последние хуже поддаются обогащению и расположены в районах, где плохо развита или неразвита инфраструктура горнодобывающей промышленности.

По производству лития Россия в начале 1990-х гг. была на втором месте в мире после США, обеспечивая 20 % мирового производства. В 1990 г в РФ было произведено 1400 т лития и его соединений (в пересчете на металл). Добыча осуществлялась на единственном пегматитовом месторождении, разрабатывавшемся с 1941 г., — Завитинском в Забайкальском крае. Переработка сподуменовой руды Завитинского месторождения осуществлялась на Забайкальском ГОКе, откуда сподуменовый концентрат поставлялся на Красноярский ХМЗ, где он перерабатывался по известковой технологии с получением моногидрата гидроксида лития марки ЛГО-3 (в 1990–1992 гг. — 1450–1650 т/год) и металла марки ЛЭ-1 (30–50 т/год). Моногидрат гидроксида лития ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) отправлялся на Новосибирский завод химконцентратов (НЗХК), где получали литиевые соли и металлический литий, а также изотопы лития.

В 1996 г. с поступлением на мировой рынок дешевого карбоната лития чилийского производства (более чем в 2 раза дешевле российского) отработка Завитинского месторождения стала неэффективной. Несмотря на то что отработано было не более 50 % запасов, месторождение было законсервировано.

В этих условиях Красноярский завод вынужден был перейти на импортное сырье: сначала австралийский сподуменовый концентрат, а затем более дешевый чилийский карбонат лития; технологическая схема завода была перестроена на новый тип сырья. В настоящее время ПАО «ХМЗ» является единственным в России



производителем гидроксида лития марки ЛГО-3. Данная продукция реализуется как на международном, так и на российском рынках по прямым договорам между ПАО «ХМЗ» и потребителями. Основными потребителями данной продукции являются нефтеперерабатывающие заводы (добавка лития как регулятора процесса горения топлива) и производители электролитов. Основными зарубежными заказчиками гидроксида лития в 2014 г. производства ПАО «ХМЗ» являлись компании “SQM”, “Rockwood Lithium” и “Helm AG”.

Несмотря на постоянный рост спроса на продукцию, выпускаемую предприятием, как на российском, так и на мировом рынке, предприятие крайне ограничено в возможностях ее производства. Основной причиной является отсутствие сырья (карбоната лития) в России, а также высокий уровень цен на сырье и его дефицит на внешнем рынке.

Уникальным потенциальным источником редких металлов могут стать отработываемые Ярославским ГОКом крупнейшие в России флюоритовые месторождения — Вознесенское и Пограничное (в Приморье), в течение десятков лет обеспечивавшие ~ 80 % потребностей СССР во флюоритовом концентрате. Они содержат в рудах также бериллий (0,073 и 0,274 %) в виде фенакита и хризоберилла, литий (0,45 и 0,17 %), рубидий (0,26 и 0,14 %) и цезий (0,02–0,01 %) в составе слюд. При обогащении руд эти компоненты остаются в отвальных хвостах, где их содержание возрастает до 1,5–2 раз [3].

Ежегодно при производительности Ярославского ГОКа ~ 1 млн т руды с отвальными хвостами складировалось более 600 т BeO и 4 тыс. т Li<sub>2</sub>O, а за 1998–2000 гг. из недр было извлечено и списано с Госбаланса более 3 тыс. т запасов BeO. В ближайшие годы Ярославский ГОК будет перерабатывать 1,5 млн т руды, в том числе 600 тыс. т Вознесенского и 900 тыс. т Пограничного месторождений.

Для переработки руд и продуктов обогащения Вознесенского месторождения была разработана и проверена ВАМИ и ВИМСом в полупромышленном масштабе гидрохимическая (автоклавно-щелочной) технология выщелачивания полезных компонентов щелочно-алюминатным раствором NaOH концентрацией 200–400 г/л. Технология позволяет полностью разложить руду или продукт обогащения с переходом в раствор Al, Li, Be, Rb, Cs, Ca, которые при последующей карбонизации раствора выделяются в товарные продукты — гидроксиды бериллия и алюминия, карбонат лития и др. [4].

Проведены экспериментальные исследования по использованию гидрохимической технологии для переработки хвостов обогащения руды Вознесенского месторождения. Исследования были проведены на двух пробах хвостов обогащения руд Вознесенского месторождения. Проба 1 состава, %: Li — 0,08; BeO — 1,31; Rb — 0,092; Cs — 0,005; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 15,4; SiO<sub>2</sub> — 21,0; F — 9,7 и содержащая бериллий в форме фенакита (3 %), литий в составе слюд (10 %), флюорит (19 %), кальцит (7 %) и др. Проба 2 состава, %: Li — 0,21; BeO — 1,14; Rb — 0,26; Cs — 0,015; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 19,40; SiO<sub>2</sub> — 44,50; F — 5,77 и содержащая бериллий в форме фенакита (2,5 %), литий в составе слюд (16 %), флюорит (8,5 %), кальцит (1 %), кварц (24 %).

На рисунках 1–3 приведены результаты экспериментальных исследований по оптимизации параметров вскрытия изучаемых проб. Установлено, что для пробы № 2 характеризующейся повышенным содержанием кварца, извлечение лития (более 75 %) в раствор достигается только при проведении процесса автоклавного выщелачивания в «жестких» условиях ( $C_{\text{NaOH}}$  400 г/л,  $\tau$  = 6 ч,  $t$  = 250 °С,  $T : Ж$  = 1 : 8). Извлечение бериллия составляет 95 %.

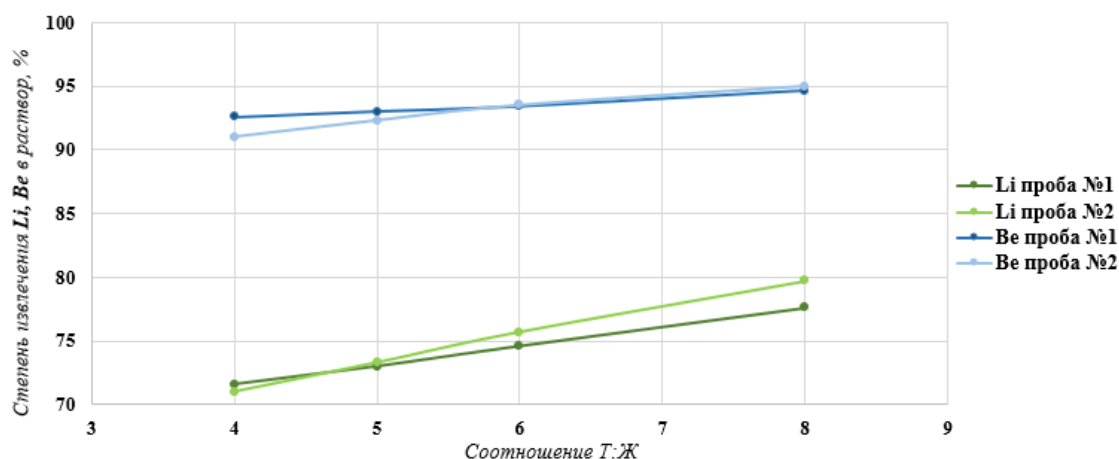


Рис. 1. Зависимость извлечения лития и бериллия из изучаемых проб от соотношения Т : Ж

При вскрытии обеих проб флюорит, содержащийся в них, переходит во фтористый натрий и остается в кеке от вскрытия.

Для выделения из растворов лития и бериллия в товарные продукты была опробована дробная карбонизация. Раствор подвергали карбонизации углекислым газом и нагревали до 90 °С, при этом карбонат лития выпадал в осадок. Оставшийся раствор разбавляли водой в соотношении 1 : 1 и проводили карбонизацию углекислым газом при температуре 25–30 °С в течение 60 мин. Выпавший осадок, содержащий бериллий и алюминий, обрабатывали фтористым аммонием ( $C_{\text{NH}_4\text{F}}$  — 200 г/л) при температуре 60 °С в течение 5 ч.

Полученный осадок аммониевого криолита промывали 1 %-м раствором  $\text{NH}_4\text{F}$  для удаления остатков бериллия и переводили в натриевый криолит обработкой фторидом натрия ( $\text{NaF}$  — 120 г/л). Из фторбериллатного раствора при  $\text{pH} = 11,7\text{--}12,0$  гидроксидом натрия с концентрацией 250 г/л при температуре 95 °С осаждали гидроксид бериллия.

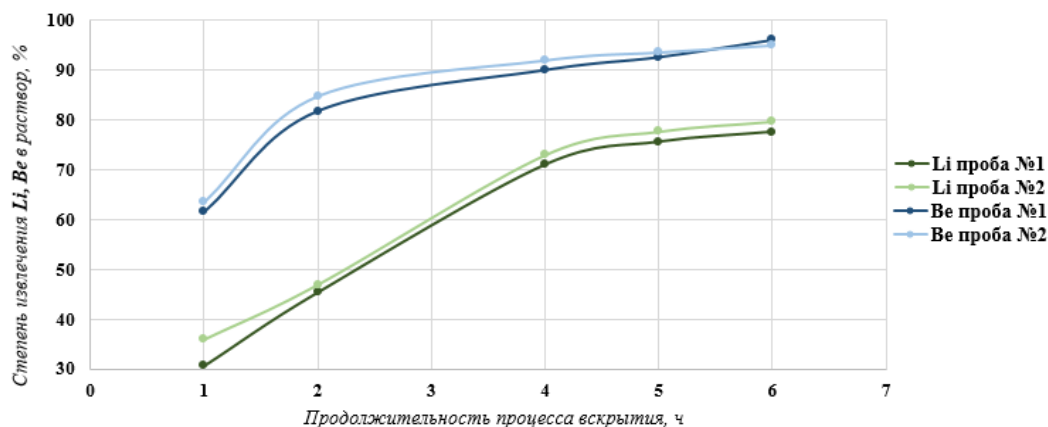


Рис. 2. Зависимость извлечения лития и бериллия из изучаемых проб от продолжительности выщелачивания

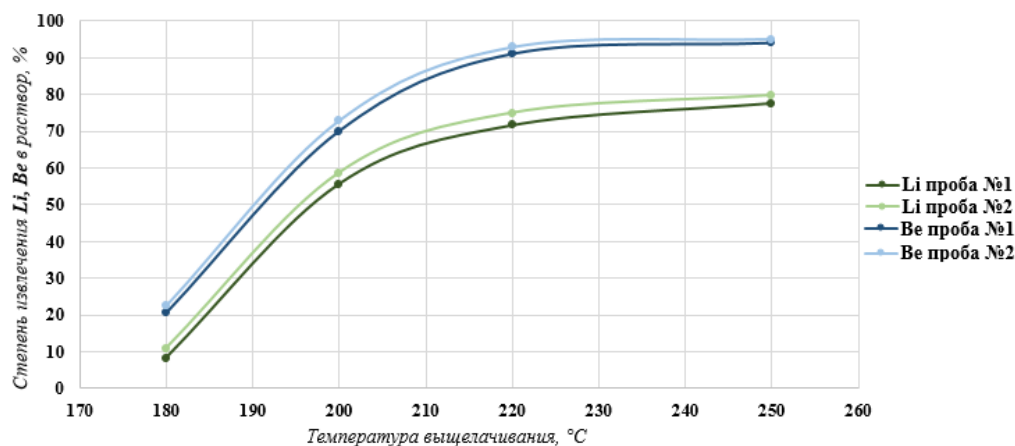


Рис. 3. Зависимость извлечения лития и бериллия из изучаемых проб от температуры выщелачивания

Таким образом, проведение дробной кристаллизации растворов после автоклавного выщелачивания хвостов обогащения позволяет селективно отделить литий от бериллия и получить их товарные соединения.

Проведенные экспериментальные исследования по использованию гидрохимической (автоклавно-щелочной) технологии для переработки хвостов обогащения руд Вознесенского месторождения показали возможность вовлечения их в переработку и получение товарных соединений лития и бериллия. Извлечение лития и бериллия в товарные продукты составляет 75–80 %.

## Литература

1. Welcome to the Lithium-ion Age / M. Hocking et al. // Deutsche Bank. Markets Research. 2016. P. 177.
2. Кулифеев В. К., Миклушевский В. В., Ватулин И. И. Литий. Металлургия и материаловедение XXI века к 75-летию Московского государственного института стали и сплавов (Технологического университета). М.: МИСИС, 2006.
3. Современные проблемы сырьевой базы редких металлов России (1956–2006) // Минеральное сырье // под ред. Г. А. Машковцева и Л. З. Быховского. М.: ВИМС, 2006. № 18. С. 77.
4. Ануфриева С. И., Журкова З. А. Комплексная переработка руд Ярославского ГОКа // Цветные металлы. 2000. № 9. С. 101–103.

## Сведения об авторах

**Фатов Андрей Сергеевич**

Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского, г. Москва, Россия  
 Infiniti400@mail.ru

**Лихникевич Елена Германовна**

кандидат технических наук, Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья  
им. Н. М. Федоровского, г. Москва, Россия  
likhnikievich@mail.ru

**Fatov Andrey Sergeevich**

All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources Named after N. M. Fedorovsky, Moscow, Russia,  
Infiniti400@mail.ru

**Likhnikievich Elena Germanovna**

PhD (Engineering), All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources Named after N. M. Fedorovsky, Moscow, Russia,  
likhnikievich@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.374-377

УДК 661.183.6+665.644.26

## **СИНТЕЗ ПОРОШКООБРАЗНОГО ЦЕОЛИТА ТИПА LTA С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНЕЩЕЛОЧНОГО АЛЮМИНАТНОГО РАСТВОРА ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

**А. А. Шайдулина, Н. К. Кондрашева, Э. Ю. Георгиева, Н. А. Ершова**

*Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия*

### **Аннотация**

Статья посвящена изучению параметров синтеза цеолита типа LTA (Linde Type A) с использованием в качестве источника алюминия алюминатного раствора глиноземного предприятия и нефелинового концентрата. Гидротермальный синтез проводили смешением алюминатного и силикатного растворов с последующей кристаллизацией смеси в автоклаве. Время синтеза составило 8–16 ч. Определение фазового состава полученных образцов проводили при помощи рентгеноструктурного анализа.

### **Ключевые слова:**

*глинозем, нефелиновый концентрат, алюминатный раствор, цеолит типа LTA.*

## **SYNTHESIS OF LTA-TYPE ZEOLITE POWDER USING THE SILICON-ALUMINATE SOLUTION OF NEPHELINE CONCENTRATE PROCESSING**

**A. A. Shajdulina, N. K. Kondrasheva, E. Y. Georgieva, N. A. Ershova**

*Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia*

### **Abstract**

The article is devoted to the study of parameters for the synthesis of a zeolite of the LTA-type (Linde Type A) using an aluminate solution of an alumina plant as an aluminum source. Hydrothermal synthesis was carried out by mixing aluminate and silicate solutions, followed by crystallization of the mixture in an autoclave. The synthesis time was 8–16 hours. The phase composition of the obtained samples was determined by X-ray diffraction analysis.

### **Keywords:**

*alumina, nepheline concentrate, aluminate solution, LTA-type zeolite.*

На сегодняшний день в Мурманской области широко развита горная промышленность. Здесь работают комбинаты, перерабатывающие медно-никелевые, апатитонефелиновые и слюдяные руды. Апатитонефелиновая руда, добываемая горно-обогатительным комбинатом «Апатит», является качественным сырьем для производства фосфорных удобрений. Высококачественный апатитовый концентрат пользуется неограниченным спросом на мировом рынке. Нефелин же, входящий в состав данной руды, стал сырьем для производства глинозема, цемента и различных видов соды на глиноземном заводе. Потребление нефелинового концентрата в настоящее время ограничено мощностью ОАО «Пикалевский глиноземный завод» — около 1 млн т, в то время как возможности ОАО «Апатит» в несколько раз больше [1, 2].

В связи с тем, что потребность в апатитовом концентрате постоянно возрастает, на базе ОАО «Апатит» в хвостохранилищах обогатительных фабрик накопилось более 750 млн т отходов (табл. 1), содержащих сотни миллионов тонн нефелина [3, 4].

С целью улучшения экологической ситуации в Мурманской области, а именно уменьшения площадей под хранилища хвостов комбината «Апатит», вопросы комплексной переработки минерального сырья должны

выступать на первый план. Авторы считают, что нефелиновый концентрат и полупродукт его переработки — алюминатный раствор перспективно использовать в синтезе низкомолекулярных цеолитов [5].

Одним из представителей данного класса цеолитов является цеолит типа А (в международной классификации его принято обозначать LTA — Linde Type A). Используют данный цеолит в виде различных катионных форм: калиевой (КА или 3А), натриевой (NaA или 4А) и кальциевой (СаА или 5А), отличающихся размером входного отверстия — 0,3, 0,4 и 0,5 нм соответственно. Областью применения данных цеолитов является использование их в качестве сорбентов, ионообменников, а также моющих средств [6–9].

Таблица 1

Химический состав апатитового производства

| Минерал        | Содержание, % |
|----------------|---------------|
| Апатит         | 4,0–8,0       |
| Нефелин        | 55,0–65,0     |
| Полевые шпаты  | 8,0–12,0      |
| Титаномагнетит | 2,0–3,0       |

В работе был использован нефелиновый концентрат и получаемый из него алюминатный раствор ( $[\text{Na}_2\text{O}] = 75 \text{ г/л}$ ) с ЗАО «Пикалевский глиноземный завод».

К алюминатному раствору добавлялось известное количество раствора силиката натрия, характеристики которого представлены в табл. 2. Смесь кремнещелочного алюминатного раствора с содержанием  $[\text{SiO}_2]$  от 3,1 до 18,5 г/л тщательно перемешивалась и выдерживалась в автоклаве при температуре 95 °С от 8 до 16 ч. По истечении времени синтеза осадок отделяли от раствора и промывали теплой дистиллированной водой до  $\text{pH} = 7\text{--}8$ . Осадок сушили в течение 2 ч при температуре 130 °С, а затем прокаливали в течение 4 ч при температуре 650 °С.

Таблица 2

Технические характеристики силикатного раствора

| Характеристика                    | Значение |
|-----------------------------------|----------|
| Массовая доля диоксида кремния, % | 30,82    |
| Массовая доля оксида натрия, %    | 11,80    |
| Силикатный модуль                 | 2,69     |
| Плотность, г/см <sup>3</sup>      | 1,46     |

Рентгеноструктурный анализ полученных образцов цеолитов проводился на дифрактометре «ДРОН–3». Управление аппаратом, вывод и первичная обработка спектра проводились с помощью программы DIFWIN1. Для расшифровки полученных рентгенограмм использовали картотеку ICDD PDF (приложение к программе Crystallographica содержит 136895 карточек). Параметры синтеза цеолита с использованием промышленного алюминатного раствора, а также результаты рентгеноструктурного анализа представлены в табл. 3.

Таблица 3

Полученные образцы цеолитов

| Номер опыта | $[\text{SiO}_2]$ , г/л | Время, ч | Температура °С | Фазовый состав                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                    |
|-------------|------------------------|----------|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
|             |                        |          |                | основа                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | примеси                                                                                            |
| 1           | 3,1                    | 10       | 95             | $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27 \text{H}_2\text{O} + 1,08 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 1,68 \text{SiO}_2 \cdot 1,8 \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_{5,7}\text{Al}_{5,7}\text{Si}_{10,3}\text{O}_{32} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$<br>Преобладает аморфная фаза |                                                                                                    |
| 2           | 6,2                    | 8        | 95             | Аморфная фаза                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ (цеолит LTA) |
| 3           | 6,2                    | 10       | 95             | Аморфная фаза                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ (цеолит LTA) |
| 4           | 6,2                    | 12       | 95             | $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ (цеолит LTA)                                                                                                                                                                                                                   | Присутствует аморфная фаза                                                                         |
| 5           | 18,5                   | 12       | 95             | Аморфная фаза                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                    |
| 6           | 18,5                   | 16       | 95             | Аморфная фаза                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                    |
| 7           | 9,2                    | 14       | 95             | $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ (цеолит LTA)                                                                                                                                                                                                                   | Аморфная фаза                                                                                      |
| 8           | 9,2                    | 16       | 95             | $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ (цеолит LTA)                                                                                                                                                                                                                   | Аморфная фаза                                                                                      |

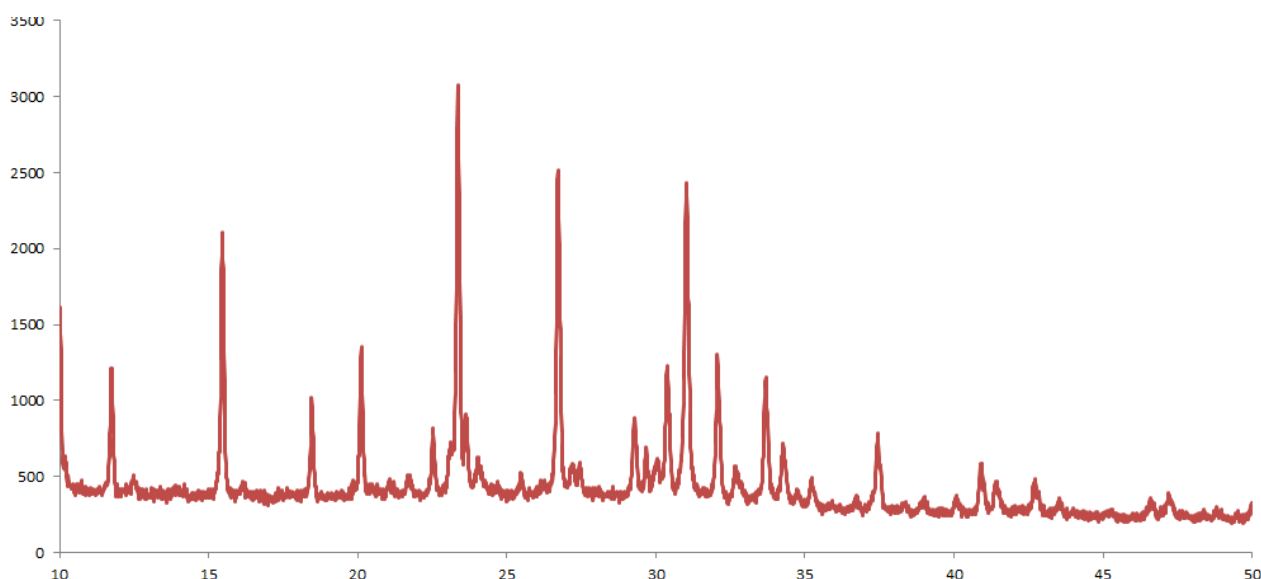
На основе нефелинового концентрата также было синтезировано несколько образцов цеолита типа LTA и LTX. Образец размалывали, пропускали через сито размером 60 меш, затем сушили при температуре 100 °С в течение 1 ч. Состав подготовленного концентрата представлен в табл. 4. Для опыта бралась навеска 3 г просеянного концентрата. Порошок смешивали с гидроксидом натрия и нагревали при температуре 350 °С в течение 2 ч. Полученную смесь помещали в автоклав объемом 130 мл, куда также добавляли дистиллированную воду и раствор силиката натрия.

Таблица 4

Химический состав нефелинового концентрата

| Содержание, %    |                                |                                |                  |                   |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|
| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O |
| 45,3             | 28,5                           | 2,56                           | 8,49             | 12,3              |

Гидротермальный синтез проводился при температуре 95 °С. По истечении времени синтеза осадок отделяли от раствора и также промывали. На рисунке представлена рентгенограмма одного из полученных образцов.



Рентгенограмма образца цеолита, полученного на основе нефелинового концентрата

В результате работы с использованием нефелинового концентрата и полупродуктов его переработки были получены цеолиты типа LTA и LTX с высокой степенью кристалличности. Образцы проявляют высокую сорбционную способность по отношению к воде и рекомендованы к применению в качестве осушителей жидких и газообразных сред. Полученные образцы цеолитов представляют определенный интерес на рынке сорбентов. Применение нетрадиционных источников сырья в синтезе цеолитов позволит расширить ассортимент выпускаемой товарной продукции на глиноземном предприятии, утилизировать часть отходов комбината «Апатит», а также увеличить объем производства синтетических цеолитов в России.

## Литература

1. Гершенкоп А. Ш., Хохуля М. С., Мухина Т. Н. Переработка техногенного сырья Кольского полуострова // Вестник Кольского научного центра РАН. 2010. № 1. С. 4–8.
2. Павлов К. В. Особенности модернизации старопромышленных регионов // Национальные интересы: приоритеты и безопасность. 2014. №. 28. С. 11–23.
3. Маринина О. А., Носков В. А. Экономическая эффективность комплексного использования апатитнефелиновых руд Хибинского месторождения // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2011. № S-4-4. С. 33–44.
4. Алексеев А. И. Комплексная переработка апатит-нефелиновых руд на основе создания замкнутых технологических схем // Записки горного института. Т. 215. 2015. С. 75–81.
5. Получение широкопористого морденита из алюминатного раствора глиноземного производства / С. Б. Алиева и др. // Новое в технике и технологии. 2001.
6. Аджиев А. Ю., Морева Н. П., Долинская Н. И. Отечественные цеолиты для глубокой осушки газа при производстве сжиженного природного газа // НефтеГазоХимия. 2015. № 3. С. 34–38.

7. Mishra C., Pani B. S. Manufacture of detergent grade zeolite-a from sodium aluminate liquor of alumina refinery, Damanjodi: NALCO's experience and success story // Light Metals-Warrendale-Proceedings. P. 119.
8. Synthesis of zeolite X from low-grade bauxite / C. Wang et al. // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2013. Vol. 88, no. 7. P. 1350–1357.
9. Hosseini S. A. Optimization of synthesis conditions of zeolite 4A from nepheline syenite // International Journal of Materials Chemistry and Physics. 2015. Vol. 1, no. 2. P. 93–98.

#### **Сведения об авторах**

##### **Шайдулина Алина Азатовна**

аспирант, Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

alina\_nmsu@mail.ru

##### **Кондрашева Наталья Константиновна**

доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой, Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

natalia\_kondrasheva@mail.ru

##### **Георгиева Эльвира Юрьевна**

кандидат технических наук, доцент, Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

georgieva\_eyu@mail.ru

##### **Ершова Наталья Алексеевна**

магистрант, Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

natasha2095@mail.ru

##### **Shajdulina Alina Azatovna**

Postgraduate, Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

alina\_nmsu@mail.ru

##### **Kondrasheva Natalia Konstantinovna**

Dr. Sc. (Engineering), Professor, Head of Department, Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

natalia\_kondrasheva@mail.ru

##### **Georgieva Elvira Yurjevna**

PhD (Engineering), Associate Professor, Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

georgieva\_eyu@mail.ru

##### **Ershova Natalia Alekseevna**

Master Student, Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

natasha2095@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.377-380

УДК 544.726 : 546.91'.95

#### **СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ВОЛОКНИСТЫМИ СОРБЕНТАМИ ФИБАН А–5 И ФИБАН АК–22 ИЗ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА**

**А. А. Широкая, С. В. Дрогобужская**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

#### **Аннотация**

Приводятся результаты исследований, связанных с установлением особенностей сорбции металлов платиновой группы (МПГ) волокнистыми материалами ФИБАН А–5 и ФИБАН АК–22. Приведены результаты сорбционного извлечения МПГ из модельных растворов: определены оптимальные условия извлечения МПГ из кислых хлоридных, хлоридно-нитратных и хлоридно-сульфатных растворов. Исследовано влияние ультрафиолетового (УФ) излучения ближней области на кинетику сорбции МПГ волокнами ФИБАН при комнатной температуре. Показана возможность сорбционного извлечения МПГ с применением волокон ФИБАН из реальных растворов сложного состава с высоким содержанием макрокомпонентов (Ni, Cu, Fe, Te).

#### **Ключевые слова:**

*сорбция, сорбционное извлечение, сорбционные волокна, ФИБАН, металлы платиновой группы.*

# SORPTION EXTRACTION OF PLATINUM GROUP METALS BY FIBAN A-5 AND FIBAN AK-22 FIBROUS SORBENTS FROM SOLUTIONS OF COMPLEX COMPOSITION

A. A. Shirokaya, S. V. Drogobuzhskaya

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

## Abstract

The paper presents the results of studies related to the identification of the sorption of platinum group metals (PGM) by FIBAN A-5 and FIBAN AK-22 fibrous materials. The results of sorption extraction of PGM from model solutions are presented: optimal conditions for MPG extraction from chloride, chloride-nitrate and chloride-sulfate solutions. The effect of ultraviolet (UV) radiation from the near region on the kinetics of sorption of PGM by FIBAN fibers at room temperature, was studied. We have shown the possibility of PGM sorption extraction from real solutions of complex composition with a high content of macrocomponents (Ni, Cu, Fe, Te) using FIBAN fibers.

## Keywords:

sorption extraction, sorption fibers, FIBAN, platinum group metals.

## Введение

Уникальные свойства металлов платиновой группы (МПП) обуславливают развитие областей их применения, вызывая тем самым рост потребления и спроса. МПП являются спутниками цветных металлов в сульфидных медно-никелевых рудах и проходят по всему циклу переработки. Ввиду того что большая часть МПП теряется на стадии обогащения, целесообразно проводить извлечение платиновых металлов из различных технологических растворов и отходов производства. Таким образом, существует потребность изыскания альтернативных источников платиновых металлов. Оптимальным способом, позволяющим решить эту задачу, является сорбционное извлечение. Метод обладает рядом преимуществ (технологичность, простота исполнения, возможность работы с многокомпонентными системами), которые выгодно отличают его от методов-конкурентов.

Сорбционное извлечение проводили материалами ФИБАН — синтетическими волокнами на основе полиакрилонитрила, синтезированными в Институте физико-органической химии НАН Беларуси. Наличие аминогрупп позволяет рассматривать волокна ФИБАН А-5 и ФИБАН АК-22 как перспективные материалы для селективного извлечения МПП из растворов сложного состава. Объектами, представляющими интерес для извлечения МПП, являются технологические растворы металлургических предприятий, содержащие платиновые металлы. Такие растворы могут содержать соляную, серную или азотную кислоты. Для определения эффективности волокнистых сорбентов ФИБАН А-5 и ФИБАН АК-22 был проведен ряд исследований по установлению особенностей сорбции МПП из растворов с разным составом.

## Материалы и методика исследований

В работе использовали ФИБАН АК-22 и ФИБАН А-5 — синтетические сорбционные материалы на основе полиакрилонитрила, полученные путем полимераналогичных превращений. Диаметр волокон составляет 20–30 мкм, скорость сорбции на таких сорбентах выше на 1–3 порядка по сравнению с гранулированными ионитами. Волокна относят к полифункциональным ионитам, сорбционная емкость по аминогруппам составляет 4,33 и 3,46 мг-экв/г, по карбоксильным группам — 0,96 и 0,5 мг-экв/г соответственно. Волокна устойчивы в кислых агрессивных средах.

В ходе работы были изучены системы ФИБАН — кислые хлоридные, хлоридно-сульфатные и хлоридно-нитратные растворы платиновых металлов. В качестве исходных реагентов использовали:  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{IrCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{OsCl}_6$ . Исходные растворы платиновых металлов (1 г/дм<sup>3</sup>) готовили из соответствующих реактивов по точной навеске, стабилизируя раствор 3 моль/дм<sup>3</sup> HCl. Модельные растворы платины (IV), палладия (II), родия (III), рутения (IV), иридия (IV), осмия (IV) готовили непосредственно перед проведением эксперимента.

Сорбцию проводили в статическом режиме при комнатной или повышенной (70–80 °С) температурах, время контакта фаз 2 ч, соотношение Т : Ж = 1 : 200, до 1 : 500. Перед проведением эксперимента волокна в хлоридной форме отмывали до pH 3–3,5. Для оценки извлечения БМ изменяли концентрацию соляной кислоты (от 0,5 до 3 моль/дм<sup>3</sup>) или pH растворов от 1 до 6 при сорбции из растворов с концентрацией хлорид-иона 0,2, 0,5 и 1,0 моль/дм<sup>3</sup>, а также концентрацию серной и азотной кислот от 0,25 до 3,0 моль/дм<sup>3</sup> при сорбции из смешанных растворов. По окончании процесса при необходимости контролировали pH равновесного раствора и определяли массовую концентрацию МПП методами атомно-эмиссионной спектроскопии (Optima 8300, Перкин Элмер, США) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ELAN-9000 DRC-e, Перкин Элмер, США).

## Результаты и обсуждение

**Извлечение МПП из хлоридных растворов.** Для оценки извлечения ПМ из хлоридных и солянокислых растворов изменяли pH растворов от 1 до 6 при концентрации хлорид-иона 0,2 и 1,0 моль/дм<sup>3</sup> и концентрацию HCl (от 0,5 до 3 моль/дм<sup>3</sup>). По результатам исследований, проводимых с использованием волокна ФИБАН АК-22 было установлено,

что с ростом  $C_{\text{Cl-}}$  величина степеней извлечения Pt и Pd не изменяется, но расширяется диапазон их максимального извлечения — от 1 М HCl вплоть до pH 6 для палладия и 2 М HCl ÷ pH 6 для платины. Согласно литературным данным, в этих условиях в растворах могут присутствовать комплексные ионы  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  и  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  и акватированные формы —  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{(n-2)-}$ ,  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{4-n}]$ . Хлорокомплексы палладия (II) в водных растворах гидролизуются легче, чем комплексы других платиновых металлов [1]. Повышение концентрации хлорид-ионов может способствовать стабилизации определенных форм хлорокомплексов. Увеличение  $C_{\text{Cl-}}$  позволяет увеличить степень извлечения родия до ~ 90 % и рутения до ~ 75 % в области 3 М HCl ÷ pH 2,5. Комплексный ион  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  может подвергаться сложным превращениям, включая акватацию с образованием  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{Cl}_n]^{3-n}$  и гидролиз. Ион  $[\text{RuCl}_6]^{2-}$  может существовать только в сильноокислых средах, акватация будет сопровождаться образованием комплексов типа  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-n}$ , а гидролиз —  $[(\text{RuOH})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_6]^{2-}$ ,  $[(\text{RuOH})_2\text{Cl}_6]^{2-}$ . С увеличением концентрации хлорид-ионов незначительно возрастает степень извлечения иридия и сужается диапазон максимального извлечения осмия. Комплексы иридия не так мобильны, как родия, но при снижении кислотности могут претерпевать превращения: из  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  в  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ ,  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$  и др., а осмий при pH 1–2, скорее всего, будет существовать в виде  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$  и  $[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ .

В результате исследований было установлено, что при использовании волокна ФИБАН А–5 степени извлечения Pt и Pd превышают 85 % в области pH 1–6, достичь более полного извлечения для Rh и Ru возможно при нейтрализации раствора до pH 3 и выше. Резкое увеличение степени извлечения иридия наблюдается при концентрации HCl 0,5 моль/дм<sup>3</sup> в системе и стремится к 90 % при pH 6. Осмий извлекается на 60 % при pH 1 и на 80 % при pH 2. На основании полученных результатов сделан вывод о возможности групповой сорбции МПГ волокнами ФИБАН А–5 и ФИБАН АК–22 из хлоридных растворов при нейтрализации исходного раствора до pH 3–5.

**Извлечение МПГ из хлоридно-сульфатных растворов.** Для оценки влияния серной кислоты на извлечение ПМ моделировали растворы с содержанием  $\text{H}_2\text{SO}_4$  от 0,25 до 3 моль/дм<sup>3</sup> при концентрации хлорид-иона 0,5 и 1 моль/дм<sup>3</sup>. Эксперименты проводили как при комнатной, так и при повышенной температурах.

При сорбции МПГ волокнами ФИБАН АК–22 было установлено, что при концентрации хлорида 0,5 моль/дм<sup>3</sup> степени извлечения всех металлов превышают 98 %, степень извлечения осмия выше 96 %. Изменение концентрации серной кислоты с 0,5 до 3 моль/дм<sup>3</sup> не оказывает существенного влияния на степени извлечения всех элементов, кроме осмия, степень извлечения которого возрастает с 96 до 99 % при увеличении концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до 3 моль/дм<sup>3</sup>. Повышение температуры влияет на извлечение платиновых металлов незначительно. В системах с концентрацией хлорид-иона 1 моль/дм<sup>3</sup> извлечение осмия превышает 93 %, его сорбция возрастает с увеличением температуры до 70 °С и концентрации серной кислоты до 3 моль/дм<sup>3</sup>. На остальные металлы эти параметры существенного влияния не оказывают.

Волокно ФИБАН А–5, как показали результаты экспериментов, менее эффективно извлекает ПМ из растворов, содержащих сульфат-ионы. Так, степени извлечения Pt и Pd не превышают 60 % независимо от температуры и концентрации хлорид-ионов в системе, значения данной характеристики несколько снижаются с увеличением концентрации серной кислоты в растворе, за исключением сорбции из растворов, содержащих 0,5 моль/дм<sup>3</sup> хлорид-ионов. Определено, что при нагревании степени извлечения осмия значительно ниже (в 3–3,5 раза), чем при комнатной температуре ( $C_{\text{Cl-}}$  0,5 моль/дм<sup>3</sup>). Иридий же в целом более полно извлекается при  $C_{\text{Cl-}}$  3 моль/дм<sup>3</sup> и температуре 70 °С. Зависимость от концентрации серной кислоты более сложная:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  практически не влияет на извлечение иридия при высоких содержаниях соляной кислоты; при 1 моль/дм<sup>3</sup> HCl степень извлечения снижается при возрастании концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; при содержании 0,5 моль/дм<sup>3</sup> HCl степень извлечения увеличивается с ростом концентрации серной кислоты при нагревании, но при комнатной температуре незначительно убывает. При наиболее оптимальных условиях (повышенная температура и  $C_{\text{Cl-}}$  3 моль/дм<sup>3</sup>) степень извлечения иридия достигает 90 %. Степень извлечения Ru и Rh мало зависит от концентрации серной кислоты. Извлечение рутения (кроме системы с 3 моль/дм<sup>3</sup> HCl) возрастает при увеличении концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и достигает максимума (~ 80 %) при концентрации серной кислоты 3 моль/дм<sup>3</sup>, а соляной кислоты — 1 моль/дм<sup>3</sup>.

**Извлечение МПГ из хлоридно-нитратных растворов.** Чтобы оценить влияние азотной кислоты при приготовлении модельных растворов варьировали концентрацию  $\text{HNO}_3$  от 0,5 до 3 моль/дм<sup>3</sup>, а  $C_{\text{Cl-}}$  — 0,5 и 1 моль/дм<sup>3</sup>. Эксперименты проводили при комнатной и повышенной (70 °С) температурах. Показано, что повышение концентрации азотной кислоты до 3 моль/дм<sup>3</sup> несколько снижает степень извлечения родия и рутения волокном ФИБАН АК–22, причем при комнатной температуре эта тенденция выражена сильнее. Извлечение Pt и Pd резко снижается при повышении концентрации азотной кислоты, при комнатной температуре эта тенденция проявляется до концентрации 2 моль/дм<sup>3</sup>, в то время как при 70 °С она сохраняется на всем исследованном диапазоне. Такая же ситуация прослеживается при извлечении осмия и иридия. Определено, что с повышением концентрации азотной кислоты вплоть до 3 моль/дм<sup>3</sup> степени извлечения всех элементов снижаются как при комнатной, так и при повышенной температуре при увеличении общей концентрации ионов водорода до 6 моль/дм<sup>3</sup> (при извлечении ФИБАН АК–22 и ФИБАН А–5).

При проведении сорбции металлов платиновой группы на волокне ФИБАН А–5 было установлено, что степень извлечения родия и рутения снижается с увеличением концентрации соляной кислоты и в меньшей степени зависит от изменения концентрации  $\text{HNO}_3$ , установлено отсутствие влияния температуры на процесс сорбции. При извлечении платины и палладия наблюдается снижение степеней извлечения при увеличении концентрации соляной и азотной кислот в системе, изменение температуры значительного влияния не оказывает. Степень извлечения осмия несколько выше при комнатной температуре и убывает с увеличением концентрации азотной кислоты. Такие тенденции сохраняются и для иридия. Оптимальным является извлечение во всем исследованном диапазоне концентраций азотной кислоты при  $C_{\text{Cl-}}$  0,5 моль/дм<sup>3</sup> для всех ПМ.



**Сорбция ПМ из хлоридных растворов при УФ-облучении ближнего диапазона.** Для оптимизации сорбционного процесса в ряде случаев используют физические методы — СВЧ, ультразвук и УФ-облучение. Основываясь на результатах экспериментов по сорбции ПМ из хлоридных растворов, влияние УФ-излучения ближнего диапазона (300–400 нм) оценивали при разной кислотности растворов (в 1 моль/дм<sup>3</sup> HCl и при нейтрализации до pH = 1). Эксперимент, который проводили с волокном ФИБАН АК–22, показал, что излучение не оказывает значительного влияния на кинетику сорбции ПМ из модельных растворов. Было установлено, что оно существенно замедляет процесс сорбции осмия в первые 20 мин взаимодействия, что можно использовать для отделения осмия от остальных металлов платиновой группы. Проведены эксперименты при воздействии УФ-излучения на сорбцию платиновых металлов волокном ФИБАН А–5, установлено, что излучение в диапазоне 300–400 нм не влияет на извлечение ПМ данным волокном.

**Сорбционное извлечение ПМ из реальных растворов.** По результатам проведенных экспериментов ФИБАН АК–22 был выбран в качестве предпочтительного сорбента для извлечения ПМ из растворов сложного состава. В качестве образцов были отобраны технологические растворы горно-металлургического предприятия, содержащие большие количества цветных металлов (Cu, Ni, Co, Fe). Было показано, что ПМ довольно полно извлекаются из солянокислых растворов как при нейтрализации раствора до pH = 3, так и без изменения кислотности. Степени извлечения всех платиновых металлов превышают 80 %, более полно извлекаются платина, иридий и осмий. Получены высокие степени извлечения ПМ из смешанных растворов (содержащие все перечисленные кислоты), которые превышают 90 %, но при этом наблюдается попутное извлечение матричных элементов в фазу сорбента, что легко можно решить путем дополнительной отмывки волокна раствором азотной кислоты концентрации до 2 моль/дм<sup>3</sup>.

Таким образом, сорбционные волокна ФИБАН перспективны для работы со сложными растворами, содержащими ПМ, и могут быть использованы в технологическом процессе для извлечения ценных компонентов из производственных растворов.

## Литература

1. Аналитическая химия металлов платиновой группы: сборник обзорных статей / ред. Ю. А. Золотова, Г. М. Варшал, В. М. Иванова. М.: КомКнига. 2005. 592 с.

## Сведения об авторах

### Дрогобужская Светлана Витальевна

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
Drogo\_sv@chemy.kolasc.net.ru; Drogo@mail.ru

### Широкая Анна Александровна

аспирант, и. о. младшего научного сотрудника, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
serenity.ksc@mail.ru

### Drogobuzhskaya Svetlana Vital'evna

PhD (Chemistry), Senior Researcher, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
Drogo\_sv@chemy.kolasc.net.ru; Drogo@mail.ru

### Shirokaya Anna Aleksandrovna

Postgraduate Student, Acting Junior Researcher, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
serenity.ksc@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.380-385

УДК 66.022 : 661.882

## НЕТРАДИЦИОННЫЕ ПРИЕМЫ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Е. С. Щукина<sup>1</sup>, Ю. В. Кузьмич<sup>1</sup>, Ю. Г. Киселев<sup>1</sup>, Л. Г. Герасимова<sup>1</sup>, М. В. Маслова<sup>1</sup>, Г. О. Самбуров<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

<sup>2</sup> Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета,  
г. Апатиты, Россия

## Аннотация

Усовершенствование гидromеталлургических технологий минерального сырья основывается на разумном сочетании физических и химических процессов, обеспечивающих не только высокое качество производимой продукции, но и соответствие современным требованиям экологии.

Процессы, основанные на реакциях, протекающих в твердофазном режиме, например, в условиях микроизмельчения компонентов, весьма перспективны, поскольку позволяют осуществлять их в энерго- и ресурсосберегающем цикле.

**Ключевые слова:**

*микроизмельчение, механоактивация, твердофазный процесс, диоксид титана, титаносиликат.*

**NON-TRADITIONAL METHOD IN THE TECHNOLOGY OF OBTAINING TITANIUM-CONTAINING FUNCTIONAL MATERIALS**

**E. S. Shchukina<sup>1</sup>, Yu. V. Kuzmich<sup>1</sup>, Yu. G. Kiselev<sup>1</sup>, L. G. Gerasimova<sup>1</sup>, M. V. Maslova<sup>1</sup>, G. O. Samburov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*

<sup>2</sup> *Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Apatity, Russia*

**Abstract**

The improvement of hydrometallurgical technologies of mineral raw materials is based on a reasonable combination of physical and chemical processes that ensure not only high quality of the products produced, but also compliance with modern environmental requirements. The processes based on reactions taking place in the solid-phase regime, for example, under conditions of micromilling of components, are very promising, since they can be carried out in an energy and resource-saving cycle.

**Keywords:**

*micromilling, mechanoactivation, solid-phase process, titanium dioxide, titanosilicate.*

Технологии, основанные на реакциях, протекающих в твердофазном режиме, например, в условиях микроизмельчения компонентов, весьма перспективны, поскольку позволяют осуществлять их в энерго- и ресурсосберегающем цикле. Измельчение твердых материалов широко используется в химической технологии с целью инициирования процессов химического взаимодействия реагентов, в производстве строительных и лакокрасочных материалов, для увеличения сорбционной активности материалов, для получения стабильных гомогенных и гетерогенных смесей. В промышленности измельчение проводится в аппаратах (измельчителях) различной конструкции и, соответственно, с различным воздействием на измельчаемый материал. Подбор условий измельчения ведётся с учетом твердости материала, его исходной дисперсности и конечной цели. Твердофазный процесс механоактивации (МА) компонентов или смесей компонентов сопровождается амморфизацией и ионизацией поверхности твердых частиц, приводит к деформационным изменениям их структуры, ослаблению связей в зернах и даже в кристаллах. Такое нарушение термодинамического равновесия систем инициирует химическое взаимодействие с образованием новой структуры [1–5].

В технологии получения титаносодержащих материалов из титанита твердофазные процессы практически не использовались. Авторы исследовали возможность использования нетрадиционных технологических приемов при переработке титанита с получением титаносодержащих функциональных материалов. В качестве одного из таких приемов рассмотрена механоактивация (МА) твердых компонентов в высокоскоростных планетарных мельницах.

**Получение двойной титановой соли — нетоксичного дубителя кож**

Так, разработан новый способ получения высокоэффективного нетоксичного титанового дубителя [6] — аммоний-сульфат оксотитана (IV) —  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (СТА), который осуществляется посредством твердофазной реакции, протекающей в условиях МА. Для проведения эксперимента порошки сульфата оксотитана (IV) и сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в стехиометрическом количестве смешиваются и смесь помещается в барабан планетарной мельницы типа "Pulverisette-7". Массовое отношение шаров к смеси порошков равняется 10 : 1, скорость вращения барабанов не выше 450 об/мин. Повышение скорости сопровождается переходом избыточной механической энергии в тепловую, что вызывает разложение сульфата аммония с образованием аммиака. Время измельчения материала варьировали от 0,1 до 10 ч. На основе данных рентгенофазового анализа (рис. 1) удалось проследить кинетику и механизм физико-химических превращений в высокоэнергетическом поле, созданном механическим путем. Судя по изменению интенсивности пиков на дифрактограммах (уширение и исчезновение), химическая реакция протекает посредством формирования промежуточной фазы  $\alpha\text{-(NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ , которая в дальнейшем перекристаллизовывается в фазу  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Очевидно, что высокая скорость реакции компонентов при МА обусловлена параллельно протекающими физико-химическими процессами — интенсивной гомогенизацией твердофазной системы, значительным уменьшением размера частиц компонентов с образованием кристаллитов с активной поверхностью и свободным зарядом [7].

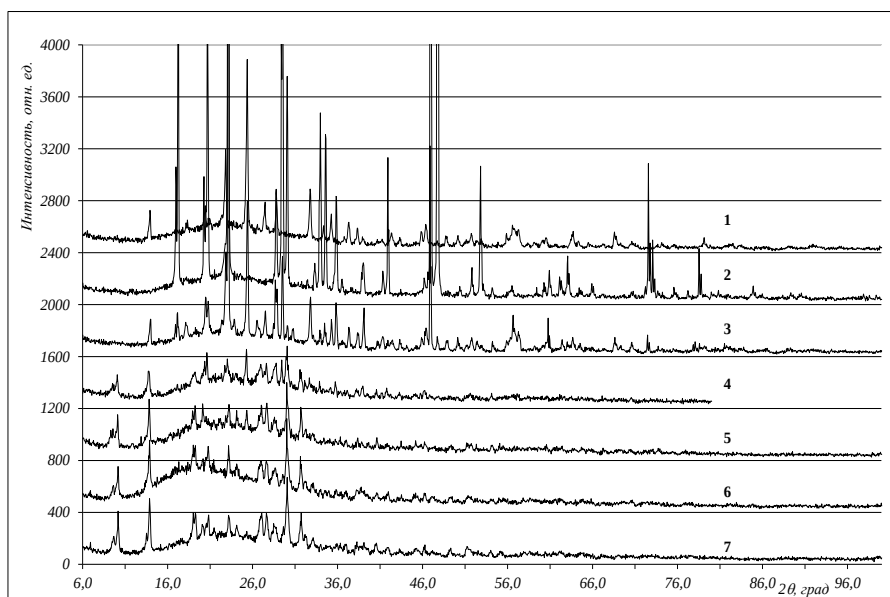


Рис. 1. Дифрактограммы исходных компонентов (1 — СТМ; 2 — сульфат аммония) и их смесей. Измельчение смесей в течение, ч: 0,1 (3); 0,5 (4); 1 (5); 5 (6) и 10 (7)

На рисунке 2 представлены SEM-изображения промежуточной фазы безводного СТА и образца моногидрата СТА, полученного после 1 ч «твердофазного» синтеза.

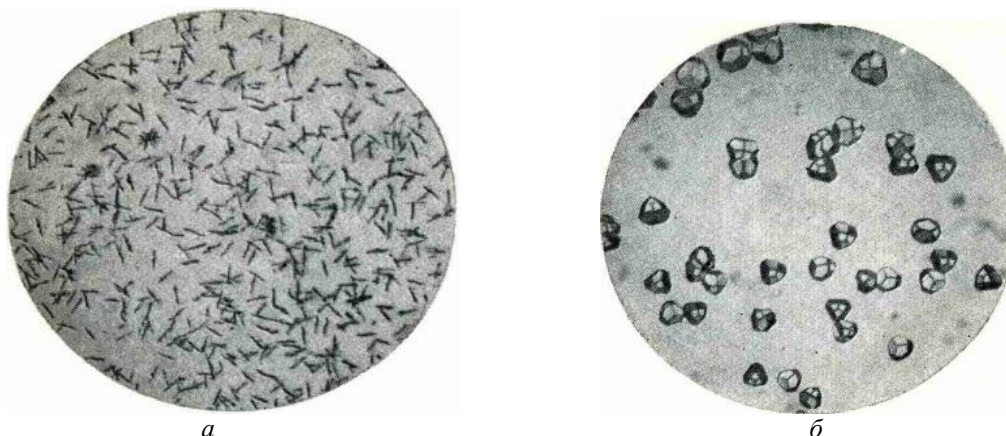


Рис. 2. Оптический анализ титановых соединений. Увеличение 200:  
а —  $\alpha\text{-(NH}_4)_2\text{TiO(SO}_4)_2$ ; б —  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO(SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — СТА

Для полного химического взаимодействия исходных компонентов с образованием нового соединения в виде СТА достаточно одного часа. Новый вариант технологии получения СТА из титанита запатентован [8].

#### Получение диоксида титана рутильной модификации для клеев и герметиков

При термоллизе СТА в условиях постепенного подъема температуры ( $10^\circ\text{C}$  в мин) в температурном интервале  $435\text{--}480^\circ\text{C}$  происходит формирование диоксида титана со структурой анатаза, стабильность которой сохраняется при температуре выше  $900^\circ\text{C}$  [9]. По-видимому, причиной высокой стабильности анатаза является наличие в кристаллах СТА достаточно прочной связи между титаном (IV) и серой (VI), препятствующей образованию структуры с более плотной упаковкой, характерной для рутила. Изучено влияние МА анатаза на снижение температуры фазового перехода его в рутил. Для этого анатаз, полученный прокаливанием СТА при  $600\text{--}700^\circ\text{C}$ , подвергали МА в мельнице со скоростью вращения барабанов  $650\text{--}750$  об/мин в течение  $0,5\text{--}2,0$  ч, после чего активированный продукт вновь прокаливали при  $800\text{--}850^\circ\text{C}$ .

С помощью РФА устанавливали фазовый состав исследуемых порошков до и после активации и после повторного прокаливания (табл.), что позволило сформулировать представление о механизме деградации структуры анатаза при высокоэнергетическом воздействии. Образующаяся при этом промежуточная фаза с дефектной структурой, подобной брукиту, является прекурсором для перестройки её при прокаливании в более организованную плотную структуру, характерную для рутила (табл.). Предложена схема получения рутила из СТА [10], обеспечивающая практически полный переход анатаза в рутил: термоллиз СТА при  $700^\circ\text{C}$  с получением анатаза  $\rightarrow$  МА анатаза в течение 1 ч  $\rightarrow$  прокаливание активированного порошка при  $800\text{--}850^\circ\text{C}$  с образованием рутила.

| МА, ч                         | Термолиз СТА 700 °С — МА |        |        | Термолиз СТА 700 °С — МА — прокаливание 850 °С |        |        |
|-------------------------------|--------------------------|--------|--------|------------------------------------------------|--------|--------|
|                               | рутил                    | анатаз | брукит | рутил                                          | анатаз | брукит |
| <i>Анатаз : шары = 1 : 10</i> |                          |        |        |                                                |        |        |
| 0,5                           | —                        | 80     | 20     | 15                                             | 85     | —      |
| 1                             | 25                       | 55     | 20     | 90                                             | 10     | —      |
| 2                             | 10                       | 40     | 50     | 90                                             | 10     | —      |
| <i>Анатаз : шары = 1 : 15</i> |                          |        |        |                                                |        |        |
| 0,5                           | —                        | 65     | 35     | 20                                             | 80     | —      |
| 1                             | 60                       | 10     | 30     | 95                                             | 5      | —      |
| 2                             | 55                       | 10     | 35     | 95                                             | 5      | —      |

### Получение щелочных титаносиликатов каркасной структуры

Для решения поставленной задачи изучались внешние и внутренние превращения в системе гидроксид титана (IV) — кремнезем — натриевая щелочь при МА, а также изменение размера кристаллитов в зависимости от подведенной к материалу энергии. Предполагалось твердофазным синтезом получить натрийсодержащий титаносиликатный продукт, который бы являлся прекурсором в процессе гидротермального синтеза минералоподобного титаносиликата каркасного типа. Испытания по механической активации смесей проводили в планетарной мельнице “Pulverisette-7”. Массовое соотношение компонентов смеси равнялось:  $\text{TiO}_2 + 3,3 \text{ SiO}_2 + 4,0 \text{ NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ . Соотношение массы шаров к массе исходной смеси — 10 : 1. Скорость вращения барабанов — 650 об/мин. Пробы измельченного материала из мельницы отбирали через 1, 5 и 50 ч, после чего помещали их в автоклав и выдерживали при температуре 200 °С в течение 24 ч.

Заметный эффект МА отмечен при загрузке натриевой щелочи в смесь после 1 ч измельчения. Изменения в системе начинаются от поверхностных преобразований частиц смеси до фазовых превращений с образованием зародышей титаносиликата (рис. 3). Благодаря этому в условиях автоклавной выдержки измельченного образца формирование титаносиликатной фазы ускоряется, и конечный продукт практически полностью кристаллизуется в виде новой фазы со структурой зорита, примесной фазой является анатаз.

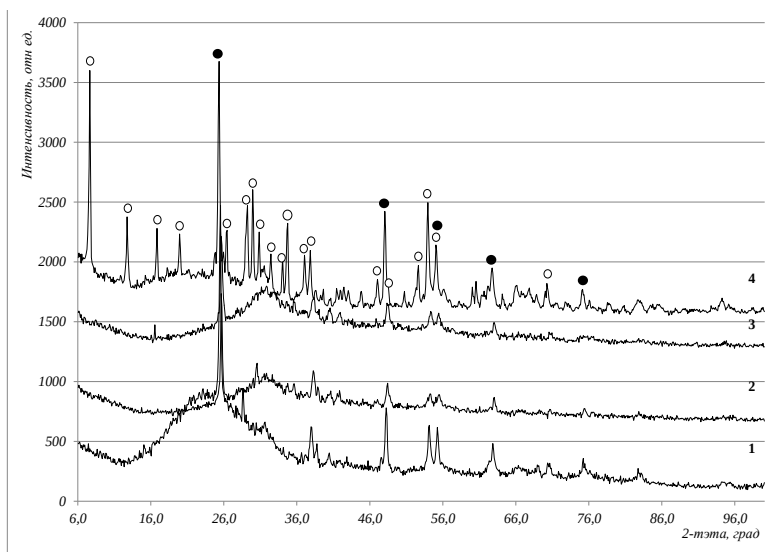


Рис. 3. Дифрактограммы образцов твердых фаз после, ч: 1 (1); 5 (2); 50 (3) ч МА и последующей автоклавной обработки (4). Добавка NaOH в смесь проведена через 1 ч МА. Фазы: ○ — зорит; ● — анатаз

В процессе МА смеси в присутствии NaOH, по-видимому, происходит лишь аморфизация поверхности отдельных частиц без формирования новых фаз (подводимой энергии недостаточно для гомогенизации смеси). Поэтому в конечном продукте (после гидротермального синтеза) присутствуют анатаз и кремнезем с примесью зорита. Предварительная МА без NaOH (с уменьшенной массой навески) в течение 1 ч способствует гомогенизации смеси гидроксида титана и кремнезема, и поверхность их частиц активируется в большей степени. При последующей добавке щелочи происходит интенсивное взаимодействие ее с активированным поверхностным слоем частиц гомогенной смеси с формированием на их поверхности слоя слабо структурированного новообразования, которое в условиях автоклава способствует формированию кристаллической фазы с явно выраженной структурой щелочного титаносиликата — зорита (рис. 4).

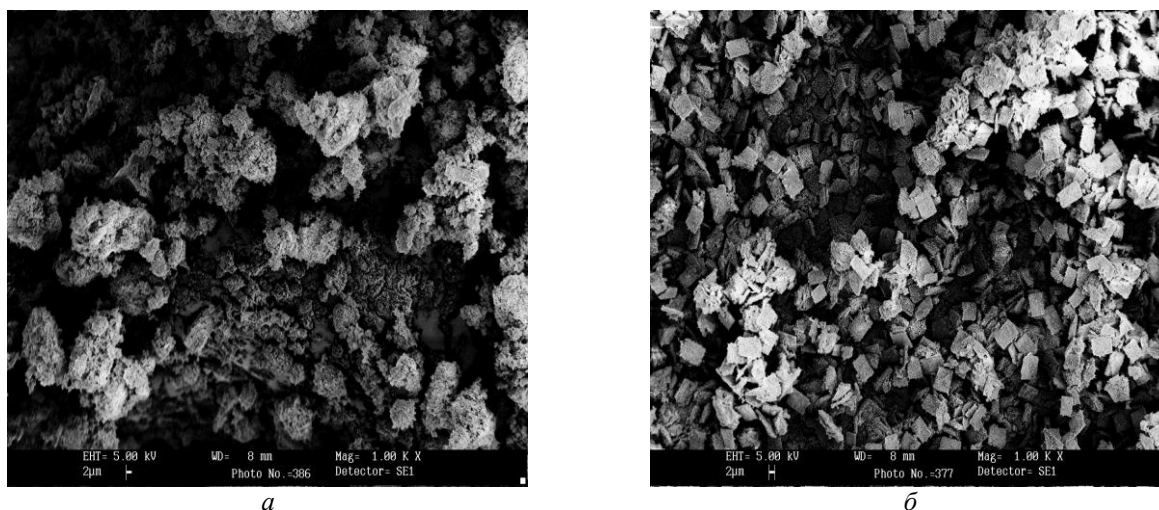


Рис. 4. SEM-изображение частиц продукта после 24 ч автоклавной обработки:  
 а — NaOH вводили перед МА; б — NaOH вводили через 1 ч МА

Таким образом, показано, что получение титансодержащих продуктов функционального назначения из титанита с использованием твердофазных процессов, основанных на механоактивации значительно упрощает технологический процесс, сокращает количество жидких стоков. При этом регулирование свойств получаемой продукции облегчается.

*Исследование выполнено за счет средств гранта РФФИ (проект № 17-43-510997).*

#### Литература

1. Сиденко П. М. Измельчение в химической промышленности. М.: Химия, 1977. 367 с.
2. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. 2-е изд. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
3. Калинин А. М. Физико-химические процессы, протекающие при механической активации титан- и кальцийсодержащих минералов // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80, № 10. С. 1585–1591.
4. Avvakumov E. G., Kalinkin A. M., Kalinkina E. V. Experience of using of continuous action centrifugal mill for mechanical activation of titanite // III International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies” (“FBMT 2009”). Новосибирск. Р. 228.
5. Герасимова Л. Г., Маслова М. В., Щукина Е. С. Роль механоактивации при получении минерального пигмента-наполнителя из титанита // ЖПХ. 2010. Т. 83, вып. 12. С. 1953–1959.
6. Твердофазный синтез титановых соединений / Л. Г. Герасимова и др. // Перспективные материалы. 2014. № 1. С. 65–70.
7. Годнева М. М., Мотов Д. Л., Коробейников Л. С. Изучение комплексных соединений сульфатов титанила и аммония методом масс-спектрометрии // Координационная химия. 1977. Т.3, вып. 9. С. 1359–1363.
8. Пат. 2509810 Рос. Федерация, МПК С 14 С 3/04 (2006.01). Способ получения минерального дубителя / Герасимова Л. Г., Николаев А. И., Кузьмич Ю. В., Маслова М. В., Щукина Е. С., Баяндин М. В., Кленовский Д. В.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2012154680/13; заявл. 17.12.2012.; опубл. 20.03.2014, Бюл. № 8.
9. Горощенко Я. Г. Физико-химические исследования переработки редкоземельных титанониобатов серноокислотным методом. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1960. 184 с.
10. Пат. 2613509 Рос. Федерация, МПК С 01 G 23/047, В 82 В 3/00 (2006.01). Способ получения диоксида титана / Герасимова Л. Г., Кузьмич Ю. В., Николаев А. И., Щукина Е. С., Киселев Ю. Г.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. № 2015151982/05; заявл. 03.12.2015.; опубл. 16.03.2017, Бюл. № 8.

#### Сведения об авторах

##### **Щукина Екатерина Сергеевна**

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
 ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
 shuki\_es@chemy.kolasc.net.ru

##### **Кузьмич Юрий Васильевич**

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
 ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

##### **Киселев Юрий Геннадьевич**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН,  
г. Апатиты, Россия,

**Герасимова Лидия Георгиевна**

доктор технических наук

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН,  
г. Апатиты, Россия

gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

**Маслова Марина Валентиновна**

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

maslova@chemy.kolasc.net.ru

**Самбуров Глеб Олегович**

Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, Россия

**Shchukina Ekaterina Sergeevna**

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
shuki\_es@chemy.kolasc.net.ru

**Kuzmich Yuriy Vasilevich**

PhD (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

**Kiselev Yuri Genadievich**

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

**Gerasimova Lidia Georgievna**

Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

**Maslova Marina Valentinovna**

Dr. Sc. (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
maslova@chemy.kolasc.net.ru

**Samburov Gleb Olegovich**

Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

# СЕКЦИЯ 3

## СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.386-388  
УДК 669.531.221

### АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ СПЛАВОВ СВИНЦА

**П. А. Архипов<sup>1</sup>, А. С. Холкина<sup>1,2</sup>, Ю. П. Зайков<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия*

<sup>2</sup> *Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия*

#### Аннотация

Рассматриваются анодные процессы на жидкометаллическом электроде из сплава свинца с сурьмой в хлоридных расплавах. Изучено влияние температуры и концентраций сурьмы и свинца на анодное растворение сплавов Sb–Pb в расплаве KCl–PbCl<sub>2</sub> (33–67 мол. %). Установлено, что до определенных величин плотностей тока основным процессом является растворение свинца, которое начинается при потенциалах, близких к равновесным значениям. Показано, что в исследованном диапазоне концентраций сурьмы в сплаве анодный процесс лимитируется доставкой электроотрицательного компонента из объема жидкого сплава к поверхности электрода.

#### Ключевые слова:

*свинец, сурьма, хлоридный расплав, поляризация.*

### ANODE PROCESSES ON LIQUID METAL ELECTRODE FROM LEAD ALLOYS

**P. A. Arkhipov<sup>1</sup>, A. S. Kholkina<sup>1,2</sup>, Y. P. Zaykov<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup> *Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

#### Abstract

The paper describes the anode processes on the liquid metal electrode made of Sb–Pb alloy in chloride melts. The influence of the temperature and lead and antimony concentration on the Sb–Pb alloys dissolution in the KCl–PbCl<sub>2</sub> (33–67 mol. %) melt have been studied. The lead dissolution process, which starts at the potentials close to equilibrium ones, was found to be the main process until the definite values of current density. The anode process is shown to be limited by the transition of the electronegative component from the liquid alloy bulk to the electrode surface in the studied antimony concentration range.

#### Keywords:

*lead, antimony, chloride melt, polarization.*

#### Введение

Для разработки технологий электрорафинирования сплавов в расплавленных хлоридных системах необходимо знание механизмов процессов, протекающих на жидкометаллических электродах. В литературе имеются сведения о растворении двойных сплавов Pb–Sb [1–3]. Исследуя электрохимическое разделение сплавов Pb–Sb (10,0 мас. % свинца) при 973–1073 К в эвтектическом расплаве KCl–NaCl при содержании 7,0 мас. % PbCl<sub>2</sub>, авторы работ [1, 3] показали, что при снижении свинца в анодном сплаве до 0,03–10,0 мас. % процесс протекает со 100 %-м анодным выходом по току [1], который уменьшается до 30–40 % при содержании свинца в сплаве менее 0,03 мас. %. При анодном растворении сплавов Pb–Sb в хлоридном расплаве (48 мол. %) PbCl<sub>2</sub>–(35 мол. %) KCl–(17 мол. %) NaCl при температуре 773 К максимальная поляризация анода, содержащего 0,7–46,0 мас. % свинца, при плотности тока 0,5 А/см<sup>2</sup> составляет 80–90 мВ относительно свинцового электрода сравнения [2, 3].

Настоящая работа является продолжением работ по изучению анодных процессов сплавов Pb–Sb. Ранее [4] по анализу поляризационных кривых было показано, что растворение двойных сплавов протекает в условиях

диффузионного режима. Лимитирующей стадией является доставка электроотрицательного компонента из объема жидкого сплава к поверхности электрода в расплаве  $KCl-PbCl_2$  (50–50 мол %).

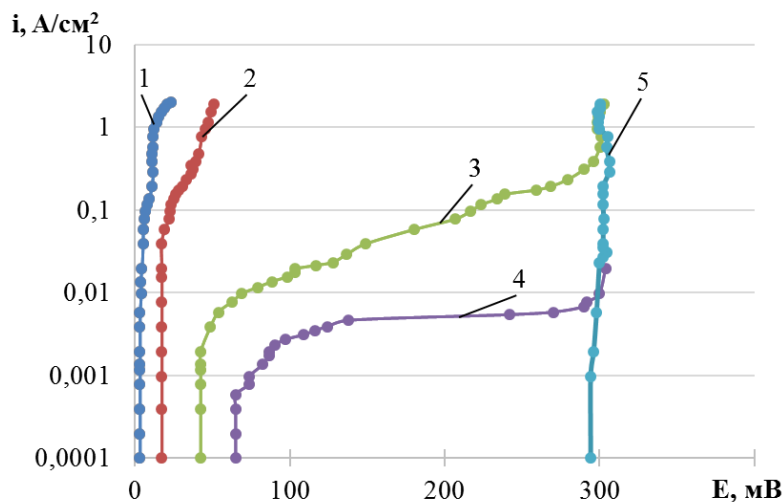
### Эксперимент

Анодное растворение сплавов  $Pb-Sb$  изучили методом отключения тока из стационарного состояния в гальваностатическом режиме, используя гальваностат-потенциостат “IPC-Pro”. Поляризацию измеряли в момент выключения тока, амплитуда импульсов постоянного тока составляла от 0,0001 до 1,0 А, время поляризации 7–8 с. Эксперименты по измерению анодной поляризации провели в трехэлектродной электрохимической ячейке, описанной в работе [4]. Пробирку из кварца герметично закрывали крышкой из фторопласта с отверстиями для электродов и термопары. На дно ячейки на специальную подставку из огнеупорного кирпича поместили алундовый тигель. В тигель загрузили приготовленный сплав, электролит, электрод сравнения, рабочий электрод и термопару. Ячейку герметизировали, вакуумировали и заполнили очищенным аргоном. Далее ячейку поместили в печь сопротивления и нагрели до заданной температуры под избыточным давлением аргона. Рабочим электродом (анодом) служили металлическая сурьма и сплав свинца с сурьмой, содержащий 5, 30, 50 и 70 мол. %  $Sb$ . Роль вспомогательного электрода выполнял сплав того же состава, что и рабочий электрод, расположенный на дне тигля. В качестве электролита для вспомогательного и рабочего электродов использовали расплавленные смеси  $KCl-PbCl_2$  (33–67 мол. %). В качестве электрода сравнения использовали металлический свинец марки «С1», контактирующий с расплавом того же состава. Электролиты рабочего электрода и электрода сравнения разделили диафрагмой. Токоподвод к жидкометаллическим электродам осуществили при помощи стержней из молибдена, защищенных от контакта с хлоридным расплавом алундовыми трубками, свободный конец которых закрывали резиновыми пробками с целью сохранения герметичности ячейки. Для приготовления электролита использовали реактивы  $PbCl_2$  марки «ч. д. а.»,  $KCl$  марки «х. ч.». Хлорид калия сушили под вакуумом при 400 °С и переплавили в атмосфере аргона. Хлорид свинца сушили при 200 °С и дополнительно очищали зонной плавкой. Сплавы готовили из свинца марки «С1», сурьмы марки «Су0».

Состав исследуемых сплавов и содержание компонентов в электролите контролировали до эксперимента и после него с помощью оптического эмиссионного спектрометра “Optima 4300DV”, PerkinElmer. Изменения состава сплава в течение одного эксперимента не обнаружены в пределах погрешности метода. Установка была оборудована системой автоматической стабилизации температуры, колебания температуры составляли  $\pm 2$  °С.

### Результаты и обсуждение

Результаты измерений анодной поляризации электродов из сплавов свинца и сурьмы, содержащих 5, 30, 50 и 70 мол. % сурьмы, при температуре 600 °С представлены на рисунке.



Анодная поляризация сплавов свинец — сурьма в расплаве  $KCl-PbCl_2$  (67–33 мол. %) при температуре 873 К, мол. %:

1 —  $Pb-Sb$  (95–5); 2 —  $Pb-Sb$  (70–30); 3 —  $Pb-Sb$  (50–50); 4 —  $Pb-Sb$  (30–70); 5 —  $Sb$

В случае сурьмы на поляризационной кривой 5 во всем интервале плотности тока от 0,0001 до 2,0 А/см<sup>2</sup> происходит незначительное отклонение потенциала электрода от равновесного значения в положительную сторону. Результаты измерений анодной поляризации двух сплавов свинца, содержащих 5 и 30 мол. % сурьмы (кривые 1, 2) показывают, что в интервале плотностей тока от 0,0001 до 0,09 А/см<sup>2</sup> растворение происходит с незначительным смещением потенциалов электродов в область положительных значений. При достижении анодной плотности тока 0,1 А/см<sup>2</sup> происходит более заметное изменение потенциала анода, однако достичь потенциалов растворения чистой сурьмы даже при плотности тока 2,0 А/см<sup>2</sup> не удастся. Результаты измерений



анодной поляризации сплавов Pb–Sb, содержащих 50,0 и 70 мол. % сурьмы, представлены на рисунке (кривые 3, 4). На кривых можно выделить два характерных участка: на первом растворение сплава протекает с малым изменением поляризации. При достижении предельной анодной плотности тока происходит смещение потенциала анода в положительную сторону, и значение его возрастает вплоть до потенциала растворения сурьмы. Из анализа литературных данных и общего вида поляризационных кривых можно сделать предположение о диффузионном характере протекания анодного процесса на исследуемых жидкометаллических сплавах в расплаве KCl–PbCl<sub>2</sub> (67–33 мол. %). Механизм растворения может быть следующим. При малых отклонениях потенциала от равновесных значений происходит растворение металлического свинца по реакции:



При увеличении величины поляризующего тока наблюдается сдвиг потенциала в положительную сторону. Увеличение анодной поляризации обусловлено дефицитом свинца в диффузионном слое со стороны сплава, возникающем из-за недостаточной скорости доставки электроотрицательного компонента сплава Pb–Sb в зону реакции из глубины жидкометаллического электрода. В результате происходит возрастание содержания сурьмы на границе металлический электрод — солевой расплав. Величина потенциала анода сдвигается в положительную сторону, что создает условия, при которых возможно растворение сурьмы по реакции:



Полученные данные по поляризации сплавов Pb–Sb показывают, что эффективное удаление свинца из сплавов возможно даже при потенциалах, достаточно близких к потенциалу выделения электроположительного компонента.

## Заключение

Изучено анодное растворение сплавов Pb–Sb в расплаве KCl–PbCl<sub>2</sub> (33–67 мол. %) при температуре 873 К в интервале плотности тока от 0,0001 до 2 А/см<sup>2</sup> при содержании сурьмы в сплаве 5, 30, 50 и 70 мол. %. По анализу поляризационных кривых установлено, что растворение сплавов протекает в условиях диффузионного режима. Лимитирующей стадией является доставка электроотрицательного компонента из объема жидкого сплава к поверхности электрода.

## Литература

1. Ничков И. Ф., Дмитриев В. Е., Распопин С. П. Анодное растворение сплавов висмута с торием и свинцом в расплавленных хлоридных солях // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1961. № 2. С. 81–85.
2. Делимарский Ю. К., Туров П. П., Гитман Е. Б. Электрохимическое разделение двойных сплавов свинца с висмутом, сурьмой, мышьяком и оловом в расплавленном электролите // Украинский химический журнал. 1955. Т. 21. С. 687–692.
3. Алабышев А. Ф., Гельман Е. М. Электрохимическое разделение свинца и висмута в расплавленном электролите // Цветные металлы. 1946. № 2. С. 37–43.
4. Анодное растворение сплавов Pb–Sb в эквимольной смеси хлоридов калия и свинца / Ю. П. Зайков и др. // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2008. № 4. С. 11–18.

## Сведения об авторах

### Архипов Павел Александрович

кандидат химических наук, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
arh@ihite.uran.ru

### Холкина Анна Сергеевна

младший научный сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН;  
Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия  
a.kholkina@mail.ru

### Зайков Юрий Павлович

доктор химических наук, профессор, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН;  
Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия  
dir@ihite.uran.ru

### Arkhipov Pavel Aleksandrovich

PhD (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
arh@ihite.uran.ru

### Kholkina Anna Sergeevna

Junior Researcher, Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS;  
Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia  
a.kholkina@mail.ru

### Zaikov Yuri Pavlovich

Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS;  
Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia  
dir@ihite.uran.ru

## ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВА-ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ–НЕОДИМ В ЭКВИМОЛЬНОМ РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

*А. Н. Бушуйев, О. В. Елькин, И. В. Толстобров, Д. А. Козулин, Д. А. Кондратьев*

*Вятский государственный университет, г. Киров, Россия*

### Аннотация

Изучено электровосстановление ионов неодима на никелевом катоде в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия с добавлением трихлорида неодима методом циклической вольтамперометрии при температуре 1073 К, найдены потенциальные образования интерметаллических соединений никель–неодим. Проведен синтез сплава-покрытия никель–неодим методом потенциостатического электролиза. Металлографический анализ полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии показал, что получены сплавы-покрытия, состоящие из единственной фазы состава  $\text{NdNi}_2$ .

### Ключевые слова:

*редкоземельные металлы, циклическая вольтамперометрия, неодим, расплав, интерметаллическое соединение.*

## OBTAINING AN ALLOY-COATING NICKEL-NEODIM IN THE EQUIMOL MELT OF SODIUM AND POTASSIUM CHLORIDES

*A. N. Bushuyev, O. V. Yel'kin, I. V. Tolstobrov, D. A. Kozulin, D. A. Kondrat'yev*

*Vyatka State University, Kirov, Russia*

### Abstract

The electroreduction of neodymium ions on a nickel cathode in a molten equimolar mixture of sodium and potassium chlorides with the addition of neodymium chloride by cyclic voltammetry at 1073 K, the potentials for the formation of intermetallic nickel–neodymium compounds, were found. The nickel–neodymium alloy was synthesized by potentiostatic electrolysis. The metallographic analysis of the obtained samples by scanning electron microscopy showed that alloys-coatings consisting of a single phase of the  $\text{NdNi}_2$  composition were obtained.

### Keywords:

*rare earth metals, cyclic voltammetry, neodymium, melt, intermetallic compound.*

В последние годы множество исследований направлено на разработку и совершенствование технологий получения сплавов редкоземельных металлов (РЗМ) с никелем. Это обусловлено многими уникальными физическими и химическими свойствами РЗМ и их соединений, таких как высокая каталитическая и сорбционная активность, сверхпроводимость, эффективные магнитные характеристики, повышенная жаростойкость [1–5].

Одним из путей решения задач получения интерметаллических соединений РЗМ–никель является использование солевых расплавов в качестве реакционных сред для осуществления технологических процессов. Известно, что объемное легирование редкоземельными металлами ухудшает стойкость к усталостным разрушениям, а также значительно повышает стоимость сплавов за счет высокой цены на РЗМ [6]. Поэтому более эффективным и экономичным способом модификации конструкционных материалов следует рассматривать легирование поверхности металлов в расплавленных солевых средах. Одним из наиболее простых и распространенных методов получения сплавов-покрытий является потенциостатический электролиз, который обеспечивает высокую воспроизводимость результатов и позволяет получать сплавы-покрытия заданного состава и толщины.

В работе методом циклической вольтамперометрии изучено электровосстановление ионов неодима на никелевом катоде в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия, измерены потенциалы образования интерметаллических соединений (ИМС) никель–неодим. Методом потенциостатического электролиза получено ИМС системы  $\text{Nd-Ni}$ .

В работе использовались хлориды натрия, калия и неодима квалификации «ХЧ». Кристаллогидрат хлорида неодима обезвоживали тетрахлоридом углерода по методике, описанной в [7]. Исходные хлориды натрия и калия квалификации «ХЧ» сушили под вакуумом при температуре 1200 К, а затем сплавляли в кварцевой ячейке в эквимольном соотношении. Исследования проводили в кварцевой ячейке в атмосфере очищенного от влаги и кислорода аргона (рис. 1). Рабочим электродом служили предварительно отполированные никелевые пластины размером  $6 \times 4 \times 1$  мм, подвешенные на молибденовом токоподводе. Вспомогательный электрод был выполнен

из стеклоглерида марки «СУ-2000». Электродом сравнения служил свинцовый электрод [8], представляющий из себя молибденовую проволоку, запаянную в кварцевую капсулу, имеющую отверстие, забитое асбестом, с расплавом  $\text{NaCl-KCl} + 2,56 \text{ мол. \% PbCl}_2$  над расплавленным свинцом. Температурная зависимость относительно хлорного электрода [8]:

$$E = 1,768 - 3,9 \cdot 10^{-4} \cdot T.$$

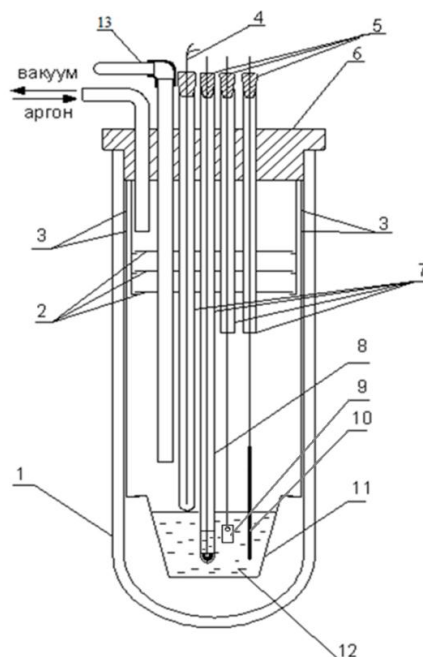


Рис. 1. Рабочая ячейка:

- 1 — пробирка из оптического кварца; 2 — экраны молибденовые; 3 — держатели молибденовые;  
4 — термопара (хромель-алюмель); 5 — токоподводы молибденовые; 6 — пробка из вакуумной резины;  
7 — кварцевые трубки; 8 — электрод сравнения свинцовый; 9 — рабочий электрод (никель);  
10 — вспомогательный электрод (стеклоглерод); 11 — тигель из стеклоглерида; 12 — расплав;  
13 — устройство для загрузки трихлорида неодима

Для определения параметров электрохимического синтеза были проведены исследования восстановления ионов неодима на никелевом электроде методом циклической вольтамперометрии в расплаве  $\text{NaCl-KCl} + 5 \text{ мас. \% NdCl}_3$  при температуре 1073 К. Измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата «Р-150I» производства фирмы «Elins». Точную концентрацию трихлорида неодима в расплаве определяли с помощью комплексонометрического титрования после опыта по методике [9]. Типичная хроновольтамперограмма представлена на рис. 2.

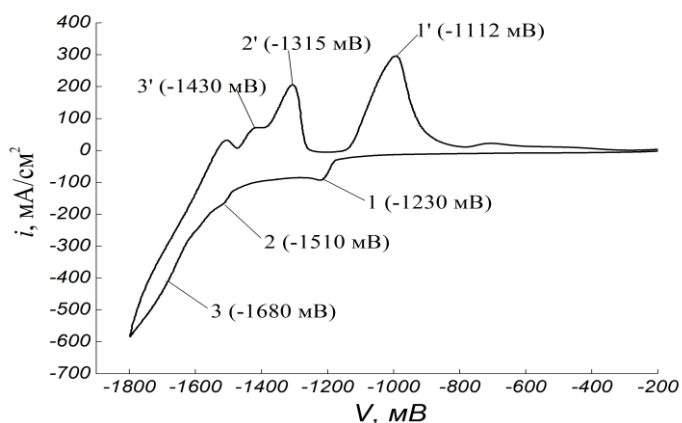


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма расплава  $\text{NaCl-KCl-NdCl}_3$  на никелевом катоде при скорости развертки потенциала 50 мВ/с,  $T = 1073 \text{ К}$ , электрод сравнения свинцовый

При восстановлении ионов неодима на никеле имеется три катодных волны восстановления и соответствующие им три анодных волны. Как известно из работ [10–12], посвященных изучению электрохимического поведения ионов тулия, самария и эрбия на активных катодах, волны восстановления, наблюдающиеся на вольтамперограммах при различных потенциалах, соответствуют процессам образования сплавов различного состава, причем более богатым фазам соответствуют волны восстановления при более отрицательных потенциалах. В связи с этим электрохимический синтез ИМС неодима на никеле потенциостатическим электролизом проводился при потенциале, отвечающем наиболее отрицательной катодной волне восстановления (пик 3, рис. 2), для получения фаз, наиболее богатых по редкоземельному металлу. Электролиз проводили в течение часа.

Для установления количества фаз, образовавшихся на катоде, была снята кривая растворения сплава при анодной плотности тока  $10 \text{ мА/см}^2$  (рис. 3), на которой фиксируется единственная площадка при потенциале  $-1435 \text{ мВ}$ , что соответствует однофазному покрытию.

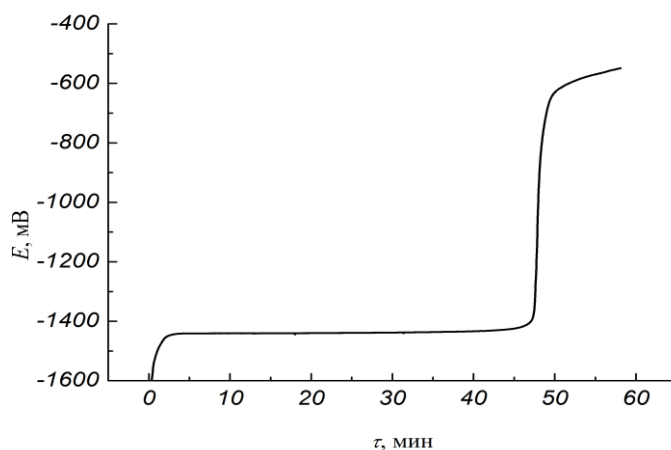


Рис. 3. График анодного растворения сплава Ni–Nd, плотность тока  $10 \text{ мА/см}^2$ ,  $T = 1073 \text{ К}$

Состав полученных покрытий определялся методом рентгенофазового анализа. Рентгенограмма образца ИМС неодима, полученного методом электролиза при потенциале  $-1680 \text{ мВ}$  относительно свинцового электрода сравнения, представлена на рис. 4.

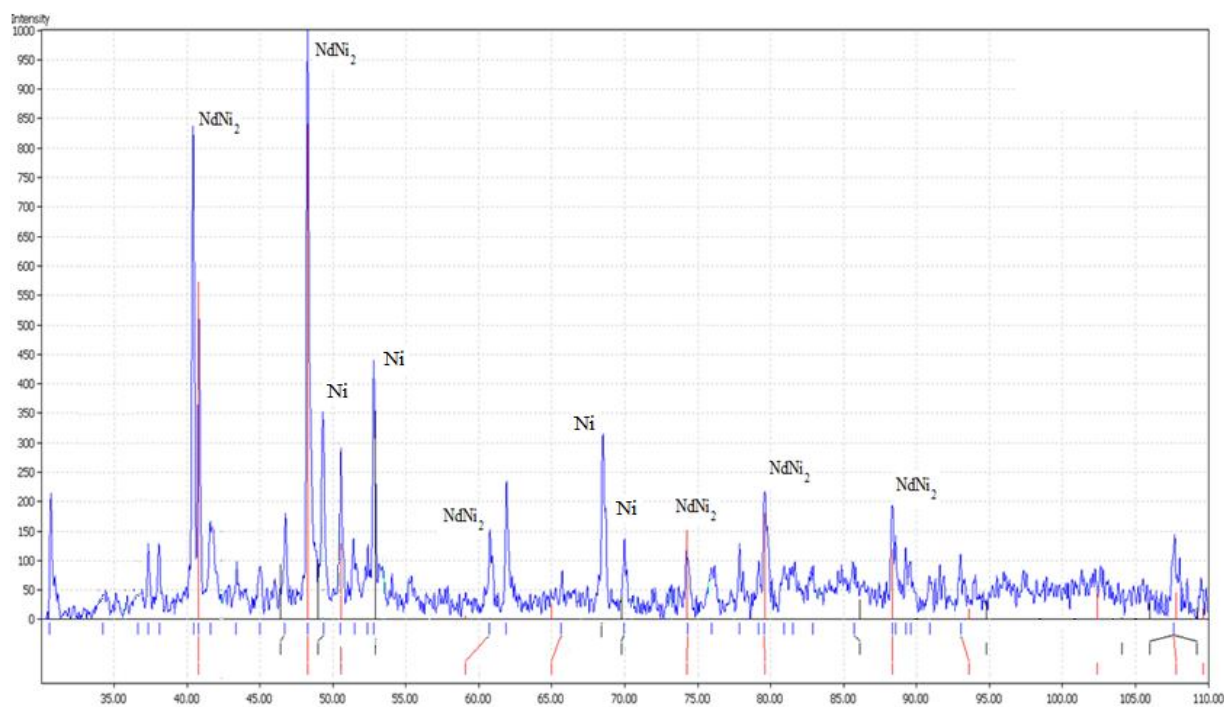


Рис. 4. Рентгенограмма покрытия Ni–Nd, полученного методом потенциостатического электролиза

Также был проведен металлографический анализ полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии, измерена микротвердость полученного сплава-покрытия, которая составила 515 единиц. Микрофотография шлифа, на котором указаны координаты точек химического анализа, представлена на рис. 5. Числовые значения на точках соответствуют содержанию неодима в сплаве в мольных процентах.

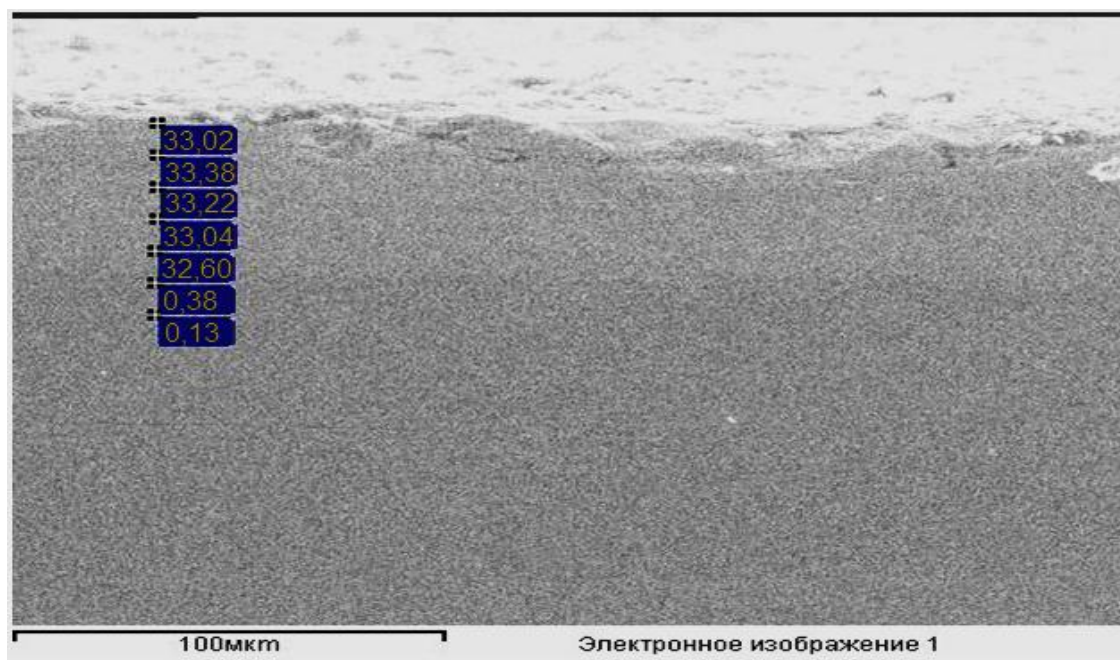


Рис. 5. Микрофотография среза покрытия Ni–Nd, полученного методом потенциостатического электролиза (содержание неодима в сплаве указано в мольных процентах)

Химический анализ показал постоянство состава сплава на разной глубине вплоть до металла-основы, из чего можно сделать вывод, что покрытие однофазное. Содержание неодима в покрытии соответствует фазе  $\text{NdNi}_2$ , что согласуется с данными рентгенофазового анализа.

Из вышесказанного можно сделать вывод о том, что в условиях потенциостатического электролиза можно получать однофазные интерметаллические покрытия неодим-никель заданной толщины и состава.

### Литература

1. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология / под ред. С. С. Коровина. М.: МИСИС, 1996. Кн. 1. 376 с.
2. Ильин А. А., Ильин А. П., Курочкин В. Ю. Исследование физико-химических свойств железноокисных катализаторов, промотированных лантаноидами // Журнал химия и химическая технология, издание Ивановского государственного химико-технологического университета. 2010. Т. 53, № 5. С. 90–93.
3. Плетнев С. В. Магнитное поле: свойства, применение: научное и учебно-методическое справочное пособие. СПб.: Гуманистика, 2004. 624 с.
4. Михайлин С. В., Житковский В. Д. Изготовление постоянных магнитов из магнитопластов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2006. № 7. С. 39–40.
5. Перспективные материалы на основе интерметаллических соединений железа–палладия для водородного хранения / М. Г. Ганченкова и др. // Перспективные материалы. 2010. № 6.
6. Дощечкина И. В., Ефименко Н. Г. Оценка конструкционной прочности иттрийсодержащей литой малоуглеродистой стали // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета: сб. науч. тр., 2009. Вып. 46.
7. Ревзин Г. Е. Безводные хлориды редкоземельных элементов и скандия // Методы получения химических реактивов и препаратов: сб. М.: ИРЕА, 1967. Вып. 16. С. 124–129.
8. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973. 246 с.
9. Рябчиков Д. И., Рябухин В. А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966. 380 с.
10. Electrochemical behaviour of erbium in the eutectic  $\text{LiCl-KCl}$  at W and Al electrodes / Y. Castrillejo et al. // *Electrochimica Acta*. 2006. Vol. 51, no. 10. P. 1941–1951.
11. Massot L., Chamelot P., Taxil P. Cathodic behaviour of samarium(III) in  $\text{LiF-CaF}_2$  media on molybdenum and nickel electrodes // *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 50, no. 28. P. 5510–5517.
12. Smolenski V., Novoselova A. Electrochemistry of redox potential of the couple  $\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{2+}$  and the formation of a Tm–Al alloy in fused  $\text{NaCl-2CsCl}$  eutectic // *Electrochim. Acta*. 2012. Vol. 63. P. 179–184.

#### *Сведения об авторах*

**Бушуев Андрей Николаевич**

Вятский государственный университет, г. Киров, Россия

an\_bushuev@vyatsu.ru

**Елькин Олег Валентинович**

кандидат химических наук, Вятский государственный университет, г. Киров, Россия

ov\_elkin@vyatsu.ru

**Толстобров Иван Владимирович**

Вятский государственный университет, г. Киров, Россия

usr08669@vyatsu.ru

**Козулин Денис Анатольевич**

кандидат химических наук, Вятский государственный университет, г. Киров, Россия

kozulin@vyatsu.ru

**Кондратьев Денис Андреевич**

кандидат химических наук, Вятский государственный университет, г. Киров, Россия

usr06935@vyatsu.ru

**Bushuyev Andrey Nikolayevich**

Vyatka State University, Kirov, Russia

an\_bushuev@vyatsu.ru

**Yel'kin Oleg Valentinovich**

PhD (Chemistry), Vyatka State University, Kirov, Russia

ov\_elkin@vyatsu.ru

**Tolstobrov Ivan Vladimirovich**

Vyatka State University, Kirov, Russia

usr08669@vyatsu.ru

**Kozulin Denis Anatol'yevich**

PhD (Chemistry), Vyatka State University, Kirov, Russia

kozulin@vyatsu.ru

**Kondrat'yev Denis Andreyevich**

PhD (Chemistry), Vyatka State University, Kirov, Russia

usr06935@vyatsu.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.393-398

УДК 541.135

### **СОСТАВ ВНЕШЕСФЕРНЫХ КАТИОНОВ И СТАНДАРТНЫЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РЕДОКС-ПАРЫ Nb (V) / Nb (IV) В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНОМ РАСПЛАВЕ**

**Д. А. Ветрова, С. А. Кузнецов**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

#### **Аннотация**

В настоящей работе определены стандартные константы скорости переноса заряда ( $k_s$ ) для редокс-пары Nb (V) / Nb (IV) в расплаве (NaCl–KCl)<sub>экв</sub> — NaF (10 мас. %) — K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub>. Исследовано влияние сильнополяризующих катионов Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> и Ba<sup>2+</sup> на кинетику переноса заряда редокс-пары Nb (V) / Nb (IV) при их введении в исходный расплав.

#### **Ключевые слова:**

*расплавы, редокс-пара, комплексы ниобия, квазиобратимый процесс, циклическая вольтамперометрия, стандартные константы скорости переноса заряда.*

### **THE COMPOSITION OF OUTER-SPHERE CATIONS AND THE STANDARD RATE CONSTANTS OF CHARGE TRANSFER FOR THE REDOX COUPLE Nb (V) / Nb (IV) IN CHLORIDE-FLUORIDE MELT**

**D. A. Vetrova, S. A. Kuznetsov**

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*

#### **Abstract**

In the present investigation the standard rate constants of charge transfer ( $k_s$ ) for the redox couple Nb (V) / Nb (IV) in the (NaCl–KCl)<sub>equimol.</sub> — NaF (10 wt. %) — K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> melt, have been determined.

Influence of  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$  strongly polarizing cations on the charge transfer kinetics for the redox couple Nb (V) / Nb (IV), was studied.

**Keywords:**

*melt, redox couple, niobium complexes, quasi-reversible process, cyclic voltammetry, standard rate constant of charge transfer.*

Электрохимическое поведение ниобия в хлоридно-фторидных, фторидных и оксофторидных расплавах изучено в работах [1–5]. Проведенные исследования показали, что в хлоридно-фторидных расплавах процесс электровосстановления комплексов Nb (V) до металла является двухстадийным:



Целью данной работы являлось определение стандартных констант скорости переноса заряда ( $k_s$ ) для редокс-пары Nb (V) / Nb (IV) в расплаве  $(\text{NaCl-KCl})_{\text{жв}} - \text{NaF}$  (10 мас. %) —  $\text{K}_2\text{NbF}_7$ , а также исследование влияния сильнополяризующих катионов (катионов, имеющих высокое значение ионного потенциала — отношение заряда к радиусу)  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  на кинетику переноса заряда редокс-пары Nb (V) / Nb (IV) при их введении в исходный расплав.

Исследования проводились в диапазоне температур 973–1123 К методом циклической вольтамперометрии с помощью динамической электрохимической лаборатории “VoltaLab 40” с программным обеспечением VoltaMaster 4 (версия 6). Скорость развертки потенциала варьировалась от 0,3 до 2,0 В·с<sup>-1</sup>. В качестве контейнера для расплава использовался тигель из стеклоглерода марки «СУ–2000», который одновременно являлся вспомогательным электродом. Стеклоглеродный тигель помещался в герметичную реторту из нержавеющей стали марки «X18H10T». Вольтамперные кривые регистрировались на электроде из стеклоглерода марки «СУ–2000» диаметром 2,0 мм относительно стеклоглеродного квазиэлектрода сравнения.

Хлориды натрия и калия квалификации «ч. д. а.» перекристаллизовывали, прокаливали в муфельной печи, смешивали в необходимом соотношении и помещали в кварцевую реторту, которую вакуумировали до остаточного давления 0,66 Па сначала при комнатной температуре, а затем при постепенном ступенчатом нагревании до 473, 673, 873 К, после чего заполняли аргоном и расплавляли электролит. В работе использовался фторид натрия марки «о. с. ч.». Фторид натрия очищался двойной перекристаллизацией из расплава: NaF сушился при температуре 673–773 К в вакууме, затем нагревался до температуры на 50 К выше точки плавления, выдерживался при этой температуре в течение нескольких часов и затем медленно охлаждался со скоростью 3–4 градуса в час до температуры на 50 К ниже точки плавления. После затвердевания соль переносили при 393 К в перчаточный бокс с контролируемой атмосферой (содержание  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O} \leq 2$  ppm) и в боксе механически удаляли загрязнения. Фоновый солевой электролит  $(\text{NaCl-KCl})_{\text{жв}} - \text{NaF}$  (10 мас. %) помещали в тигель из стеклоглерода, загружали его в реторту, где повторяли вышеописанные операции вакуумирования и плавления, после чего в расплав вводили  $\text{K}_2\text{NbF}_7$ . Гептафторониобат калия высокой чистоты получали перекристаллизацией из растворов плавиковой кислоты товарного продукта опытного цеха Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева. Хлорид бария марки «х. ч.» сушили в вакуумном шкафу при температуре 433 К в течение 24 ч. Фторид бария марки «ч. д. а.» использовался без дополнительной обработки. Хлорид стронция марки «ч. д. а.» сушили в вакуумном шкафу при температуре 523 К в течение 12 ч. После этого соль перекладывали в стеклянные ампулы и помещали в герметичную реторту, которую вакуумировали при одновременном нагреве со скоростью 100 К/ч до температуры 823 К. Фторид магния марки «о. с. ч.» и фторид кальция марки «ч.» использовались без дополнительной обработки.

В работе Николсона [6] разработана теория определения стандартных констант скорости переноса заряда для квазиобратимых редокс-процессов, не осложненных образованием нерастворимого продукта, по данным метода циклической вольтамперометрии. В работе [6] установлена корреляция между функцией  $\psi$ , связанной с разностью потенциалов катодного и анодного пиков ( $\Delta E_p$ ) и стандартной константой скорости переноса заряда:

$$\psi_T = \frac{k_s (D_{\text{ox}}/D_{\text{red}})^{\alpha/2}}{\sqrt{(\pi D_{\text{ox}} n F \nu) / RT}}, \quad (3)$$

где  $\alpha$  — коэффициент переноса;  $n$  — число электронов, участвующих в реакции.

Для расчета стандартной константы скорости переноса заряда необходимо данные  $\Delta E_p$  и  $\psi$ , приведенные в работе [6] для температуры 298 К, пересчитать на рабочую температуру. Пересчет производился по уравнениям [7]:

$$(\Delta E_p)_{298} = \frac{(\Delta E_p)_T 298}{T}, \quad (4)$$

$$\psi_T = \psi_{298} \sqrt{\frac{T}{298}}. \quad (5)$$

Расчет величины  $(\Delta E_p)_{298}$  по уравнению (4) позволял по графической зависимости, приведенной в [6], определить значение  $\psi_{298}$ , которое использовалось для расчета  $\psi_T$ . В свою очередь, значение функции  $\psi_T$ , полученное по уравнению (5), позволяло, с использованием зависимости (3) и величин коэффициентов диффузии рассчитать стандартные константы скорости переноса заряда для редокс-пары Nb (V) / Nb (IV).

Для расчета стандартных констант скорости переноса заряда по уравнению (3) использовалось значение  $\alpha = 0,5$ , поскольку в оригинальной работе [6] зависимость между функцией  $\psi$  и  $\Delta E_p$  установлена для данной величины  $\alpha$ .

На рисунке 1 представлены типичные вольтамперные кривые для редокс-пары Nb (V) / Nb (IV), полученные на стеклоуглеродном электроде в расплаве  $(\text{NaCl-KCl})_{\text{экв}} - \text{NaF}$  (10 мас. %) —  $\text{K}_2\text{NbF}_7$ .

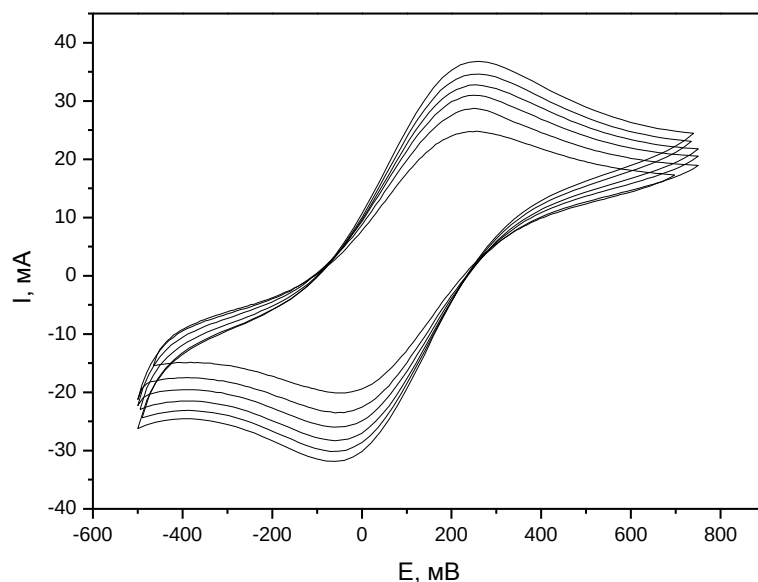


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава  $(\text{NaCl-KCl})_{\text{экв}} - \text{NaF}$  (10 мас. %) —  $\text{K}_2\text{NbF}_7$  при  $T = 1023$  К. Скорости поляризации ( $\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$ ): 0,75 — внутренняя кривая; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0 — наружная

Для определения области квазиобратимости процесса были исследованы зависимости тока и потенциала катодного пика от скорости поляризации (рис. 2). Отклонение экспериментальных точек от прямой на рис. 2, а при скорости поляризации выше  $0,5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$  указывает на то, что процесс электровосстановления ниобия (I) при более высоких скоростях поляризации является квазиобратимым. Это подтверждается и криволинейной зависимостью  $E_p(K)$  от  $\lg v$  (рис. 2, б).

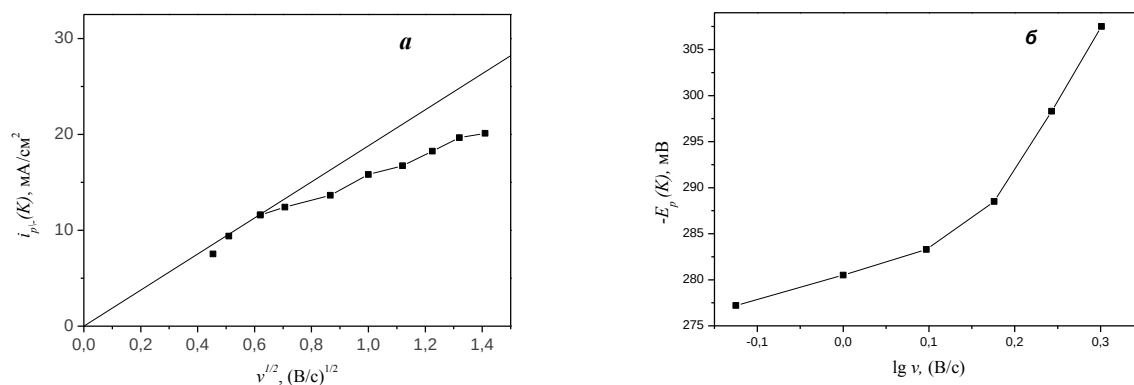


Рис. 2. Зависимость плотности тока пика (а) и потенциала пика (б) электровосстановления Nb (V) до Nb (IV) от скорости поляризации при  $T = 1023$  К

Полученные зависимости стандартных констант скорости переноса заряда от температуры при различных скоростях поляризации представлены на рис. 3.



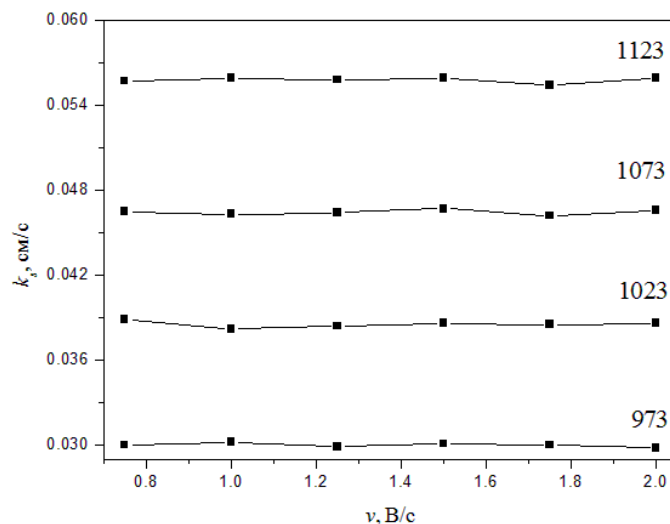


Рис. 3. Зависимость стандартных констант скорости переноса заряда от температуры при различных скоростях поляризации

Стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары Nb (V) / Nb (IV) не зависят от скорости поляризации и возрастают с повышением температуры. Увеличение значений  $k_s$  обусловлено возрастанием числа частиц с энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера.

Температурная зависимость стандартных констант скорости переноса заряда в логарифмических координатах (рис. 4) описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\lg k_s = (0,78 \pm 0,15) - (1965 \pm 390) / T \quad (6)$$

с коэффициентом корреляции  $R^2 = 0,995$ .

Из этого уравнения была рассчитана энергия активации переноса заряда, равная  $(37,6 \pm 7)$  кДж/моль.

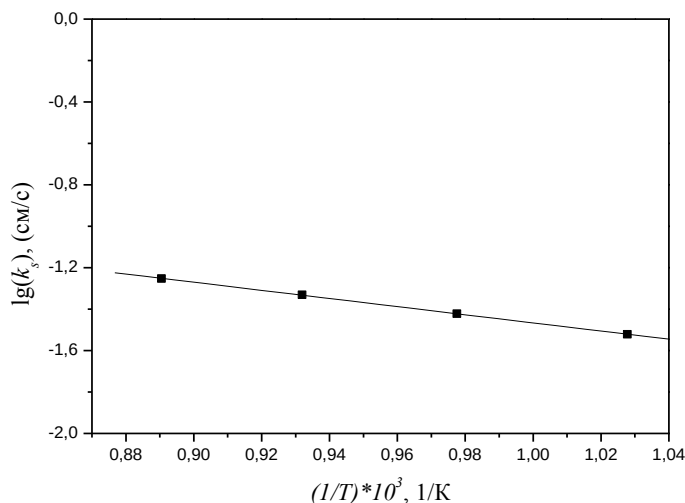


Рис. 4. Зависимость  $\lg k_s(1/T)$ , полученная при скорости поляризации  $1,5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Исследование влияния сильнополяризующих катионов на кинетику переноса заряда редокс-пары Nb (V) / Nb (IV) показало, что при введении катионов щелочноземельных металлов ( $\text{Me}^{2+}$ ) в исходный расплав наблюдается увеличение  $k_s$  до определенного отношения  $\text{Me}^{2+} / \text{Nb (V)}$  (рис. 5). Возрастание значения стандартных констант скорости переноса заряда связано с вытеснением катионами щелочноземельных металлов катионов натрия и калия из второй координационной сферы комплексов ниобия, что приводит к усилению контрполяризующего эффекта вследствие их большего ионного потенциала, увеличению длин связи между ниобием и лигандами фтора и ослаблению фторидных комплексов ниобия. Дальнейшие добавки  $\text{Me}^{2+}$  приводили к некоторому уменьшению  $k_s$  из-за увеличения вязкости солевого расплава и, следовательно, уменьшения коэффициентов диффузии.

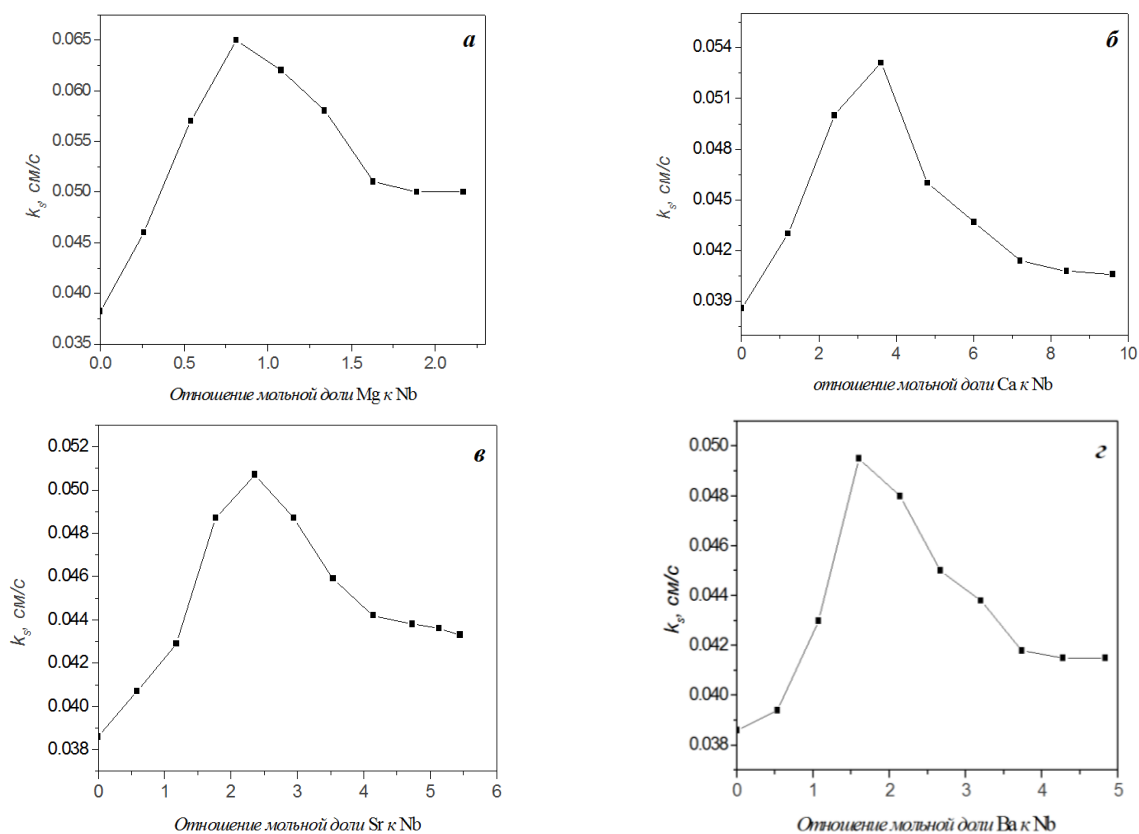


Рис. 5. Зависимость  $k_s$  от отношения мольных долей катионов щелочноземельных металлов к Nb (V) в расплаве  $(\text{NaCl-KCl})_{\text{экв}} - \text{NaF}$  (10 мас. %) —  $\text{K}_2\text{NbF}_7 : \text{Mg}^{2+}$  (a),  $\text{Ca}^{2+}$  (б),  $\text{Sr}^{2+}$  (в) и  $\text{Ba}^{2+}$  (г). Скорость поляризации  $1,5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $T = 1023 \text{ К}$

На рисунке 6 показана зависимость максимального значения  $k_s$  от ионного потенциала катионов щелочноземельных металлов (коэффициент корреляции  $R^2 = 0,987$ ). Величины констант скорости переноса заряда возрастают с увеличением ионного потенциала, достигая максимального значения для комплексов с внешнесферными катионами магния.

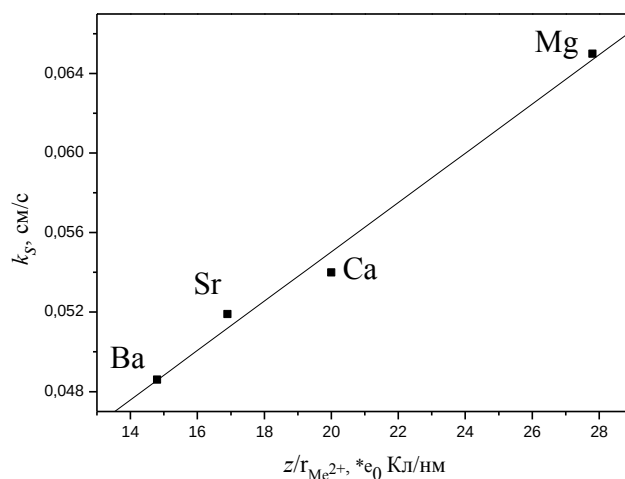


Рис. 6. Зависимость максимального значения  $k_s$  от ионного потенциала катиона щелочноземельного металла

Исходя из полученных зависимостей  $k_s(T)$ , при добавлении катионов  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в исходный расплав:

$$\lg k_{s(\text{Mg}^{2+})} = -(0,31 \pm 0,06) - (927 \pm 180) / T, \quad (7)$$

$$\lg k_{s(\text{Ca}^{2+})} = -(0,35 \pm 0,06) - (972 \pm 196) / T, \quad (8)$$

$$\lg k_{s(\text{Sr}^{2+})} = -(0,23 \pm 0,04) - (1128 \pm 215) / T, \quad (9)$$

$$\lg k_{\text{S(Ba}^{2+})} = -(0,13 \pm 0,02) - (1223 \pm 235) / T \quad (10)$$

были рассчитаны энергии активации переноса заряда, значения которых представлены в таблице.

Энергия активации переноса заряда в расплаве (NaCl–KCl)<sub>экр</sub> — NaF (10 мас. %) — K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub> при введении в расплав сильнополяризующих катионов

| Катион           | $E_a$ , кДж/моль |
|------------------|------------------|
| Mg <sup>2+</sup> | 17 ± 3           |
| Ca <sup>2+</sup> | 19 ± 4           |
| Sr <sup>2+</sup> | 22 ± 4           |
| Ba <sup>2+</sup> | 23 ± 3           |

Энергии активации процесса переноса заряда в расплавах с щелочноземельными металлами имеют близкие значения, и они существенно ниже величины энергии активации исходной системы. Из теории механизма элементарного акта известно [8], что чем меньше энергия активации переноса заряда, тем выше стандартные константы скорости переноса заряда, что находится в соответствии с полученными результатами.

В работе [9] было исследовано влияние катионов кальция и бария на кинетику переноса заряда редокс-пары Nb (V) / Nb (IV) в расплаве NaCl — KCl — K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub>. Стандартные константы скорости переноса заряда в расплаве (NaCl–KCl)<sub>экр</sub> — NaF (10 мас. %) — K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub> с добавками тех же катионов имеют меньшие значения, чем в системе без NaF, что обусловлено большей вязкостью расплава, содержащего фторид натрия [10].

### Литература

1. Электровосстановление оксифторидных комплексов ниобия на фоне расплава NaCl–KCl / С. А. Кузнецов и др. // Электрохимия. 1997. Т. 33, № 3. С. 259–265.
2. Niobium-oxygen interaction in mixed ligand melts / L. P. Polyakova et al. // Plasmas and Ions. 2000. Vol. 3. P. 21–31.
3. Кузнецов С. А. Электролитическое получение порошков ниобия из хлоридно-фторидных расплавов, содержащих соединения ниобия и циркония // Электрохимия. 2000. Т. 36, № 5. С. 573–580.
4. Состав внешнесферных катионов как инструмент управления химическим и фазовым составом продуктов электрохимического синтеза в ниобийсодержащих расплавах / В. В. Гриневич и др. // ДАН. 2002. Т. 382, № 1. С. 66–70.
5. Grinevitch V. V., Arakcheeva A. V., Kuznetsov S. A. Composition of outer-sphere cations as a tool for electrochemical synthesis of novel niobium compounds // J. Min. Met. 2003. Vol. 39 B. P. 223–231.
6. Nicholson R. S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // Anal. Chem. 1965. Vol. 37, no. 11. P. 1351–1355.
7. Кузнецов С. А., Кузнецова С. В., Стангрит П. Т. Катодное восстановление тетраоксида гафния в расплаве эквимольной смеси хлоридов натрия и калия // Электрохимия. 1990. Т. 26. С. 63–68.
8. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975. 416 с.
9. Попова А. В., Ветрова Д. А., Кузнецов С. А. Влияние катионов бария и кальция на стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары Nb (V) / Nb (IV) в хлоридно-фторидных расплавах // Тезисы докладов IV Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств» (Санкт-Петербург, 14–16 ноября 2016 г.). СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2016. С. 171–172.
10. Попова А. В., Кременецкий В. Г., Кузнецов С. А. Кинетика переноса заряда редокс-пары Nb (V) / Nb (IV) в расплавах хлоридов щелочных металлов // Электрохимия. 2014. Т. 50, № 9. С. 899–906.

### Сведения об авторах

#### Ветрова Дарья Аркадьевна

магистр, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
vetrova-darja@rambler.ru

#### Кузнецов Сергей Александрович

доктор химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
kuznet@chemy.kolasc.net.ru

#### Vetrova Daria Arkadieva

Master, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
vetrova-darja@rambler.ru

#### Kuznetsov Sergey Aleksandrovich

Dr. Sc. (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
kuznet@chemy.kolasc.net.ru

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОКРЫТИЙ КАРБИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

**В. С. Долматов, С. А. Кузнецов**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

### Аннотация

Методом бестокового переноса в солевых расплавах получены покрытия карбидов тугоплавких металлов на сталях различных марок и углеродных волокнах Карбопон-В-22, позволяющие увеличить срок эксплуатации изделий при работе в агрессивной среде, высокой температуре и абразивном износе.

### Ключевые слова:

*бестоковый перенос, покрытие, карбиды тугоплавких металлов, углеродное волокно, стальная подложка.*

## ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF COATINGS OF REFRACTORY METAL CARBIDES ON DIFFERENT SUBSTRATES AND STUDY OF THEIR PROPERTIES

**V. S. Dolmatov, S. A. Kuznetsov**

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*

### Abstract

Coatings of refractory metal carbides have been obtained by currentless transfer in molten salts on steels of various grades and CarboPON-B-22 carbon fibers, which allow to increase the lifetime of products during working in an aggressive environment, high temperature and abrasive wearing.

### Keywords:

*currentless transfer, coating, refractory metal carbides, carbon fiber, steel substrate.*

Стальные детали и арматура современной космической, силовой и запорной техники производятся по стандартам, предусматривающим высокую износостойкость и коррозионную стойкость элементов. Хорошие эксплуатационные характеристики таких деталей могут обеспечить различные защитные покрытия на поверхности стального изделия. Это могут быть, например, покрытия карбидов тугоплавких металлов, отличающихся высокой температурой плавления, жаростойкостью, высокой микротвердостью, антиабляционными свойствами.

Наиболее используемыми методами получения таких защитных покрытий являются химическое и физическое осаждение из газовой фазы, прямое восстановление оксидов металлов углеродом, наплавка и др. Однако они обладают целым рядом недостатков: аппаратное оформление этих методов является технически сложным и дорогим, высокие рабочие температуры выше 1273 К приводят к диффузионному взаимодействию с подложкой, существуют проблемы с равномерностью распределения покрытия и их высокой пористостью.

Перспективными методами синтеза карбидных покрытий являются электрохимические методы синтеза в расплавленных солевых системах [1–3], лишенные вышеперечисленных недостатков и являющиеся относительно простыми в плане технической организации процесса. В результате электрохимического синтеза получают практически беспористые покрытия карбидов тугоплавких металлов, обладающие хорошей адгезией с подложкой, имеющие высокую износостойкость и триботехнические характеристики.

### Методика эксперимента

В качестве контейнера для расплава солей применялся тигель из стеклоглерода (марка «СУ–2000»).

В качестве реторты, в которую помещался стеклоглеродный тигель со смесью солей, был использован толстостенный стакан из нержавеющей стали, верхняя часть которого снабжена холодильником с водяным охлаждением. Реторта закрывалась крышкой со специальными технологическими отверстиями для токоподводов и добавок солей.

Вакуумирование электрохимической ячейки осуществлялось до давления менее 1,0 Па при ступенчатом нагревании. Сначала на холоде, а затем при заданной температуре. По окончании вакуумирования через технологическое отверстие ячейка заполнялась очищенным и осушенным аргоном, после чего электролит расплавлялся. Эксперименты проводились в интервале температур 973–1223 К.

В работе использовались следующие солевые компоненты: фоновый расплав эквимольной смеси хлоридов натрия NaCl и калия KCl, перекристаллизованные в растворе плавиковой кислоты гексафторотанталат

калия  $K_2TaF_7$  и гептафторониобат калия  $K_2NbF_7$  высокой чистоты производства опытного цеха Института химии химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, безводный  $Na_2WO_4$ . Хранение и работа с солями проводилась в атмосфере аргона в перчаточном боксе.

Подложками для осаждения служили стали марок «Ст.3», «Ст.45», «У9» и «У10», а также углеродное волокно марки «Карбопон-В-22» (Светлогорский комбинат, Беларусь). Размеры стальных образцов были  $6 \times 10 \times 0,5 \text{ мм}^3$ , а углеродного волокна —  $5 \times 10 \times 1 \text{ мм}^3$ , которые закреплялись на молибденовых токоподводах с помощью вольфрамовой проволоки.

Идентификацию и исследование соединений выполняли методами рентгенофазового анализа, рентгеновского микронзондового анализа, кристаллооптики, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с лазерной абляцией, цифровой сканирующей электронной микроскопии.

## Результаты и обсуждение

Для нанесения покрытий карбидов тугоплавких металлов (Ta, Nb) использовали явление бестокового переноса электроотрицательного металла на более электроположительные подложки из стали и углеродного волокна через расплавленную соль, содержащую соединения этого металла.

В качестве расплава для проведения процесса бестокового переноса тугоплавкого металла Me на стальные подложки и углеродное волокно марки «Карбопон-В-22» использовали хлоридный солевой расплав  $NaCl-KCl$ , содержащий 30 мас. % соли тугоплавкого металла, находящийся в равновесии с металлом в виде порошка или стружки.

Протекание процесса бестокового переноса можно объяснить образованием комплексов металла в более низкой степени окисления и последующей реакции диспропорционирования на подложке или участием в переносе комплексов тугоплавких металлов восстановленных форм катионов щелочных металлов [4]. Однако из-за большой разницы в стандартных электродных потенциалах тугоплавких и щелочных металлов вероятность протекания процесса по второму механизму крайне мала. Образование комплексов тугоплавкого металла в промежуточной степени окисления происходит при взаимодействии металла с собственной солью [4]:



где  $m > n$ .

Комплексы в промежуточной степени окисления диффундируют через объем расплава и диспропорционируют на поверхности подложки:



Свободная энергия Гиббса — энергия карбидообразования  $\Delta G_{\text{MeC}}$  — является движущей силой реакции (2). Комплексы металла в высшей степени окисления, появляющиеся в расплаве вследствие реакции (2), диффундируют к поверхности металла, где снова в результате взаимодействия образуются комплексы в промежуточной степени окисления. Таким образом, процесс переноса металла на поверхность подложки замыкается в цикл, а результирующая реакция с учетом процессов (1) и (2) может быть записана:



На поверхности стальных подложек были получены покрытия карбидов ниобия NbC (рис. 1) и карбидов тантала TaC (рис. 2, а) толщиной 2–5 мкм в зависимости от времени проведения синтеза и марки стали.

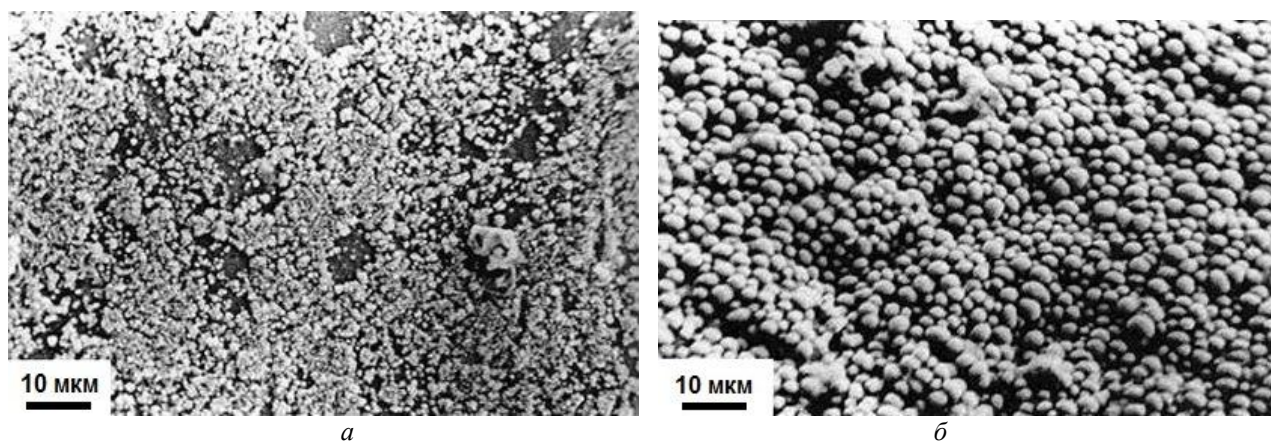


Рис. 1. Морфология стальной подложки (Ст.3) после бестокового переноса в расплаве:  
а —  $NaCl - KCl - K_2NbF_7$  (10 мас. %) — Nb в течение 3 ч;  
б —  $NaCl - KCl - K_2NbF_7$  (30 мас. %) — Nb в течение 6 ч. Температура синтеза 1073 К

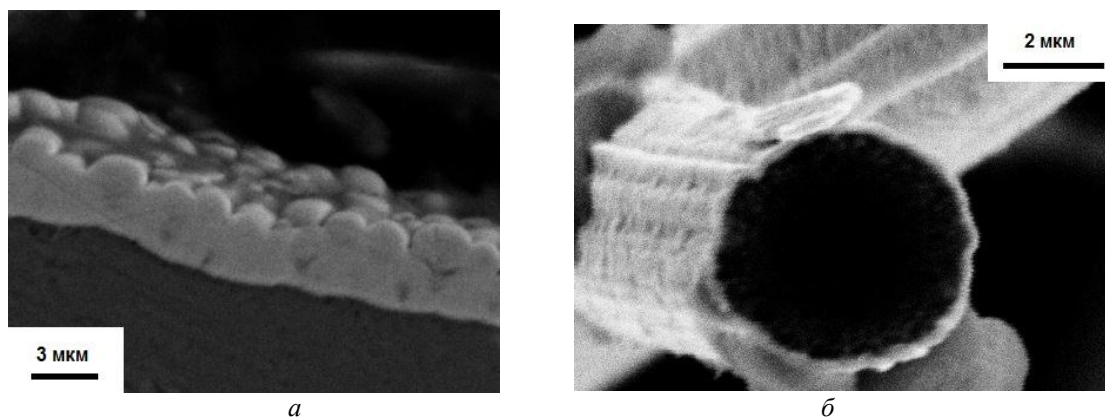


Рис. 2. Микрофотография поперечного сечения покрытия карбида тантала, полученного бестоковым переносом тантала в расплаве  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{TaF}_7$  (30 мас. %) — Ta:  
*а* — на стальной подложке марки «У9» в течение 8 ч.;  
*б* — на углеродном волокне марки «Карбопон-В-22» в течение 24 ч. Температура синтеза 1123 К

Покрyтия NbC, TaC и WC на поверхности углеродных волокон повышают их механическую прочность и совместимы с волокном в агрессивной атмосфере. При синтезе карбидов тугоплавких металлов не наблюдалось сращивания углеродных волокон друг с другом, а покрытие повторяло рельеф исходного углеродного волокна, покрытия получались равномерными как по сечению, так и по длине всего волокна. Толщина покрытий карбидов тантала TaC и ниобия NbC составляла порядка 50–250 нм в зависимости от времени синтеза (рис. 2, *б*), толщина пленок карбидов вольфрама WC составляла от нескольких до десятков нанометров. На поверхности волокон с покрытием WC наблюдалось образование небольшого количества кристаллов полукарбида вольфрама  $\text{W}_2\text{C}$  (рис. 3). Увеличение времени синтеза приводило лишь к увеличению толщины пленок WC, а формирование новых кристаллов  $\text{W}_2\text{C}$  не наблюдалось.

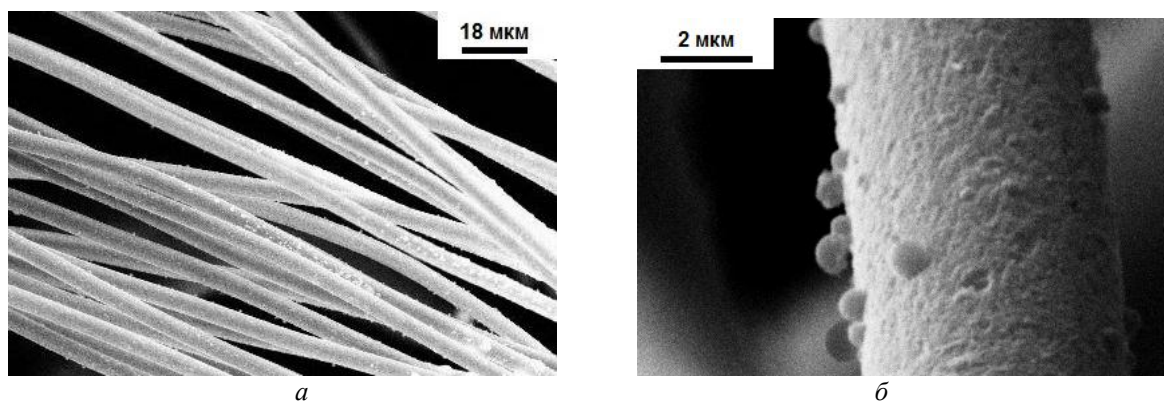


Рис. 3. Микрофотографии углеродных волокон с покрытием WC и кристаллами  $\text{W}_2\text{C}$ , полученными в расплаве солей  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Na}_2\text{WO}_4$  (30 %) — W бестоковым переносом. Температура 1173 К, время процесса 30 мин

Карбид вольфрама WC на углеродном волокне имел гексагональную кристаллическую решетку. Кристаллы  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$  гексагональной формы имели размеры 100–600 нм.

С помощью сканирующего нанотвердомера «СуперНаноСкан» с использованием метода склерометрии (царапания) алмазным кантилевером была определена микротвердость покрытий карбида тантала TaC и карбида ниобия NbC на высокоуглеродистой стали марки «У10», которая имела значения порядка 31–34 и 29–31 ГПа соответственно, что хорошо согласуется с данными по микротвердости карбидов тугоплавких металлов.

Покрyтия карбида тантала TaC на стали Ст.45 проходили испытания на износостойкость на машине «СМЦ–2» при следующих условиях: удельная нагрузка — 5 МПа, среда испытания — трансформаторное масло, скорость скольжения — 1,2 м/с, длина пути — 2 км, контртелo — образец закаленной стали Ст.45. Износостойкость определяли гравиметрическим способом с точностью до  $10^{-4}$  г. Взвешивание образца Ст.45 после испытаний показало потерю массы в размере 35,2 мг/см<sup>2</sup>. Потеря массы образца с покрытием карбида тантала TaC в результате испытаний составила 2,2 мг/см<sup>2</sup>. Таким образом, в результате нанесения покрытий карбидов тугоплавких металлов износостойкость стальных изделий увеличивается на один порядок.



Были исследованы триботехнические характеристики покрытий карбида тантала TaC. При комнатной температуре и нагрузках до 40 МПа коэффициент трения находился в пределах 0,05–0,11. После выработки приблизительно 400 циклов на поверхности покрытия не было обнаружено задиров, т. е. покрытие карбида тантала TaC имеет высокие эксплуатационные характеристики.

Скорость коррозии карбидов тугоплавких металлов NbC и TaC на стали в концентрированных минеральных кислотах HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> была определена по измерению потери массы образцов. Установлено, что покрытия значительно повышают коррозионную стойкость стальных изделий в концентрированных кислотах.

Коррозионные свойства стали без покрытия и с покрытием карбида тантала TaC также измеряли методом электрохимической импеданс-спектроскопии в интервале частот от 10 кГц до 10 мГц и с амплитудой 40 мВ. Были определены значения сопротивления переносу заряда  $R_{ct}$  для стали У10 без покрытия и с покрытием TaC, которые равны 0,82 и 6,62 кОм/см<sup>2</sup> соответственно. Была рассчитана емкость двойного электрического слоя: для стали она составляет  $6,47 \cdot 10^{-5}$  Ф/см<sup>2</sup>, для стали с покрытием —  $1,20 \cdot 10^{-5}$  Ф/см<sup>2</sup>. Найквист-кривые для образца из стали У10 с покрытием TaC и без него представлены на рис. 4. Этот анализ подтверждает, что покрытие карбида тантала значительно повышает коррозионную стойкость стальных изделий.

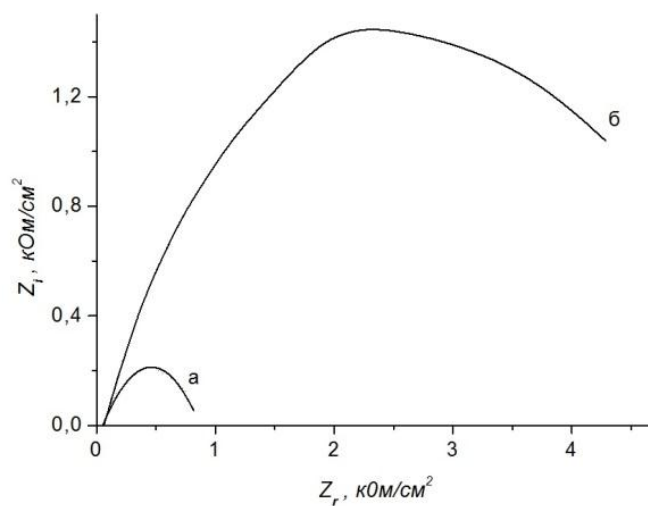


Рис. 4. Графики Найквиста зависимости мнимой части сопротивления  $Z_i$  от вещественной  $Z_r$  в 3,5 %-м водном растворе NaCl:

*а* — образец из стали марки «У10» без покрытия; *б* — образец из стали марки «У10» с покрытием карбида тантала TaC. Покрытия получены бестоковым переносом в расплаве NaCl — KCl — K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub> — Ta при температуре 1123 К в течение 7 ч

Важным требованием, предъявляемым к защитным покрытиям, является отсутствие пор. В настоящей работе был осуществлен подбор электролита и условий испытания для определения методом Эрхардта пористости покрытий карбида тантала TaC и карбида ниобия NbC на стальных изделиях. Метод Эрхардта основан на измерении тока растворения подложки при определенном потенциале, при котором материал покрытия пассивен, а подложка растворяется.

В качестве электролита использовался водный 5 %-й раствор серной кислоты. Измерения проводили с помощью потенциостата «AUTOLAB PGSTAT 20», а также с помощью потенциостата «VoltaLab40». На образец подавали определенный положительный потенциал, и фиксировали ток растворения стали через поры.

Для определения величины пористости был построен калибровочный график по значениям предельного тока образцов с известной площадью пор. Такими образцами служили микроэлектроды из стали марки «У9». Съемкой вольтамперных кривых на стальном электроде было установлено, что сталь начинает растворяться в 5 %-м растворе серной кислоты при потенциале, близком к -0,05 В, и при потенциалах 0,70–0,75 В ток растворения имеет предельное значение. Карбиды тантала и ниобия пассивны в этом растворе при гораздо более положительных потенциалах. В качестве противоиэлектрода и электрода сравнения использовали танталовую пластину общей площадью ~ 5 см<sup>2</sup>.

Используя значения тока растворения стальных образцов с покрытием карбида тантала и образцов с покрытием карбида ниобия и калибровочный график, определяли пористость (в процентах) как отношение площади пор к площади изделия, находящегося в растворе. Экспериментальные данные показали, что пористость покрытий карбида тантала на стальных изделиях не превышает 0,03 %, карбида ниобия — не более 0,02 %.

Благодаря высокой коррозионной стойкости и износостойкости покрытия NbC и TaC на сталях могут быть использованы в агрессивных средах в условиях абразивного износа. Проведенные испытания показали, что осаждение покрытий NbC и TaC на деталях и узлах насосов для перекачки агрессивных жидкостей значительно повышает время «жизни» изделий.

## Литература

1. Кузнецов С. А., Глаголевская А. Л., Кузнецова С. В. Получение покрытий карбидов тугоплавких металлов в расплавленных солях с использованием реакций диспропорционирования // Журнал прикладной химии. 1990. Т. 63, № 9. С. 2078–2080.
2. Кузнецов С. А. Некоторые свойства тонкопленочных покрытий карбида ниобия на углеродистых сталях, полученных в солевых расплавах // Журнал прикладной химии. 1999. Т. 72, № 7. С. 1127–1131.
3. Preparation of TaC layers on carbon using the metallizing process / L. Massot et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 471. P. 561–566.
4. Илющенко Н. Г., Анфиногенов А. И., Шуров Н. И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.

## Сведения об авторах

### Долматов Владимир Сергеевич

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
Valdemarusss@gmail.com

### Кузнецов Сергей Александрович

доктор химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
kuznet@chemistry.kolasc.net.ru

### Dolmatov Vladimir Sergeevich

PhD (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
Valdemarusss@gmail.com

### Kuznetsov Sergey Aleksandrovich

Dr. Sc. (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
kuznet@chemistry.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.403-406

УДК 621.357.76 : 621.3.035.455

## ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ПОКРЫТИЯ НИОБИЯ ДЛЯ КРИОГИРОСКОПА

**А. Р. Дубровский<sup>1</sup>, М. А. Окунев<sup>1</sup>, О. В. Макарова<sup>1</sup>, Е. А. Махеев<sup>2</sup>, С. А. Кузнецов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

<sup>2</sup> Государственный научный центр Российской Федерации АО «Концерн «ЦНИИ «Электроприбор»,  
г. Санкт-Петербург, Россия

## Аннотация

Рассматриваются условия и способ нанесения сверхпроводящего покрытия высокочистого ниобия на роторы криогенного гироскопа, их механическая и химическая обработка и сверхпроводящие свойства в сравнении с цельнометаллическим ниобием.

## Ключевые слова:

ниобий, криогироскоп.

## NIOBIUM ELECTROLYTIC SUPERCONDUCTING COATINGS FOR CRYOGYROSCOPE

**A. R. Dubrovskii<sup>1</sup>, M. A. Okunev<sup>1</sup>, O. V. Makarova<sup>1</sup>, E. A. Makhaev<sup>2</sup>, S. A. Kuznetsov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

<sup>2</sup> State Research Center of the Russian Federation Concern CSRI Elektropribor, Saint-Petersburg, Russia

## Abstract

The conditions and method of superconducting coatings electrodeposition of high purity niobium for the cryogenic gyroscope rotors, their mechanical and chemical processing and superconducting properties in comparison with bulk niobium have been considered.

## Keywords:

niobium, cryogenic gyroscope.



Главным рабочим органом криогенного гироскопа является сферическое инерционное тело, покрытое особо чистым ниобием, поверхность которого должна соответствовать 11–12 классам обработки, а содержание металлических примесей должно быть  $< 10^{-3}$  мас. % [1, 2].

Расплавленные соли являются практически единственной средой для электроосаждения покрытий ниобия. Наиболее распространенные электролиты для получения покрытий — галогениды щелочных металлов, содержащие соли ниобия ( $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{K}_2\text{NbF}_7$ ) [3]. Однако хлоридные электролиты практически не используются из-за высокого давления пара  $\text{NbCl}_5$ , их нестабильности и гигроскопичности. При использовании чисто фторидных расплавов возникает проблема отмывки электролита, и для удаления соли при обработке покрытия в водных растворах применяют ультразвук, что приводит к удорожанию процесса и в ряде случаев к разрушению покрытия.

В настоящей работе использовался хлоридно-фторидный расплав состава  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{NaF}$  (10 мас. %) —  $\text{K}_2\text{NbF}_7$  (8 мас. %), поскольку удаление такого электролита с поверхности покрытий происходит легко, а давление пара хлоридно-фторидных солевых систем значительно ниже хлоридных. Хлориды натрия, калия квалификации «ч. д. а.» подвергали перекристаллизации, прокаливали в муфельной печи, помещали в кварцевую реторту. Реторту вакуумировали до остаточного давления 3 Па сначала при комнатной температуре, а затем при постепенном ступенчатом нагревании до 200, 400, 600 °С. После этого ее заполняли аргоном и расплавляли электролит. Фторид натрия очищался двойной перекристаллизацией из расплава;  $\text{NaF}$  сушился при температуре 400–500 °С в вакууме, затем нагревался до температуры на 50 °С выше точки плавления, выдерживался при этой температуре в течение нескольких часов и затем медленно охлаждался со скоростью 3–4 градуса в минуту до температуры на 50 °С ниже точки плавления. После затвердевания соль переносили при 120 °С в перчаточный бокс с контролируемой атмосферой (содержание  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O} \leq 2$  ppm) и в боксе механически удаляли загрязнения. Гептафторониобат калия готовили перекристаллизацией из растворов плавиковой кислоты высокочистой соли (содержание металлических примесей на уровне  $10^{-3}$  мас. %) производства опытного цеха Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН с последующей промывкой этиловым спиртом и сушкой в вакуумном шкафу при 110–120 °С.

Электроосаждение покрытий ниобия осуществляли при температуре 750 °С. Катодная плотность тока при электролизе варьировалась от  $0,5 \cdot 10^{-2}$  до  $2,0 \cdot 10^{-2}$  А·см<sup>-2</sup> [4]. При работе со сферическими подложками диаметром 10 мм использовали токоподвод, выполненный в виде двух горизонтально и параллельно расположенных дисков. Нижний диск имеет бортик для предотвращения падения сферы и укреплен на вертикальном вращающемся валу верхнеприводной мешалки. Электрический контакт осуществлялся в любой точке сферы за счет перекачивания между дисками. Неупорядоченная траектория каждой точки поверхности сферы позволяла получать равномерные по толщине осадки. Скорость вращения мешалки во всех экспериментах не изменялась и была выбрана равной 35 оборотов в минуту. В ходе исследований было установлено, что оптимальная плотность тока для получения сплошных равномерных покрытий составляет  $1,5 \cdot 10^{-2}$  А·см<sup>-2</sup>. Нанесение покрытий проводили в два этапа: первый электролиз — 12 ч, второй — 8 ч. Данная схема позволяет получить равномерное покрытие толщиной до 140 мкм.

На первом этапе были использованы сферические подложки из углеситалла [5]. На рис. 1 представлен внешний вид ротора до и после нанесения покрытия.

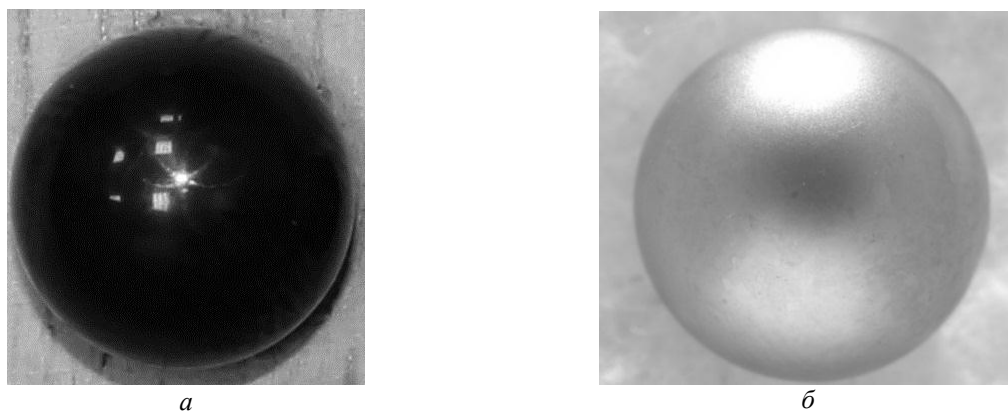


Рис. 1. Внешний вид сферического ротора до (а) и после (б) нанесения покрытия

Необходимо отметить, что идеальная сфера обладает бесконечным множеством одинаковых осевых моментов инерции, поэтому вращение относительно любой из них будет равнозначным. На практике это приводит к тому, что сфера вращается хаотично в гироскопе, что делает невозможным регистрацию точного положения в пространстве.

Для нивелирования этой проблемы было решено утяжелить ротор по экватору путем среза части материала подложки с последующим нанесением ниобиевого покрытия (создание «пояска» по диаметру). Поясок

необходим для создания предпочтительной оси вращения ротора. Формируемый поясok из ниобия утяжеляет экватор, благодаря чему формируется ось максимального момента инерции, совпадающая с линией «зенит — надир». Поясок оказывается на экваторе вращения, и так как вращение вокруг других осей с меньшими моментами инерции становится неустойчивым, то при раскручивании в магнитном поле сфера приходит во вращение вокруг этой единственной устойчивой оси вращения с максимальным моментом инерции. На рис. 2 представлен внешний вид ротора с пояском до и после нанесения покрытия.



Рис. 2. Внешний вид сферического ротора с пояском до (а) и после (б) нанесения покрытия

Важным фактором применения ротора является степень шероховатости поверхности покрытия. Поскольку после электролитического нанесения ниобиевого покрытия его шероховатость соответствует 8–9-му классу чистоты обработки поверхности, необходима дополнительная механическая и электрохимическая доводка. Механическую обработку проводили алмазными пастами с размером частиц от 1 до 0,3 мкм. Электрохимическую полировку осуществляли в растворе серной и плавиковой кислот. Такая двухстадийная обработка позволяла достичь 12–13-го класса чистоты.

Сверхпроводящие свойства роторов с электролитическим покрытием ниобия на углесталле (УС) были измерены в сравнении с роторами из цельнометаллического ниобия (Н) марки «НБ1». В таблицах 1 и 2 представлены критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние и критические поля перехода образцов при разных температурах.

Таблица 1

Критическая температура перехода образцов при «нулевом» поле

| Образец | $T_c$ , К | $\delta T_c$ , К |
|---------|-----------|------------------|
| Н       | 8,84      | 0,07             |
| УС      | 8,36      | 0,08             |

Таблица 2

Критические поля перехода образцов при разных температурах

| Температура, К | $H_1$ , кЭ |     | $H_2$ , кЭ |      |
|----------------|------------|-----|------------|------|
|                | Н          | УС  | Н          | УС   |
| 4,5            | 4,7        | 7,7 | 10         | ~ 12 |
| 5,0            | 4,0        | 6,2 | 8,2        | 9,5  |
| 5,5            | 3,5        | 5,0 | 7,0        | 8,0  |
| 6,0            | 2,8        | 4,0 | 6,0        | 6,2  |
| 6,5            | 2,2        | 3,0 | 4,6        | 4,5  |
| 7,0            | 1,6        | 2,0 | 3,5        | 3,0  |
| 8,0            | 0,6        | 0,4 | 1,5        | 0,8  |

Из данных, приведенных в таблицах 1 и 2, видно, что образец из цельнометаллического ниобия уступает в сверхпроводящих характеристиках образцу из УС с электролитическим ниобиевым покрытием.

## Литература

1. Левин Л. А., Жидков А. А., Малтинский М. И. Физические основы, элементы и устройство криогенного гироскопа. Л.: ЦНИИ «Румб», 1979. 180 с.
2. Ковалев Ф. В., Тюрин В. С., Карцев В. Е. Получение плотных ниобиевых покрытий электролизом с растворимым анодом в расплавленных средах кислот // Цветные металлы. 1996. № 1. С. 44–49.

3. Константинов В. И. Электролитическое получение тантала, ниобия и их сплавов. М.: Металлургия, 1977. 240 с.
4. Выбор материала подложки для нанесения сверхпроводящего покрытия / А. Р. Дубровский и др. // ЖПХ. 2016. Т. 89, № 5. С. 612–618.
5. Corrosion resistance of the substrates for the cryogenic gyroscope and electrode position of the superconductive niobium coatings / A. R. Dubrovskiy et al. // Journal of Physics: Conf. Series. 2017. Vol. 875. P. 012008.

#### **Сведения об авторах**

##### **Дубровский Антон Решатович**

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
a.dubrovskiy@chemy.kolasc.net.ru

##### **Окунев Максим Александрович**

аспирант, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
okunev@chemy.kolasc.net.ru

##### **Макарова Ольга Викторовна**

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
makarova@chemy.kolasc.net.ru

##### **Махаев Егор Александрович**

инженер, Государственный научный центр Российской Федерации АО «Концерн «ЦНИИ «Электроприбор»», г. Санкт-Петербург, Россия  
machaev@yandex.ru

##### **Кузнецов Сергей Александрович**

доктор химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия  
kuznet@chemy.kolasc.net.ru

##### **Dubrovskii Anton Reshatovich**

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
a.dubrovskiy@chemy.kolasc.net.ru

##### **Okunev Maksim Aleksandrovich**

Postgraduate Student, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
okunev@chemy.kolasc.net.ru

##### **Makarova Olga Viktorovna**

PhD (Engineering), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
makarova@chemy.kolasc.net.ru

##### **Makhaev Egor Aleksandrovich**

Engineer, State Research Center of the Russian Federation Concern CSRI Elektropribor, Saint-Petersburg, Russia  
machaev@yandex.ru

##### **Kuznetsov Sergey Aleksandrovich**

Dr. Sc. (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
kuznet@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.406-411

УДК 544.623 : 544.6.018.42-143

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ НАСТЫЛИ И ГАРНИСАЖА ДЕЙСТВУЮЩИХ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ**

**А. А. Катаев<sup>1</sup>, О. Ю. Ткачева<sup>1,2</sup>, А. А. Редькин<sup>1</sup>, П. А. Архипов<sup>1</sup>, Ю. П. Зайков<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

#### **Аннотация**

Исследованы физико-химические свойства образцов гарнисажа, взятые из остановленной промышленной алюминиевой ванны. Состав образцов изучали методом рентгенофазового анализа. Температуру ликвидуса и солидуса определяли методом термического анализа по

кривым охлаждения. Электропроводность измеряли в широком температурном интервале методом импеданс-спектроскопии. Основными компонентами гарнисажа являются криолит, фторид кальция и глинозем. Температура фазовых переходов образцов гарнисажа близка к таковой промышленного электролита. Температурная зависимость электропроводности образцов отражает фазовые изменения в гарнисаже при его охлаждении.

**Ключевые слова:**

*гарнисаж, электролизер, температура ликвидуса, температура солидуса, электропроводность.*

**PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF ACCRETION AND SIDE LEDGE SAMPLES OF ACTIVE ALUMINUM ELECTROLYZERS**

**A. A. Kataev<sup>1</sup>, O. Yu. Tkacheva<sup>1,2</sup>, A. A. Redkin<sup>1</sup>, P. A. Arkhipov<sup>1</sup>, Yu. P. Zaikov<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup> Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

**Abstract**

The physico-chemical properties of the side ledge samples, taken from a stopped industrial aluminum bath, have been investigated. The samples composition was studied by X-ray phase analysis. The liquidus and solidus temperatures were determined by thermal analysis (TA) using the cooling curves. The electrical conductivity was measured over a wide temperature range by impedance spectroscopy. The main components of the side ledge are cryolite, calcium fluoride and alumina. The temperature of the phase transitions of the side ledge samples is close to that of the conventional electrolyte. The temperature dependence of the electrical conductivity reflects the phase changes in the side ledge during cooling.

**Keywords:**

*side ledge, cell, liquidus temperature, solidus temperature, electrical conductivity.*

**Введение**

Одним из наиболее перспективных направлений для развития энергоэффективной и ресурсосберегающей технологии получения алюминия является минимизация затрат в период пуска высокоамперных алюминиевых электролизеров. Срок службы алюминиевого электролизера может быть увеличен на 20–25 % за счет корректного проведения пускового периода [1], это значит, что на этапе пуска алюминиевого электролизера должен быть организован максимально быстрый вывод электролизных ванн в работу с минимальными потерями ресурсов. В ходе пускового и послепускового периода работы в промышленном электролизере формируется гарнисаж и настыл. На этой стадии возможно снижение энергзатрат путем быстрого формирования защитной настыли и гарнисажа, которые позволяют снизить тепловые потери за счет дополнительного утепления электролизера, повысить магнитогидродинамическую стабильность электролизера за счет уменьшения горизонтальных токов в жидком алюминии, в итоге снизить межполюсное расстояние. Быстрое формирование настыли и гарнисажа сократит длительность послепускового периода, позволит снизить напряжение на электролизере, что приведет к снижению удельного расхода электроэнергии.

Согласно данным [2], состав гарнисажа неоднороден и меняется по составу от границы с электролитом к стенке. Выделяется три зоны гарнисажа. Наиболее однородной является зона около борта электролизера, она полностью находится в твердом состоянии и не содержит пор. Следующие зоны содержат значительное количество жидкой фазы в кристаллических порах. Зона, непосредственно граничащая с электролитом, не имеет четкой границы и находится в динамическом равновесии с электролитом; ее состав может меняться в зависимости от величины перегрева электролита. В работах [3, 4] также указывается на то, что гарнисаж содержит значительное количество жидкой фазы. Это подтверждается результатами термодинамического моделирования соотношения жидкой и твердой фаз. Жидкая фаза исчезает полностью только при температурах ниже 700 °С. Таким образом, гарнисаж может обладать значительной электрической проводимостью благодаря наличию электропроводной жидкой фазы.

Состав гарнисажа отличается от состава электролита повышенным содержанием глинозема. Кроме того, в состав гарнисажа входят сложные соли кальция, которые значительно влияют на тепло- и электропроводные свойства. Электропроводность криолитов с добавками фторидов алюминия, кальция и глинозема изучали в работе [5]. Было обнаружено, что добавки фторидов кальция и алюминия уменьшают проводимость жидкой фазы, но приводят к увеличению электропроводности смешанной твердо-жидкой фазы.

Целью работы являлось исследование физико-химических свойств (состава, температуры фазовых переходов, электропроводности) образцов настыли действующих электролизеров.

**Экспериментальная часть**

Образцы гарнисажа были отобраны из остановленного электролизера с самообжигающимися анодами (ОАО «КрАЗ»). Срок службы ванны составил 31,77 месяца. Область взятия проб схематично показано на рис. 1.

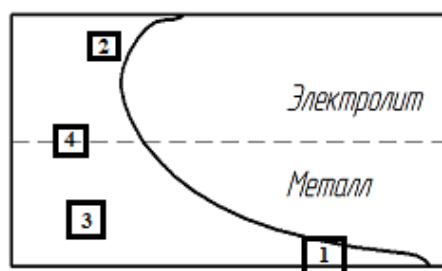


Рис. 1. Расположение мест отбора проб

Для определения состава образцы гарнисажа исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на автоматическом рентгеновском дифрактометре “Rigaku D/MAX-2200VL/PC” (Rigaku). Температуру ликвидуса и солидуса определяли методом термического анализа (ТА) по кривым охлаждения. Метод ТА основан на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих превращения веществ, в процессе медленного охлаждения в широком температурном интервале. Кривые охлаждения регистрировали в координатах «термо-ЭДС — время». Измерения температур фазовых переходов образцов гарнисажа, отобранных из остановленного электролизера (рис. 1), проводили в интервале температур 800–1080 °С. Перед началом измерений образцы выдерживали при температуре около 1080 °С не менее 1 ч. Измерения проводили на воздухе. Pt/Rh-термопара устанавливалась в тигель (алунд), содержащий расплавленный образец, и температуру расплава регистрировали с помощью универсального цифрового мультиметра “APPA 109N” с частотой одно измерение в секунду.

Электропроводность измеряли в широком температурном интервале методом импеданс-спектроскопии, который основан на регистрации импеданса электрохимической системы в зависимости от частоты переменного тока малой амплитуды. Измерения осуществляли с помощью прибора “Zahner elektrik IM6E” в интервале частот переменного тока от 1 Гц до  $10^5$  КГц с амплитудой напряжения переменного тока 5 мВ. Сопротивление образца определяли из диаграммы импеданса: по значению активной части импеданса в точке пересечения кривой с осью абсцисс. Электропроводность ( $\kappa$ ) рассчитывали по формуле:

$$\kappa = K / R, \quad (1)$$

где  $K$  — константа ячейки,  $\text{см}^{-1}$ ;  $R$  — омическое сопротивление образца, Ом. Для измерений электропроводности использовали электрохимическую ячейку с параллельными электродами (Pt). Константу ячейки определяли по значениям электропроводности расплавленного натриевого криолита в широком температурном интервале:

$$K = \kappa^* \cdot R^*, \quad (2)$$

где  $\kappa^*$  — справочная величина электропроводности криолита;  $R^*$  — измеренное омическое сопротивление образца. В расчетах учитывали температурную зависимость константы, которая описывалась линейным уравнением.

## Результаты

Результаты РФА всех исследуемых образцов гарнисажа приведены в табл. 1. Для количественного фазового анализа был использован метод Ритвельда, основанный на соответствии между результатами сканирования измеренных образцов и моделируемой рентгеновской дифракцией. Моделируемый рентгеновский шаблон рассчитывается из большого количество параметров, включая кристаллическую структуру, параметры каждой фазы компонента, масштабный коэффициент для каждой составляющей фазы для корректировки относительных интенсивностей связи отражений и других параметров.

Таблица 1

Результаты РФА образцов настыли электролизера

| Образец | $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{CaF}_2$ | $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ | $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ |
|---------|---------------------------|-------------------------|----------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------|
| 1       | 66                        | 25                      | 0              | 6,5                                              | 2,5                                   |
| 2       | 54                        | 41                      | 5              | 0                                                | 0                                     |
| 3       | 83                        | 14                      | 0              | 3                                                | 0                                     |
| 4       | 82                        | 10                      | 5              | 0                                                | 3                                     |

Основными компонентами гарнисажа являются криолит  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и глинозем. Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в образцах № 1 и 2 очень высокое. Такие значения возможны, поскольку на подине (образец № 1) накапливается глинозем, а образец № 2 взят в области, расположенной близко к зоне загрузки. Содержание глинозема в образцах № 3 и 4 соответствует литературным данным, согласно которым концентрация глинозема в гарнисаже из средней части электролизера не превышает 15 % [3, 6]. Соли кальция найдены во всех образцах, однако их концентрация не превышает концентрацию  $\text{CaF}_2$  в электролите, которая, как правило, составляет 4–7 мас. %.

Следует заметить, что образцы, содержащие большое количество глинозема и трудно растворимых солей кальция, не были полностью расплавлены при выдержке при 1080 °С и имели небольшой осадок на дне тигля. Типичная зависимость «термоэдс-время», полученная при охлаждении образца № 3, в качестве примера приведена на рис. 2.

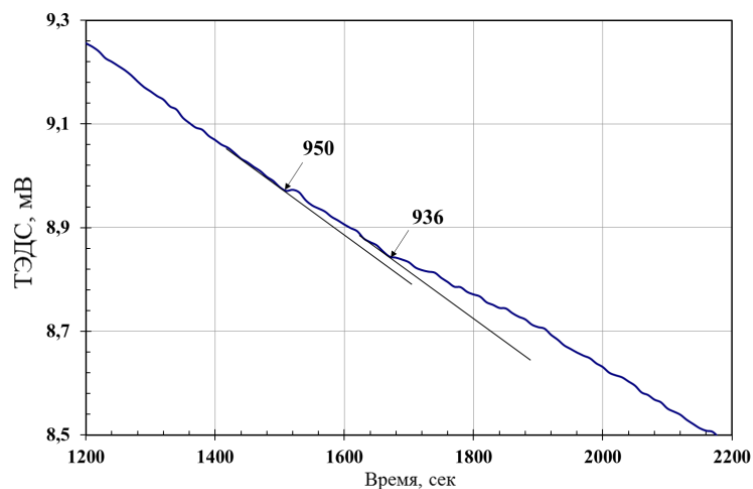


Рис. 2. Зависимость «термо-ЭДС — время», полученная при охлаждении образца № 3

Измеренные температуры солидуса и ликвидуса образцов гарнисажа приведены в табл. 2.

Таблица 2

Температура фазовых переходов составов образцов настыли

| Образец № | Температура ликвидуса, °С | Температура солидуса, °С |
|-----------|---------------------------|--------------------------|
| 1         | 966                       | 934                      |
| 2         | 955                       | 940                      |
| 3         | 950                       | 936                      |
| 4         | 952                       | 927                      |

Состав электролита электролизной ванны к моменту ее остановки был следующим: KO = 2,38, CaF<sub>2</sub> = 7,27 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> менее 1 мас. %. Для оценки физико-химических свойств электролита такого состава и сопоставления со свойствами взятых образцов гарнисажа действующего электролизера был приготовлен состав электролита подобной композиции: NaF — AlF<sub>3</sub> с KO = 2,4, концентрация CaF<sub>2</sub> = 7,0 мас. % и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 4 мас. %. Полученная кривая «термо-ЭДС — время» при охлаждении «промышленного» электролита приведена на рис. 3.

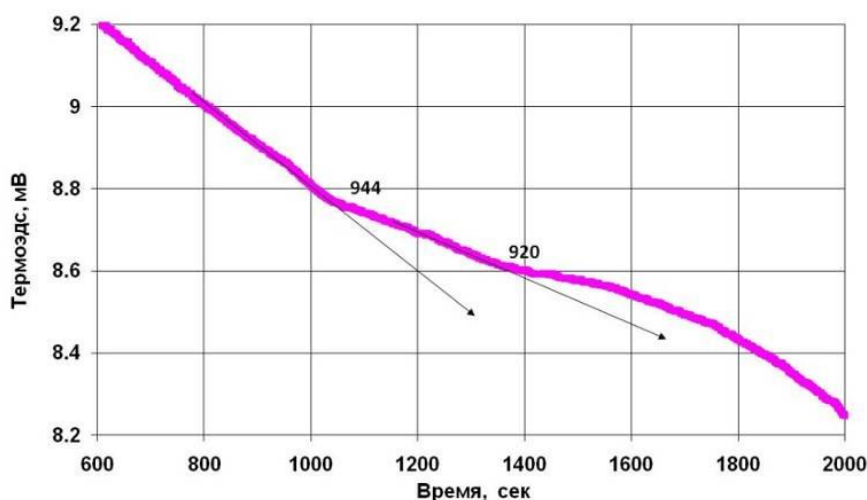


Рис. 3. Кривая охлаждения «термо-ЭДС — время» состава электролита промышленной ванны в интервале температур 970–880 °С

Как следует из табл. 2, температура солидуса всех образцов гарнисажа варьируется в интервале 927–940 °С. Температура солидуса, приготовленного в лабораторных условиях электролита, близкого по составу к промышленному, равна 922 °С. Температуры ликвидуса всех образцов гарнисажа находятся в температурном интервале 952–966 °С, что несколько выше  $T_{лик}$  «промышленного» электролита (944 °С). Таким образом, как температура ликвидуса, так и температура солидуса образцов гарнисажа действующего электролизера смещены относительно температур кристаллизации искусственно приготовленного электролита «промышленного» состава примерно на 5–10 градусов.

Поскольку температура фазовых переходов «промышленного» электролита имеет примерно такие же значения, как температура ликвидуса и солидуса образцов гарнисажа, можно предположить, что гарнисаж промышленной ванны содержит некоторое количество жидкой фазы по составу, близкому к составу электролита.

Результаты измерения электропроводности образцов гарнисажа в широком температурном диапазоне показаны на рис. 4. Здесь также приведена электропроводность состава «промышленного» электролита.

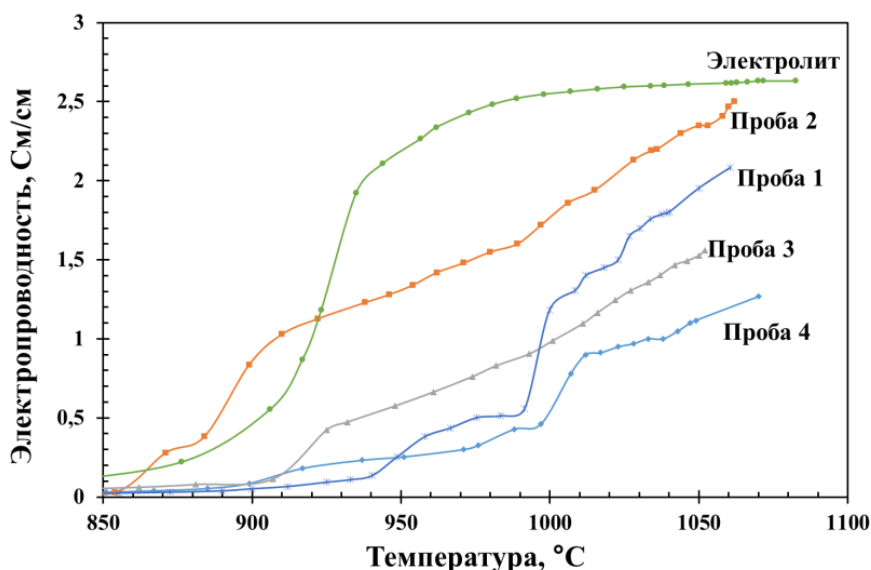


Рис. 4. Электропроводность образцов гарнисажа

Электропроводность образцов гарнисажа значительно ниже электропроводности «промышленного» электролита при температурах выше 950 °С, поскольку образцы гарнисажа содержат значительное количество твердой фазы в виде глинозема и, возможно, кальцийсодержащих соединений. Тем не менее порядок величины их электропроводности при 900–1000 °С характерен для электропроводности расплавленных солей. На всех кривых рис. 4 в области температур 900–930 °С прослеживается резкое падение электропроводности, связанное с фазовыми переходами твердо-жидкое — твердое (солидус). Для образцов № 1 и 4 наблюдается резкое изменение электропроводности при температуре плавления криолита (около 1010 °С), что соответствует тому факту, что основной жидкой фазы этих образцов является криолит с  $КО = 3$ . Переход к величинам электропроводности, характерным для твердой фазы, происходит при температурах ниже температуры солидуса.

Изменение электропроводности образцов настыва и гарнисажа в температурном интервале 930–960 °С, в котором существует гарнисаж в промышленной ванне, имеет линейный характер, что позволяет представить полученные данные в виде уравнений:

$$\text{Образец № 1 — } \kappa = -4,38 + 0,0065 \cdot t, \quad (3)$$

$$\text{Образец № 2 — } \kappa = -4,94 + 0,0064 \cdot t, \quad (4)$$

$$\text{Образец № 3 — } \kappa = -5,38 + 0,0063 \cdot t, \quad (5)$$

$$\text{Образец № 4 — } \kappa = -1,40 + 0,0039 \cdot t, \quad (6)$$

где  $t$  — температура, °С.

Приведенные уравнения показывают, что температурный коэффициент электропроводности в указанном температурном интервале примерно одинаков для всех образцов и мало зависит от места, где была взята проба. Величина электропроводности исследованных образцов в этом температурном интервале меняется в среднем от 0,2 до 0,6 См/см и может достигать 1,2–1,5 См/см.

Таким образом, зависимость электропроводности образцов настыва и гарнисажа от температуры в широком температурном интервале, которая имеет сложный вид, отражающий фазовые переходы, происходящие в системе при охлаждении. Порядок величины электропроводности при температурах выше 900 °С характерен для расплавленных солей, но по значениям значительно меньше электропроводности криолитовых расплавов, приготовленных в лабораторных условиях, поскольку содержат значительное количество твердой

фазы. Переход к величинам электропроводности, характерным для твердой фазы, происходит при температурах ниже температуры солидуса.

Авторы благодарят Центр коллективного пользования “Состав вещества” (ИВТЭ УрО РАН) за оказание аналитической поддержки исследования методом РФА.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ в рамках ФЦП (соглашение № 14.607.21.0146), уникальный идентификатор проекта RFMEFI60716X0146.*

## Литература

1. Опыт эксплуатации электролизера РА–300 / В. В. Пингин и др. // Алюминий Сибири: сб. докл. X междунар. конф. Красноярск, 2004. С. 21–24.
2. Cartography and chemical composition of the different deposits in the Hall — Heroult process / F. Allard et al. // Light Metals. 2014. P. 1233–1238.
3. Thermodynamic and thermochemical investigation of the deposits / F. Allard et al. // J Therm. Anal. Calorim. 2015. Vol. 119. P. 1303–1314.
4. Investigation of the influence of heat balance shifts on the freeze microstructure and composition in aluminum smelting bath system: Cryolite —  $\text{CaF}_2$  —  $\text{AlF}_3$  —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / J. Liu et al. // Metallurgical and Materials Transactions B. 2017. Vol. 48. P. 3185.
5. Research on the electrical conductivity of fluoride electrolytes  $\text{NaF}$  —  $\text{AlF}_3$  in liquid and solid states / P. Palimaka, S. Pietrzyk // Archives of Metallurgy and materials. 2010. Vol. 55. P. 533–538.
6. Лукин М. Н. О некоторых свойствах гарнисажей алюминиевых электролизеров // Цветные металлы. 2002. № 1. С. 78.

## Сведения об авторах

### Катаев Александр Александрович

младший научный сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

A.Kataev@ihite.uran.ru

### Ткачева Ольга Юрьевна

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

o.tkacheva@ihite.uran.ru

### Редькин Александр Александрович

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

a.redkin@ihite.uran.ru

### Архипов Павел Александрович

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

arh@ihite.uran.ru

### Зайков Юрий Павлович

доктор химических наук, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия;

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

zaikov@ihite.uran.ru

### Kataev Alexander Aleksandrovich

Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

A.Kataev@ihite.uran.ru

### Tkacheva Olga Yurjevna

Dr. Sc. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia; Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

o.tkacheva@ihite.uran.ru

### Redkin Alexander Aleksandrovich

PhD (Chemistry), Senior Researcher, Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

a.redkin@ihite.uran.ru

### Arkhipov Pavel Alexandrovich

PhD (Chemistry), Senior Researcher, Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

arh@ihite.uran.ru

### Zaikov Yuriy Pavlovich

Dr. Sc. (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia;

Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

zaikov@ihite.uran.ru



## ТОЧНАЯ ФОРМА ЗАВИСИМОСТИ СТАНДАРТНОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОДНОЙ РЕАКЦИИ ОТ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ

**В. Г. Кременецкий, С. А. Кузнецов**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

### Аннотация

Имеющееся в литературе соотношение для стандартной электрохимической свободной энергии электродной реакции как функции перенапряжения является не вполне точным. В данной работе указан источник этой неточности. Приведено более корректное соотношение, согласно которому стандартная электрохимическая свободная энергия данного состояния системы определяется как отклонением потенциала от равновесного значения, так и отклонением химического состава от равновесного соотношения концентраций компонентов.

### Ключевые слова:

*стандартная электрохимическая свободная энергия, перенапряжение, стандартный химический потенциал, концентрация компонентов.*

## THE EXACT DEPENDENCE FOR STANDARD FREE ENERGY OF ELECTRODE REACTION ON OVERVOLTAGE

**V. G. Kremenetsky, S. A. Kuznetsov**

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*

### Abstract

The correlation in the literature for the standard electrochemical free energy of the electrode reaction as a function of the overvoltage is not entirely accurate. In this paper, the source of this inaccuracy is indicated. A more correct relation is presented, according to which the standard electrochemical free energy of a given state of the system is determined both by the deviation of the potential from the equilibrium value and by the deviation of the chemical composition from the equilibrium ratio of the component concentrations.

### Keywords:

*standard electrochemical free energy, overvoltage, standard chemical potential, concentration of components.*

В литературе нередко можно встретить [1, 2] выражения для стандартной электрохимической свободной энергии электродной реакции  $\overline{\Delta G}^0$ , основанные на следующем соотношении:

$$\overline{\Delta G}^0 = zF\eta, \quad (1)$$

где  $\eta = \varphi_c - \overline{\varphi}_c$  — перенапряжение;  $\varphi_c$  — потенциал катода;  $\overline{\varphi}_c$  — равновесный потенциал. Между тем, выражение (1) является приближенным, и в общем случае вместо него следует использовать более точное соотношение, которое и будет приведено ниже.

Запишем модельное уравнение катодной реакции в виде:



где компоненты  $A$  и  $B$ , имеющие заряды  $q$  и  $(q-z)$  соответственно находятся в объеме раствора, на что указывает в скобках символ  $(v)$ . Электроны  $\bar{e}(c)$  принадлежат материалу катода. Для простоты в качестве точки отсчета потенциала выберем потенциал  $\varphi_v$  объема раствора, т. е. положим, как это часто делается, величину  $\varphi_v$  равной нулю.

Электрохимическая свободная энергия реакции (2) равна разности электрохимических потенциалов компонентов:

$$\begin{aligned} \overline{\Delta G} &= \overline{\mu}_B - \overline{\mu}_A - z\overline{\mu}_{e(c)} = [\mu_B + (q-z)F\varphi_v] - [\mu_A + qF\varphi_v] - z(\mu_{e(c)} - F\varphi_c) = \\ &= \mu_B - \mu_A - z\mu_{e(c)} + zF\varphi_c. \end{aligned} \quad (3)$$

Учитывая, что  $\mu = \mu^0 + RT \ln C$ ,  $\varphi_v = 0$ , а  $\mu_{e(c)} \approx \text{const}$  [1], получим:

$$\begin{aligned}\overline{\Delta G} &= (\mu_B^0 - \mu_A^0 - z\mu_{e(c)}) + zF\varphi_c + RT \ln \frac{C_B}{C_A} = \\ &= \Delta G_{\text{chem}}^0 + zF\varphi_c + RT \ln \Pi,\end{aligned}\quad (4)$$

где через  $\Delta G_{\text{chem}}^0$  обозначена сумма стандартных химических потенциалов компонентов реакции  $\Delta G_{\text{chem}}^0 = \mu_B^0 - \mu_A^0 - z\mu_{e(c)}$ ,  $\Pi = C_B / C_A$ . Поскольку:

$$\overline{\Delta G} = \overline{\Delta G}^0 + RT \ln \Pi, \quad (5)$$

то:

$$\overline{\Delta G}^0 = \Delta G_{\text{chem}}^0 + zF\varphi_c. \quad (6)$$

Здесь параметр  $\overline{\Delta G}^0$  зависит от значения катодного потенциала  $\varphi_c$ . В равновесии ( $\overline{\Delta G} = 0$ ) имеем из (5) и (6):

$$\Delta G_{\text{chem}}^0 + zF\overline{\varphi_c} + RT \ln \overline{\Pi} = 0, \quad (7)$$

где  $\overline{\Pi}$  — значение  $\Pi$  для равновесных концентраций  $\overline{C_A}$  и  $\overline{C_B}$ ,  $\overline{\varphi_c}$  — равновесный потенциал катода. Выражая отсюда  $\Delta G_{\text{chem}}^0$  и подставляя в (4) и (6), получим другие формы соотношений для  $\overline{\Delta G}$  и  $\overline{\Delta G}^0$ :

$$\overline{\Delta G} = zF(\varphi_c - \overline{\varphi_c}) - RT \ln \overline{\Pi} + RT \ln \Pi, \quad (8)$$

$$\overline{\Delta G}^0 = zF\eta_c - RT \ln \overline{\Pi}, \quad (9)$$

где  $\eta_c = \varphi_c - \overline{\varphi_c}$  — перенапряжение. Выражение (9) отличается от упрощенного соотношения (1). Вводя  $\eta_c$  в (8), получим:

$$\overline{\Delta G} = zF\eta_c + RT \ln \frac{\Pi}{\overline{\Pi}}. \quad (10)$$

В результате соотношение для полной электрохимической свободной энергии приобрело красивую симметричную форму, где каждое слагаемое характеризует запас энергии соответствующего компонента относительно равновесного состояния.

Соотношение (9) в правильной форме не было получено в [1] из-за случайной ошибки: при записи условий равновесия для  $\overline{\Delta G}$  следовало в явном виде ввести в уравнение соотношение  $\mu = \mu^0 + RT \ln C$  для компонентов реакции.

Заметим, что соотношение (4) характеризует «абсолютный» запас электрической и химической энергии системы, в то время как (10) определяет запас энергии уже относительно равновесного состояния. Представим полную энергию  $\overline{\Delta G}$  в виде трех слагаемых, а именно:

1) энергия системы в стандартном состоянии, когда концентрации компонентов равны единичным стандартным концентрациям ( $C_A^0 = C_B^0 = 1$ ) и, кроме того, полагаем потенциал катода, равным нулю. Эта энергия равна:

$$\overline{\Delta G}_1 = \Delta G_{\text{chem}}^0 + RT \ln 1 = \Delta G_{\text{chem}}^0; \quad (11)$$

2) энергия системы в равновесном состоянии при  $\varphi_c = \overline{\varphi_c}$  относительно предыдущего состояния (где  $\varphi_c$  был равен нулю):

$$\overline{\Delta G}_2 = zF(\overline{\varphi_c} - 0) + (RT \ln \overline{\Pi} - RT \ln 1) = zF\overline{\varphi_c} + RT \ln \overline{\Pi}; \quad (12),$$

3) энергия системы с произвольными  $\varphi_c$  и концентрациями компонентов относительно равновесного состояния:

$$\overline{\Delta G}_3 = zF(\varphi_c - \overline{\varphi_c}) + (RT \ln \Pi - RT \ln \overline{\Pi}) = zF\eta_c + RT \ln \frac{\Pi}{\overline{\Pi}} \quad (13)$$

Сумма энергий (11) — (13) дает, как и положено, соотношение (4). Но при этом сумма первых двух слагаемых, т. е. (11) и (12):

$$\overline{\Delta G}_1 + \overline{\Delta G}_2 = \Delta G_{\text{chem}}^0 + zF\overline{\varphi_c} + RT \ln \overline{\Pi}$$

оказывается равной нулю в силу соотношения (7). Таким образом, различие формул (4), (6) с одной стороны, и (10), (9) с другой заключается в том, что во втором случае учтено соотношение (7) между равновесными параметрами системы.

Итак, в общем случае стандартная электрохимическая свободная энергия произвольного состояния системы  $\overline{\Delta G}^0$  определяется уравнением (9), а не (1).

## Литература

1. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. школа, 1983. 400 с.
2. Asymmetry of inner-sphere reorganization energy for heterogeneous electron transfer / G. A. Tsirlina et al. // J. Electroanal. Chem. 1998. Vol. 450. P. 63–68.

**Кременецкий Вячеслав Георгиевич**

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
kreme\_vg@chemy.kolasc.net.ru

**Кузнецов Сергей Александрович**

доктор химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
kuznet@chemy.kolasc.net.ru

**Kremenetsky Vyacheslav Georgievich**

PhD (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia  
kreme\_vg@chemy.kolasc.net.ru

**Kuznetsov Sergey Aleksandrovich**

Dr. Sc. (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia  
kuznet@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.414-417

УДК 544.6.018-38-143 : 546.791'795-31.05

**ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СОСТАВ КАТОДНЫХ ОСАДКОВ  $UO_2$  –  $ThO_2$**

**В. Е. Кротов**

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия*

**Аннотация**

При электролизе расплавов  $(NaCl-KCl)_{экр}$  —  $UO_2Cl_2$  —  $ThCl_4$  получены кристаллические катодные осадки  $UO_2-ThO_2$ , содержащие 30–50 мол. %  $ThO_2$ . Они образуются в результате одновременного протекания на электроде реакции восстановления ионов  $UO_2^{2+}$  до  $UO_2$  и реакции обмена между  $UO_2$  и ионами Th (IV). Показано, что концентрация  $ThO_2$ , равная 50 мол. %, является предельной и лимитируется термодинамикой реакции обмена между диоксидом урана и ионами тория.

**Ключевые слова:**

*катодный осадок, система  $UO_2$  —  $ThO_2$ , расплавленный солевой электролит,  $UO_2Cl_2$ ,  $ThCl_4$ .*

**ELECTROLYTIC SYNTHESIS AND CATHODE  $UO_2$  –  $ThO_2$  DEPOSITS COMPOSITION**

**V. E. Krotov**

*Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

**Abstract**

Single phase crystal cathode  $UO_2$  —  $ThO_2$  deposits, which contain 30–50 mol. % of  $ThO_2$ , have been obtained at the  $(NaCl-KCl)_{экр}$  —  $UO_2Cl_2$  —  $ThCl_4$  melt electrolysis. They were formed through simultaneous  $UO_2^{2+}$  ions reduction reaction to  $UO_2$  and exchange reaction between Th (IV) ions and  $UO_2$  at the electrode. It has been shown that the  $ThO_2$  concentration, equal to 50 mol %, is the ultimate and is limited by exchange reaction thermodynamics.

**Keywords:**

*cathode deposit,  $UO_2$  —  $ThO_2$  system, molten salt electrolyte,  $UO_2Cl_2$ ,  $ThCl_4$ .*

**Введение**

Твердые растворы  $UO_2$  —  $ThO_2$  являются перспективным ядерным горючим реакторов на быстрых нейтронах. Их применение позволяет вовлечь в топливный цикл большие запасы природного тория в результате образования из него делящегося изотопа урана с массовым числом 233. До сих пор синтезированы только их порошкообразные композиции, в том числе и в среде солевых расплавов [1, 2]. Ранее при электролизе расплавленной эквимольной смеси  $NaCl-KCl$ , содержащей добавки  $UO_2Cl_2$  и  $ZrCl_4$ , мы получили кристаллические катодные осадки  $UO_2-ZrO_2$ . Концентрация  $ZrO_2$  в них достигала 98 мол. % [3, 4]. Они образуются в результате одновременного протекания на катоде реакции восстановления ионов  $UO_2^{2+}$  до  $UO_2$  и реакции обмена между диоксидом урана и ионами циркония? присутствующими в солевом расплаве [3].

Целью настоящей работы является экспериментальная проверка возможности электролитического синтеза из расплава  $(\text{NaCl-KCl})_{\text{эвк}}\text{-UO}_2\text{Cl}_2\text{-ThCl}_4$  кристаллических катодных осадков  $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$  и определение предельного содержания  $\text{ThO}_2$  в них.

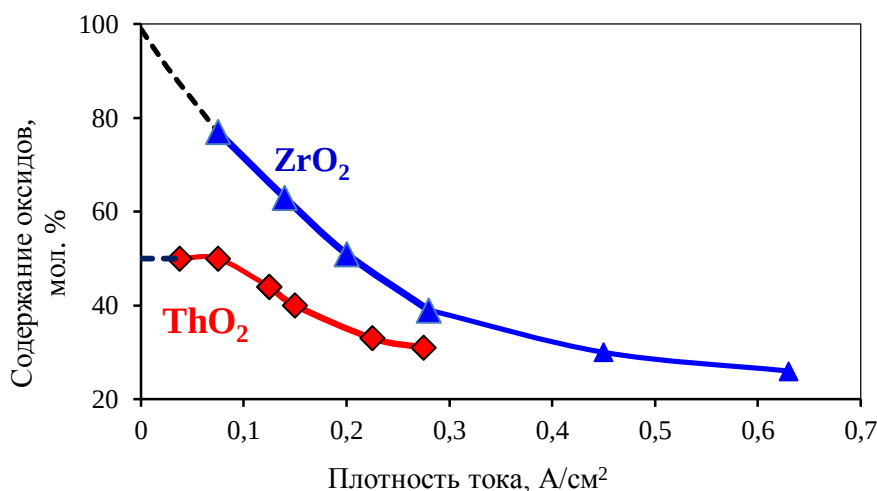
### Экспериментальная часть

Катодные осадки  $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$  получали в гальваностатических условиях при  $750^\circ\text{C}$  из расплава  $(\text{NaCl-KCl})_{\text{эвк}}\text{-UO}_2\text{Cl}_2$  (3 мол. %) —  $\text{ThCl}_4$  (3,5 мол. %). Концентрации хлоридов уранила и тория выбраны по результатам электрокристаллизации катодных осадков  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ , которые содержали примерно 80 мол. %  $\text{ZrO}_2$ . Масса электролита составляла примерно 100 г. На образование каждого осадка расходовали одинаковое количество электричества, равное  $0,25\text{ А}\cdot\text{ч}$ . Методика проведения эксперимента, лабораторный электролизер и методы определения содержания компонентов в оксидной фазе и расплаве, а также рентгенофазовый и микрорентгеноспектральный анализы твердой фазы приведены в работах [4, 5].

### Результаты и обсуждение

Получены однородные кристаллические катодные осадки  $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ , содержащие 30–50 мол. %  $\text{ThO}_2$ . Масса одного из них составляла 0,65 г, масса остальных была немного больше 1 г, диаметр осадков изменялся от 2,5 до 4 мм.

На рисунке показано влияние начальной плотности тока электролиза на среднее содержание диоксида тория в катодном осадке  $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ . В этих опытах её изменяли от 0,04 до  $0,28\text{ А/см}^2$ . В условиях постоянства количества электричества, которое расходовали на получение каждого осадка, продолжительность электролиза изменялась от 16,6 до 2,3 ч соответственно. Здесь же для сравнения приведена зависимость содержания  $\text{ZrO}_2$  в катодных осадках  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ .



Влияние плотности тока на среднее содержание  $\text{ThO}_2$  в катодных осадках  $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ . Температура  $1023\text{ К}$ , расплав  $(\text{NaCl-KCl})\text{-UO}_2\text{Cl}_2$  (3 мол. %) —  $\text{ThCl}_4$  (3,5 мол. %)

Катодный осадок образуется в результате одновременного протекания на электроде двух реакций — реакции восстановления ионов  $\text{UO}_2^{2+}$  до  $\text{UO}_2$  и реакции обмена между  $\text{UO}_2$  и ионами  $\text{Th (IV)}$ . Соответственно, количественный состав катодного осадка  $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$  будет зависеть от соотношения скоростей этих двух реакций. Скорость электрохимической реакции пропорциональна плотности тока электролиза. Чем она выше, тем больше будет содержание  $\text{UO}_2$  в катодном осадке при прочих равных условиях. Скорость реакции обмена лимитируется процессом диффузии ионов  $\text{Th (IV)}$  из объема электролита к поверхности катодного осадка. Она прямо пропорциональна концентрации этих ионов в солевой фазе. Её увеличение будет способствовать повышению содержания  $\text{ThO}_2$  в катодном осадке. Начальная концентрация ионов  $\text{Th (IV)}$  в расплаве была одной и той же, поэтому можно считать неизменной скорость реакции обмена. Следовательно, установленное изменение количественного состава катодного осадка с плотностью тока электролиза происходит в результате изменения скорости электрохимической реакции. При этом предельное содержание  $\text{ThO}_2$  определяется термодинамикой реакции обмена.

Содержание диоксида тория в катодном осадке возрастает до 50 мол. % при уменьшении начальной плотности тока до  $0,08\text{ А/см}^2$ . Оно происходит в результате снижения скорости электрохимической реакции при сохранении неизменной скорости реакции обмена. При дальнейшем уменьшении в два раза начальной плотности тока электролиза до  $0,04\text{ А/см}^2$  содержание  $\text{ThO}_2$  в катодном осадке должно было еще более возрасти. Однако количественный состав оксидной фазы остался неизменным. Концентрации диоксидов урана и тория в катодном осадке оказались равными и составляли 50 мол. %. Это содержание диоксида тория можно считать предельно

возможным в оксидной фазе  $\text{UO}_2\text{--ThO}_2$  при совместном протекании на катоде реакций восстановления и обмена при электролизе расплава  $(\text{NaCl--KCl})_{\text{экр}} \text{--} \text{UO}_2\text{Cl}_2 \text{--} \text{ThCl}_4$ . Только половина появившегося на катоде диоксида урана может замещаться на диоксид тория. Полученные результаты согласуются с литературными данными по изучению реакции обмена между порошком  $\text{UO}_2$  и ионами  $\text{Th}^{4+}$  в среде хлоридных расплавов [2] и лимитируются, по-видимому, термодинамикой реакции обмена. Они удовлетворительно согласуются с данными термодинамического расчета. Мы оценили условную константу равновесия  $K^*$  реакции полного замещения диоксида урана на диоксид тория:  $\text{UO}_{2(\text{т})} + \text{ThCl}_{4(\text{распл})} \leftrightarrow \text{UCl}_{4(\text{распл})} + \text{ThO}_{2(\text{т})}$  в расплаве эквимольной смеси  $\text{NaCl--KCl}$ , используя известные термодинамические данные [6–9]. Для 1023 К значение  $K^*$  равняется 2,7 и мало зависит от температуры. Отсюда следует, что примерно 75 % исходного тетрахлорида тория может превратиться в диоксид. Поэтому содержание  $\text{ThO}_2$  в катодных осадках  $\text{UO}_2\text{--ThO}_2$  не должно превышать 75 мол. %. Подобное соответствие между экспериментальными и расчетными величинами предельного содержания  $\text{ZrO}_2$  наблюдается и для системы  $\text{UO}_2 \text{--} \text{ZrO}_2$ . Экспериментально определенная концентрация  $\text{ZrO}_2$  в катодных осадках, равная 98 мол. %, согласуется с величиной условной константы равновесия реакции обмена между  $\text{UO}_2$  и  $\text{ZrCl}_4$ , которая составляет примерно 150. Поэтому в отличие  $\text{ThO}_2$  на кривой содержания  $\text{ZrO}_2$  в катодных осадках  $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$  (рис.) отсутствует горизонтальный участок.

В катодных осадках  $\text{UO}_2\text{--ThO}_2$ , среднее содержание  $\text{ThO}_2$  в которых было менее 50 мол. %, микрорентгеноспектральным методом на поперечных шлифах установлено неравномерное распределение урана и тория в радиальном направлении. Для этих композиций концентрация  $\text{ThO}_2$  сначала возрастала в направлении от внутренних слоев к наружным и, достигнув максимума, оставалась неизменной. При содержании  $\text{ThO}_2$ , равном 50 мол. % интенсивности излучения урана и тория оставались практически неизменными по всей толщине осадка. Этот результат можно считать еще одним подтверждением того, что концентрация  $\text{ThO}_2$ , равная 50 мол. %, является предельной в катодных осадках  $\text{UO}_2\text{--ThO}_2$  и лимитируется термодинамикой реакции обмена между  $\text{UO}_2$  и  $\text{ThCl}_4$ .

В процессе электролиза в гальваностатических условиях будут снижаться как скорость реакции восстановления  $\text{UO}_2^{2+}$  до  $\text{UO}_2$ , так и скорость реакции обмена. Первая изменяется в результате увеличения поверхности катодного осадка в результате его разрастания, а вторая вследствие уменьшения в расплаве концентрации  $\text{ThCl}_4$  за счет взаимодействия его с  $\text{UO}_2$ . Установленное неравномерное распределение урана и тория в катодных осадках в направлении от внутренних слоев к наружному является, вероятно, следствием более сильного снижения в процессе электролиза скорости реакции восстановления по сравнению со скоростью реакции обмена. Мы оценили изменение скоростей этих реакций в процессе электролиза при получении катодного осадка, среднее содержание  $\text{ThO}_2$  в котором составляло 40 мол. %. При этом приняли, что катодный осадок имеет форму гладкого цилиндра. За время электролиза площадь его боковой поверхности возросла в 3,5 раза (диаметр изменился от 1 до 3,5 мм). Можно принять, что в 3,5 раза снизилась плотность тока электролиза и, соответственно, скорость реакции восстановления. Скорость реакции обмена уменьшилась за это время примерно в 1,1 раза в результате изменения концентрации  $\text{ThCl}_4$  в электролите с 3,5 до 3,2 мол. %. Следовательно, за время электролиза скорость реакции обмена изменилась примерно в три раза больше, чем скорость реакции восстановления. Таким образом, оценочный расчет подтвердил причину неравномерного распределения оксидов урана и тория в радиальном направлении в катодных осадках  $\text{UO}_2\text{--ThO}_2$ . Оно происходит в результате изменения в процессе электролиза соотношения скоростей реакций обмена и восстановления.

## Заключение

Впервые получены кристаллические катодные осадки  $\text{UO}_2\text{--ThO}_2$ , которые содержали 30–50 мол. %  $\text{ThO}_2$ . Их осаждали из расплавленного электролита  $(\text{NaCl--KCl})_{\text{экр}} \text{--} \text{UO}_2\text{Cl}_2 \text{--} \text{ThCl}_4$  в гальваностатических условиях. Осадки образуются в результате одновременного протекания на электроде реакций восстановления и обмена. Установлено, что концентрация  $\text{ThO}_2$  в оксидной фазе уменьшается при увеличении плотности тока электролиза. Изменение состава катодного состава объясняется возрастанием скорости электрохимической реакции восстановления ионов  $\text{UO}_2^{2+}$  до  $\text{UO}_2$ . Показано, что концентрация  $\text{ThO}_2$ , равная 50 мол. %, является предельной при электролитическом синтезе системы  $\text{UO}_2\text{--ThO}_2$  в среде хлоридных расплавов и лимитируется термодинамикой реакции обмена между диоксидом урана и ионами тория. В катодных осадках, содержащих менее 50 мол. %  $\text{ThO}_2$ , выявлено неравномерное распределение оксидов тория и урана в радиальном направлении. Концентрация  $\text{ThO}_2$  возрастала в направлении от внутренних слоев катодного осадка  $\text{UO}_2\text{--ThO}_2$  к наружным. Показано, что такое изменение состава катодного осадка происходит в результате изменения соотношения скоростей реакций восстановления и обмена в процессе гальваностатического режима электролиза.

## Литература

1. Bamberger C. E., Baes C. F. The exchange of  $\text{U}^{4+}$  and  $\text{Th}^{4+}$  between molten  $\text{LiF--BeF}_2\text{--ThF}_4\text{--UF}_4$  and  $(\text{U--Th})\text{O}_2$  solid solutions // J. Nucl. Mater. 1970. Vol. 35, № 2. P. 177–182.
2. Chiotti P., Jha M. C., Tschetter M. J. Reaction of thorium and  $\text{ThCl}_4$  with  $\text{UO}_2$  and  $(\text{Th,U})\text{O}_2$  in fused chloride salts // J. Less-Common Metals. 1975. Vol. 42. P. 141–161.
3. Krotov V. Ye. Regularities of cathode deposit formation during simultaneous reduction and exchange reactions. The mechanism of  $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$  cathode deposit formation // Electrochim. Acta. 2014. Vol. 115. P. 28–30.

4. Krotov V. Ye., Filatov Ye. S. Regularities of cathode deposit formation during simultaneous reduction and exchange reactions. Influence of the electrolysis conditions on the concentration of components in the  $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$  cathode deposit // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 116. P. 484–489.
5. Krotov V., Filatov Ye. Anomalous influence of electrochemically inert  $\text{ZrCl}_4$  on  $\text{UO}_2$  current efficiency during electrolysis in  $(\text{NaCl--KCl})_{\text{equim}} \text{--UO}_2\text{Cl}_2 \text{--ZrCl}_4$  melt // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 145. P. 254–258.
6. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973. 247 с.
7. Смирнов М. В., Скиба О. В. Окислительно-восстановительные потенциалы системы  $\text{U}^{3+} / \text{U}^{4+}$  в расплаве  $\text{NaCl--KCl}$  // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. С. 904–907.
8. Уикс К. Е., Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов и нитридов. М.: Металлургия, 1965. 240 с.
9. Смирнов М. В., Кудяков В. Я., Посохин Ю. В. Термодинамика реакций образования ди- и тетраоксида тория в расплавленных хлоридах щелочных металлов // *Высокотемпературные электролиты: сб. ст. Свердловск, 1976*. С. 18–21.

#### *Сведения об авторе*

**Кротов Владимир Евгеньевич**

доктор химических наук, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
vekro@ihite.uran.ru

**Krotov Vladimir Evgenjevich**

Dr. Sc.(Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
vekro@ihite.uran.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.417-421

УДК 621.3.035.45

### **СРАВНЕНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ И ОБЪЕМНЫХ СВОЙСТВ ВЫБРАННЫХ ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВЛЕННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЛАНТАНОИДОВ**

**Б. Кубикова, Ж. Млинарикова, М. Бока, М. Симурда, Е. Миксикова,  
З. Нетривова, И. Маскова, В. Гурисова**

#### **Аннотация**

С помощью термального анализа и измерений плотности исследованы системы  $(\text{LiF--CaF}_2)_{\text{eut.}}$  —  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Sm, Gd, and Nd}$ ). Вычислены объемные свойства. Нетипичное поведение наблюдалось во всех случаях, когда молярные объемы уменьшались с первоначальными добавками  $\text{LnF}_3$  до 1 мол. %. Дальнейшие добавки  $\text{LnF}_3$  приводили к увеличению молярных объемов. В случае системы  $\text{GdF}_3$  аномальное поведение молярного объема наблюдалось при более 1 мол. %  $\text{GdF}_3$ , при более низких температурах молярный объем выше.

#### **Ключевые слова:**

*расплавленная соль, температура первичной кристаллизации, плотность, молярный объем, парциальный молярный объем, лантаноиды.*

### **COMPARISON OF PHASE EQUILIBRIUM AND VOLUME PROPERTIES OF SELECTED FLUORIDE MOLTEN SYSTEMS BASED ON LANTHANIDES**

**B. Kubíková, J. Mlynáriková, M. Boča, M. Šimurda, E. Mikšíková, Z. Netriová, I. Macková, V. Gurišová,**

*Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia*

#### **Abstract**

Systems  $(\text{LiF--CaF}_2)_{\text{eut.}}$  —  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Sm, Gd, and Nd}$ ) were investigated by means of thermal analysis and density measurements. Consequently, volume properties were calculated. Unusual behaviour was observed in all cases, when molar volumes decrease with initial  $\text{LnF}_3$  additions up to 1 mol% of  $\text{LnF}_3$ . Further  $\text{LnF}_3$  additions result in molar volumes increase. In the case of  $\text{GdF}_3$  system anomalous molar volume behaviour was observed over 1 mol% of  $\text{GdF}_3$  molar volume is higher at lower temperatures.

#### **Keywords:**

*molten salt, temperature of primary crystallisation, density, molar volume, partial molar volume, lanthanides.*

## Introduction

Molten lanthanide fluorides have been investigated for possible use in the nuclear fuel industry in two different roles: as models for the pyrochemical processing, reprocessing and separation of the heavier (and usually more radioactive) actinide systems; and as models, or potential components in, cooling/heating/heat transport systems. For this purposes several candidate systems with two or more components have been selected and investigated including almost all lanthanides. However, this investigation has not been systematic, even though a lot of data has been gathered over a long period of time. When considering only systems with the most frequently investigated  $\text{LaF}_3$ , such systems are e.g.  $\text{LiF} + \text{LaF}_3$ ,  $\text{NaF} + \text{LaF}_3$ ,  $\text{KF} + \text{LaF}_3$ ,  $\text{RbF} + \text{LaF}_3$ ,  $\text{LiF} + \text{NaF} + \text{LaF}_3$  and others [1–6]. The majority of these research reports are focused on phase equilibria, and other properties are investigated only occasionally, such as NMR, EXAFS of XPS [5, 7, 8]. The investigation of basic physico-chemical properties (like density, surface tension, viscosity, electrical and thermal conductivity) has been more or less random, even when these properties are important for potential applications.

This work is related to the systems like  $\text{LiF} - \text{CaF}_2 - \text{LnF}_3$ . Literature overview of physico-chemical properties of  $\text{LiF} / \text{CaF}_2 - \text{LnF}_3$  binary systems has showed that there are no data for e.g. density, viscosity or other physico-chemical properties even for binary systems. Almost no experimental data for ternary systems are accessible, as well. The aim of this work is to investigate systems of  $(\text{LiF} - \text{CaF}_2)_{\text{eut.}} - \text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Gd, Nd, and Sm}$ ) in terms of primary crystallisation temperature measurements and volume properties analysis in the temperature range up to 1273 K in order to get some systematic data suitable for comparison.

## Experimental

### *Chemicals*

The following chemicals were used:  $\text{LiF}$  (99,9 %, Sigma-Aldrich),  $\text{CaF}_2$  (99 %, Merk),  $\text{LaF}_3$  (99,9 %, ChemPur),  $\text{SmF}_3$  (99,9 %, Chempur),  $\text{NdF}_3$  (99,9 %, Chempur) and  $\text{GdF}_3$  (99,9 %, Chempur).  $\text{LiF}$  was dried at 773 K during 4 hours and  $\text{CaF}_2$  was dried at 773 K during 4 hours. All chemicals were handled inside high purity argon atmosphere (99,9990 %, Messer Tatragas) in a glove box (water content < 10 ppm).

### *Experimental methods*

#### *Phase equilibrium*

The phase equilibria of the investigated system were determined by the means of a thermal analysis method. Detailed measuring procedure was published several times and can be found in e.g. [9–17]. All samples were homogenized and placed in a platinum crucible in Glove box under inert atmosphere (Ar - Messer, 99.999 % purity). Homogenized sample (ca 7 g) in a platinum crucible was transferred into the preheated furnace at 353 K under dried argon atmosphere (Ar - Messer, 99,996 % purity). The experiments were done in tightly closed vertical resistance furnace with water cooling.

#### *Density*

The Archimedeian method was used for determination of the density of investigated system. A platinum vessel suspended on a platinum wire with a diameter of  $d/\text{m} = 0,3 \times 10^{-3}$ , attached to the bottom of an electronic balance unit, was used as the measuring body. The dependence of the vessel volume on temperature was determined by calibration using molten  $\text{NaCl}$  and  $\text{KF}$ . The temperature was measured using a Pt-Pt10Rh thermocouple. The precision in the temperature measurement was  $\pm 2$  K. A PC with the LabView software environment was used for controlling the measuring device and for evaluation of the experimental data. The experimental device and procedure have been described in more detail elsewhere [18, 19].

## Results

### *Phase equilibrium*

Eutectic composition of the systems  $\text{LiF} - \text{CaF}_2$  was reported several times with the following coordinates: 19,5 mol %  $\text{CaF}_2$   $T_{\text{eut.}} = 1042$  K [20] and 21,7 mol %  $\text{CaF}_2$   $T_{\text{eut.}} = 1041,5$  K [21]. In this work the composition of 21 mol %  $\text{CaF}_2$  was used and the measured temperature of primary crystallisation was as high as 1036 K.

For all investigated systems  $(\text{LiF} - \text{CaF}_2)_{\text{eut.}} - \text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Sm, Gd, and Nd}$ ) temperatures of primary crystallisation were measured in the temperature accessible concentration range up to  $x(\text{LaF}_3) = 0,35$ ,  $x(\text{SmF}_3) = 0,55$ ,  $x(\text{GdF}_3) = 0,3$  and  $x(\text{NdF}_3) = 0,4$ , respectively, because of relatively high melting temperatures of pure salts ( $\text{LaF}_3=1766$  K,  $\text{SmF}_3$  1572 K,  $\text{GdF}_3$  1509 K, and  $\text{NdF}_3$  1649 K [22]). All the quasi-binary systems are cross sections of the ternary systems  $\text{LiF} - \text{CaF}_2 - \text{LnF}_3$ . In all cases only schematic phase diagram in the measured concentration range is presented as the real calculation of curves of the primary crystallisation cannot be performed. The substantial objection for this calculation is the absence of fusion enthalpies data of particular components and the second complication arise from the existence of new unidentified phases formed in the systems.

All schematic phase diagrams are shown at Figures 1–4.

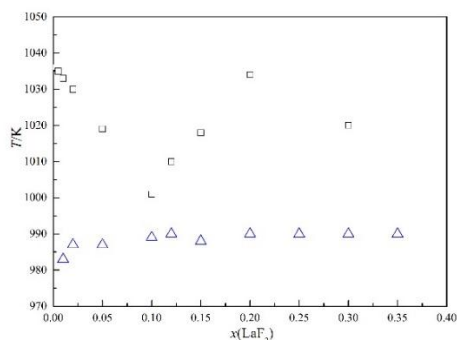


Fig. 1. Schematic phase diagram of the (LiF — CaF<sub>2</sub>)<sub>eut</sub> — LaF<sub>3</sub> molten system

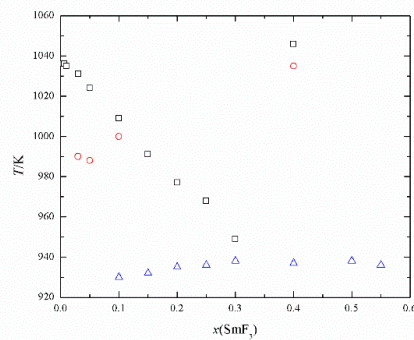


Fig. 2. Schematic phase diagram of the (LiF — CaF<sub>2</sub>)<sub>eut</sub> — SmF<sub>3</sub> molten system

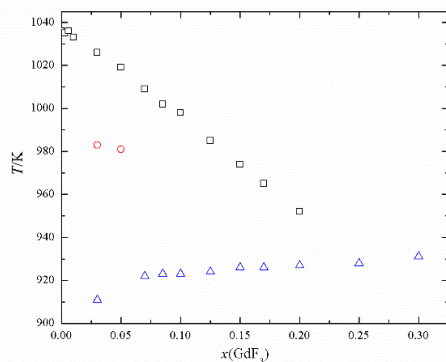


Fig. 3. Schematic phase diagram of the (LiF — CaF<sub>2</sub>)<sub>eut</sub> — GdF<sub>3</sub> molten system

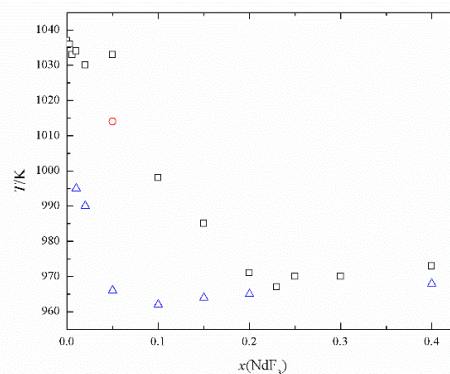


Fig. 4. Schematic phase diagram of the (LiF — CaF<sub>2</sub>)<sub>eut</sub> — NdF<sub>3</sub> molten system

Based on the schematic phase diagrams it is clear to see that investigated systems with exception of (LiF — CaF<sub>2</sub>)<sub>eut</sub> — SmF<sub>3</sub> are not simple eutectic ones. Eutectic temperatures vary between approx. 989 K for system with LaF<sub>3</sub>, 935 K for system with SmF<sub>3</sub>, 925 K for GdF<sub>3</sub> and 965 K for system with NdF<sub>3</sub>. Based on the previously reported data concerning the presence of peritectic point in the LiF — CaF<sub>2</sub> — LaF<sub>3</sub> molten system [1] and formation of some ternary phases like Ca<sub>0.65</sub>La<sub>0.35</sub>F<sub>2.35</sub> and Ca<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>F<sub>2.1</sub>, the formation of ternary fluorides was expected in the (LiF — CaF<sub>2</sub>)<sub>eut</sub> — LaF<sub>3</sub>. However XRD patterns of solidified samples from thermal analysis showed no other crystalline phase except the initial ones. Information about XRD analysis and further information about the phase diagram could be found in our published work [23].

In the quasi-binary system (LiF — CaF<sub>2</sub>)<sub>eut</sub> — SmF<sub>3</sub> the formation of other phases fields was observed as expected based on results of CaF<sub>2</sub> — SmF<sub>3</sub> system. In order to estimate whether some new phases could be formed XRD patterns of the solidified samples were recorded. The intensity of the additional diffractions changes with the increasing content of SmF<sub>3</sub> indicating the formation of some new component or even more components. Final complication arises from the shift of some diffractions indicating the formation of solid solutions. Measured experimental data of primary crystallisation temperatures in the (LiF — CaF<sub>2</sub>)<sub>eut</sub> — GdF<sub>3</sub> indicate the existence of simple binary system; however it is probably not the case and these data represent similar situation as in the system above i. e. the formation of solid solution fields. This increased tendency to form additional phases is visible also from analysis of XRD patterns of the solidified samples.

The presence of GdF<sub>3</sub> was not observed as the most probably it reacts with either LiF or CaF<sub>2</sub> or both. The formation of other phases (unidentified) is also highly probable as some unidentified diffractions were observed in solidified samples and their intensity change with concentration variation. Solid-solid phase transformation of pure GdF<sub>3</sub> was reported at temperature 1172 K [24] or at 1310 K [22].

System (LiF — CaF<sub>2</sub>)<sub>eut</sub> — NdF<sub>3</sub> is more similar to the system (LiF — CaF<sub>2</sub>)<sub>eut</sub> — SmF<sub>3</sub> as to the gadolinium analogue. It is evident that Nd system shows similar features like Sm system; only initial phases in solidified samples were identified (together with some NdOF impurities) and the formation of any other known ternary fluorides was observed, in contrast to Gd system. However, the presence of unidentified diffractions indicates to the formation of some new phases. Detail analysis of obtained results are summarized in [25].



### Volume properties

Some more information about the system behaviour and properties can be deduced from volume properties. These properties are calculated from experimental density data.

Molar volume dependence on composition in binary systems is usually monotonic, but occasionally the presence of local minimum can occur. This is the case for all investigated systems in this work. Molar volume of  $(\text{LiF} - \text{CaF}_2)_{\text{eut.}} - \text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{and Nd}$ ) initially decreases with small addition of  $\text{LnF}_3$  up to 1 mol %.

With further addition of  $\text{LnF}_3$  the molar volume increases. At ca.  $x(\text{LaF}_3) = 0.04$  the value of the molar volume is comparable with that of the pure solvent.

With further  $\text{SmF}_3$  addition (up to 50 mol %) molar volume increases up to ca 50 % higher value in comparison to the initial molar volume.

With further addition of  $\text{GdF}_3$  to  $(\text{LiF} - \text{CaF}_2)_{\text{eut.}}$  molar volume increases like in samarium analogous system, however, the values of molar volume decreases with temperature at particular concentrations. This is significantly different behaviour from the previous system. Reason for these observations is unknown and might arise from the structural properties of gadolinium salt.

Analogous behaviour of volume properties was observed for  $(\text{LiF} - \text{CaF}_2)_{\text{eut.}} - \text{NdF}_3$ . These are, however, more close to samarium system (without anomalous behaviour of molar volume) like in gadolinium system (i. e. values of molar volume decreases with temperature at certain concentration). Molar volume shows local minimum at low  $\text{NdF}_3$  concentrations, like in  $\text{Sm}$  and  $\text{Gd}$  systems. When comparing values of all three systems molar volume of  $\text{Nd}$  system at e.g. 15 mol % at 1123 K is lowest in the series  $\text{Nd} < \text{Sm} < \text{Gd}$  what obeys the elements position in the periodic table (but does not obey the sequence of molar volumes of tri-fluorides in solid state that is  $\text{Gd} < \text{Nd} < \text{Sm}$ ). More information about the volume properties could be found in [23, 25].

### Conclusions

Temperatures of primary crystallisation of the systems  $(\text{LiF} - \text{CaF}_2)_{\text{eut.}} - \text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{and Nd}$ ) were measured in order to provide, at least, scheme of phase diagrams. Based on XRD patterns of solidified samples it can be expected that some new phases are formed in all investigated systems. The number of these phases, however, cannot be predicted. In spite of the effort, several procedures to obtain suitable single crystals for their structural characterisation have failed.

Volume properties analysis revealed unusual behaviour of investigated systems, in some aspect even anomalous. Small additions of  $\text{LnF}_3$  up to 1 mol % to  $(\text{LiF} - \text{CaF}_2)_{\text{eut.}}$  result in decrease of molar volume. This has consequence to the partial molar volumes of  $\text{LnF}_3$  thus having very small even negative values at higher temperatures. Such a relatively large volume contraction, when expressed through the compressibility parameter, may reach values that are bigger (in absolute value) than molar volume of pure component.

Samarium and neodymium systems show similar properties in phase analysis, as well as in volume properties while gadolinium system shows different behaviour. The reason for this macroscopic behaviour could arise from the structural and electronic properties of the central atoms. The main difference between the studied three systems is that  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$  have similar electronic properties in the sense of only partially occupied f orbitals, while  $\text{Gd}^{3+}$  has f orbitals fully half filled. These different microscopic properties might result also to the different macroscopic ones. In order to prove this hypothesis more extended experiments are required including also other lanthanides.

### Acknowledgement

This work was supported by the Science and Technology Assistance Agency under contract No. APVV-0460-10 and by the Slovak Grant Agency VEGA 2/0116/14. This publication is the result of the project implementation: "Applied research of technology of thermal plasma processes", ITMS code 26240220070, supported by the Research & Development Operational Programme funded by the ERDF.

### References

1. Thermodynamic investigation of the  $(\text{LiF} + \text{NaF} + \text{CaF}_2 + \text{LaF}_3)$  system / M. Beilmann et al. // J. Chem. Thermodyn. 2011. Vol. 43. P. 1515–1524.
2. Physical properties of liquid  $\text{NaF} - \text{LiF} - \text{LaF}_3$  and  $\text{NaF} - \text{LiF} - \text{NdF}_3$  eutectic alloys / L. Bulavin et al. // J. Nucl. Mater. 2013. Vol. 433. P. 329–333.
3. Beneš O., van der Meer J. P. M., Konings R. J. M. Modelling and calculation of the phase diagrams of the  $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{RbF} - \text{LaF}_3$  system // Calphad. 2007. Vol. 31. P. 209–216.
4. Abdoun F., Gaune Escard M., Hatem G. Calorimetric and thermal analysis investigations of the  $\text{MF} - \text{LaF}_3$  mixtures (M equals alkali metal) // J. Phase Equilib. 1997. Vol. 18. P. 6–20.
5. Rollet A. L., Rakhmatullin A., Bessada C. Local structure analogy of lanthanide fluoride molten salts // Int. J. Thermophys. 2005. Vol. 26. P. 1115–1125.
6. Beneš O., Konings R. J. M. Thermodynamic evaluation of the  $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{UCl}_3 - \text{PuCl}_3$  system // J. Nucl. Mater. 2008. Vol. 375. P. 202–208.
7. XPS analysis of hydroxide ion surface reactions on  $\text{CeF}_3$  and  $\text{LaF}_3$  fluoride ion-selective electrodes / W. Shen et al. // Electroanal. 1997. Vol. 9. P. 917–921.

8. Calorimetric analysis of NaF and NaLaF<sub>4</sub> / J. P. M van der Meer et al. // J. Chem. Thermodyn. 2006. Vol. 38. P. 1260–1268.
9. Physicochemical properties of the system (LiF + NaF + KF<sub>(eut.)</sub> + Na<sub>7</sub>Zr<sub>6</sub>F<sub>31</sub>): Phase equilibria, density and volume properties, viscosity and surface tension / P. Barborik et al. // J. Chem. Thermodyn. 2014. Vol. 76. P. 145–151.
10. Phase diagrams of the KF — K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub> and KF — Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> systems / M. Boca et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2007. Vol. 90. P. 159–165.
11. CALPHAD: Phase diagram of the system LiF-NaF-K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub> / M. Chrenkova et al. // Calphad. 2003. Vol. 27 (1). P. 19–26.
12. Phase diagram of the system NaF — SnF<sub>2</sub> / V. Dvorak et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. Vol. 91 (2). P. 541–544.
13. Kubikova B., Danek V., Gaune-Escard M. Phase equilibria in the molten system KF — K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub> — Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // Z Phys. Chem. 2006. Vol. 220 (6). P. 765–773.
14. Phase equilibria, volume properties, surface tension, and viscosity of the (FLiNaK)<sub>(eut.)</sub> + K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub> Melts / B. Kubikova et al. // J. Chem. Eng. Data. 2009. Vol. 54 (7). P. 2081–4.
15. Kubikova B., Mackova I., Boca M. Phase analysis and volume properties of the (LiF — NaF — KF)<sub>(eut.)</sub> — K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> system // Monats. Chem. 2013. Vol. 144 (3). P. 295–300.
16. Phase analysis and density of the system K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> — K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub> / B. Kubíková et al. // Monats. Chem. 2014. Vol. 145 (8). P. 1247–52.
17. Simko F., Danek V. Cryoscopy in the system Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Chem. Paper. 2001. Vol. 55 (5). P. 269–72.
18. Simko F., Mackova I., Netriova Z. Density of the systems (NaF / AlF<sub>3</sub>) — AlPO<sub>4</sub> and (NaF / AlF<sub>3</sub>) — NaVO<sub>3</sub> // Chem. Pap. 2011. Vol. 65. P. 85–89.
19. Silny A. Zariadenie na meranie hustoty kvapalin // Sdelovaci Technika. 1990. Vol. 38. P. 101–105.
20. Kostenska I., Vrbenska J., Malinovsky M. The equilibrium "solidus — liquidus" in the system lithium fluoride — calcium fluoride // Chem Zvesti. 1974. Vol. 28 (4). P. 531–8.
21. Roake W. E. The systems CaF<sub>2</sub> — LiF and CaF<sub>2</sub> — LiF — MgF<sub>2</sub> // J. Electrochem. Soc. 1957. Vol. 104 (11). P. 661–2.
22. Stankus S. V., Khairulin R. A., Lyapunov K. M. Thermal properties and phase transitions of heavy rare-earth fluorides // High Temp. High Press. 2000. Vol. 32. P. 467–472.
23. Physico-chemical properties of (LiF + CaF<sub>2</sub>)<sub>eut.</sub> + LaF<sub>3</sub> system: phase equilibria, volume properties, electrical conductivity and surface tension / B. Kubikova et al. // J. Chem Eng. Data. 2016. Vol. 61. P. 1395–1402.
24. The phase diagram YF<sub>3</sub> — GdF<sub>3</sub> / D. Klimm et al. // Mater. Research Bull. 2008. Vol. 43. P. 676–81.
25. J. Mlynarikova et al. Thermal analysis and volume properties of the systems (LiF — CaF<sub>2</sub>)<sub>eut.</sub> — LnF<sub>3</sub> (Ln = Sm, Gd, and Nd) up to 1273 K // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. Vol. 124. P. 973–987.

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.421-425

УДК 621.793.6

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАГНИЯ, ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И НИТРИДА КРЕМНИЯ В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ И КАЛИЯ

**Е. В. Никитина<sup>1,2</sup>, Н. А. Казаковцева<sup>1</sup>, Е. А. Никоненко<sup>2</sup>, А. С. Молодых<sup>2</sup>, Е. С. Филатов<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

### Аннотация

Рассматривается деградация керамических материалов на основе оксида магния, оксида алюминия и нитрида кремния в расплаве хлоридов лития и калия в диапазоне температур 470–650 °С. Изучено взаимодействие керамических материалов с расплавом солей галогенидов щелочных металлов, содержащим добавки трихлоридов урана, церия и неодима. Используются гравиметрический, химико-аналитический, микрорентгеноспектральный и рентгенофазовый методы анализа.

### Ключевые слова:

оксид магния, оксид алюминия, деградация керамики, нитрид кремния.

## RESEARCH OF DEGRADATION PROCESSES OF CERAMICS ON THE BASIS OF MAGNESIUM OXIDE, ALUMINUM OXIDE AND SILICON NITRIDE IN THE MELTING OF CHLORIDES OF LITHIUM AND POTASSIUM

**E. V. Nikitina<sup>1,2</sup>, N. A. Kazakovtseva<sup>1</sup>, E. A. Nikonenko<sup>2</sup>, A. S. Molodih<sup>2</sup>, E. S. Filatov<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup> Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

## Abstract

The article deals with the degradation of ceramic materials based on magnesium oxide, aluminum oxide and silicon nitride in the melt of lithium and potassium chlorides in the temperature range from 470 to 650 °C. The interaction of ceramic materials with a melt of alkali metal halide salts containing additions of uranium, cerium and neodymium trichlorides, has been studied. Gravimetric, chemical-analytical, micro-X-ray and X-ray phase analysis methods were used.

## Keywords:

*magnesium oxide, aluminum oxide, ceramic degradation, silicon nitride.*

Коррозионные характеристики керамических материалов в расплавленных солях систематически не исследовались. С учетом исходной разнородности изделий из оксида алюминия (общепринят и экономически доступен), оксида магния (стойк к окислению, порист, дорог), нитрида кремния (практически беспорист, склонен к взаимодействию с окислительными средами), в качестве основного критерия коррозионной стойкости керамических материалов в нашем исследовании было выбрано изменение массы керамических образцов (гравиметрия) и выход компонентов керамического материала в солевой расплав (по данным атомно-абсорбционного анализа). В качестве дополнительных методов использовались рентгенофазовый, микрорентгеноспектральный методы и спектроскопия комбинационного рассеяния. Фиксировалось также изменение вида образцов. Изменения массы при взаимодействии керамического материала с расплавом хлоридов лития и калия оценивались как «пропитка» керамического материала расплавом.

Образцы оксида магния и оксида алюминия для исследования коррозии представляли собой керамические пластины неправильной формы толщиной 2–3 мм, площадь образцов составляла от 1,5 до 2,5 см<sup>2</sup>. Образцы нитрида кремния были размером 13,5 x 5 мм, толщиной 1,5 мм. Каждый образец промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом, затем сушили при температуре 100–150 °C в течение 2–3 ч, затем образцы взвешивали.

Для пористых образцов оксида магния и оксида алюминия отмечается увеличение массы образца за счет пропитки расплавом. Цвет образцов оксидной керамики после эксперимента изменялся, что свидетельствует о химическом взаимодействии с расплавом. Также данные рентгенофазового анализа указывают на взаимодействие оксида магния с материалом тигля (оксидом алюминия) с образованием алюмината магния. Образцы оксида магния до и после экспериментов в расплаве LiCl — KCl с добавками как трихлорида церия и неодима, так и трихлорида урана представлены на рис. 1. Образцы нитрида кремния после эксперимента цвет не меняли, но становились тусклыми.

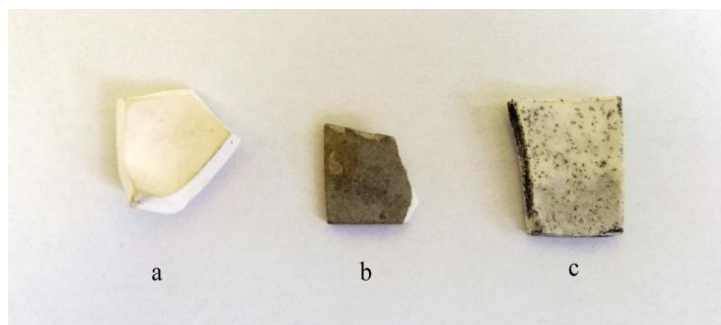


Рис. 1. Внешний вид образцов оксида магния:

*a* — чистый; *b* — после 8 ч выдержки в расплаве LiCl — KCl с добавлением 1 мол. % NdCl<sub>3</sub>;  
*c* — после 8 ч выдержки в расплаве LiCl — KCl с добавлением 1 мол. % UCl<sub>3</sub> при 500 °C

В таблице 1 приведено изменение массы образцов из оксида магния после 20 ч выдержки в KCl — LiCl с различными добавками в зависимости от температуры.

Таблица 1

Изменение массы образцов из оксида магния в расплаве LiCl — KCl  
с концентрацией хлоридов церия, неодима и урана 1 мол. %

| Температура, °C | Добавка                    |                   |                  |
|-----------------|----------------------------|-------------------|------------------|
|                 | CeCl <sub>3</sub>          | NdCl <sub>3</sub> | UCl <sub>3</sub> |
|                 | изменение массы образца, % |                   |                  |
| 450             | 0                          | 0                 | —                |
| 500             | 0                          | 0                 | 5,4 ± 0,03       |
| 570             | +3,85 ± 0,02               | +4,73 ± 0,03      | —                |
| 650             | +5,12 ± 0,03               | +4,95 ± 0,03      | 16,7 ± 0,06      |

На микрофотографиях (рис. 2) образцов оксида магния, явно видны две фазы — темная и светлая. Спектральный анализ указывает на то, что темная фаза — это алюминат магния, а светлая — оксихлорид неодима, который образовался после отмывки образца в дистиллированной воде. Данные спектрального и рентгенофазового анализа полностью совпадают.

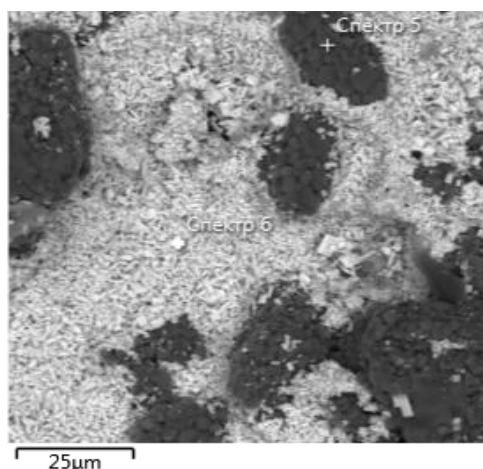


Рис. 2. Микрофотография поверхности электрода из оксида магния, выдержанного 8 ч в контакте со смесью хлоридов лития и калия с добавкой 0,1 мол. % трихлорида неодима при 500 °С

Добавление в расплав  $\text{UCl}_3$  не приводит к увеличению скорости коррозии оксида магния. Выход магния в расплав в зависимости от температуры и концентрации урана приведен в табл. 2.

Таблица 2

Выход в расплав компонентов оксида магния и оксида алюминия в зависимости от температуры и содержания урана

| Температура, °С                             | 500              | 500              | 650             | 650             |
|---------------------------------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| Mg, мг/л                                    | $14,90 \pm 0,03$ | $19,47 \pm 0,09$ | $78,80 \pm 0,6$ | $85,92 \pm 0,3$ |
| Al, %w                                      | < 0,05           | 0,39             | 1,74            | 0,507           |
| Концентрация $\text{U} \cdot 10^3$ , моль/л | 5,91             | 13,82            | 5,91            | 13,82           |

Отсутствие продуктов взаимодействия оксида алюминия и нитрида кремния с расплавом подтверждается спектрами комбинационного рассеяния и рентгеном. Выход алюминия в расплав незначителен во всем диапазоне температур.

В таблице 3 приведено изменение массы образцов из оксида алюминия после 8 ч выдержки в  $\text{KCl} - \text{LiCl}$  с различными добавками в зависимости от температуры.

Таблица 3

Изменение массы образцов из оксида алюминия в расплаве  $\text{LiCl} - \text{KCl}$  с добавками хлоридов церия, неодима и урана

| Температура, К | Добавка                    |                 |                |
|----------------|----------------------------|-----------------|----------------|
|                | $\text{CeCl}_3$            | $\text{NdCl}_3$ | $\text{UCl}_3$ |
|                | изменение массы образца, % |                 |                |
| 450            | +0,08                      | +0,12           | —              |
| 500            | +0,64                      | +1,17           | +0,85          |
| 570            | +2,05                      | +1,86           | —              |
| 650            | +5,38                      | +4,92           | +4,46          |

Добавление в расплав  $\text{UCl}_3$  приводит к тому, что образцы оксида алюминия заметно меняют цвет в зависимости от температуры и концентрации трихлорида урана в расплаве. При этом масса образцов не уменьшается, а выход алюминия в расплав увеличивается незначительно с ростом температуры и с увеличением концентрации  $\text{UCl}_3$  (табл. 1). При этом резко ухудшается структура материала.

На рисунке 3 представлены тигли после выдержки в расплаве. Цвет тигля меняется и внутри и снаружи, что свидетельствует о полной пропитке керамического материала расплавом. С увеличением температуры степень пропитки значительно увеличивается.

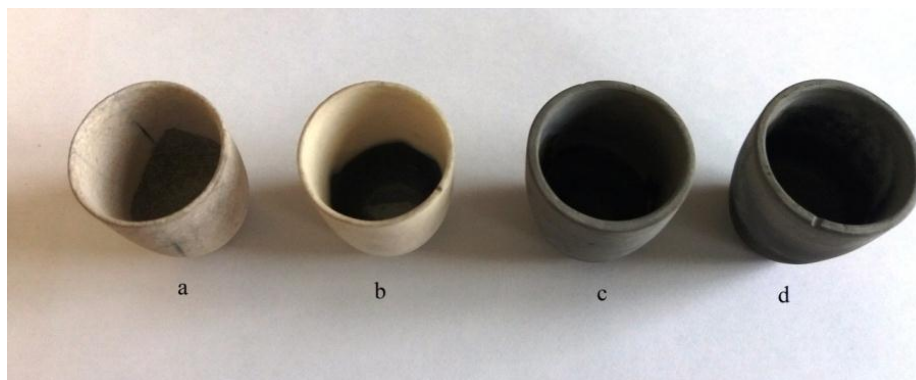


Рис. 3. Внешний вид тиглей после эксперимента с расплавом  $\text{LiCl} - \text{KCl}$  с добавлением  $\text{UCl}_3$ :  
*a* — 500 °С при концентрации  $\text{UCl}_3$   $6 \cdot 10^{-3}$  моль/л; *b* — 500 °С при концентрации  $\text{UCl}_3$   $14 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  
*c* — 650 °С при концентрации  $\text{UCl}_3$   $6 \cdot 10^{-3}$  моль/л; *d* — 650 °С при концентрации  $\text{UCl}_3$   $14 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Керамика из оксида алюминия подвергается деструкции в расплавленных электролитах и не может быть использована в таких средах.

Нитрид кремния показал наибольшую химическую стойкость во всех расплавах, в том числе с добавлением хлорида урана. Поскольку пористость нитрида кремния очень низкая, прибавки веса после эксперимента не наблюдалось. Образцы после эксперимента с трихлоридом церия, неодима и урана незначительно тускнели, цвет не изменялся. Выход кремния в расплав незначителен во всем диапазоне температур. Максимальное изменение массы составило 0,06 % при 650 °С при концентрации  $\text{UCl}_3$   $14 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Отсутствие продуктов взаимодействия нитрида кремния с расплавом подтверждается спектрами комбинационного рассеяния.

Концентрация трихлорида урана не влияет на коррозию нитрида кремния. С ростом температуры происходит незначительное (в пределах статистической погрешности измерений) увеличение скорости коррозии нитрида кремния.

Таким образом, оксид магния стоек к химическому действию расплава. При этом керамика имеет значительное число пор, и пропитка изделий резко возрастает с увеличением температуры. Нежелательно совместное использование оксида магния и оксида алюминия в связи с образованием алюмината магния. Оксид алюминия химически стоек к действию расплава, выход его в расплав незначителен даже при высокой температуре и высокой концентрации трихлорида урана. Но с ростом температуры значительно увеличивается степень пропитки материала расплавом и деградационные процессы в основе керамического материала. Керамика из нитрида кремния не пористая, не реагирует с расплавом и с материалом тигля, устойчива к взаимодействию с трихлоридами редкоземельных металлов.

### Литература

1. Матренин С. В., Слосман А. И. Техническая керамика: учеб. пособие. Т.: ТПУ, 2004. 75 с.
2. Berroth K. Silicon nitride ceramics for product and process innovations // Adv. Sci. Tech. 2005. Vol. 65. P. 70–77.
3. Munz D., Fett T. Ceramics: mechanical properties, failure behavior, materials selection. Springer, 1999. P. 298.
4. Berroth K., Prescher T., Schubert J. Silicon nitride for foundry application // 3 rd Drache-Seminar Casting Techniques (May 09–11).
5. Андриевский Р. А. Нитрид кремния — синтез и свойства // Успехи химии. 1995. Т. 64, № 4. С. 311–329.
6. Исследование структуры керамики на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  / В. В. Красильников и др. // Стекло и керамика. 2014. № 1. С. 17–19.
7. Керамика из высокоогнеупорных окислов / В. С. Бакунов и др. М.: Металлургия, 1977. 304 с.
8. Шевченко В. Я. Введение в техническую керамику. М.: Наука, 1993. 112 с.
9. Химическая технология керамики и огнеупоров / под ред. Д. Н. Полубояринова. М.: Стройиздат, 1972. 552 с.
10. Баринов С. М., Шевченко В. Я. Прочность технической керамики. М.: Наука, 1996. 159 с.
11. Костюков Н. С., Харитонов Ф. Я., Антонова Н. П. Радиационная и коррозионная стойкость электрокерамики. М.: Атомиздат, 1973. 224 с.
12. Life-time predictions for a ceramics cutting tool material at high temperatures / B. Gurumoorthy et al. // J. Mater. Sci. 1987. Vol. 22, № 7. P. 2051–2057.

### Сведения об авторах

#### Никитина Евгения Валерьевна

кандидат химических наук, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
 доцент, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия  
 neekeitina@mail.ru

**Казаковцева Наталья Александровна**

инженер, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
nat\_art@inbox.ru

**Никоненко Евгения Алексеевна**

кандидат химических наук, доцент, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

**Молодых Александр Станиславович**

кандидат технических наук, доцент, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

инженер, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
nat\_art@inbox.ru

**Филатов Евгений Сергеевич**

доктор химических наук, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
e.filatov@ihite.uran.ru

**Nikitina Evgenia Valeryevna**

PhD (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
Associate Professor, Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia  
neeketina@mail.ru

**Kazakovtseva Natalia Alexandrovna**

Engineer, Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
nat\_art@inbox.ru

**Nikonenko Evgenia Alekseevna**

PhD (Chemistry), Associate Professor, Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

**Molodih Aleksandr Stanislavovich**

PhD (Engineering), Associate Professor, Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

Engineer, Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
nat\_art@inbox.ru

**Filatov Evgeny Sergeevich**

Dr. Sc. (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
e.filatov@ihite.uran.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.425-431

УДК 541.135

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СИЛЬНО ПОЛЯРИЗУЮЩИХ КАТИОНОВ БАРИЯ И КАЛЬЦИЯ НА ПОВЕДЕНИЕ РЕДОКС-ПАРЫ Nb (V) / Nb (IV) В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ**

**А. В. Попова, Д. А. Ветрова, С. А. Кузнецов**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

### **Аннотация**

Стандартные константы скорости переноса заряда ( $k_s$ ) для редокс-пары Nb (V) / Nb (IV) определены в хлоридно-фторидных расплавах NaCl — KCl —  $K_2NbF_7$  и KCl —  $K_2NbF_7$  с добавками BaCl<sub>2</sub> и CaCl<sub>2</sub> на стеклоглеродном электроде в интервале температур 973–1223 К. Изучено влияние сильнополяризуемых катионов Ba<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup> на кинетику переноса заряда в данной редокс-паре. Установлено, что  $k_s$  выше в расплаве, содержащем катионы Na<sup>+</sup>, возрастают при введении в исходные расплавы катионов Ba<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup> и с повышением температуры.

### **Ключевые слова:**

*редокс-пара, комплексы ниобия, циклическая вольтамперометрия, коэффициенты диффузии, квазиобратимый процесс, стандартные константы скорости переноса заряда, хлоридно-фторидные расплавы, вторая координационная сфера.*

## **INVESTIGATION OF INFLUENCE OF STRONGLY POLARIZING CATIONS OF BARIUM AND CALCIUM ON THE BEHAVIOR OF Nb (V) / Nb (IV) REDOX COUPLE IN CHLORIDE-FLUORIDE MELTS**

**A. V. Popova, D. A. Vetrova, S. A. Kuznetsov**

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*

## Abstract

The standard rate constants of charge transfer ( $k_s$ ) for Nb (V) / Nb (IV) redox couple in NaCl — KCl —  $K_2NbF_7$  and KCl —  $K_2NbF_7$  chloride-fluoride melts, containing  $BaCl_2$  и  $CaCl_2$ , at glassy carbon electrode, have been determined in the temperature range 973–1223 K. The effect of strongly polarizing  $Ba^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  cations on the kinetics of charge transfer for the redox couple, was studied. It was found that  $k_s$  values in NaCl — KCl —  $K_2NbF_7$  melt are higher than in KCl —  $K_2NbF_7$  molten system. The values of standard rate constants increase when  $Ba^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  cations introduced into the initial melt, as well as with increasing the temperature.

## Keywords:

*redox couple, niobium complexes, cyclic voltammetry, diffusion coefficients, quasi-reversible process, standard rate constant of charge transfer, chloride-fluoride melts, second coordination sphere.*

## Введение

Электрохимическому поведению ниобия в хлоридно-фторидных, фторидных и оксофторидных расплавах уделялось большое внимание [1–6]. Установлено, что в хлоридно-фторидных расплавах [7–8] процесс электровосстановления комплексов Nb (V) до металла является двухстадийным:



Однако данные о стандартных константах скорости переноса заряда для редокс-пары Nb (V) / Nb (IV) в солевых расплавах, содержащих сильно поляризующие катионы (катионы, имеющие высокое значение ионного потенциала — отношение заряда к радиусу) отсутствуют. В работах [7, 8] было исследовано влияние состава второй координационной сферы на стандартные константы скорости переноса заряда для редокс-пар Eu (III) / Eu (II) [9], Sm (III) / Sm (II) и Yb (III) / Yb (II) [10] в хлоридах щелочных металлов. Для всех вышеуказанных редокс-пар значения  $k_s$  возрастали с увеличением размера внешнесферного катиона от натрия к цезию.

Предсказать априори влияние состава второй координационной сферы на стандартные константы скорости переноса заряда невозможно, что было установлено нашими исследованиями при определении стандартных констант скорости переноса заряда в расплавах галогенидов щелочных металлов для редокс-пар Nb (V) / Nb (IV) [11–15], Cr (III) / Cr (II) [16], Ti (IV) / Ti (III) [17].

Целью данной работы являлось определение  $k_s$  для редокс-пары Nb (V) / Nb (IV) в расплавах NaCl — KCl —  $K_2NbF_7$  и KCl —  $K_2NbF_7$  с добавками  $BaCl_2$  и  $CaCl_2$ , а также исследование влияния сильнополяризующих катионов  $Ba^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  на кинетику переноса заряда в исследуемой редокс-паре. Данная работа является составной частью систематических исследований по влиянию состава первой и второй координационной сферы на стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары Nb (V) / Nb (IV).

## Методика эксперимента

Электрохимические исследования проводили в диапазоне температур 973–1223 К методом циклической вольтамперометрии с помощью динамической электрохимической лаборатории “VoltaLab 40” с пакетом прикладных программ VoltaMaster 4 (версия 6). Скорость развертки потенциала  $\nu$  варьировали от 0,01 до 2,5 В с<sup>-1</sup>. В качестве контейнера для расплава использовали тигель из стеклогуглерода марки «СУ-2000», он же служил вспомогательным электродом. Тигель помещали в герметичную реторту из нержавеющей стали марки «X18H10T». Вольт-амперные кривые регистрировали на электроде из стеклогуглерода марки «СУ-2000» диаметром 2 мм относительно квази-электрода сравнения из платины.

Хлориды щелочных металлов квалификации «ч. д. а.» подвергали перекристаллизации, прокаливали в муфельной печи, смешивали в необходимом соотношении и помещали в кварцевую реторту. Реторту вакуумировали до остаточного давления 0,66 Па сначала при комнатной температуре, а затем при постепенном ступенчатом нагревании до 473, 673, 873 К. После этого ее заполняли инертным газом (аргоном) и расплавляли электролит.

Фоновый солевой электролит помещали в тигель из стеклогуглерода, загружали в реторту, где повторяли вышеописанные операции вакуумирования и плавления, после чего в расплав вводили  $K_2NbF_7$ .

Гептафторониобат калия высокой чистоты был получен перекристаллизацией товарного продукта опытного цеха Института химии из растворов плавиковой кислоты.

В качестве источника катионов бария использовали обезвоженный хлорид бария марки «х. ч.», полученный после выдержки в вакуумном шкафу при температуре 433 К в течение 24 ч. Хлорид кальция марки «ч» сушили в вакуумном шкафу при температуре 373 К в течение 24 ч.

## Результаты и их обсуждение

Типичные циклические вольтамперограммы для редокс-пары Nb (V) / Nb (IV), полученные на стеклогуглеродном электроде в расплаве KCl —  $K_2NbF_7$  при различных скоростях поляризации представлены на рис. 1.

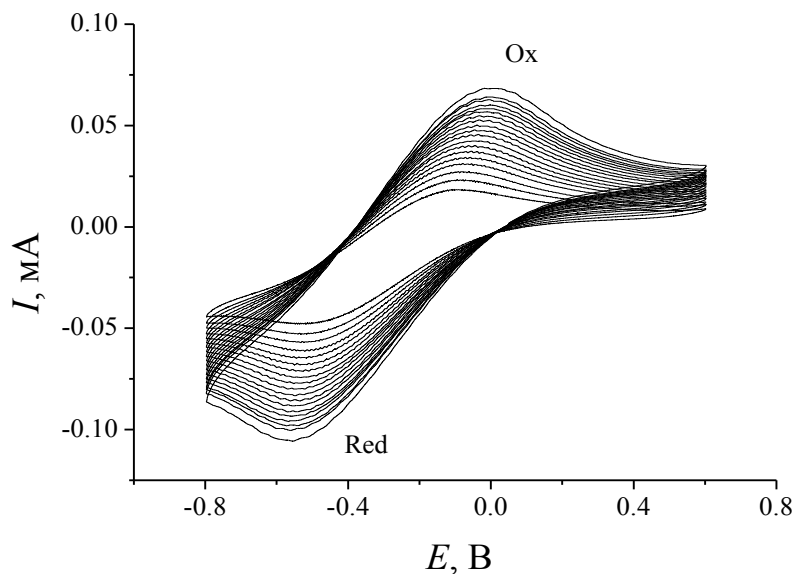


Рис. 1. Циклические вольт-амперные кривые первой стадии электровосстановления ниобия (1), полученные на электроде из стеклогуглерода в расплаве  $\text{KCl} - \text{K}_2\text{NbF}_7$ .  $C(\text{K}_2\text{NbF}_7) = 1,41 \cdot 10^{-4}$  моль  $\text{см}^{-3}$ ;  $T = 1073$  К;  $\nu$ : 0,3 (внутренняя кривая), 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0, 2,25 (внешняя кривая),  $\text{В с}^{-1}$ . Квази-электрод сравнения — платина

Аналогичные вольтамперограммы были получены во всех исследуемых солевых расплавах ( $\text{KCl} - \text{K}_2\text{NbF}_7 - \text{BaCl}_2$ ;  $\text{KCl} - \text{K}_2\text{NbF}_7 - \text{CaCl}_2$ ;  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{NbF}_7$ ;  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{NbF}_7 - \text{BaCl}_2$ ;  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{NbF}_7 - \text{CaCl}_2$ ).

На основании диагностических критериев циклической вольтамперометрии было установлено, что в изученных солевых расплавах до скорости поляризации  $0,7 \text{ В с}^{-1}$  процесс перезаряда (1) для редокс-пары  $\text{Nb(V)} / \text{Nb(IV)}$  является обратимым, а в диапазоне изменения скорости потенциала  $0,7 - 2,0 \text{ В с}^{-1}$  становится квазиобратимым (рис. 2). На квазиобратимость процесса указывает отклонение экспериментальных точек от прямой в координатах  $I_p(K) - \nu^{1/2}$  (рис. 2, а) при скорости поляризации выше  $0,7 \text{ В с}^{-1}$  и криволинейность зависимости  $E_p(K)$  от  $\lg \nu$  (для необратимого процесса характерна линейная зависимость) — рис. 2, б. Дополнительным диагностическим критерием для доказательства квазиобратимости электродного процесса при  $\nu > 0,7 \text{ В с}^{-1}$  является большая разница между потенциалами анодного и катодного пиков, чем расчетная величина (3) для обратимой электродной реакции, равная  $0,203 \text{ В}$  при температуре  $1073 \text{ К}$ . В таблице 1 представлены значения  $\Delta E_p$  для расплавов  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{NbF}_7 - \text{BaCl}_2$  и  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{NbF}_7 - \text{CaCl}_2$  при различных скоростях поляризации.

$$\Delta E_p(T) = 2,22RT/nF. \quad (3)$$

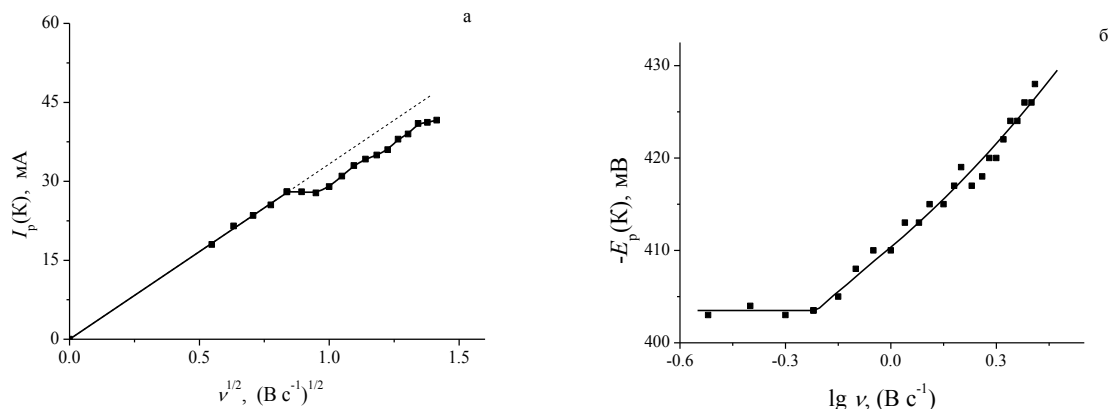


Рис. 2. Зависимость силы тока пика (а) и потенциала пика (б) электровосстановления  $\text{Nb(V)}$  до  $\text{Nb(IV)}$  от скорости поляризации в расплаве  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{NbF}_7 - \text{BaCl}_2$ .  $T = 973 \text{ К}$ . Рабочий электрод — стеклогуглерод



Таблица 1

Значения разницы потенциалов анодного и катодного пиков  $\Delta E_p$  в расплаве NaCl–KCl с добавками BaCl<sub>2</sub> и CaCl<sub>2</sub> при температуре 1073 К

| $\nu$ , В с <sup>-1</sup> | $\Delta E_p(T)$ , В                                              |                                                                  |
|---------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
|                           | NaCl — KCl — K <sub>2</sub> NbF <sub>7</sub> — BaCl <sub>2</sub> | NaCl — KCl — K <sub>2</sub> NbF <sub>7</sub> — CaCl <sub>2</sub> |
| 0,75                      | 0,305                                                            | 0,326                                                            |
| 1,00                      | 0,307                                                            | 0,329                                                            |
| 1,25                      | 0,312                                                            | 0,329                                                            |
| 1,50                      | 0,322                                                            | 0,338                                                            |
| 1,75                      | 0,324                                                            | 0,343                                                            |
| 2,00                      | 0,325                                                            | 0,348                                                            |

Для расчета  $k_s$  был использован метод Николсона [18], являющийся справедливым для квазиобратимых редокс-процессов, не осложненных образованием нерастворимого продукта. В работе [18] установлена корреляция между функцией  $\psi$ , связанной с разностью потенциалов катодного и анодного пиков ( $\Delta E_p$ ), и стандартной константой скорости переноса заряда:

$$\psi_T = (k_s(D_{ox}/D_{red})^{\alpha/2}) / ((\pi D_{ox} n F \nu) / RT)^{1/2}, \quad (4)$$

где  $\alpha = 0,5$ , электрокинетический коэффициент переноса;  $n$  — число электронов, участвующих в реакции.

Данные  $\Delta E_p$  и  $\psi$ , приведенные в работе [18] для температуры 298 К, необходимо пересчитать на рабочую температуру. Пересчет производился по уравнениям [19]:

$$(\Delta E_p)_{298} = (\Delta E_p)_T 298/T, \quad (5)$$

$$\psi_T = \psi_{298}(T / 298)^{1/2}. \quad (6)$$

Значения функции  $\psi_T$ , полученные по уравнениям (5), (6) и графической зависимости, приведенной в [18], позволяли с использованием зависимости (4) и величин коэффициентов диффузии Nb (V) и Nb (IV) рассчитать стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары Nb (V) / Nb (IV).

Полученные зависимости стандартных констант скорости переноса заряда от температуры при различных скоростях поляризации представлены на рис. 3. Повышение температуры приводит к увеличению  $k_s$ , что может быть обусловлено возрастанием количества частиц с энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера для процесса переноса электрона.

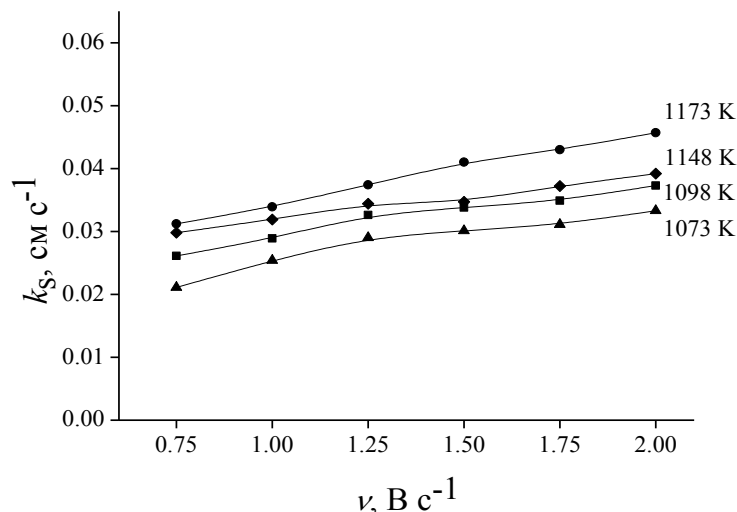


Рис. 3. Зависимость стандартных констант скорости переноса заряда от температуры при различных скоростях поляризации на стеклогуглеродном электроде в расплаве KCl — K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub> — BaCl<sub>2</sub>.  $C(K_2NbF_7) = 1,41 \cdot 10^{-4}$  моль см<sup>-3</sup>;  $C(BaCl_2) = 5,34 \cdot 10^{-4}$  моль см<sup>-3</sup>

Исследование влияния сильнополяризующих катионов на кинетику переноса заряда редокс-пары Nb (V) / Nb (IV) показало, что при введении катионов щелочноземельных металлов Ba<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup> (Me<sup>2+</sup>) в исходный расплав наблюдается увеличение  $k_s$  до определенного отношения Me<sup>2+</sup> / Nb (V) — рис. 4. Ионный потенциал катионов бария и кальция значительно выше, чем у катионов щелочных металлов, поэтому происходит вытеснение

катионов щелочных металлов катионами  $Ba^{2+}$  ( $Ca^{2+}$ ) из второй координационной сферы комплексов, что и приводит к возрастанию стандартных констант скорости переноса заряда. Дальнейшее увеличение концентрации катионов  $Me^{2+}$  приводит к уменьшению стандартных констант скорости переноса заряда, что обусловлено увеличением вязкости расплава (вязкость хлоридов щелочноземельных металлов выше вязкости хлоридов щелочных металлов). Подобные зависимости были получены и в других исследованных системах.

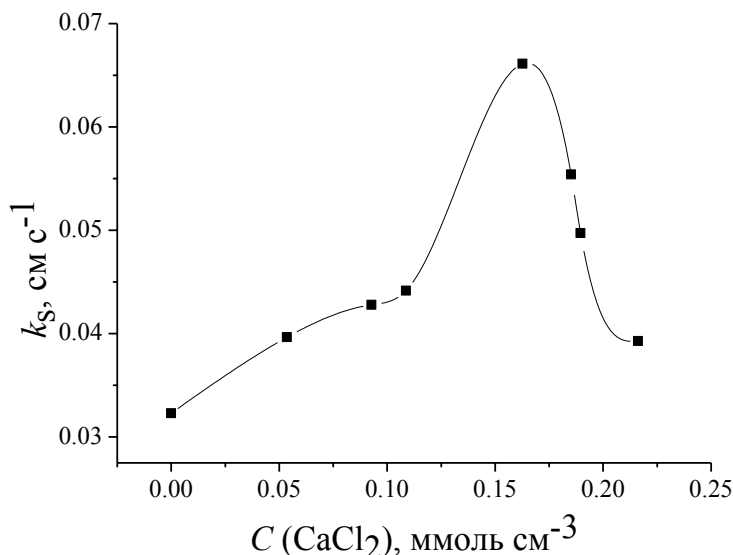


Рис. 4. Зависимость  $k_s$  от концентрации  $CaCl_2$  в расплаве  $KCl - K_2NbF_7 - CaCl_2$ .  $C(K_2NbF_7) = 0,097 \text{ ммоль см}^{-3}$ ;  $T = 1073 \text{ К}$ ;  $\nu = 1,5 \text{ В с}^{-1}$

На рисунке 5 представлены зависимости  $k_s$  от скорости поляризации в расплавах  $NaCl - KCl - K_2NbF_7$  и  $KCl - K_2NbF_7$  с добавками в расплав соли кальция. Константы скорости переноса заряда уменьшаются при переходе к расплаву  $KCl$ , что связано с уменьшением коэффициентов диффузии. Необходимо отметить некоторое возрастание  $k_s$  с увеличением скорости поляризации (рис. 3, 5) что может быть обусловлено протеканием побочного электрохимического процесса. Установленный экспериментальный факт требует дальнейших исследований.

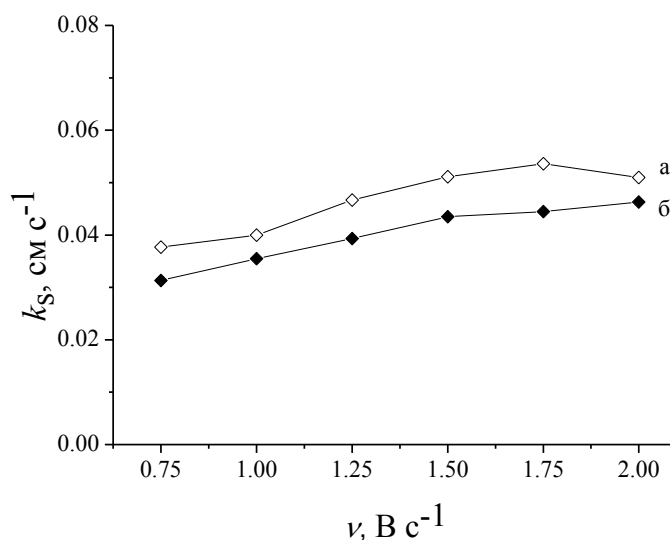


Рис. 5. Зависимость  $k_s$  от скорости поляризации в расплавах  $NaCl - KCl - K_2NbF_7 - CaCl_2$  (a) и  $KCl - K_2NbF_7 - CaCl_2$  (б).  $T = 1098 \text{ К}$

## Литература

1. Chamelot P., Lafage B., Taxil P. Using square-wave voltammetry to monitor molten alkaline fluoride baths for electrodeposition of niobium // *Electrochim. Acta*. 1997. Vol. 43, no. 5–6. P. 607–616.
2. Electrochemical investigation on the redox chemistry of niobium in  $\text{LiCl-KCl-KF-Na}_2\text{O}$  melts / B. Gillesberg et al. // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144, no. 10. P. 3435–3441.
3. Niobium-oxygen interaction in mixed ligand melts / L. P. Polyakova et al. // *Plasmas and Ions*. 2000. Vol. 3. P. 21–31.
4. Electrochemical studies of the molten system  $\text{K}_2\text{NbF}_7\text{-Na}_2\text{O-Nb-(LiF-NaF-KF)}_{\text{eut}}$  at 700 °C / Chr. Rosenkilde et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2000. Vol. 147, no. 10. P. 3790–3800.
5. Structural and thermodynamic aspects of niobium deposition in the system  $\text{LiF-KF-K}_2\text{NbF}_7$  / V. Danek et al. // *J. Mol. Liq.* 2000. Vol. 88. P. 277–298.
6. Grinevitch V. V., Arakcheeva A. V., Kuznetsov S. A. Composition of outer-sphere cations as a tool for electrochemical synthesis of novel niobium compounds // *J. Min. Met.* 2003. Vol. 39B. P. 223–231.
7. Chemla M., Grinevitch V. Proprietes electrochimiques des fluoniobates en solution dans les chlorures alcalins fondus // *Extrait du Bulletin de la Societe Chimique de France*. 1973. No. 3. P. 853–859.
8. Konstantinov V. I., Polyakov E. G., Stangrit P. T. Cathodic processes at electrolysis of chloride-fluoride and oxyfluoride melts of niobium // *Electrochim. Acta*. 1981. Vol. 26. P. 445–448.
9. Kuznetsov S. A., Gaune-Escard M. Kinetics of electrode process and thermodynamic properties of europium chlorides dissolved in alkali chloride melts // *J. Electroanal. Chem.* 2006. Vol. 595. P. 11–12.
10. Kuznetsov S. A., Gaune-Escard M. Electrochemical transient techniques for study of the electrochemistry and thermodynamics of nuclear materials in molten salts // *J. Nucl. Mater.* 2009. Vol. 389. P. 108–114.
11. Попова А. В., Кузнецов С. А. Стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары Nb (V) / Nb (IV) в эквимольном  $\text{NaCl-KCl}$  // *Электрохимия*. 2008. Т. 44, № 8. С. 992–997.
12. Необычное влияние второй координационной сферы на стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары Nb (V) / Nb (IV) в хлоридно-фторидных расплавах / С. А. Кузнецов и др. // *ДАН*. 2009. Т. 428, № 6. С. 770–773.
13. Попова А. В., Кременецкий В. Г., Кузнецов С. А. Кинетика переноса заряда редокс-пары Nb (V) / Nb (IV) в расплавах хлоридов щелочных металлов // *Электрохимия*. 2014. Т. 50, № 9. С. 807–809.
14. Popova A. V., Kuznetsov S. A. The effect of the second coordination sphere on electrochemistry of niobium complexes in alkali halide melts: II. Standard rate constants of charge transfer for the Nb (V) / Nb (IV) redox couple // *Journal of The Electrochemical Society*. 2016. Vol. 163. No. 2. P. H53–H58.
15. Popova A. V., Kremenetsky V. G. and Kuznetsov S. A. Intervalence charge transfer of the Nb (V) / Nb(IV) redox couple in alkali chloride melts: Experiment and quantum-chemical calculations // *Journal of the Electrochemical Society*. 2017. Vol. 164. P. H5001–H5006.
16. Стулов Ю. В., Кузнецов С. А. Стандартные константы скорости переноса редокс-пары Cr (III) / Cr (II) в солевых расплавах  $\text{NaCl-KCl-CrCl}_3$  и  $\text{NaCl-KCl-K}_3\text{CrF}_6$  // *Расплавы*. 2010. № 6. С. 26–34.
17. Ветрова Д. А., Кузнецов С. А. Влияние катионов щелочноземельных металлов на кинетику переноса заряда редокс-пары Ti (IV) / Ti (III) в хлоридно-фторидном расплаве // *Расплавы*. 2016. № 6. С. 524–534.
18. Nicholson R. S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // *Anal. Chem.* 1965. Vol. 37, no. 11. P. 1351–1355.
19. Кузнецов С. А., Кузнецова С. В., Стангрит П. Т. Катодное восстановление тетрахлорида гафния в расплаве эквимольной смеси хлоридов натрия и калия // *Электрохимия*. 1990. Т. 26. С. 63–68.

## Сведения об авторах

### Попова Анна Викторовна

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
popova@chemy.kolasc.net.ru

### Ветрова Дарья Аркадьевна

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
vetrova-darja@rambler.ru

### Кузнецов Сергей Александрович

доктор химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
kuznet@chemy.kolasc.net.ru

### Popova Anna Viktorovna

PhD (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
popova@chemy.kolasc.net.ru

**Vetrova Daria Arkadievna**

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
vetrova-darja@rambler.ru

**Kuznetsov Sergey Aleksandrovich**

Dr. Sc. (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
kuznet@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.431-434

УДК 541.1-143

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ UN + CdCl<sub>2</sub> В СРЕДЕ РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКИ LiCl–KCl. ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

**А. М. Потапов, К. Р. Каримов, В. Ю. Шишкин, Ю. П. Зайков**

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия*

### **Аннотация**

Изучено взаимодействие UN + CdCl<sub>2</sub> в среде расплавленной эвтектики LiCl–KCl. Найдено, что реакция  $UN + 1,5CdCl_2 = UCl_3 + 1,5Cd + 0,5N_2\uparrow$  протекает через промежуточные стадии образования ряда нестехиометрических нитридов. Степень конверсии  $UN \rightarrow UCl_3$  при 500 °С даже теоретически не может превышать 30–40 %. Полная конверсия достижима при 750 °С и некотором избытке CdCl<sub>2</sub> от стехиометрического. Изучено влияние температуры и концентрации CdCl<sub>2</sub> на кинетику реакции, установлены её стадии и промежуточные продукты.

### **Ключевые слова:**

*нитрид урана, мягкое хлорирование, LiCl–KCl, переработка ОЯТ, термодинамическое моделирование.*

## **UN + CdCl<sub>2</sub> INTERACTION IN MOLTEN LiCl–KCl EUTECTIC. EXPERIMENT AND THERMODYNAMIC SIMULATION**

**A. M. Potapov, K. R. Karimov, V. Yu. Shishkin, Yu. P. Zaykov**

*Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

### **Abstract**

The interaction of UN with CdCl<sub>2</sub> in molten LiCl–KCl eutectic has been studied. It was found that the reaction  $UN + 1,5CdCl_2 = UCl_3 + 1,5Cd + 0,5N_2\uparrow$  proceeds through the intermediate stages of the formation of a number of nonstoichiometric nitrides. At 500 °C the UN → UCl<sub>3</sub> conversion degree, even theoretically, cannot exceeds 30–40 %. The total conversion is attainable at 750 °C and at some excess of CdCl<sub>2</sub> above the stoichiometric amount. The influence of the temperature and concentration of CdCl<sub>2</sub> on the reaction kinetics was studied. Also the reaction stages and intermediate products were established.

### **Keywords:**

*uranium nitride, soft chlorination, LiCl–KCl, SNF reprocessing, thermodynamic simulation.*

В настоящее время “мягкое хлорирование” рассматривается в качестве головной операции пирохимической схемы переработки нитридного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Под термином “мягкое хлорирование” понимается хлорирование без использования газообразного хлора.

Целью настоящей работы является изучение реакции  $UN + CdCl_2$  в среде расплава (LiCl–KCl)<sub>эвт.</sub>

Мононитрид урана является основным компонентом ОЯТ, поэтому изучение его поведения является важнейшей задачей. Мононитрид урана взаимодействует с хлоридом кадмия согласно реакции:



Реакция (1) является, по-видимому, удобным способом перевода UN в растворимую форму (UCl<sub>3</sub>) без использования газообразного хлора. Была поставлена серия экспериментов по изучению взаимодействия UN + CdCl<sub>2</sub> в среде расплавленной эвтектики LiCl–KCl. На рисунке 1 показано изменение концентраций CdCl<sub>2</sub> и UCl<sub>3</sub> в расплаве в ходе одного из опытов.

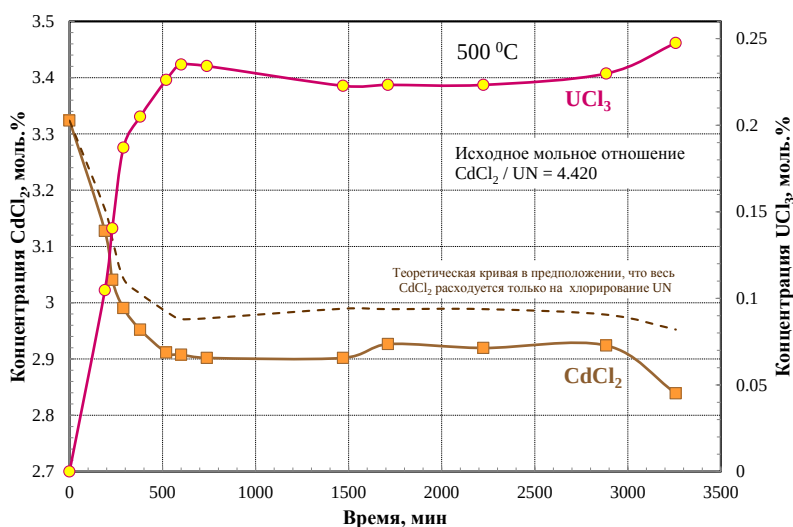


Рис. 1. Изменение концентраций  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{UCl}_3$  в расплавленной эвтектике  $\text{LiCl-KCl}$  со временем в ходе реакции (1) при  $500\text{ }^\circ\text{C}$

На первый взгляд реакция протекает вполне успешно. Образуется  $\text{UCl}_3$ , хлорид кадмия расходуется. Две линии, относящиеся к  $\text{CdCl}_2$ , указывают на то, что хлорид кадмия расходуется несколько больше, чем нужно, по реакции (1). Это объясняется частичным его испарением.

Однако по данным анализов оказалось, что степень конверсии  $\text{UN} \rightarrow \text{UCl}_3$  не превышает  $\sim 30\%$ . На дне тигля всякий раз обнаруживали черный осадок, который по данным рентгенофазового анализа состоял из смеси нерастворимых фаз  $\text{UNCl}$ ,  $\text{U}_2\text{N}_3$ ,  $\text{U}_4\text{N}_7$ ,  $\text{UO}_2$  и, вероятно, некоторых других нестехиометрических нитридов. Исходного  $\text{UN}$  никогда не обнаруживали, что указывает на то, что он полностью расходовался частично по реакции (1) и частично по параллельным реакциям образования вышеперечисленных нитридов.

На рисунке 2 сопоставлены температурные зависимости энергий Гиббса реакций образования  $\text{UN}$  и  $\text{UNCl}$ . Как видно из рис. 2,  $\text{UCl}_3$  и  $\text{UNCl}$ , хотя и в разных пропорциях, но всегда образуются вместе при любой температуре. Однако при температуре  $750\text{ }^\circ\text{C}$  и выше начинает протекать реакция (2), т. е.  $\text{UNCl}$  растворяется в избытке  $\text{CdCl}_2$ :

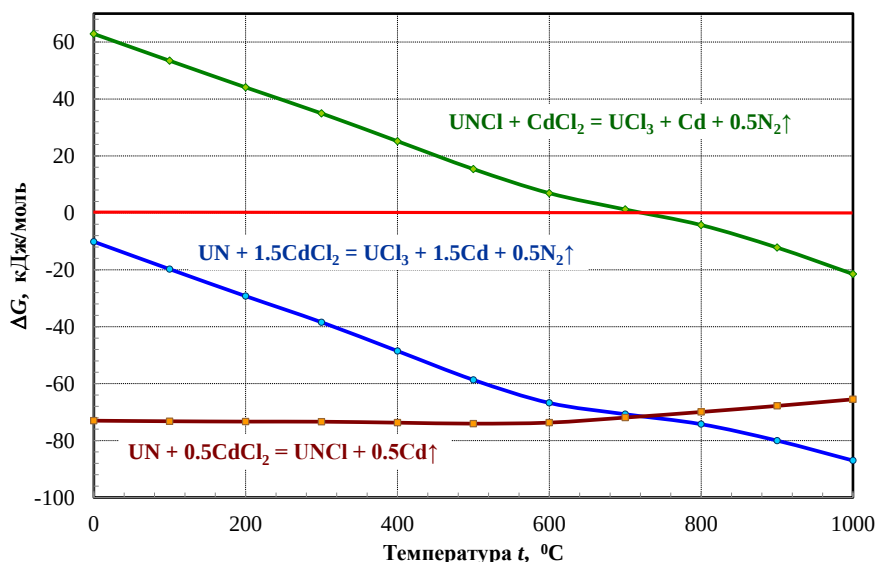


Рис. 2. Температурные зависимости энергий Гиббса реакций образования  $\text{UN}$  и  $\text{UNCl}$

Таким образом, при температуре  $750\text{ }^\circ\text{C}$  и выше с точки зрения термодинамики можно ожидать 100 %-й конверсии  $\text{UN} \rightarrow \text{UCl}_3$ .

На рисунке 3 показаны результаты хлорирования  $\text{UN}$  хлоридом кадмия при  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . Как видно из рис. 3, примерно через 5 ч достигается полная конверсия  $\text{UN} \rightarrow \text{UCl}_3$ . На дне тигля, в котором проходила реакция, не обнаруживается никакого осадка. Застывшая соль окрашена однородно, цвет розовато-фиолетовый, характерный

для  $\text{UCl}_3$ . В тигле не обнаруживается даже следов кадмия. Поскольку температура реакции близка к температуре кипения металлического кадмия ( $t_b(\text{CdCl}_2) = 767^\circ\text{C}$ ), он полностью улетучивался и осаждался на холодных частях пробирки.

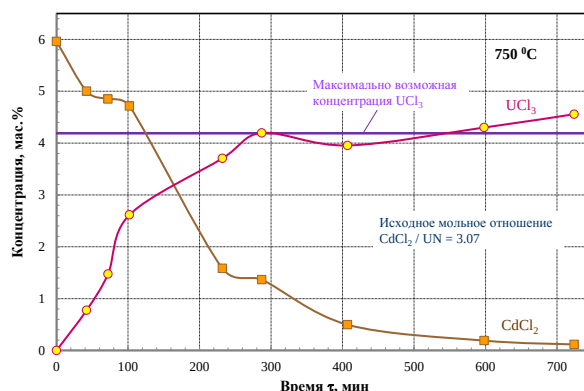


Рис. 3. Изменение концентраций  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{UCl}_3$  в расплавленной эвтектике  $\text{LiCl-KCl}$  со временем в ходе реакции (1) при  $750^\circ\text{C}$

Чтобы понять, какие процессы протекают при взаимодействии UN с  $\text{CdCl}_2$ , было выполнено термодинамическое моделирование с использованием программы HSC-7 Chemistry (лицензия № 71175). Моделирование показало, что при  $500^\circ\text{C}$  параллельно с реакцией (1) протекает ещё не менее семи реакций, приводящих к образованию  $\text{UNCl}$  и ряда нестехиометрических нитридов урана, таких как  $\text{UN}_{1.50}$ ,  $\text{UN}_{1.51}$ ,  $\text{UN}_{1.55}$ ,  $\text{UN}_{1.59}$ ,  $\text{UN}_{1.69}$ ,  $\text{UN}_{1.73}$ ,  $\text{UN}_2$ . Это можно видеть на рис. 4. Исходный UN расходуется на образование суммы этих нитридов, после чего достигается равновесное состояние. Новые добавки  $\text{CdCl}_2$  лишь немного смещают равновесие в сторону образования  $\text{UCl}_3$ . Из рис. 4 также видно, что степень конверсии  $\text{UN} \rightarrow \text{UCl}_3$  составляет всего около 30 %. Она лишь немного повышается с увеличением содержания  $\text{CdCl}_2$ . Эти цифры близки к экспериментальным данным. При  $500^\circ\text{C}$  даже теоретически невозможно достичь конверсии  $\text{UN} \rightarrow \text{UCl}_3$ , близкой к 100 %.

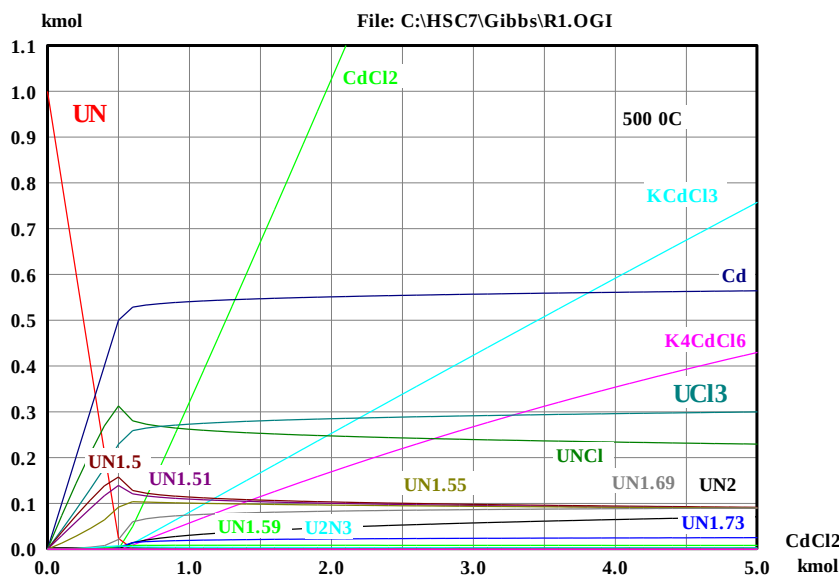


Рис. 4. Результаты моделирования равновесного состава системы  $\text{UN} - \text{CdCl}_2$  в расплаве  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{eut.}}$  при  $500^\circ\text{C}$  с учетом всех возможных продуктов взаимодействия

Моделирование процесса при  $750^\circ\text{C}$ , напротив, показывает, что полная конверсия вполне достижима при полуторакратном и выше избытке  $\text{CdCl}_2$  от стехиометрического. При этом реакция хлорирования также протекает с образованием суммы нестехиометрических нитридов, но в этом случае достаточно небольшого избытка  $\text{CdCl}_2$  для практически полного смещения равновесия в сторону образования  $\text{UCl}_3$ . Нитридохлорид ( $\text{UNCl}$ ) и остальные нитриды в этом случае являются промежуточными продуктами.

Реакция хлорирования моонитрида урана хлоридом кадмия в расплавленной эвтектике LiCl–KCl изучена в зависимости от температуры и мольного отношения  $\text{CdCl}_2 / \text{UN}$ . Найдено, что 100 %-е хлорирование UN до  $\text{UCl}_3$  достигается только при температуре 750 °С и выше и полуторакратном или выше избытке  $\text{CdCl}_2$  от стехиометрического. Термодинамическое моделирование позволило установить стадии процесса и промежуточные продукты реакции.

#### **Сведения об авторах**

##### **Потапов Алексей Михайлович**

доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
A.Potapov\_50@mail.ru

##### **Каримов Кирилл Рауильевич**

младший научный сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
karimov.kirill@gmail.com

##### **Шишкин Владимир Юрьевич**

кандидат химических наук, зав. лабораторией, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
v.shishkin@ihite.uran.ru

##### **Зайков Юрий Павлович**

доктор химических наук, профессор, научный руководитель, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
zaikov@ihite.uran.ru

##### **Potapov Alexei Mikhailovich**

Dr. Sc. (Engineering), Leading Researcher, Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
A.Potapov\_50@mail.ru

##### **Karimov Kirill Rauilevich**

Junior Researcher, Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
karimov.kirill@gmail.com

##### **Shyshkin Vladimir Yurjevich**

PhD (Chemistry), Head of Laboratory, Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
Russia, v.shishkin@ihite.uran.ru

##### **Zaikov Yurii Pavlovich**

Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Science Manager, Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
zaikov@ihite.uran.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.434-438

УДК 544.351, 544.35.03, 661.862.361.9

## **РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЕ КАЛИЕВОГО КРИОЛИТА**

**А. В. Руденко<sup>1</sup>, О. Ю. Ткачева<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

#### **Аннотация**

Растворимость  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в криолитовых расплавах  $\text{KF} — \text{AlF}_3$  и  $\text{KF} — \text{NaF}$  (10 мас. %)- $\text{AlF}_3$  с криолитовым отношением (КО) в интервале 1,3–1,5 измерена методом изотермического насыщения. Температура выдержки составляла 30, 60, 90 °С выше температуры ликвидуса. Отобранные пробы расплава до и после загрузки избыточного количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  анализировали на содержание Fe методом ICP. Растворимость  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в исследованных расплавах растет при уменьшении концентрации NaF и при увеличении КО и температуры. Среди всех исследованных расплавов электролит  $\text{KF} — \text{NaF}$  (10 мас. %) —  $\text{AlF}_3$  с КО = 1,3 имеет наименьшую растворимость  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , равную 0,015 мас. % при 790 °С, и может быть рекомендован для проведения низкотемпературного электролиза алюминия при 800 °С в ванне с инертными металлическими анодами, в состав которых входит Fe.

#### **Ключевые слова:**

оксид железа, калиевый криолит, расплав, ликвидус, растворимость, фазовая диаграмма.

## SOLUBILITY OF TRANSITION METAL OXIDES IN MOLTEN POTASSIUM CRYOLITE

A. V. Rudenko<sup>1</sup>, O. Yu. Tkacheva<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup> Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

### Abstract

The Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solubility in the KF — AlF<sub>3</sub> and KF — NaF (10 wt %) — AlF<sub>3</sub> cryolite melts with a cryolite ratio (CR) in the range of 1,3–1,5, has been measured by isothermal saturation method. The sustained temperature was 30, 60, 90 °C above the liquidus. The electrolyte samples taken before and after adding the excess amount of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were analyzed for the Fe content by the ICP. The Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solubility in the molten cryolites increases with decreasing the NaF concentration and increasing the CR and temperature. Among all studied compositions, the electrolyte KF — NaF (10 wt %) — AlF<sub>3</sub> with CR = 1,3 has the lowest Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solubility equal to 0,015 wt % at 790 °C and can be recommended for performing the low-temperature aluminum electrolysis at 800 °C in a cell with inert metal anodes containing Fe.

### Keywords:

iron oxide, potassium cryolite, melt, liquidus, solubility, phase diagram.

### Введение

Основная цель создания низкотемпературного способа получения алюминия — это возможность замены графитовых анодов на нерасходуемые инертные (или малорасходуемые) аноды. Для успешного использования в алюминиевой промышленности инертные аноды должны удовлетворять определенным требованиям, основными из которых являются низкая растворимость материала анода в криолитовых расплавах, высокая электропроводность, легкая механическая обработка, невысокая стоимость [1]. Как правило, состав материала для инертных металлических анодов базируется на сплавах Cu — Al или Cu — Fe — Ni с различным соотношением концентраций металлов [2]. Сообщается [3], что в области концентраций компонентов 45–70 % Cu, 28–42 % Ni и 13–17 % Fe эти сплавы проявляют высокую коррозионную устойчивость и низкую растворимость в низкотемпературных (при температуре 700–850 °C) криолитовых расплавах, насыщенных по оксиду алюминия, что объясняется образованием феррита никеля (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) на поверхности анода во время электролиза. Особое внимание в качестве материалов инертных анодов уделяется сплавам Fe — Ni, так же благодаря относительно низкой растворимости соединений никеля в криолит-глиноземном электролите и хорошим защитным свойствам железоникелевой шпинели [4]. Авторы [2] считают, что состав материала инертных анодов играет большую роль в защите анодов от коррозии и создании хорошей защитной пленки, чем понижение температуры электролиза. Тем не менее поиск составов электролитов, обеспечивающих существенное понижение температуры электролиза, продолжается. Основываясь на физико-химических характеристиках калиевого и натриевого криолитов, а также их смесей, можно выбрать состав легкоплавкого электролита с оптимальными свойствами для проведения низкотемпературного электролиза глинозема [5]. Главным показателем является достаточная растворимость глинозема в выбранном электролите при рабочей температуре электролиза. Необходимо учитывать, что все потенциальные добавки в расплав NaF — AlF<sub>3</sub> уменьшают температуру первичной кристаллизации расплавленной смеси, однако все добавки к расплаву KF — AlF<sub>3</sub> с мольным отношением компонентов  $x_{KF}/x_{AlF_3}$  менее 1,7 (криолитовым отношением — КО), исключая AlF<sub>3</sub>, повышают температуру ликвидуса. Принимая это положение во внимание, все легкоплавкие криолитовые расплавы, электролиты-кандидаты для низкотемпературного получения алюминия можно разделить на две группы [5]: 1) электролиты, основанные на натриевом криолите NaF — AlF<sub>3</sub> с  $1,7 > КО > 2,0$  — интервал рабочих температур 800–900 °C; электролиты, основанные на калиевом криолите KF — AlF<sub>3</sub> с  $1,3 > КО > 1,7$  — интервал рабочих температур 700–800 °C.

Минимальная температура, теоретически возможная для электролиза глинозема в криолитовых расплавах, — 700 °C, которую может обеспечить электролит KF — AlF<sub>3</sub> с КО = 1,3. Известно [5], что смеси фторидов KF и AlF<sub>3</sub> с КО = 1,3–1,5 плавятся при температуре ниже 800 °C, а растворимость Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в них выше, чем в расплаве NaF — AlF<sub>3</sub> с таким же КО. Низкотемпературный электролиз расплавов, основным компонентом которых является калиевый криолит с пониженным КО, был продемонстрирован в нескольких научных лабораториях [6].

Защитный оксидный слой образуется на аноде in situ в электролизной ячейке. В условиях анодной поляризации поверхность металла подвергается окислению по реакциям:



при потенциалах ниже потенциала выделения кислорода ( $\approx 2,2$  В при 1000 °C) и





при потенциалах выше потенциала выделения кислорода. Некоторые исследователи считают, что поверхность анода должна быть предварительно окислена в условиях контролируемой атмосферы. Этот подход был предложен изобретателями кислородвыделяющего анода de Nora [7].

Практически все металлы, составляющие материал инертных анодов, более благородные, чем алюминий, их катионы могут восстанавливаться на катоде или непосредственно расплавленным алюминием в электролизной ванне. Таким образом, в течение электролиза криолит-глиноземного расплава на инертном аноде выделяется кислород и образуется оксидный слой, толщина которого должна быть достаточна для защиты анода от коррозии, и в то же время этот слой должен быть достаточно электропроводен.

Практически все оксиды имеют определенную растворимость в криолитовых расплавах, что может привести к коррозии анода и загрязнению получаемого алюминия. Растворимость оксидов металлов, входящих в состав инертного анода, как правило, исследовали в расплавах натриевого криолита [8, 9]. Например, в работе [8] исследовано влияние KO, содержания  $Al_2O_3$  на растворимость  $Fe_2O_3$ , NiO и  $NiFe_2O_4$  в натриевом криолите в интервале температур от ликвидуса до эвтектики. Данные по растворимости оксидов переходных металлов в криолитовых расплавах на основе калиевого криолита при температурах 700–800 °C в литературе не найдены.

Задача настоящей работы состояла в измерении величин растворимости  $Fe_2O_3$  в низкотемпературных криолитовых расплавах  $KF — AlF_3$  и  $KF — NaF — AlF_3$  с  $KO = 1,3–1,5$  в интервале температур 700–800 °C.

### Экспериментальная часть

**Приготовление электролитов.** Электролиты готовили из солей  $AlF_3$  («Ч»),  $NaF$  («ХЧ») и  $KF \cdot HF$  («ХЧ»), «Вектон». В опытах использовали оксид железа III  $Fe_2O_3$  («Ч»), «Компонент-Реактив».

Коммерческий фторид алюминия содержал 4,5 мас. % оксида алюминия и примеси других оксидов, содержание которых определено методом индуктивно-связанной плазмы в комбинации с оптической спектроскопией (ICP-OES) на приборе «OPTIMA 4300 DV» (Perkin Elmer) и приведено в табл. 1.

Таблица 1

Содержание примесей во фториде алюминия (кроме  $Al_2O_3$ )

| Примеси            | $Na_2O$ | $CaO$ | $Fe_2O_3$ | $SiO_2$ | $SO_3$ | Сумма |
|--------------------|---------|-------|-----------|---------|--------|-------|
| Содержание, мас. % | 0,26    | 0,024 | 0,014     | 0,216   | 0,097  | 0,612 |

Фторид алюминия очищали от кислородсодержащих примесей с помощью фторида аммония [10]. Смесь  $KF — AlF_3$  заданного KO получали сплавлением очищенного фторида алюминия с кислым фторидом калия  $KF \cdot HF$ . Массу  $KF \cdot HF$  определяли исходя из мольного соотношения  $KF : HF = 1 : 1$  в исходной соли. Смесь нагревали в стеклоуглеродном тигле, поднимая температуру до 750 °C в течение 3 ч. При этом из расплава частично удаляется HF вследствие термического разложения  $KF \cdot HF$ . Затем электролит выдерживали при 750 °C в течение 3–4 ч до полного удаления HF. Готовность электролита контролировали на отсутствие HF путем определения pH водного раствора образцов соли электролита, которые отбирали намораживанием расплава на холодный стержень из стеклоуглерода.

Смесь  $NaF — AlF_3$  готовили сплавлением солей  $AlF_3$  и  $NaF$  в присутствии  $NH_4F$  на воздухе [10]. Для получения  $KF — NaF — AlF_3$  смешивали приготовленные  $KF — AlF_3$  и  $NaF — AlF_3$  с одинаковым KO в расчетном количестве и переплавляли. KO расплавленной смеси  $KF — NaF — AlF_3$  рассчитывали по уравнению:

$$KO = (x_{KF} + x_{NaF})/x_{AlF_3}. \quad (3)$$

Составы исследуемых электролитов приведены в табл. 2. Содержание NaF в составах № 2–4 составляло 10 мас. %.

Таблица 2

Составы исследуемых электролитов (мол. %)

| № состава | KF    | NaF  | $AlF_3$ | KO  |
|-----------|-------|------|---------|-----|
| 1         | 56,52 | —    | 43,48   | 1,3 |
| 2         | 40,62 | 15,9 | 43,48   | 1,3 |
| 3         | 42,53 | 15,8 | 41,67   | 1,4 |
| 4         | 44,30 | 15,7 | 40,00   | 1,5 |

Перед измерением растворимости  $Fe_2O_3$  в криолитовых расплавах предварительно приготовленный электролит очищали от примесей железа. Электролит выдерживали при температуре на 20 °C выше температуры ликвидуса в присутствии алюминия. Пробы электролита отбирали до и после загрузки алюминия. После очистки содержание Fe в электролите составляло не более 0,001 мас. %.

*Методика определения растворимости  $Fe_2O_3$ .* Растворимость  $Fe_2O_3$  определяли методом изотермического насыщения, который заключается в том, что исследуемый расплав, содержащий избыточное количество  $Fe_2O_3$ , выдерживается при заданной температуре. Температура выдержки 30, 60, 90 °C выше температуры ликвидуса. Время выдержки 60 мин. Отобранные пробы расплава до и после загрузки избыточного количества  $Fe_2O_3$  анализировали на содержание Fe методом ICP.

## Результаты

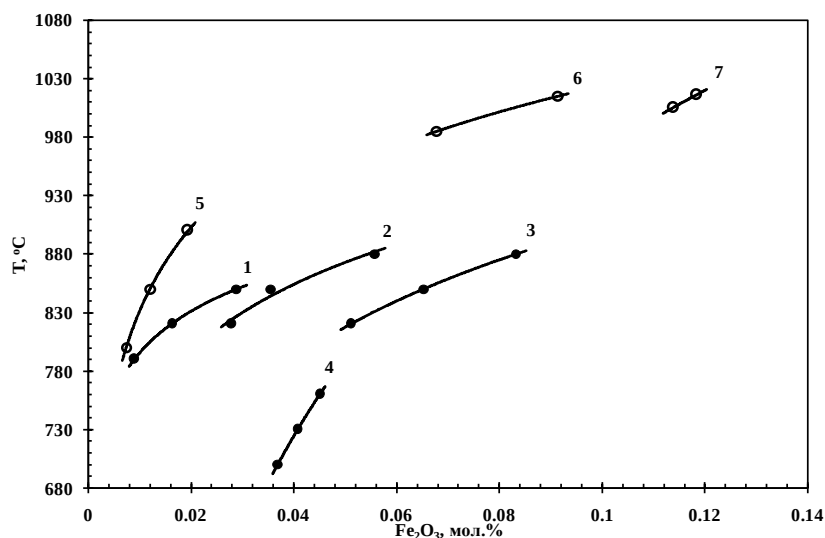
Содержание Fe в криолитовых расплавах KF —  $AlF_3$  и KF — NaF (10 мас. %) —  $AlF_3$  с KO = 1,3–1,5 при различных температурах, определенное методом ICP, приведено в табл. 3, из которой следует, что образцы всех исследуемых расплавов практически не содержали Fe до момента загрузки оксида железа. Величина 0,001 мас. % — это минимальный предел обнаружения элемента с помощью спектрометра. После добавления  $Fe_2O_3$  в расплав концентрация Fe увеличивается с температурой.

Таблица 3

Содержание Fe в криолитовых расплавах, определенное методом ICP

| № | Состав                                     | T, °C | Время выдержки, ч | Содержание Fe, мас. % |
|---|--------------------------------------------|-------|-------------------|-----------------------|
| 1 | KF — $AlF_3$<br>KO = 1,3                   | 700   | 0                 | 0,001                 |
|   |                                            | 700   | 1                 | 0,059                 |
|   |                                            | 730   | 2                 | 0,065                 |
|   |                                            | 760   | 3                 | 0,072                 |
| 2 | KF — NaF (10 мас. %) — $AlF_3$<br>KO = 1,3 | 790   | 0                 | 0,001                 |
|   |                                            | 790   | 1                 | 0,015                 |
|   |                                            | 820   | 2                 | 0,027                 |
|   |                                            | 850   | 3                 | 0,048                 |
| 3 | KF — NaF (10 мас. %) — $AlF_3$<br>KO = 1,4 | 820   | 0                 | 0,001                 |
|   |                                            | 820   | 1                 | 0,047                 |
|   |                                            | 850   | 2                 | 0,060                 |
|   |                                            | 880   | 3                 | 0,094                 |
| 4 | KF — NaF (10 мас. %) — $AlF_3$<br>KO = 1,5 | 820   | 0                 | 0,001                 |
|   |                                            | 820   | 1                 | 0,086                 |
|   |                                            | 850   | 2                 | 0,110                 |

Зависимость растворимости  $Fe_2O_3$  от температуры в электролитах различного состава показана на рисунке.



Растворимость  $Fe_2O_3$  в криолитовых расплавах:

- 1 — KF — NaF (10 мас. %) —  $AlF_3$  (KO = 1,3); 2 — KF — NaF (10 мас. %) —  $AlF_3$  (KO = 1,4);  
3 — KF — NaF (10 мас. %) —  $AlF_3$  (KO = 1,5); 4 — KF —  $AlF_3$  (KO = 1,3); 5 — NaF —  $AlF_3$  +  $Al_2O_3$  (4,5 мас. %) (KO = 1,4) [ ];  
6 — NaF —  $AlF_3$  +  $Al_2O_3$  (2,5 мас. %) (KO = 2,6) [ ];  
7 — NaF —  $AlF_3$  +  $Al_2O_3$  (0,5 мас. %) (KO = 2,6) [ ]

Из рисунка видно, что растворимость  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в калиевом криолите  $\text{KF} - \text{AlF}_3$  с  $\text{KO} = 1,3$  (кривая 4) выше практически в 2 раза, чем в смеси  $\text{KF} - \text{NaF}$  (10 мас. %) —  $\text{AlF}_3$  с таким же  $\text{KO}$  (кривая 1) даже при температурах на 100 градусов ниже. При увеличении  $\text{KO}$ , т. е. при увеличении концентрации  $\text{KF}$ , в расплавленных смесях  $\text{KF} - \text{NaF} - \text{AlF}_3$  растворимость  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  также значительно возрастает в интервале температур 800—900 °С. На рисунке также нанесены данные по растворимости  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в натриевом криолите, полученные DeYoung [8]. Надо заметить, что натриевый криолит содержал добавки  $\text{CaF}_2$  и различное количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые должны способствовать понижению растворимости оксидов переходных металлов в криолите. Тем не менее тенденция сохраняется, и в натриевом криолите  $\text{NaF} - \text{AlF}_3$  с низким  $\text{KO} = 1,4$  (кривая 5) растворимость  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ниже, чем в смеси  $\text{KF} - \text{NaF} - \text{AlF}_3$  при температурах 800—900 °С. При повышении температуры (до 980—1000 °С) и  $\text{KO}$  (до 2,6) растворимость  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в натриевом криолите значительно повышается (кривые 6 и 7). При этом в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  растворимость  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  понижается.

### Заключение

Растворимость  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в криолитовых расплавах  $\text{KF} - \text{AlF}_3$  и  $\text{KF} - \text{NaF} - \text{AlF}_3$  с  $\text{KO} = 1,3-1,5$  падает с увеличением концентрации  $\text{NaF}$  и уменьшением  $\text{KO}$ . Электролит  $\text{KF} - \text{NaF}$  (10 мас. %) —  $\text{AlF}_3$  с  $\text{KO} = 1,3$  имеет наименьшую растворимость  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  среди всех исследованных расплавов и рекомендуется для проведения низкотемпературного электролиза алюминия при температуре около 800 °С в ванне с инертными металлическими анодами, в состав которых входит  $\text{Fe}$ .

Авторы благодарят Центр коллективного пользования “Состав вещества” (ИБТЭ УрО РАН) за оказание аналитической поддержки исследований методом ICP.

### Список литературы

1. Sadoway D. R. A materials systems approach to selection and testing of nonconsumable anodes for the Hall cell // *Light Metals*. 1990. P. 403.
2. Прогноз скорости окисления металлических анодов по результатам электролиза / В. А. Ковров и др. // *Электрохимия*. 2010. Т. 46, № 6. С. 665.
3. Mechanically alloyed Cu — Ni — Fe — O based materials as oxygen-evolving anodes for aluminum electrolysis / S. Helle et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Vol. 159 (4). P. 62–68.
4. Chapman V., Welch B. J., Skyllas-Kazacos M. Anodic behaviour of oxidised Ni — Fe alloys in cryolite — alumina melts // *Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 56. P. 1227–1238.
5. Recent developments in low-temperature electrolysis of aluminum / A. Redkin et al. // *ECS Transactions*. 2012. Vol. 50, no. 11. P. 205–213.
6. Operating parameters of aluminum electrolysis in  $\text{KF} - \text{AlF}_3$  based electrolytes / O. Tkacheva et al. // *Light Metals*. 2012. P. 675.
7. Patent United States 118916. High stability flow-through non-carbon anodes for aluminium electrowinning / De Nora V. Nguyen T. T. 2005.
8. De Young D. H. Solubilities of oxides for inert anodes in cryolite-based melts // *Light Metals*. 1986. P. 1073.
9. Olsen E., Thonstad J. Nickel ferrite as inert anodes in aluminium electrolysis. P. 2. Material performance and long-term testing // *Journal of Applied Electrochemistry*. 1999. Vol. 29. P. 301–311.
10. Влияние  $\text{NaF}$  на электропроводность и температуру ликвидуса расплавленной системы  $\text{KF} - \text{AlF}_3$  / А. Е. Дедюхин и др. // *Расплавы*. 2008. № 4. С. 44–50.

### Сведения об авторах

#### Руденко Алексей Владимирович

аспирант, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

a.rudenko@ihite.uran.ru

#### Ткачева Ольга Юрьевна

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

o.tkacheva@ihite.uran.ru

#### Rudenko Alexey Vladimirovich

Postgraduate, Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

#### Tkacheva Olga Yurevna

Dr. Sc. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia; Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

o.tkacheva@ihite.uran.ru

## ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

**В. С. Руднев<sup>1,2</sup>, И. В. Лукиянчук<sup>1</sup>, М. С. Васильева<sup>1,2</sup>, М. А. Медков<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

<sup>2</sup> Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

### Аннотация

Рассматривается применение плазменно-электролитического оксидирования для формирования на металлах вентильной группы, преимущественно алюминии и титане, оксидных покрытий с ферромагнитными, каталитическими, биоцидными или биосовместимыми свойствами. Рассмотрены вопросы получения покрытий со сложной архитектурой поверхности.

### Ключевые слова:

титан, алюминий, плазменно-электролитическое оксидирование, экстракционный пиролиз, функциональные оксидные покрытия.

## APPLICATION OF PLASMA-ELECTROLYTIC OXIDATION FOR FORMATION OF FUNCTIONAL MULTICOMPONENT COATINGS ON METALS AND ALLOYS

**V. S. Rudnev<sup>1,2</sup>, I. V. Lukiyanchuk<sup>1</sup>, M. S. Vasilyeva<sup>1,2</sup>, M. A. Medkov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia

<sup>2</sup> Far-Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

### Abstract

The paper discusses the use of plasma electrolytic oxidation for forming the oxide coatings having ferromagnetic, catalytic, biocide or biocompatible properties on valve metals, mainly on aluminum and titanium. The items of obtaining the coatings with complex surface architecture are considered.

### Keywords:

titanium, aluminum, plasma-electrolytic oxidation, extraction pyrolysis, functional oxide coatings.

В статье рассмотрены некоторые развиваемые в Институте химии ДВО РАН направления формирования функциональных покрытий, используя метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО). В научной литературе его также называют микродуговым оксидированием (МДО).

1. Плазменно-электролитическое оксидирование — формирование на металлах и сплавах оксидных покрытий в электролитах под действием искровых или микродуговых электрических разрядов. На рис. 1 показан процесс обработки (а), искровые разряды в приповерхностном слое растущего оксидного слоя (б), некоторые примеры обрабатываемых металлических изделий (в–е), процесс нанесения покрытия на локальный участок (ж) и схема нанесения покрытия на внутреннюю полость изделия (з).

Высокая температура в области действия разряда, плавление прилегающего объема материала растущего оксида с последующим его быстрым затвердеванием на фоне средней комнатной температуры электролита, значительные перепады давления при возникновении и схлопывании разряда, высокие напряженности электрического поля создают условия для получения покрытий различного химического и фазового состава с различной пористостью и шероховатостью, т. е. различного функционального назначения. Для придания новых функциональных свойств сформированным покрытиям перспективно также использование сочетания метода с другими методами поверхностной обработки, такими как экстракционный пиролиз, импрегнирование с последующим отжигом, золь-гель синтез и т. д.

2. Основные типы формируемых покрытий. Варьируя состав электролита, временные и электрические параметры формирования методом ПЭО, формируют три основных типа покрытий (рис. 2). Первый тип — покрытия, содержащие только оксид обрабатываемого металла, обычно его высокотемпературную модификацию. На алюминии и его сплавах такие покрытия получают, например, в водном растворе КОН. Покрытия содержат кристаллические  $\gamma$ -,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Второй тип — покрытия с включениями соединений на основе компонентов электролита. Покрытия с включениями соединений кремния на вентильных металлах получают, например, в водном растворе  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Третий тип — слоистые покрытия — получают на поверхности вентильных металлов, например в электролитах с полифосфатами — комплексами переходных металлов, в электролитах с изо- и гетерополиоксоанионами. Так, на алюминии или титане могут быть получены покрытия с оксидами вольфрама, ванадия или циркония во внешнем слое. На рис. 3 представлены примеры покрытий, содержащих на поверхности некоторые неорганические соединения. Соответственно, поверхность проявляет свойства, соответствующие этим соединениям. Многие из этих покрытий могут быть применены для декоративной отделки изделий.

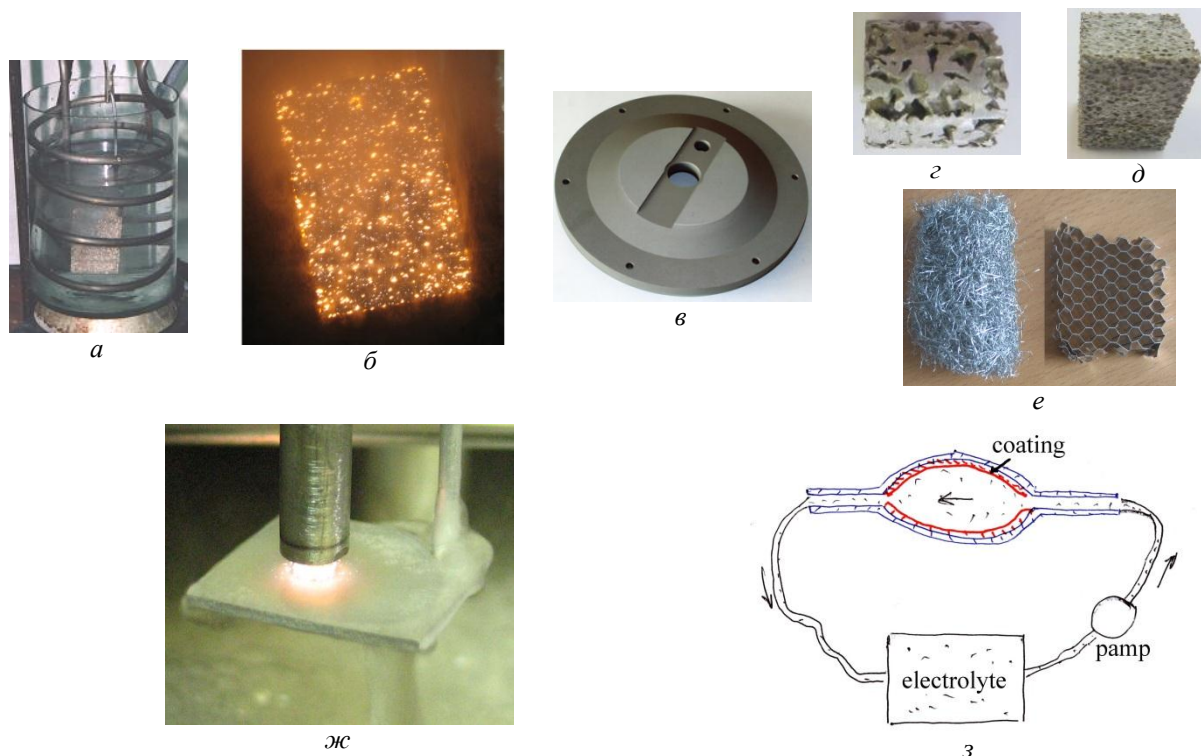


Рис. 1. Метод плазменно-электролитического оксидирования. Обозначения в тексте

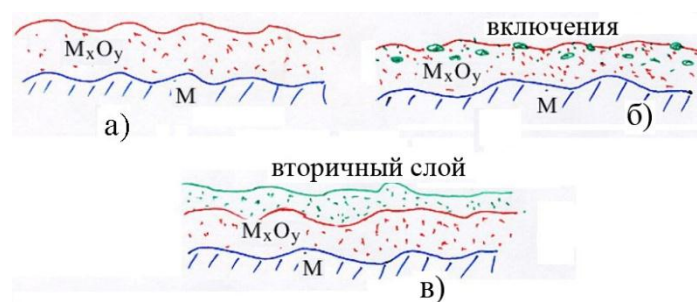


Рис. 2. Основные типы ПЭО-покрытий

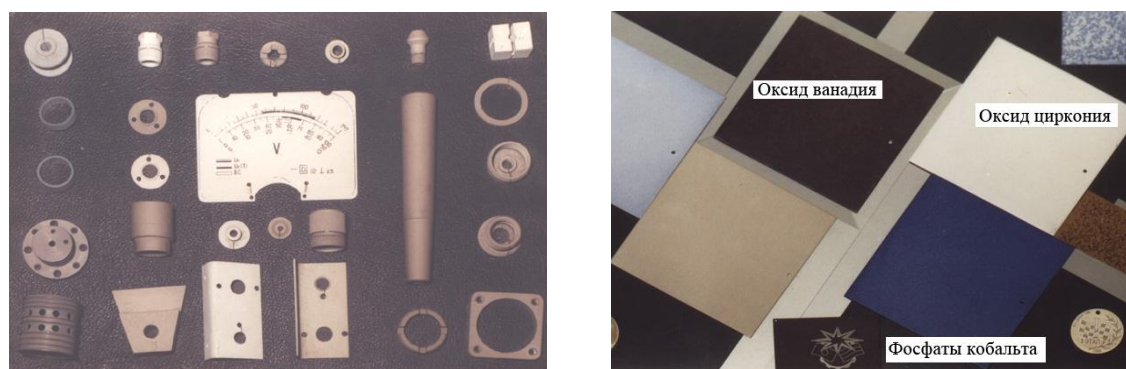


Рис. 3. Примеры ПЭО-покрытий

3. Покрытия с ферромагнитными свойствами. Такие покрытия на поверхности алюминия и титана могут найти применение в СВЧ-волноводах, в устройствах сепараторов, при нанесении на имплантаты, в микротрансформаторах и т. д. Нами развивается способ получения покрытий с ферромагнитными характеристиками на парамагнитных титане и алюминии, связанный с применением электролитов с коллоидными частицами гидроксидов Fe (III), Co (II), Ni (II). Наиболее изучены покрытия, допированные железом. В этом случае железо концентрируется в дефектных местах покрытий: порах, трещинах, понижениях с большим числом мелких пор (рис. 4, а). Эти участки и придают покрытиям ферромагнитные свойства (рис. 4, б–г). Обсуждаемый способ — введение в щелочные электролиты солей переходных металлов, в результате

гидролиза которых образуются электролиты-золи с коллоидными частицами гидроксидов соответствующих металлов, потенциально позволяет образовывать в порах покрытий разные по составу кристаллиты и, соответственно, в широких пределах менять магнитные характеристики формируемых образцов.

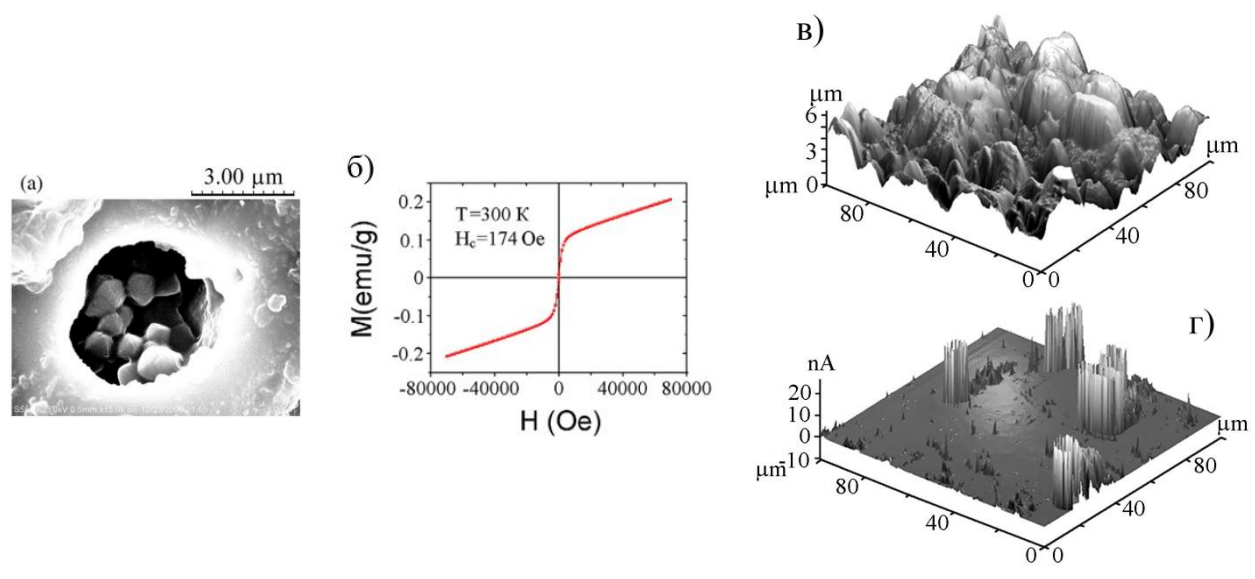


Рис. 4. Покрытия с ферромагнитными свойствами: железосодержащие кристаллиты в покрытиях (а); кривая намагниченности (б); рельеф поверхности покрытий (в); распределение ферромагнитных участков по характерным составляющим рельефа по данным манитосиловой микроскопии (г)

4. Получение катализаторов. ПЭО-метод дает возможность как получать на титановых и алюминиевых основах различные оксидные носители каталитически активной массы (рис. 5), так и синтезировать в одну-две операции каталитически активные композиты (рис. 6). На рис. 6, а показано Ni- и Cu-содержащее покрытие, полученное методом ПЭО, приведен состав покрытия, полученного одностадийным методом ПЭО (без звездочки) и дополнительно пропитанного в водных растворах солей никеля и меди с последующим отжигом на воздухе (со звездочкой). На рис. 6, б показана температурная зависимость конверсии СО в СО<sub>2</sub> для этих покрытий (кривая 1 — одностадийное получение, кривая 2 — образцы с дополнительной пропиткой). Методом ПЭО сформированы катализаторы различных реакций, в том числе окисления СО, дожигая сажи, паровой конверсии нафталина и ряда других.

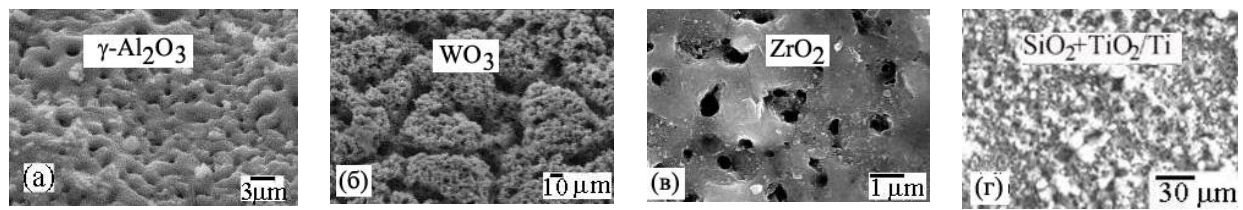


Рис. 5. Оксидные носители на алюминиевой или титановой основах, полученные методом ПЭО

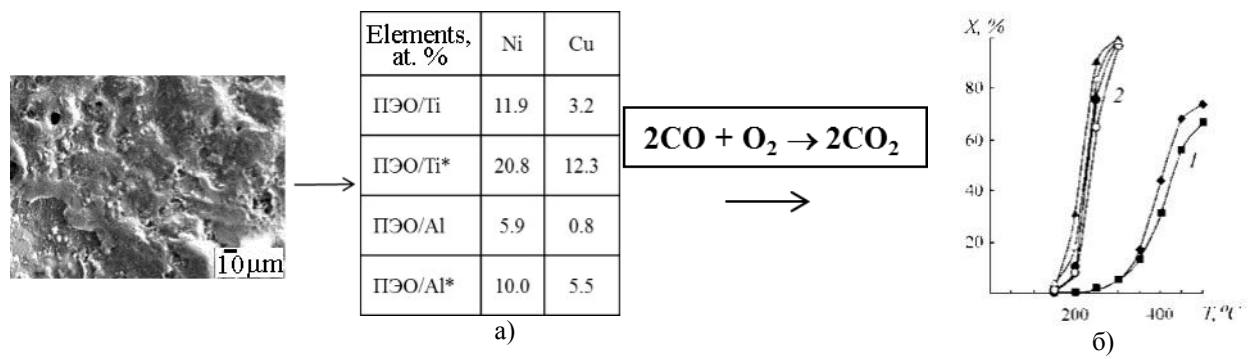


Рис. 6. Пример катализаторов, формируемых метом ПЭО. Обозначения в тексте.



5. Биосовместимые и биоцидные покрытия. ПЭО-метод широко исследуется для нанесения биосовместимых покрытий на титановые импланты, в частности покрытий, содержащих гидроксоапатит кальция, фосфаты кальция или химически инертные оксиды циркония или тантала. Комбинируя метод ПЭО с экстракционно-пиролитическим, мы сформировали покрытия, содержащие эти соединения как индивидуально, так и совместно, например покрытия, содержащие одновременно фосфаты кальция с добавками фосфатов стронция с нанесенным внешним слоем оксидов тантала (рис. 7). Такие покрытия имеют перспективу применения в медицинской практике.

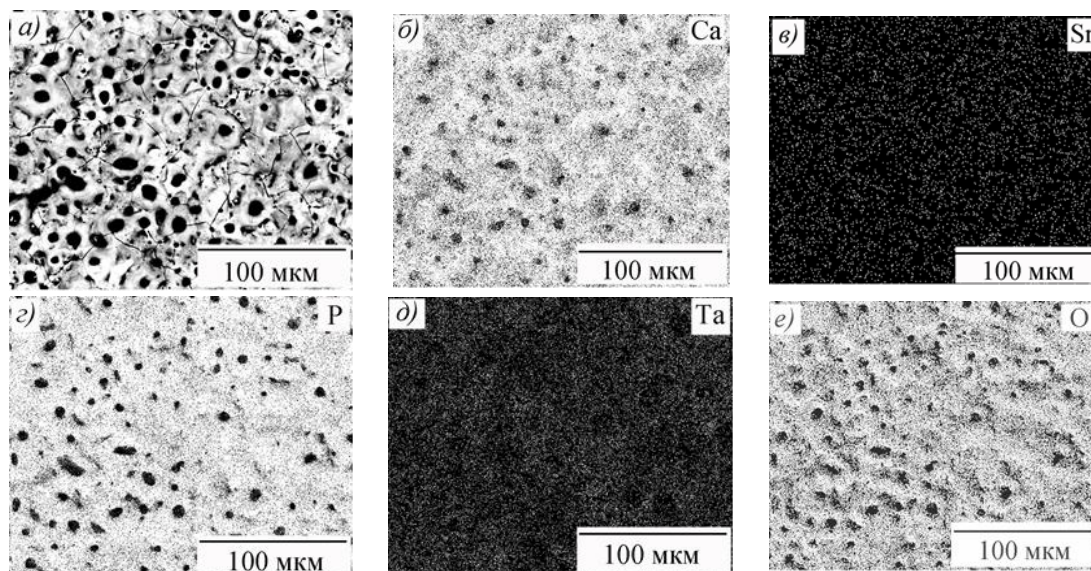


Рис. 7. Рельеф поверхности (а) и карты распределения элементов в приповерхностном слое покрытия (б–е)

7. Покрытия со сложной архитектурой поверхности. Для покрытий, применяемых в катализе, крайне важна развитая поверхность. Совместно с китайскими и немецкими коллегами нами обнаружено, что при отжиге при температурах выше 800 °С на поверхности Ni- и Cu-содержащих покрытий (см. рис. 6) образуются иглообразные кристаллы (нанопроволоки) состава  $\text{Ni}_5\text{TiO}_7$  (рис. 8). Такие системы теряли активность в окислении CO в  $\text{CO}_2$ , но эффективно разлагали нафталин. В настоящее время мы начали цикл исследований по получению ПЭО-покрытий со сложной архитектурой внешнего слоя.

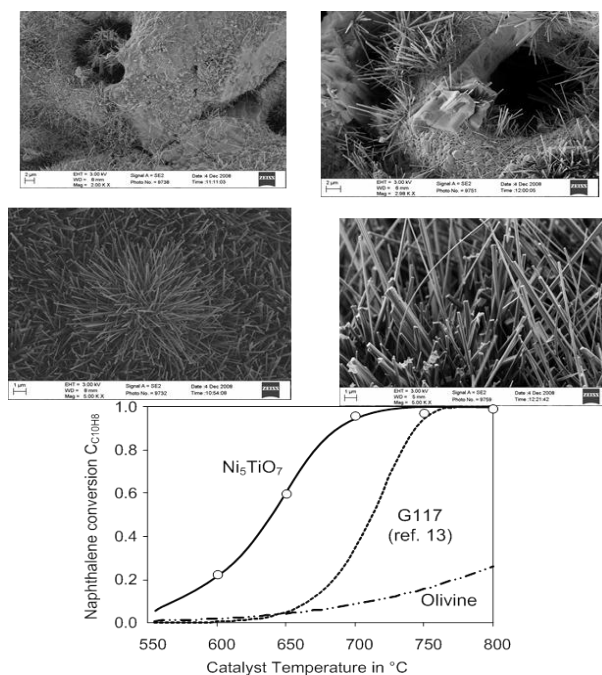


Рис. 8. Образование нанопроволок на поверхности ПЭО-покрытий и активность полученных систем в паровой конверсии нафталина как модели смол биогазов

Работа выполнена при частичной поддержке программы «Дальний Восток», РФФИ (грант № 18-03-00418) и РНФ (грант № 18-13-00358).

#### Сведения об авторах

**Руднев Владимир Сергеевич**

доктор химических наук, Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия; Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия  
rudnevvs@ich.dvo.ru

**Лукиянчук Ирина Викторовна**

кандидат химических наук, Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия  
lukiyanchuk@ich.dvo.ru

**Васильева Марина Сергеевна**

доктор химических наук, Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия; Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия  
vasileva.ms@dvfu.ru

**Медков Михаил Азарьевич**

доктор химических наук, Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия  
medkov@ich.dvo.ru

**Rudnev Vladimir Sergeevich**

Dr. Sc. (Chemistry), Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia; Far-Eastern Federal University, Vladivostok, Russia  
rudnevvs@ich.dvo.ru

**Lukiyanchuk Irina Viktorovna**

PhD (Chemistry), Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia  
lukiyanchuk@ich.dvo.ru

**Vasiljeva Marina Sergeevna**

Dr. Sc. (Chemistry), Far-Eastern Federal University, Vladivostok, Russia; Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia  
vasileva.ms@dvfu.ru

**Medkov Mikhail Azarjevich**

Dr. Sc. (Chemistry), Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia  
medkov@ich.dvo.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.443-448

УДК 669.71/669.719

## ПОЛУЧЕНИЕ ЛИГАТУР Al–Sc, Al–Y, Al–Zr, Al–Hf В РАСПЛАВЕ СОЛЕЙ И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ИХ ОБОГАЩЕНИЕ

**В. М. Скачков, С. П. Яценко, Л. А. Пасечник, Н. А. Сабирзянов**

ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия

#### Аннотация

Рассматриваются основы синтеза алюминий-скандиевых, алюминий-иттриевых, алюминий-циркониевых и алюминий-гафниевого сплавов. Представлены солевые фторидно-хлоридные системы, пригодные для высокотемпературных обменных процессов получения алюминиевых сплавов. Проведены экспериментальные исследования для разработки технологии изготовления обогащенных лигатур Al–Me. Установлено обогащение скандием поверхности сплава и медленное растворение ИМС в объеме. Подтверждена возможность получения богатых лигатур при использовании отстоя и центрифугирования стандартных (Al–2 % Sc) лигатур.

#### Ключевые слова:

алюминий, скандий, иттрий, цирконий, гафний, лигатура, диаграммы состояния солевых систем, способы получения сплавов.

## THE PRODUCTION OF ALLOYS Al–Sc, Al–Y, Al–Zr, Al–Hf IN MOLTEN SALTS AND THEIR ENRICHMENT

**V. M. Skachkov, S. P. Yatsenko, L. A. Pasechnik, N. A. Sabirzyanov**

Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia



## Abstract

The synthesis basics of aluminum-scandium, aluminum-yttrium, aluminum-zirconium and aluminum-hafnium alloys are discussed. Presented systems of fluoride-chloride salts are suitable for high-temperature exchange processes for aluminum alloys. Experimental studies for development of manufacturing technology-enriched alloys of Al–Me has been carried out. Enrichment of scandium alloy surface and the slow dissolution of IMS in the volume were shown. The possibility of getting rich of ligatures when using sludge and centrifugation standard (Al-2 % Sc) alloys has been confirmed.

## Keywords:

*aluminium, scandium, yttrium, zirconium, hafnium, alloys, state diagrams of salt systems, methods of producing alloys.*

Потребность промышленности, в первую очередь наиболее высокотехнологичных ее отраслей, в скандии, иттрии, цирконии, гафнии, лантаноидах в настоящее время велика как никогда и продолжает возрастать. Применение редких и рассеянных металлов для легирования алюминий-магниевого, алюминий-литиевого и других сплавов резко улучшает эксплуатационные свойства изделий [1]. Например, трубы для нефтегазового комплекса из таких сплавов обладают повышенной коррозионной стойкостью и прочностью по сравнению со стальными трубами (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительные характеристики труб из стали и скандийсодержащего сплава

| Наименование               | Количество, шт/км | Вес, т/шт. | Стоимость, долл.<br>США/т | Стоимость, долл.<br>США /км |
|----------------------------|-------------------|------------|---------------------------|-----------------------------|
| Труба из Al–Sc сплава 1570 | 96                | 6          | 8 500                     | 51 000                      |
| Труба СС–90073 (Япония)    | 96                | 16,8       | 3 680–10 000              | 61 824–168 000              |

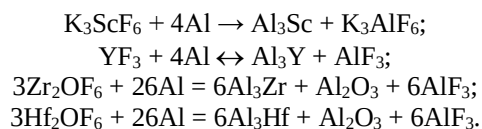
Введение скандия (~ 0,2 %) в алюминий-магневые сплавы придает деформируемым сплавам высокую прочность, свариваемость, коррозионно- и виброустойчивость. В изделиях ракетной техники широко применены сплавы на алюминиевой (1421, 1570) и магниевой (ВМД–10) основе, легированные скандием и цирконием (ГРЦ им. акад. В. П. Макеева). Модифицирующий эффект обусловлен уменьшением размера зерен и созданием сильнейшего антирекристаллизационного эффекта. Исчезает рекристаллизация при нагреве до температур сверхпластичной деформации (500–550 °С). В авиаракетно-космической технике применение алюминий-скандиевых сплавов позволило перейти на сварные конструкции ракет и самолетов. В сварном варианте самолет МИГ–29М весит на 20 % меньше своего обычного собрата, изготовленного из традиционных алюминиевых сплавов, что позволило авиастроителям обойтись без герметиков и многих сотен тысяч заклепок. Благодаря существенной экономии в весе МИГ–29М имеет большую скорость и дальность полетов, он более маневрен и мобилен.

Иттрий является ценным легирующим компонентом, улучшающим механические свойства и повышающим жаростойкость металлов и сплавов. Так, использование лигатуры АлКаИт (алюминий-кальций-иттрий) для производства проводов линий электропередач за счет одновременного повышения прочности и снижения электросопротивления позволяет в значительной мере заменить медь алюминием в проводниковых сплавах [2].

Добавка циркония приводит к значительному дисперсионному упрочнению за счет образования вторичных выделений метастабильной фазы  $Al_3Zr$ . Это влияние аналогично скандию [3]. Введение 0,2 % Zr примерно эквивалентно 0,1 % Sc, таким образом для значительного упрочнения сплава содержание циркония должно составлять не менее 0,5 %. Однако введение циркония в алюминиевый сплав более затруднительно. Фазовая диаграмма системы Al — Zr показывает, что круто возрастающий ликвидус не позволяет насытить сплав цирконием. Температура синтеза лигатуры для полного растворения циркония в жидкой фазе должна быть выше 850 °С. Распад вторичных выделений метастабильной фазы  $Al_3Zr$  начинается ~ с 400 °С [3–5].

Аналогичным образом обстоит дело с введением гафния. На диаграмме состояния Hf–Al рост линии ликвидуса не менее резкий, чем у циркония, при этом ощутимый модифицирующий эффект гафний проявляет при больших содержаниях (~ 2 %). Это также затрудняет приготовление лигатур и сплавов. Как ярко выраженный металл [6, 7], гафний оказывает рафинирующее воздействие на алюминиевые сплавы. При формировании наноразмерных зерен интенсивной пластической деформацией гафний очень эффективно измельчает зерно до 80 нм в двухкомпонентной (Al — 1 % Hf) системе и до 40 нм в четырехкомпонентной (Al — 1 % Hf — 0,2 % Ni — 0,2 % Sn). В присутствии гафния также отмечается увеличение микротвердости [8].

Экономически оправдано получение лигатур и сплавов методами электрохимического восстановления [9] и высокотемпературных обменных процессов, т. е. металлотермическим восстановлением соответствующих соединений скандия, иттрия, циркония и гафния в солевых расплавах [10]. Рассматриваемые в данной работе обменные реакции являются частным случаем алюминотермии, разработанной в 1859 г. русским ученым Н. Н. Бекетовым. Метод алюминотермии основан на том, что химически менее активные металлы при повышенных температурах восстанавливаются из своих соединений (классически из оксидов) алюминием. Получение сплавов этим методом при использовании более электроотрицательного алюминия представляется суммарными уравнениями реакций:



Определяющим обстоятельством в этих процессах является использование соответствующей галогенидной соли. Если состав используемых солей будет слишком легкоплавким с температурой ниже используемого электроотрицательного металла/сплава, то диффузионные процессы на твердой поверхности будут идти на несколько порядков медленнее. Это создает затруднения при получении нужного состава.

Введение модификатора, например скандия, в алюминий при температуре вблизи или ниже ликвидуса приводит к образованию интерметаллических соединений (ИМС) в узком интервале температур, что должно обеспечить равномерный рост образующихся кристаллов. Если образование ИМС происходит из сильно перегретого расплава однофазного состояния, то кристаллы образуются различных размеров. Наибольшими будут кристаллы, зародившиеся в начальный момент. Таким образом, необходимо обеспечить образование наибольшего количества центров кристаллизации подбором солевых систем (флюсов), в которых была бы достаточная растворимость соответствующей соли скандия. Поэтому необходимо выбирать, в том числе на основе данных по растворимости (рис. 1), наиболее пригодные для получения алюмоскандиевого сплава, подходящие галогенидные смеси солей. Получение лигатуры Al — 2 % Sc при более низкой температуре и введение некоторых ( $\text{AlF}_3$ ,  $\text{KHF}_2$ ) добавок [11] позволяет повысить извлечение скандия из солевого расплава. Однако в процессе синтеза богатой лигатуры Al–Sc, содержащей значительно больше 10 % Sc, на поверхности расплава алюминия появляется более прочная и быстро затвердевающая корка из соединений  $\text{Al}_3\text{Sc}$  (с  $T_{\text{пл.}} = 1320^\circ\text{C}$ ),  $\text{Al}_2\text{Sc}$  (с  $T_{\text{пл.}} = 1420^\circ\text{C}$ ), а также двух других ИМС ( $\text{AlSc}$  и  $\text{AlSc}_2$ ) с температурами плавления более  $1200^\circ\text{C}$ . Высокие температуры плавления этих ИМС резко затрудняют их растворение в жидком алюминии (или Al–Sc-сплаве) при температуре синтеза  $800\text{--}950^\circ\text{C}$ . В то же время использование более высоких температур приводит к значительному увеличению уноса фторидно-хлоридных солей щелочных металлов и скандия. Изменение содержания скандия на поверхности алюминиевого сплава и суммарного содержания в слитке в зависимости от температуры процесса определено экспериментально в интервале  $800\text{--}1150^\circ\text{C}$  (табл. 2). Был использован покрывной флюс  $\text{CaF}_2\text{--CaCl}_2$  при исходном соотношении в солевом составе  $\text{Al} : \text{ScF}_3 = 1 : 1$ . Ликвация скандия от поверхности вглубь слитка с применением визуализации распределения элементов и определением химического состава представлена на рис. 2 (сканирующий электронный микроскоп “JEOL JSM 6390LA” с приставкой энергодисперсионного анализа “JED–2300”). Состав поверхности на расстоянии до 100 мкм к центру слитка соответствует образованию интерметаллидов скандия  $\text{AlSc}$  и  $\text{Al}_2\text{Sc}$  с содержанием скандия более 30 %. В основной массе содержание скандия достигает 5 мас. %.

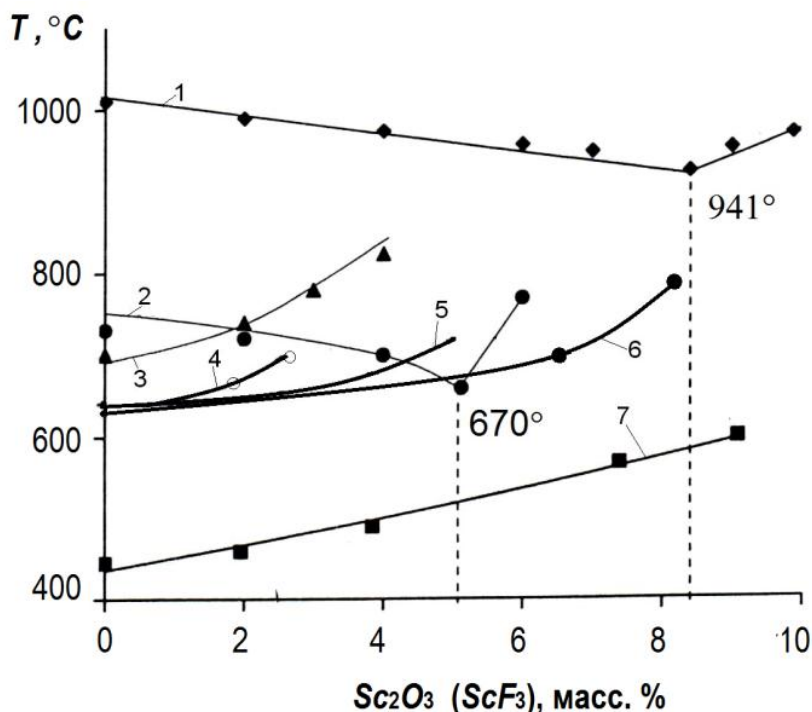


Рис. 1. Участки кривых ликвидуса солевых систем с оксидом и фторидом скандия:  
 1 —  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--Sc}_2\text{O}_3$ ; 2 —  $(0,53\text{NaF} + 0,47\text{AlF}_3)\text{--Sc}_2\text{O}_3$ ; 3 —  $(0,09\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14} + 0,91\text{KCl})\text{--Sc}_2\text{O}_3$ ;  
 4 —  $(0,86\text{CaCl}_2 + 0,14\text{CaF}_2)\text{--Sc}_2\text{O}_3$ ; 5 —  $(0,86\text{CaCl}_2 + 0,14\text{CaF}_2)\text{--ScF}_3$ ; 6 —  $(0,82\text{Li}_3\text{AlF}_6 + 0,18\text{K}_3\text{AlF}_6)\text{--ScF}_3$ ;  
 7 —  $(0,59\text{KF} + 0,29\text{LiF} + 0,12\text{NaF})\text{--ScF}_3$

Таблица 2

Содержание Sc (мас. %) на поверхности и в объеме слитка при различной выдержке и температуре синтеза

| № п/п     | $T$ , °C | На поверхности | В объеме |
|-----------|----------|----------------|----------|
| 1         | 800      | 2,0            | 0,81     |
| 2         | 850      | 3,0            | 0,87     |
| 3         | 900      | 5,5            | 1,41     |
| 4         | 950      | 11,0           | 1,39     |
| 5         | 1000     | 15,0           | 2,58     |
| 6         | 1050     | 20,0           | 2,32     |
| 7         | 1100     | 30,0           | 4,0      |
| 8*        | 1150     | 40,0           | 1,73     |
| 9         | 1120     | 24             | 4,5      |
| 10        | 1150     | 75             | 3,7      |
| 11**      | 1200     | 55             | 3,9      |
| 12***     | 1200     | 55             | 2,5      |
| 13****    | 850      | 56,0           | 10,0     |
| Расчетное | —        | 44             | 44       |

\* Выдержка 5 мин.  
 \*\* Выдержка 20 мин.  
 \*\*\* Выдержка 30 мин.  
 \*\*\*\* Выдержка 90 мин.

СЭМ-изображение и химический анализ в точке на поверхности слитка сплава показывает образование отдельных крупных размером до 2–3 мкм интерметаллидов кубической структуры преимущественного состава  $Al_3Sc$  (рис. 3).

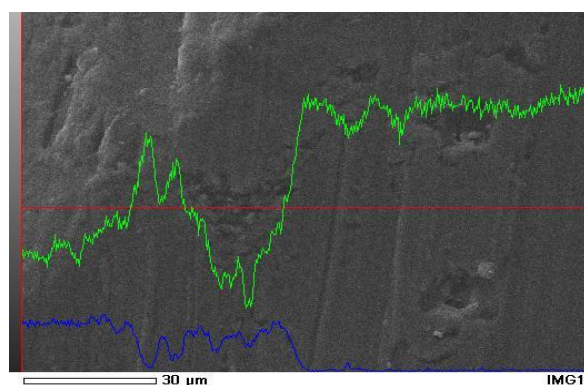


Рис. 2. Распределение Al (зеленая линия) и Sc (синяя линия) вдоль анализируемой линии среза образца

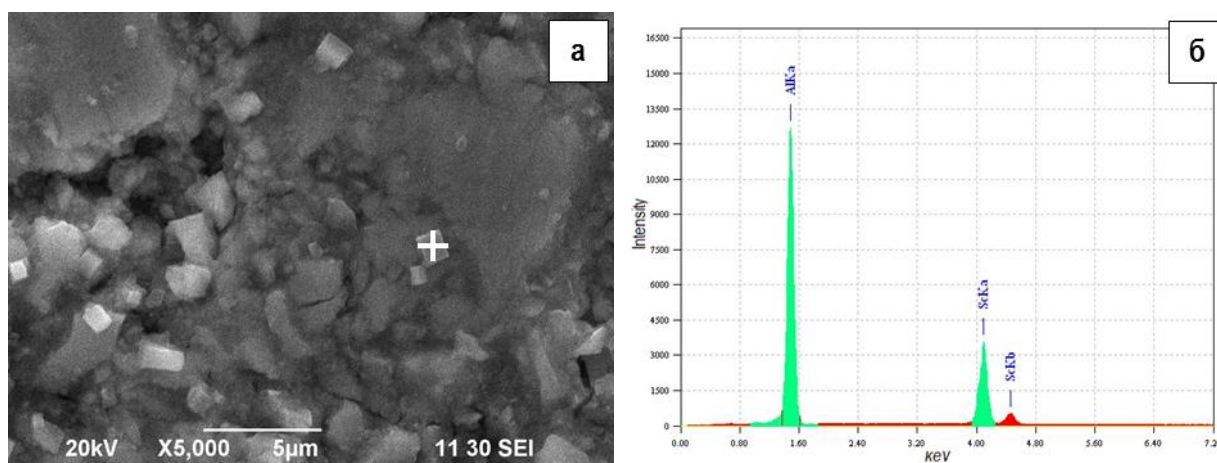


Рис. 3. СЭМ-изображение поверхности слитка Al–Sc лигатуры с визуализацией ИМС (а) и ЭДРА-спектр химического состава в точке поверхности (место ИМС) — б

Система Al–Sc обладает эвтектикой в алюминиевом угле, приходящейся на состав 0,33 ат. % Sc. При температуре ~ 800 °С время растворения более крупных частиц ИМС (~ 40 мкм) достигает 30 мин. Это позволяет при более высоком содержании скандия в алюминиевом сплаве получить богатый по скандию сплав путем отстаивания, фильтрования или осаждения ИМС Al<sub>3</sub>Sc центрифугированием. Разделение по разности величин плотности ИМС и алюминиевого сплава было проведено путем отстаивания в печи в течение нескольких часов и центрифугированием расплава.

Условия центрифугирования сплавов определяет динамическая вязкость алюминия, которая составляет 3–5 СПз (0,3–0,5 мН·с/м<sup>2</sup>). В условиях эксперимента время до начала кристаллизации сплава в зависимости от массы изменялось незначительно. Длительность кристаллизации сплавов до полного затвердевания составило 5–8 мин. Таким образом, время жидкого состояния образцов было достаточным, чтобы крупные частицы осели на дно тигля. Образцы для аттестации распиливались вдоль цилиндрической оси. Экспериментальные результаты по применению методов отстаивания в печи и центрифугирования для увеличения содержания легирующего компонента (скандия) представлены в табл. 3.

Таблица 3

Содержание Sc (мас. %) в Al–Sc-сплавах после обогащения

| Место отбора пробы | Способ разделения |                   |
|--------------------|-------------------|-------------------|
|                    | отстой в печи     | центрифугирование |
| Исходный сплав     | 0,50              | 2,00              |
| Верх слитка        | 0,48              | 0,48              |
| Середина слитка    | –                 | 0,80              |
| Низ слитка         | 0,55              | 6,80              |

На основании полученных данных были разработаны способы обогащения стандартной Al — 2 % Sc-лигатуры с получением слитка, содержащего скандия более чем в 3 раза. Для лигатур Al–Y, Al–Zr и Al–Hf обогащение по легирующему компоненту также составило более чем трехкратное. Для металлов, образующих ИМС, с плотностью, значительно превышающей плотность металла-основы сплава, метод центрифугирования является эффективной технологией получения богатых сплавов.

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А16-116122810213-2).*

## Литература

- Захаров В. В. Влияние скандия на структуру и свойства алюминиевых сплавов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2003. № 7. С. 7–14.
- Сабирзянов Н. А., Яценко С. П. Гидрохимические способы комплексной переработки бокситов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 386 с.
- Белов Н. А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2010. 511 с.
- Пат. Рос. Федерация С22С 35/00. Способ получения цирконийсодержащей лигатуры / Александровский С. В., Сизяков В. М., Гейликман М. Б. и др. № 2287601; опубл. 20.11.2006.
- Белкин Г. И. Производство магний-циркониевых лигатур и сплавов. М: ЗАО «Металлургиздат», 2001. 216 с.
- Годнева М. М., Мотов Д. Л. Химия подгруппы титана. Сульфаты, фториды, фторсульфаты из водных сред. М.: Наука, 2006. 302 с.
- Постников Н. С., Черкасов В. В. Прогрессивные методы плавки и литья алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1973. 224 с.
- Носкова Н. И., Вильданова Н. Ф., Чугбаев Р. В. Особенности формирования нанокристаллических зерен в сплавах на основе алюминия при интенсивной пластической деформации // *Физика металлов и металловедение*. 2005. Т. 99, № 2. С. 46–52.
- Николаев А. Ю., Суздальцев А. В., Зайков Ю. П. Электрохимическое поведение скандия и алюминия при получении и растворении сплавов и лигатур Al–Sc в расплаве KF — AlF<sub>3</sub> // *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение*. 2015 (31). № 5. С. 262–266.
- Скачков В. М., Яценко С. П. Получение Sc, Zr, Hf, Y лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей // *Цветные металлы*. 2014. № 3. С. 22–26.
- Пат. 2421537 Рос. Федерация. Способ получения алюмоскандийсодержащей лигатуры и шихты для получения алюмоскандийсодержащей лигатуры Яценко С. П., Яценко А.С., Овсяников Б. В., Варченко П. А; опубл. 20.06.2011.

## Сведения об авторах

### Скачков Владимир Михайлович

кандидат химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия  
vms@weburg.me

### Яценко Сергей Павлович

доктор химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия  
yatsenko@ihim.uran.ru

### Пасечник Лилия Александровна

кандидат химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия  
pasechnik@ihim.uran.ru

### Сабирзянов Наиль Аделевич

доктор технических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия  
sabirzyanov@ihim.uran.ru

### Skachkov Vladimir Mikchailovich

PhD (Chemistry), Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
vms@weburg.me

### Yatsenko Sergey Pavlovich

Dr. Sc. (Chemistry), Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
yatsenko@ihim.uran.ru

### Pasechnik Liliya Aleksandrovna

PhD (Chemistry), Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
pasechnik@ihim.uran.ru

### Sabirzyanov Nail Atelevich

Dr. Sc. (Engineering), Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
sabirzyanov@ihim.uran.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.448-451

УДК 621.3.035.45 : 66.061.3

## ТЕРМОДИНАМИКА ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ И КОЭФФИЦИЕНТ РАЗДЕЛЕНИЯ U / Nd В РАСПЛАВЛЕННОЙ СИСТЕМЕ Me(Ga–In) / 3LiCl–2KCl

**В. В. Смоленский<sup>1,2</sup>, А. В. Новоселова<sup>1,2</sup>, А. Л. Бове<sup>1</sup>, В. Н. Докутович<sup>1</sup>,  
П. Н. Мушников<sup>1</sup>, Э. А. Карфидов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Харбинский инженерный университет, г. Харбин, Китайская Народная Республика

### Аннотация

Разделение лантанидов и актинидов может быть достигнуто в системе «расплавленная соль — жидкий металл». Измерены равновесные электродные потенциалы Nd–(Ga–In) и U–(Ga–In) относительно Cl<sup>–</sup> / Cl<sub>2</sub>-электрода сравнения и определены температурные зависимости условных стандартных потенциалов тройных сплавов. Рассчитаны их термодинамические характеристики и коэффициент разделения неодама и урана. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования исследованной системы в будущей инновационной технологии утилизации ядерных отходов.

### Ключевые слова:

уран, неодам, тройные сплавы, расплавленные системы, термодинамика, коэффициент разделения.

## THERMODYNAMICS OF TRIPLE ALLOYS AND THE SEPARATION FACTOR OF U / Nd IN FUSED Me(Ga–In) / 3LiCl–2KCl SYSTEM

**V. V. Smolenski<sup>1,2</sup>, A. V. Novoselova<sup>1,2</sup>, A. L. Bove<sup>1</sup>, V. N. Dokutovich<sup>1</sup>, P. N. Mushnikov<sup>1</sup>, E. A. Karfidov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup> Harbin Engineering University, Harbin, P. R. China

## Abstract

Separation of lanthanides and actinides can be achieved in a “molten salt — liquid metal” system. Equilibrium electrode potentials have been recorded vs.  $\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$  reference electrode and the temperature dependencies of the apparent standard potentials of Nd-(Ga-In) and U-(Ga-In) alloys have been determined. Thermodynamic properties and separation factor of neodymium and uranium were calculated. The obtained data show the perspective of this system use in future innovation technology for recovery of nuclear wastes.

## Keywords:

uranium, neodymium, ternary alloys, molten system, thermodynamics, separation factor.

Необходимость повышения безопасности и экономичности ядерного топливного цикла обуславливает все возрастающий интерес к неводным (пирохимическим) технологиям регенерации отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) атомных электростанций. Пирохимические способы переработки ОЯТ имеют существенные преимущества по сравнению с водной (гидрометаллургической) технологией. Это радикальное сокращение объемов радиоактивных отходов, технологическое обеспечение принципа нераспространения делящихся материалов и удешевление процесса регенерации отработавшего ядерного топлива. Разработка неводных технологий регенерации ОЯТ позволяет реализовать замкнутый ядерный топливный цикл на базе расширенного строительства реакторов на быстрых нейтронах с внутренне присущей им безопасностью. В настоящее время активно исследуется несколько вариантов пирохимических технологий: электрохимическая в расплавах солей, газотермическая, экстракционная — в расплавах металлов и некоторые другие. Получены результаты, свидетельствующие как о сложности технологических процессов и оборудования, так и об их потенциальных возможностях [1].

Одним из наиболее проработанных и перспективных процессов является электрохимическая регенерация ОЯТ в хлоридных расплавах. Этот процесс предполагается использовать в опытно-промышленном комплексе регенерации плотного топлива реакторов на быстрых нейтронах. Цель переработки ОЯТ — отделение основных компонентов топлива от осколочных элементов, главными из которых являются лантаноиды, представляющие собой нейтронные яды, поэтому они должны быть отделены от минорных актинидов. Расплавленные соли обладают высокой радиационной стойкостью, поэтому могут быть использованы в качестве среды для переработки высокоактивного и маловыдержанного топлива. Знание электрохимических свойств лантаноидов и актинидов в расплавленных солях особенно важно для решения поставленной задачи [2].

Цель настоящего исследования заключалась в том, чтобы на основании термодинамических данных оценить влияние состава жидкого биметаллического сплава на коэффициенты разделения урана и неодама в системе «жидкий металл — солевой расплав» при регенерации отработавшего ядерного топлива.

Для работы использовали хлориды лития (Sigma-Aldrich > 99,95 %) и калия (квалификации «ХЧ»). Хлорид калия длительное время сушили под вакуумом при медленном подъеме температуры, затем плавили в атмосфере инертного газа и далее подвергали очистке от кислородсодержащих примесей методом направленной кристаллизации. Хлорид лития в дальнейшем использовали без предварительной очистки. Для получения эвтектических смесей заданного состава исходные компоненты сплавляли в необходимом соотношении. Расчетные навески безводного хлорида неодама (Sigma-Aldrich > 99,99 %) вводили в расплав во время эксперимента, а уран — анодным растворением металла перед началом опыта.

Для определения температурных зависимостей условных стандартных потенциалов сплавов ( $E^{**}$ ) использовали метод потенциометрии при нулевом токе. Опыты проводили в кварцевой трехэлектродной ячейке в атмосфере очищенного аргона с помощью потенциостата — гальваностата “AUTOLAB PGSTAT 302N” с программным обеспечением NOVA 1.11. Измерения осуществляли в гальванической ячейке (1) в интервале температур 723–823 К относительно хлорного электрода сравнения:



Концентрацию урана и лантаноидов в расплаве определяли методом отбора проб из электролита. Для определения состава сплавов их растворяли в смеси азотной и хлористоводородной кислот. Полученные растворы анализировали атомно-эмиссионным спектрометрическим методом на приборе “ICP-MS”.

Значения условного стандартного потенциала сплава рассчитывали по уравнению Нернста:

$$E_{\text{Me(Ga-In)}} = E_{\text{Me(Ga-In)}}^{**} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Me(III)}}}{x_{\text{Me(Ga-In)}}}, \quad (2)$$

где  $E_{\text{Me(Ga-In)}}$  — равновесный потенциал сплава, В;  $E_{\text{Me(Ga-In)}}^{**}$  — условный стандартный потенциал сплава, В;

$n$  — число электронов;  $C_{\text{Me(III)}}$  — концентрация ионов металла в растворителе в мольных долях;

$x_{\text{Me(Ga-In)}}$  — концентрация атомов металла в сплаве в мольных долях.

Изменение условных стандартных потенциалов сплавов в зависимости от температуры рассчитывали с использованием программного обеспечения OriginPro 7.5, которое позволяет рассчитать ошибки в определении

коэффициентов уравнения и стандартное отклонение. Полученные зависимости аппроксимируются следующими выражениями:

$$E_{\text{Nd(Ga-In)}}^{**} = -(3,204 \pm 0,006) + (9,11 \pm 0,09) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,003 \quad \text{В} \quad (40 \text{ мас. \% In}), \quad (3)$$

$$E_{\text{Nd(Ga-In)}}^{**} = -(3,260 \pm 0,007) + (9,03 \pm 0,10) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,005 \quad \text{В} \quad (70 \text{ мас. \% In}), \quad (4)$$

$$E_{\text{U(Ga-In)}}^{**} = -(2,934 \pm 0,006) + (8,33 \pm 0,10) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,004 \quad \text{В} \quad (40 \text{ мас. \% In}), \quad (5)$$

$$E_{\text{U(Ga-In)}}^{**} = -(2,950 \pm 0,008) + (7,32 \pm 0,13) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,006 \quad \text{В} \quad (70 \text{ мас. \% In}). \quad (6)$$

Коэффициенты активности  $\alpha\text{-Nd}$  в жидких Ga–In-металлических сплавах определяли по уравнению:

$$\lg \gamma_{\text{Me(Ga-In)}} = \frac{3F}{2,303RT} (E_{\text{Me(III)/Me}}^{*} - E_{\text{Me(Ga-In)}}^{**}). \quad (7)$$

Данные по условным стандартным электродным потенциалам пары  $\text{Nd}^{3+} / \text{Nd}$  взяты из литературы [3]. Температурные зависимости коэффициентов активности  $\alpha\text{-Nd}$  в Ga–In-биметаллических сплавах разного состава аппроксимируются следующими выражениями:

$$\lg \gamma_{\alpha\text{-Nd(Ga-In)}} = -0,44 + \frac{8270}{T} \pm 0,2 \quad (40 \text{ мас. \% In}), \quad (8)$$

$$\lg \gamma_{\alpha\text{-Nd(Ga-In)}} = -0,32 + \frac{7420}{T} \pm 0,2 \quad (70 \text{ мас. \% In}). \quad (9)$$

Эффективность электрохимического разделения металлов во время их осаждения на катоде, как правило, характеризуется величиной коэффициента разделения ( $\Theta$ ), который равен:

$$\Theta = \frac{C_{\text{Nd(III)}} x_{\text{U}}}{C_{\text{U(III)}} x_{\text{Nd}}}, \quad (10)$$

где  $x_{\text{U}}$ ,  $x_{\text{Nd}}$  — атомные мольные доли урана и неодима в сплаве;  $C_{\text{U(III)}}$ ,  $C_{\text{Nd(III)}}$  — ионные мольные доли U (III), Nd (III) в электролите.

Выражение для расчета коэффициента разделения пары U / Nd в расплаве 3LiCl — 2KCl на жидких Ga–In электродах рассчитывали по уравнению:

$$\lg \Theta = \frac{3F(E_2^{**} - E_1^{**})}{2,303RT}, \quad (11)$$

где  $E_1^{**}$  — условный стандартный потенциал неодима в жидкометаллическом сплаве, В;  $E_2^{**}$  — условный стандартный потенциал урана в жидкометаллическом сплаве, В.

Используя температурные зависимости условных стандартных потенциалов сплавов (уравнения (3–6)), по формуле (11) были рассчитаны коэффициенты разделения пары U / Nd в жидкометаллических сплавах разного состава. Полученные результаты представлены в виде уравнений (12), (13) и приведены в табл. 1:

$$\lg \Theta_{\text{U-Nd(Ga-In)}} = -1,29 + \frac{4169}{T} \pm 0,02 \quad (\text{Ga-40 мас. \% In}), \quad (12)$$

$$\lg \Theta_{\text{U-Nd(Ga-In)}} = -2,71 + \frac{4785}{T} \pm 0,02 \quad (\text{Ga-70 мас. \% In}). \quad (13)$$

Таблица 1

Условные стандартные потенциалы сплавов, коэффициенты активности и коэффициенты разделения пары U / Nd в системе «жидкий металл — расплавленная соль» при разных температурах

| T, K | Me(Ga–40 мас. % In) / 3LiCl–2KCl      |                                      |                          |                            | Me(Ga–70 мас. % In) / 3LiCl–2KCl      |                                      |                          |                            |
|------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|----------------------------|
|      | $E_{\text{Nd(Ga-In)}}^{**}, \text{В}$ | $E_{\text{U(Ga-In)}}^{**}, \text{В}$ | $\lg \gamma_{\text{Nd}}$ | $\lg \Theta_{\text{U/Nd}}$ | $E_{\text{Nd(Ga-In)}}^{**}, \text{В}$ | $E_{\text{U(Ga-In)}}^{**}, \text{В}$ | $\lg \gamma_{\text{Nd}}$ | $\lg \Theta_{\text{U/Nd}}$ |
| 723  | -2,545                                | -2,331                               | -11,87                   | 4,51                       | -2,607                                | -2,420                               | -10,58                   | 3,90                       |
| 751  | -2,519                                | -2,308                               | -11,45                   | 4,30                       | -2,580                                | -2,399                               | -10,19                   | 3,66                       |
| 785  | -2,487                                | -2,279                               | -10,96                   | 4,05                       | -2,551                                | -2,375                               | -9,77                    | 3,38                       |
| 823  | -2,454                                | -2,248                               | -10,49                   | 3,81                       | -2,516                                | -2,347                               | -9,33                    | 3,09                       |

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод о перспективности использования в новых инновационных технологиях биметаллических сплавов на основе галлия вместо кадмия в качестве катодных материалов при электрохимической переработке отработавшего ядерного топлива в галогенидных расплавах.

## **Литература**

1. Nawada H. P., Fukuda K. Role of pyro-chemical processes in advanced fuel cycles // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2005. Vol. 66. P. 647–653.
2. Kinoshita K., Kurata M., Inoue T. Estimation of material balance in pyrometallurgical partitioning process of transuranic elements from high level liquid waste // Journal of Nuclear Science and Technology. 2000. Vol. 37. P. 75–82.
3. Thermodynamics of separation of uranium from neodymium between the gallium-indium liquid alloy and the LiCl–KCl molten salt phases / V. Smolenski et al. // Electrochimica Acta. 2014. Vol. 133. P. 354–358.

## **Сведения об авторах**

### **Смоленский Валерий Владимирович**

доктор химических наук, приглашенный профессор, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; Харбинский инженерный университет, г. Харбин, Китайская Народная Республика  
smolenski.valeri@gmail.com

### **Новоселова Алена Владимировна**

доктор химических наук, приглашенный профессор, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; Харбинский инженерный университет, г. Харбин, Китайская Народная Республика,  
alena\_novoselova@list.ru

### **Бове Андрей Леонидович**

кандидат химических наук, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
bal@ihite.uran.ru

### **Докутович Василий Николаевич**

кандидат химических наук, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
V.Dokutovich@ihite.uran.ru

### **Мушников Петр Николаевич**

ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
p.mushnikov@gmail.com

### **Карфидов Эдуард Алексеевич**

ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
karfused@mail.ru

### **Smolenski Valeri Vladimirovich**

Dr. Sc. (Chemistry), Guest Professor, Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia; Harbin Engineering University, Harbin, P. R. China  
smolenski.valeri@gmail.com

### **Novoselova Alena Vladimirovna**

Dr. Sc. (Chemistry), Guest Professor, Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia; Harbin Engineering University, Harbin, P. R. China  
alena\_novoselova@list.ru

### **Bovet Andrey Leonidovich**

PhD (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
bal@ihite.uran.ru

### **Dokutovich Vasily Nikolaevich**

PhD (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
V.Dokutovich@ihite.uran.ru

### **Mushnikov Petr Nikolaevich**

Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
p.mushnikov@gmail.com

### **Karfidov Eduard Alekseevich**

Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
karfused@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.451-455

УДК 539.216:539.213 : 539.264

## **АНОДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИДА ТИТАНА**

**К. В. Степанова<sup>1</sup>, Н. М. Яковлева<sup>1</sup>, А. Н. Кокатев<sup>1</sup>, Х. Петтерссон<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия*

<sup>2</sup> *Университет г. Хальмштада, г. Хальмштад, Швеция*

## **Аннотация**

Работа посвящена проблеме наноструктурирования поверхности алюминидов титана при электрохимическом анодировании во фторсодержащих электролитах. Полученные в данной



работе результаты исследований нанопористых оксидных пленок гетерогенного состава, сформированных анодированием жаропрочного порошкового TiAl, свидетельствуют о перспективности дальнейшего изучения анодированного порошка алюминид титана.

**Ключевые слова:**

*анодирование, нанопористые, оксидные пленки, порошковый сплав, алюминид титана.*

## ANODIZATION OF TITANIUM ALUMINIDE

**K. V. Stepanova<sup>1</sup>, N. M. Iakovleva<sup>1</sup>, A. N. Kokatev<sup>1</sup>, H. Pettersson<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia*

<sup>2</sup> *Halmstad University, Halmstad, Sweden*

### Abstract

The paper focuses on the problem of nanostructuring titanium aluminide surface during electrochemical anodization in fluorine-containing electrolytes. Nanoporous oxide films with heterogeneous structure, fabricated by means of anodization of high-temperature resistant powdered TiAl, were studied. The results obtained show that further study of titanium aluminide anodized powder has a great potential.

### Keywords:

*anodization, nanoporous, oxide films, powder alloy, titanium aluminide.*

Алюминид титана  $\gamma$ -TiAl (33 до 46 вес. % Al) обладает жаропрочностью и жаростойкостью, сравнимой с никелевыми суперсплавами [1], а предварительное нанесение на поверхность защитных покрытий увеличивает температурный интервал эксплуатации до 1073–1173 К [1]. Учитывая сложность предлагаемых технологий нанесения защитных покрытий, разработка более простых методов является актуальной проблемой для реализации высокотемпературных применений  $\gamma$ -TiAl. Известно [2, 3], что с помощью электрохимического анодирования во фторсодержащем растворе 10 %  $H_2SO_4$  + 0,15 % HF возможно получение самоорганизованных оксидов с нанопористой или нанотрубчатой мезоструктурой на поверхности алюминид титана. Показано [2], что на поверхности TiAl (36 вес. % Al) образуется пористая пленка, состоящая из оксидов  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$  в примерно равном соотношении.

Весьма перспективно использование образцов из спеченных порошков алюминид титана. Дальнейшая модификация поверхности микрочастиц порошка анодированием, приводящая к росту наноструктурированной оксидной пленки, должна увеличить удельную поверхность и, соответственно, улучшить биосовместимость, каталитическую активность, а также жаростойкость и жаропрочность материала. Изучение закономерностей роста самоорганизованных наноструктурированных анодно-оксидных пленок (АОП) на порошковом TiAl является весьма актуальной задачей, поскольку открывает перспективы создания новых фотокаталитически активных наноматериалов.

Известно, что нанокристаллический  $TiO_2$  проявляет фотокаталитическую активность [4] под действием УФ-облучения. Приоритетным направлением последних лет является поиск путей создания оксидов титана с фотокаталитической активностью не только в УФ, но и в видимом, и даже инфракрасном, диапазоне электромагнитного излучения [5]. Перспективным является также получение нанокомпозитов  $TiO_2$  —  $Al_2O_3$ , поскольку при этом возможны дополнительные межзонные переходы, уменьшающие оптическую ширину запрещенной зоны ( $E_g$ ) и сдвигающую диапазон фотокаталитической активности в видимую область спектра [6]. Поскольку при анодировании алюминид титана формируются нанопористые АОП гетерогенного состава, содержащие наряду с  $Al_2O_3$  также и  $TiO_2$  [2], то актуальность изучения закономерностей формирования нанопористых оксидных пленок при анодировании алюминид титана, их структуры на атомном и мезоскопическом уровнях не подлежит сомнению.

Объектами исследования являлись нанопористые АОП, сформированные анодированием плоских (группа I) и прессованных порошковых образцов с удельной поверхностью 1600 см<sup>2</sup>/г (группа II) сплава Ti — 40 вес. % Al в растворах 10 %  $H_2SO_4$  + 0,15 % HF и в  $C_2H_6O_2$  + 0,25 %  $NH_4F$ . Изучено влияние параметров анодирования (режима, плотности тока, напряжения и времени анодирования) на ход кинетических зависимостей  $U_a(t)$  и  $j_a(t)$ . Особенности процесса оксидирования образцов группы I подробно описаны в [7, 8], а порошкового TiAl — в [9]. Анализ кинетических зависимостей для различных режимов анодирования позволил определить оптимальные условия (значение плотности тока или напряжения), при которых ход кривых соответствовал типичным зависимостям, наблюдаемым при формировании нанопористых анодных оксидов. Исследование кинетики роста дополнялось изучением строения поверхности полученных оксидных пленок методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопов “JEOL JSM-6480LV” и “FIB/SEM FEI Nova NanoLab 600” (г. Хальмстад, Швеция). Параллельно оценивался химический состав образцов с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализа электронов (ЭДСА). Толщина оксидных пленок группы II определялась по СЭМ-изображениям слоев образцов. Для образцов группы I толщина оценивалась по степени поглощения рентгеновских лучей (РСА).

На основе зависимостей  $U_a(t)$  и  $j_a(t)$ , полученных при различных условиях процесса, были установлены оптимальные условия анодирования, приводящие к формированию нанопористых оксидных пленок на  $\gamma$ -TiAl. Так, было показано, что анодирование в 10 %  $H_2SO_4$  + 0,15 % HF при напряжении  $U_a = 20$  В, а в  $C_2O_2H_6$  + 0,25 %  $NH_4F$  при  $U_a = 28$  В формирует на поверхности Ti — 40 вес. % Al рентгеноаморфные самоорганизованные оксидные пленки со слабоупорядоченной («аморфной») мезоструктурой пористого слоя (рис. 1).

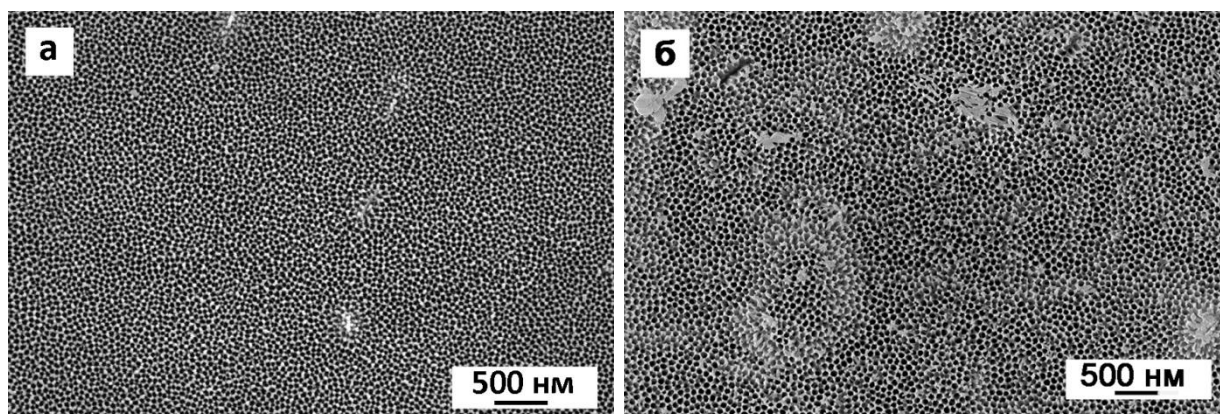


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности пористого слоя АОП, сформированной анодированием Ti — 40 вес. % Al в 10 %  $H_2SO_4$  + 0,15 % HF,  $U_a = 20$  В, 20 мин (а) и в  $C_2O_2H_6$  + 0,25 %  $NH_4F$ ,  $U_a = 28$  В в течение 6 ч (б)

При оптимальных условиях в 10 %  $H_2SO_4$  + 0,15 % HF образуется нанопористая АОП с открытыми порами со средним эффективным диаметром  $\langle d_n \rangle \cong (50 \pm 10)$  нм (рис. 1, а). Тогда как (рис. 1, б) анодирование в  $C_2O_2H_6$  + 0,25 %  $NH_4F$  в течение 6 ч приводит к росту нанопористого оксидного слоя  $\delta \sim 20$  мкм и величиной  $\langle d_n \rangle = (65 \pm 15)$  нм. При этом необходимо отметить, что кратковременное (20 мин) анодирование в 10 %  $H_2SO_4$  + 0,15 % HF позволяет создать на поверхности образцов Ti — 40 вес. % Al АОП толщиной до  $\delta \sim 500$  нм с открытыми наноразмерными порами, тогда как на отдельных участках поверхности регулярно-пористого слоя оксидных пленок, сформированных в  $C_2O_2H_6$  + 0,25 %  $NH_4F$ , присутствует дополнительный, «дефектный», слой оксида, который ранее был выявлен при анодировании титана в том же электролите [8]. Данные ЭДСА свидетельствуют, что элементный состав оксидных пленок представлен в основном Al, Ti, O, количественно соответствующих совокупности  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  в примерно равном соотношении, что согласуется с данными [2, 3]. Дополнительно обнаружено присутствие F.

Таким образом, при анодировании в оптимальных условиях образцов  $\gamma$ -TiAl (группа I) формируются нанопористая АОП гетерогенного состава. Более технологичным является анодирование в водном электролите, поскольку оно позволяет в течение малого промежутка времени создать на поверхности сплава рентгеноаморфную АОП с открытыми наноразмерными порами.

Далее были изучены особенности формирования АОП при анодировании образцов группы II во фторсодержащих электролитах. Установлено, что для получения кинетических зависимостей, типичных для формирования самоорганизованных наноструктурированных оксидных пленок в 10 %  $H_2SO_4$  + 0,15 % HF, оптимальным является анодирование в вольтстатическом режиме при значении напряжения  $U_a = 15$  В и в гальваностатическом режиме при величине плотности тока  $j_a = 0,2$  мА/см<sup>2</sup>.

Методом СЭМ показано, что размер частиц исследованных порошков находится в диапазоне от 1 до 20 мкм, при преобладании мелкодисперсной фазы (рис. 2, а). После анодирования в 10 %  $H_2SO_4$  + 0,15 % HF на поверхности частиц порошка четко проявляется нанопористый рельеф оксида (рис. 2, б) толщиной  $\delta \cong 300$ –350 нм. Статистический анализ дает величину эффективного диаметра пор  $\langle d_n \rangle = (70 \pm 10)$  нм. Отсюда следует, что в результате анодирования площадь поверхности образцов порошкового сплава Ti — 40 вес. % Al увеличивается примерно в 20 раз.

Из-за высокой вязкости раствора при анодировании образцов группы II в органических фторсодержащих электролитах формирование АОП происходит лишь в тонком поверхностном слое порошковых образцов. Необходимо отметить, что для АОП характерно присутствие неоднородного поверхностного слоя (толщиной до 500 нм), в трещинах которого четко наблюдается регулярно-пористый рельеф оксида с размерами пор 40–80 нм.

Данные ЭДСА свидетельствуют, что оксидные пленки, сформированные в 10 %  $H_2SO_4$  + 0,15 % HF, в основном состоят также из  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  в соотношении 1 : 1. Следует отметить, что в АОП, сформированных в 10 %  $H_2SO_4$  + 0,15 % HF, обнаружено незначительное содержание серы, а для АОП в  $C_2O_2H_6$  + 0,25 %  $NH_4F$  — присутствие фтора. Наличие в составе пленки данных элементов может быть обсуждено с точки зрения встраивания анионов электролита в АОП при анодировании образцов группы II.

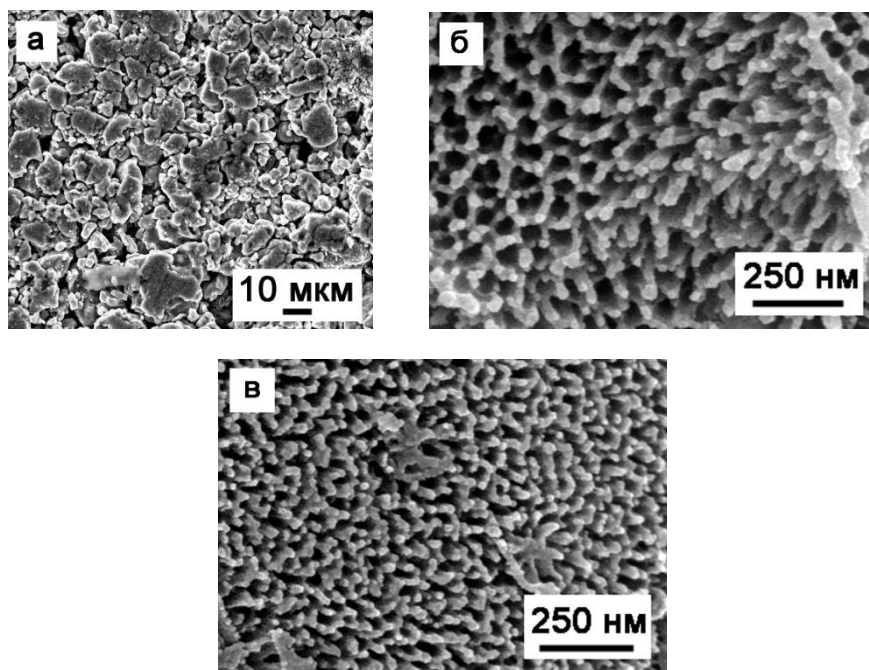


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности образцов порошкового сплава Ti — 40 вес. % Al до (а) и после гальваностатического анодирования в 10 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,15 % HF при  $T_a = 293$  К,  $j_a = 0,2$  мА/см<sup>2</sup>,  $t_a = 85$  мин: торец (б) и слом (в)

Таким образом, анодирование в 10 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,15 % HF в гальваностатическом режиме при  $j_a = 0,2$  мА/см<sup>2</sup>, а также вольтстатическом режиме при  $U_a = 60$  В в C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + 0,25 % NH<sub>4</sub>F приводит к росту на поверхности порошкового γ-TiAl рентгеноаморфной оксидной пленки гетерогенного состава с размерами пор в диапазоне от 40 до 80 нм, толщиной от 0,3 до 1 мкм.

Полученные результаты демонстрируют перспективность дальнейшего изучения анодированного порошка алюминид титана.

#### Литература

1. Ильин А. А., Колачев Б. А., Полькин И. С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. М.: ВИС-МАТИ, 2009. 520 с.
2. Self-organized porous and tubular oxide layers on TiAl alloys / H. Tsuchiya et al. // *Electrochem. Comm.* 2007. Vol. 9. P. 2397–2402.
3. Berger S., Tsuchiya H., Schmuki P. Transition from nanopores to nanotubes: self-ordered anodic oxide structures on titanium/aluminides // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20. P. 3245–3247.
4. Lee K., Mazare A., Schmuki P. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. P. 9385–9454.
5. Properties of disorder-engineered black titanium dioxide nanoparticles through hydrogenation / X. Chen et al. // *Scientific Reports.* 2013. Vol. 3, no. 1510. P. 1–7.
6. N-doped P25 TiO<sub>2</sub>-amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites: One-step solution combustion preparation and enhanced visible-light photocatalytic activity / F. Li et al. // *Journal of Hazardous Materials.* 2012. Vol. 239–240. P. 118–127.
7. Степанова К. В. Нанопористые анодно-оксидные пленки на порошковом сплаве титан-алюминий: дис. ... канд. тех. наук. Петрозаводск, 2016. 162 с.
8. Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов. Ч. 2. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на Ti и его сплавах / Н. М. Яковлева и др. // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2016. Т. 18, № 1. С. 6–27.
9. Нанопористые анодно-оксидные пленки на порошковом сплаве Ti — Al / К. В. Степанова и др. // *Уч. зап. ПетрГУ. Серия «Естественные и технические науки».* 2015. Т. 147, № 2. С. 81–86.

#### Сведения об авторах

##### Степанова Кристина Вячеславовна

кандидат технических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия  
lady.cristin4ik@yandex.ru

##### Яковлева Наталья Михайловна

доктор физико-математических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия  
nmyakov@gmail.com

**Кокатев Александр Николаевич**

кандидат технических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия  
nelan-oks@bk.ru

**Петтерссон Хакан**

профессор, Университет г. Хальмштад, г. Хальмштад, Швеция  
Hakan.Pettersson@hh.se

**Stepanova Kristina Vyacheslavovna**

PhD (Engineering), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia  
lady.cristin4ik@yandex.ru

**Iakovleva Natalia Mikhailovna**

Dr. Sc. (Physics & Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia  
nmyakov@gmail.com

**Kokatev Aleksandr Nikolaevich**

PhD (Engineering), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia  
nelan-oks@bk.ru

**Pettersson Håkan**

Professor, Halmstad University, Halmstad, Sweden  
Hakan.Pettersson@hh.se

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.455-458

УДК 541.135

## **ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КИНЕТИКУ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА РЕДОКС-ПАРЫ Cr (III) / Cr (II) В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ**

**Ю. В. Стулов, С. А. Кузнецов**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ  
КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

### **Аннотация**

Электрохимическое поведение редокс-пары Cr (III) / Cr (II) в расплавах хлоридов щелочных металлов изучено в интервале температур 973–1073 К методом циклической вольтамперометрии. Установлены интервалы скоростей поляризации, при которых процесс перезаряда комплексов хрома протекает квазиобратимо. Значения констант скорости переноса заряда ( $k_s$ ) были определены в расплавах (NaCl–KCl)<sub>эквимол.</sub> — CrCl<sub>3</sub>, (NaCl–KCl)<sub>эквимол.</sub> — CrCl<sub>3</sub>–CaCl<sub>2</sub>, (NaCl–KCl)<sub>эквимол.</sub> — CrCl<sub>3</sub>–SrCl<sub>2</sub> и (NaCl–KCl)<sub>эквимол.</sub> — CrCl<sub>3</sub>–BaCl<sub>2</sub> с использованием метода Николсона. Показано, что значения  $k_s$  не зависят от скорости поляризации и возрастают с повышением температуры для всех изученных систем. Установлено, что при увеличении соотношения Me<sup>2+</sup> / Cr (III) (Me — Ca, Sr, Ba) в расплаве,  $k_s$  возрастает до определенного уровня во всех изученных системах. Однако при соотношении Me<sup>2+</sup> / Cr (III) > 0,3 значения стандартных констант скорости переноса заряда уменьшаются.

### **Ключевые слова:**

*расплавленные соли, редокс-пара, комплексы хрома, квазиобратимый процесс, циклическая вольтамперометрия, стандартные константы скорости переноса заряда, сильнополяризующие катионы.*

## **INFLUENCE OF ALKALINE EARTH METAL CHLORIDES ON CHARGE TRANSFER KINETIC OF THE Cr (III) / Cr (II) REDOX COUPLE IN ALKALI CHLORIDE MELTS**

**Yu. V. Stulov, S. A. Kuznetsov**

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the  
Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia*

### **Abstract**

Electrochemical behavior of Cr (III) / Cr (II) redox couple in alkali chloride melts has been studied in the temperature range of 973–1173 K by cyclic voltammetry. Interval of polarization rate where recharge process of the chromium complexes was quasi-reversible, was found. The standard rate constants of charge transfer ( $k_s$ ) of Cr (III) / Cr (II) redox couple were determined by cyclic voltammetry in (NaCl–KCl)<sub>equimol</sub> — CrCl<sub>3</sub>, (NaCl–KCl)<sub>equimol</sub> — CrCl<sub>3</sub>–CaCl<sub>2</sub>, (NaCl–KCl)<sub>equimol</sub> — CrCl<sub>3</sub>–SrCl<sub>2</sub> and (NaCl–KCl)<sub>equimol</sub> — CrCl<sub>3</sub>–BaCl<sub>2</sub> molten salts using the Nicholson's method. It was shown that the standard rate constants of charge transfer do not change when the polarization rate increases and grow with the

temperature increasing It was shown that an increase of the  $\text{Me}^{2+} / \text{Cr (III)}$  ratio ( $\text{Me} = \text{Ca, Sr, Ba}$ ) up to the certain level in the melt leads to increasing of  $k_s$  in all studied systems. However, if  $\text{Me}^{2+} / \text{Cr (III)} > 0,3$  the values of the standard rate constant decrease.

**Keywords:**

*melts, redox couple, chromium complexes, quasi-reversible process, cyclic voltammetry, standard rate constant of charge transfer, strongly polarizing cations.*

В наших предыдущих работах [1, 2] было изучено влияние состава первой и второй координационных сфер комплексов хрома на стандартные константы скорости переноса заряда ( $k_s$ ) редокс-пары  $\text{Cr (III)} / \text{Cr (II)}$  в галогенидах щелочных металлов.

Ионный потенциал катионов (отношение заряда к радиусу) щелочноземельных металлов значительно выше, чем катионов щелочных металлов, поэтому можно предположить замену катионов щелочных металлов на катионы щелочноземельных металлов во второй координационной сфере комплексов хрома, возможно, вплоть до полной их замены, что неизбежно приведет к изменению стандартных констант скорости переноса заряда [3–6].

Целью данной работы являлось определение стандартных констант скорости переноса заряда редокс-пары  $\text{Cr (III)} / \text{Cr (II)}$  при различных концентрациях катионов щелочноземельных металлов в расплаве  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{CrCl}_3$ .

Электрохимические исследования проводили в температурном интервале 973–1073 К методом циклической вольтамперометрии с помощью потенциостата “AUTOLAB PGSTAT 20” с пакетом прикладных программ GPES (версия 4.4). Скорость развертки потенциала ( $v$ ) варьировали от 0,2 до 2,8  $\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$ . В качестве контейнера для расплава использовался тигель из стеклоуглерода марки «СУ–2000», он же являлся вспомогательным электродом. Тигель помещался в герметичную реторту из нержавеющей стали марки «X18H10T». Вольтамперные кривые регистрировали на электроде из стеклоуглерода (стержень СУ–2000, диаметр 2 мм), относительно квазиэлектрода сравнения из стеклоуглерода (стержень СУ–2000, диаметр 2 мм). Использование квазиэлектрода сравнения позволяло предотвратить контакт оксидов, входящих в конструкцию классического электрода сравнения, с расплавом.

Методика приготовления эквимольной смеси  $\text{NaCl}-\text{KCl}$  подробно описана в работе [1]. Хлорид бария марки «х. ч.» сушили в вакуумном шкафу при температуре 433 К в течение 24 ч. Хлорид стронция марки «ч. д. а.» сушили в вакуумном шкафу при температуре 523 К в течение 12 ч. После этого соль перекладывали в стеклянные ампулы и помещали в герметичную реторту, которую вакуумировали при одновременном нагреве со скоростью 100 К/ч до температуры 823 К. Хлорид кальция («х. ч.») сушили в вакуумном шкафу при температуре 523 К в течение 12 ч. Трихлорид хрома марки («ч.») использовали без дополнительной обработки. Стандартные константы скорости переноса заряда рассчитывались по методу Николсона, справедливого для квазиобратимых процессов [7].

Электровосстановление комплексов хрома (III) в хлоридных расплавах протекает в две стадии:



Поскольку методика расчета стандартных констант скорости переноса заряда справедлива только для квазиобратимых процессов, необходимо определить область скоростей поляризации, при которых процесс перезаряда комплексов хрома является квазиобратимым. На основании диагностических критериев циклической вольтамперометрии было установлено, что до скорости поляризации 1,0  $\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$  процесс перезаряда редокс-пары  $\text{Cr (III)} / \text{Cr (II)}$  является обратимым т. е. контролируется диффузией, а в диапазоне скорости изменения потенциала 1,0–2,8  $\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$  становится квазиобратимым [1].

Зависимости  $k_s$  от скорости поляризации рабочего электрода при различных температурах представлены на рис. 1. Как видно, стандартные константы скорости переноса заряда не зависят от скорости поляризации в области квазиобратимого перезаряда комплексов хрома и возрастают с увеличением температуры. Эта зависимость описывается следующим уравнением:

$$\lg k_s = (2,660 \pm 0,216) - (4136 \pm 216)/T. \quad (3)$$

Такое изменение  $k_s$  с температурой связано с тем, что при ее увеличении возрастает энергия комплексных частиц и тем самым возрастает количество частиц с энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера при переносе заряда.

На рисунке 2 представлены зависимости стандартных констант скорости переноса заряда от мольного отношения  $\text{Me}^{2+} / \text{Cr (III)}$  ( $\text{Me} = \text{Ca, Sr, Ba}$ ) в расплаве. Во всех случаях происходит возрастание значений констант по мере увеличения мольного отношения  $\text{Me}^{2+} / \text{Cr (III)}$ . Однако при определенном отношении в расплаве  $\text{Me}^{2+}$  к  $\text{Cr (III)}$  значения  $k_s$  достигают максимума ( $k_s^{\text{Max}}$ ), и при дальнейшем возрастании концентрации катионов  $\text{Me}^{2+}$  в расплаве значения стандартных констант скорости переноса заряда уменьшаются. По-видимому, это связано с увеличением вязкости расплава по мере возрастания концентрации  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  и  $\text{BaCl}_2$  (вязкость хлоридов щелочноземельных металлов выше вязкости хлоридов щелочных металлов).

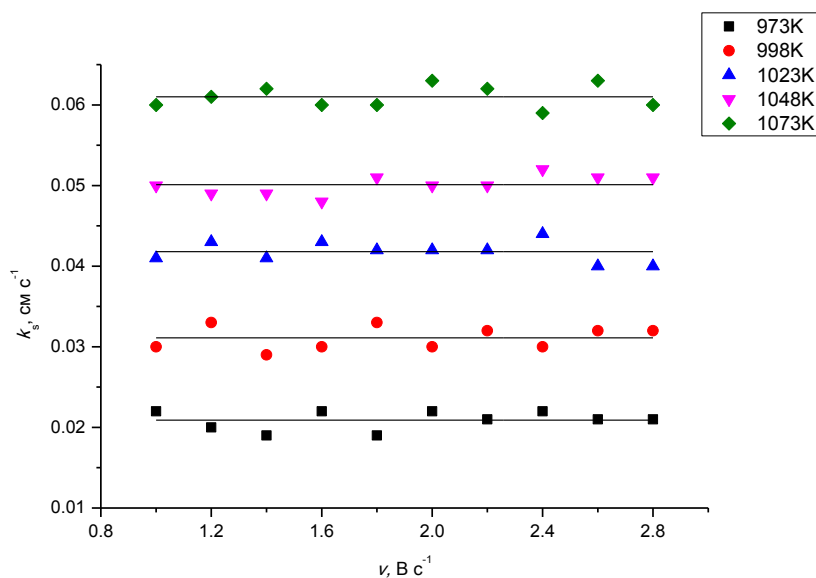


Рис. 1. Зависимость стандартных констант скорости переноса заряда редокс-пары Cr (III) / Cr (II) от скорости развертки потенциала при различных температурах. Расплав NaCl — KCl — CrCl<sub>3</sub>, концентрация CrCl<sub>3</sub> — 0,089 ммоль см<sup>-3</sup>

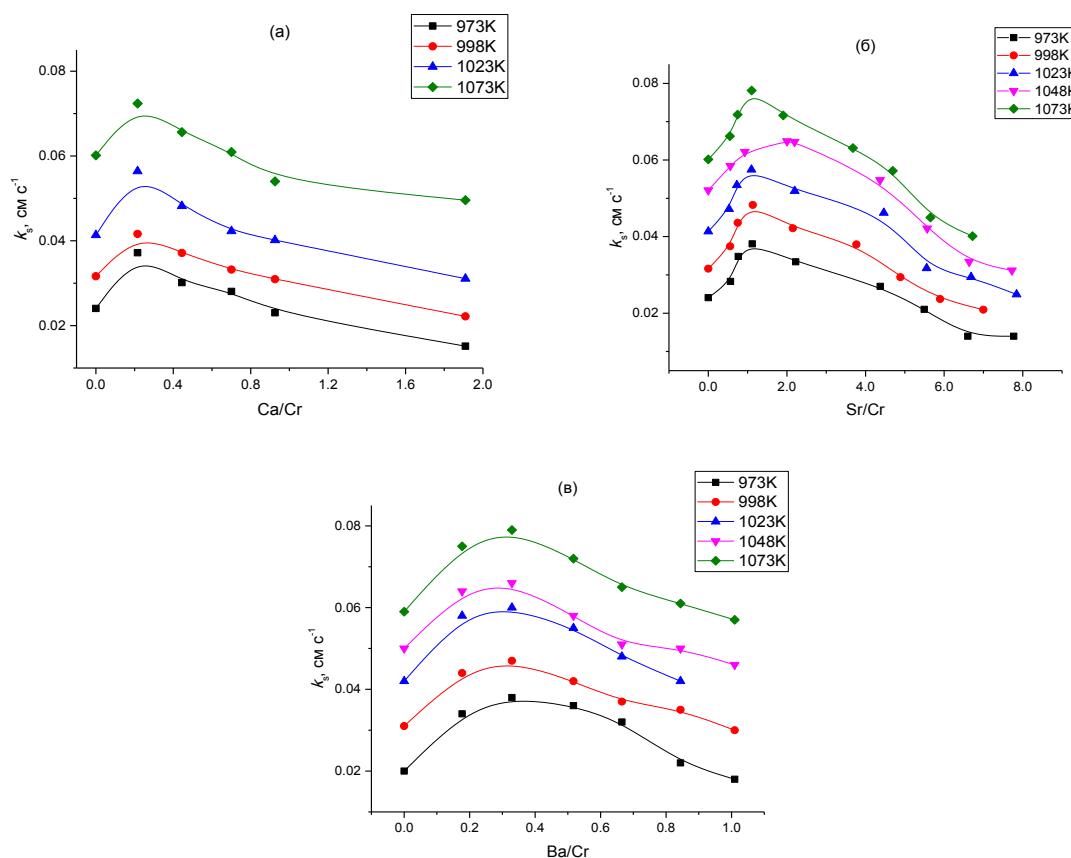


Рис. 2. Зависимости  $k_s$  от мольного соотношения Ca<sup>2+</sup> / Cr (III) (а); Sr<sup>2+</sup> / Cr (III) (б); Ba<sup>2+</sup> / Cr (III) (г). Расплав — NaCl — KCl — CrCl<sub>3</sub> — MeCl<sub>2</sub>, где Me — Ca; Sr, Ba; скорость поляризации 2,0 В с<sup>-1</sup>

Температурные зависимости для  $k_s^{\text{Max}}$  при введении в расплав различных хлоридов щелочноземельных металлов могут быть описаны с помощью следующих эмпирических уравнений:

$$\lg k_s^{\text{Max}}(\text{Ca}) = (1,958 \pm 0,393) - (2978 \pm 400)/T, \quad (4)$$

$$\lg k_s^{\text{Max}}(\text{Sr}) = (1,826 \pm 0,158) - (3146 \pm 165)/T, \quad (5)$$

$$\lg k_s^{\text{Max}}(\text{Ba}) = (1,714 \pm 0,219) - (3362 \pm 215)/T. \quad (6)$$

В расплаве NaCl — KCl — CrCl<sub>3</sub> энергия активации переноса электрона составляет (79,6 ± 4,1) кДж моль<sup>-1</sup>, а энергия активации, рассчитанная по зависимостям (4) – (6), составляет (57,0 ± 7,7), (60,3 ± 3,2) и (64,4 ± 4,1) кДж моль<sup>-1</sup> для расплавов NaCl — KCl — CrCl<sub>3</sub> — CaCl<sub>2</sub>, NaCl — KCl — CrCl<sub>3</sub> — SrCl<sub>2</sub>, NaCl — KCl — CrCl<sub>3</sub> — BaCl<sub>2</sub> соответственно.

Замена катионов натрия и калия на катионы щелочноземельных металлов во второй координационной сфере комплексов хрома, вследствие их большого ионного потенциала, приводит к уменьшению прочности комплексов и увеличению длины связей Cr–Cl в комплексах хрома. Согласно теории элементарного акта переноса заряда, большие по размеру и менее прочные комплексы требуют меньшей энергии реорганизации перед собственно процессом переноса электрона, и, следовательно, электродная реакция протекает с более высокой скоростью [8].

## Литература

1. Стулов Ю. В., Кузнецов С. А. Влияние второй координационной сферы на стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары Cr (III) / Cr (II) в хлоридных расплавах // Расплавы. 2011. № 4. С. 32–40.
2. Stulov Yu. V., Kuznetsov S. A. The standard rate constants of charge transfer for the Cr (III) / Cr (II) couple in NaCl — KCl — CrCl<sub>3</sub> and NaCl — KCl — K<sub>3</sub>CrF<sub>6</sub> molten salts // ECS Transactions. 2010. Vol. 33, Iss. 7. P. 329–335.
3. Влияние катионов бария на стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пар тугоплавких металлов в солевых расплавах / Ю. В. Стулов и др. // Сборник тезисов докладов III Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств 17–19 ноября 2014 г.». СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2014. С. 170–171.
4. Стулов Ю. В., Кузнецов С. А. Влияние катионов бария на кинетику переноса заряда редокс-пары Cr (III) / Cr (II) в расплавленных хлоридах щелочных металлов // II Всероссийская научная конференция с международным участием, посвященная памяти академика В. Т. Калинникова «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов». Спецвыпуск. Апатиты: КНЦ РАН. С. 277–278.
5. Stulov Yu. V., Kuznetsov S. A. Influence of Ba<sup>2+</sup> cations on the electrochemical behavior of the Cr (III) / Cr (II) redox couple in alkali halide melts // Proceedings of 10th International Conference on Molten Salt Chemistry and Technology and 5th Asian Conference on Molten Salt Chemistry and Technology (10–14 June 2015, Shenyang, China. Shenyang). Shenyang: Northeastern University, 2015. P. 142–147.
6. Попова А. В., Кузнецов С. А. Влияние катионов Ba<sup>2+</sup> на кинетику переноса заряда редокс-пары Nb (V) / Nb (IV) в хлоридно-фторидных расплавах // IV Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств» (14–16 ноября 2016 г.). СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2016. С. 171–173.
7. Nicholson R. S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // Anal. Chem. 1965. Vol. 37, no. 11. P. 1351–1355.
8. Кришталик Л. И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1982. 224 с.

## Сведения об авторах

### Стулов Юрий Вячеславович

кандидат химических наук

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

stulov@chemy.kolasc.net.ru

### Кузнецов Сергей Александрович

доктор химических наук

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

kuznet@chemy.kolasc.net.ru

### Stulov Yuriy Viacheslavovich

PhD (Chemistry)

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
stulov@chemy.kolasc.net.ru

### Kuznetsov Sergey Aleksandrovich

Dr. Sc. (Chemistry)

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
kuznet@chemy.kolasc.net.ru

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ $M^{2+} \cdot [Ti(3)F_6]^{3-} + 12MCl_2$ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Ю. В. Стулов, В. Г. Кременецкий, С. А. Кузнецов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

### Аннотация

Методами квантовой химии проведено исследование закономерностей взаимодействия комплексной частицы  $[Ti(3)F_6]^{3-}$  с внешнесферной оболочкой и окружением. Произведен прямой расчет энергий взаимодействия фрагментов второй координационной сферы как с самим комплексом, так и с фрагментом внешнего окружения. Во всех исследованных системах состав наиболее стабильной частицы —  $M^{2+} \cdot [Ti(3)F_6]^{3-}$  (Me — Mg, Ca, Sr). На основании этих данных и дополнительных расчетов, относящихся к фрагментам указанных систем, сделан вывод об образовании в этих системах устойчивых частиц «комплекс — внешнесферная оболочка».

### Ключевые слова:

модельные системы, фторидный комплекс титана, DFT-расчеты, стабильные частицы, энергия взаимодействия.

## INVESTIGATION OF THE INTERACTIONS IN MODEL SYSTEM $M^{2+} \cdot [Ti(3)F_6]^{3-} + 12MCl_2$ BY QUANTUMCHEMICAL METHODS

Yu. V. Stulov, V. G. Kremenetsky, S. A. Kuznetsov

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the  
Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

### Abstract

Interaction regularities of the complex particle  $[Ti(3)F_6]^{3-}$  with an outer-sphere shell and an external environment have been studied by quantum chemistry methods. A direct calculation of the interaction energies of the fragments of the second coordination sphere both with the complex itself and with a fragment of the external environment was performed. In all the studied system, the composition of the most stable particle was  $M^{2+} \cdot [Ti(3)F_6]^{3-}$  (Me — Mg, Ca, Sr). Based on these data and additional calculations pertaining to the fragments of these systems, it was concluded that stable-particle complexes are formed in these systems "complex — outer-sphere shell".

### Keywords:

model systems, titanium fluoride complex, DFT calculations, stable particles, interaction energy.

Ранее [1–7] при квантовохимических исследованиях модельных систем  $nM^+ \cdot [NbF_7]$ ,  $nM^+ \cdot [NbCl_6]$ ,  $nM^+ \cdot [CrCl_6]$  ( $M^+$  — Na, K, Cs;  $n = 1 \div n_{lim}$ ) (системы типа I), включающих в себя анионный комплекс с внешнесферной (BC) катионной оболочкой, было обнаружено, что наибольшей термодинамической устойчивостью обладают составы с некоторым промежуточным числом BC катионов  $n_{max} < n_{lim}$ , где  $n_{max}$  — число BC катионов в составе комплекса, обладающего максимальной устойчивостью;  $n_{lim}$  — предельное количество BC катионов, удерживаемых данным комплексом. Иначе говоря, квантовохимические расчеты указывают, что наиболее стабильными являются отнюдь не те частицы, состав второй координационной сферы (КС) которых равен или близок к предельному в кристаллохимическом отношении. Полученные выводы были подкреплены сопоставлением расчетных энергий активации с экспериментальными константами скорости переноса заряда для ряда электрохимических систем. Оказалось, что соотношение величин энергий активации в ряду BC катионов Na — K — Cs, соответствующее электрохимическим данным, наблюдается для составов, которые являются максимально устойчивыми либо имеют по сравнению с ними на один-два BC-катиона больше. Но никогда соответствие экспериментальных и квантовохимических данных не наблюдается для составов с  $n < n_{max}$ .

В других наших работах [8, 9] был предложен подход для оценки устойчивости частиц с различным составом второй координационной сферы комплексов в более сложных модельных системах  $M^+_3Cr(3)Cl_6 + 18MCl$  и  $M^{2+}Ti(4)F_6 + 12MCl_2$ , где  $M^{2+}$  — Mg, Ca, Sr, Ba (системы типа II). На примере этих модельных систем установлено, что состав фрагментов, обладающих максимальной устойчивостью, совпадает или близок к составу наиболее стабильных частиц в системах I. Представляет интерес, как изменится состав наиболее устойчивых частиц при переходе от системы  $M^{2+}Ti(4)F_6 + 12MCl_2$  к  $M^{2+}Ti(3)F_6 + 12MCl_2$ .



Цель данной работы — квантовохимическое обоснование существования в расплавах галогенидов щелочных металлов устойчивых комплексных частиц, образованных галогенидным комплексом переходного металла и внешнесферной оболочкой определенного состава на примере модельной системы  $M^{2+} \cdot [Ti(3)F_6]^{3-} + 12MCl_2$ .

Расчет энергий структур проведен с помощью пакета квантовохимических программ Firefly [10], частично основанного на кодах программы GAMESS(US) [11], методами теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP. Для атомов F и Cl был использован квазирелятивистский базис Stuttgart RLC ECP [12], для Ti, Ca и Sr — базис Stuttgart RSC 1997 ECP [13], а для Mg — CRENBL ECP [14]. Все приведенные данные соответствуют истинным минимумам на поверхности потенциальной энергии (отсутствуют мнимые частоты в колебательном спектре).

Основные расчетные величины:  $E_{os}$  — энергия взаимодействия внешнесферной оболочки ( $M^{2+}_n$ ) с комплексом  $[Ti(3)F_6]^{3-}$ ;  $E_{int}(M_n \cdot rest)$  — энергия взаимодействия ( $M^{2+}_n$ ) с оставшейся (за вычетом комплекса и внешнесферной катионной оболочки) частью модельной системы  $R(n)$ ;  $E_{int}(M_n \cdot com)$  — энергия взаимодействия частицы  $P$ , состоящей из комплекса и внешнесферного окружения ( $M_n$ ). Величина параметра  $n$  варьировалась от 0 до 8 для систем типа II и от 0 до 4 для систем типа I.

На рисунке 1 представлены зависимости  $E_{os}$  от числа внешнесферных катионов ( $a$ ) для систем I и для систем II ( $b$ ), рассчитанные по соотношению:

$$E_{os} = E(S) - E(com) - nE(M^{2+}), \quad (1)$$

где  $E(S)$ ,  $E(com)$ ,  $E(M^{2+})$  — энергии системы I (или аналогичного фрагмента системы II) и свободных комплекса  $[TiF_6]^{3-}$  и катиона  $M^{2+}$  соответственно. В обоих случаях энергия образования внешнесферной оболочки имеет минимум при  $n = 3$ .

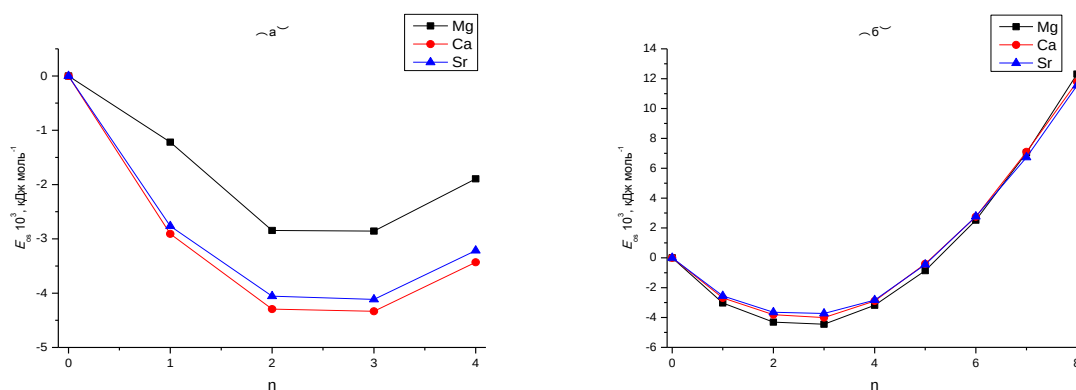


Рис. 1. Зависимость энергии образования внешнесферной оболочки  $E_{os}$  комплекса  $[TiF_6]^{3-}$  от числа ВС катионов:

$a$  — модельные системы  $nM^{2+}Ti(3)F_6$ ;  $b$  — соответствующие фрагменты модельных систем  $nM^{2+}Ti(3)F_6 + 12MCl_2$

Смещение минимума при переходе от систем I к системам II не происходит, и это позволяет использовать выводы, полученные для систем типа I в качестве первичной оценки. Тем не менее контрольный расчет структуры систем II желателен, так как дает возможность в некоторых специфических случаях выявить изменение состава первой лигандной оболочки атома-комплексобразователя вследствие взаимодействия с внешним окружением исходного комплекса, содержащегося в системе I. Ранее установлено [9], что для комплексов  $[TiF_6]^{2-}$  параметр  $n_{max}$  равен 2. В свою очередь комплексный анион  $[Ti(3)F_6]^{3-}$  сильнее взаимодействует с внешнесферными катионами по сравнению с комплексом  $[Ti(4)F_6]^{2-}$ , поэтому на графике зависимости  $E_{os}$  от  $n$  наблюдается смещение  $n_{max}$  в большую сторону.

В отличие от систем типа I, в системах II становится возможным прямой расчет энергий взаимодействия внешнесферной оболочки с комплексом и остальной частью системы. Если энергия взаимодействия ВС оболочки с комплексом превышает энергию ее взаимодействия с внешним окружением, можно говорить о наличии в системе такого динамического равновесия, которое обеспечивает существование достаточно стабильных комплексных частиц определенного ВС-состава.

На рисунке 2,  $a$  приведена зависимость энергии взаимодействия  $E_{int}(p)$  фрагмента  $nM^{2+}TiF_6^{3-}$  с внешним окружением от числа ВС-катионов  $n$  (система II). Энергия этого взаимодействия минимальна (по модулю) при  $n = 1$ .

Таким образом, состав указанного фрагмента, при котором его взаимодействие с окружением минимально ( $n = 1$ ), отличается от наиболее устойчивого состава ( $n = 3, 2$ ), полученного с использованием системы типа I.

Рассмотрим зависимость величины  $\Delta E$ , представленную на рис. 2,  $b$ . Она получена следующим образом. Вначале рассчитаны два типа энергии взаимодействия ВС катионной оболочки ( $M_n$ ): 1) энергия взаимодействия с комплексом  $E_{int}(M_n \cdot com)$ ; 2) энергия взаимодействия с оставшейся частью системы II  $E_{int}(M_n \cdot rest)$ . Приведенная на рис. 2,  $b$  величина  $\Delta E$  равна разности этих энергий:

$$\Delta E = E_{\text{int}}(M_n \cdot \text{rest}) - E_{\text{int}}(M_n \cdot \text{com}). \quad (2)$$

Энергия  $\Delta E$  соответствует равновесию:



где  $A$  — комплекс  $[\text{Ti}(3)\text{F}_6]^{3-}$ ;  $B$  — внешнесферная оболочка  $(M^{2+})_n$ ;  $C$  — оставшаяся часть системы. При  $\Delta E > 0$  предпочтительным является существование частицы типа  $AB$ , т. е.  $(M^{2+})_n \cdot \text{Ti}(3)\text{F}_6^{3-}$ .

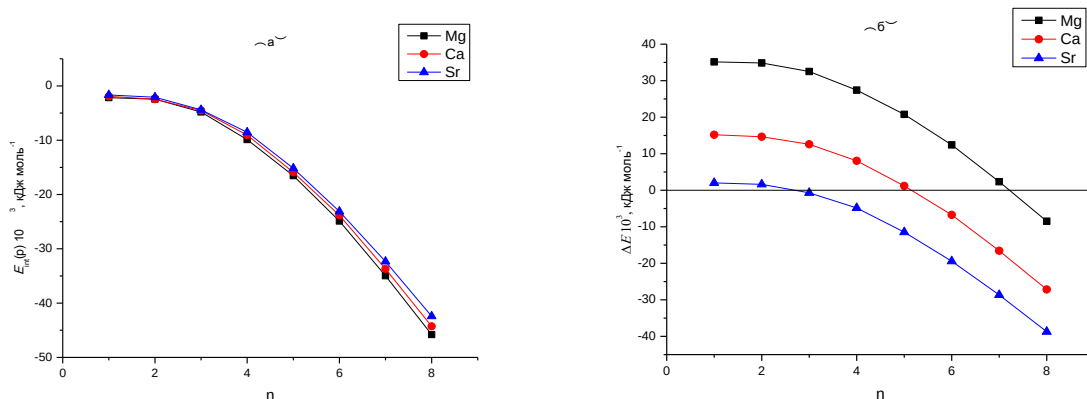


Рис. 2. Зависимости энергий  $E_{\text{int}}(p)$  (а) и  $\Delta E$  (б) от числа ВС-катионов фрагмента  $nM^{2+} \cdot [\text{TiF}_6]^{3-}$

Как видно из рис. 2, б, наиболее устойчивым, а значит, доминирующим в системе II, оказался состав фрагмента  $M^{2+} \cdot [\text{Ti}(3)\text{F}_6]^{3-}$  с  $n = 1$ . Такие фрагменты следует считать единой частицей, относительно слабо связанной с внешним окружением, их состав отличается от состава наиболее стабильных частиц в системах I. Частица  $M^{2+} \cdot [\text{Ti}(3)\text{F}_6]^{3-}$  являются электроактивной в процессах переноса заряда.

В отличие от систем с комплексом  $\text{Ti}(4)$  [9], в наших системах наблюдается следующая закономерность: при замене ВС-катионов с Mg на Ca и Sr область стабильности частиц ( $\Delta E > 0$ ) уменьшается (рис. 2, б), и если для Mg число ВС-катионов может достигать до 7, то в системе с ВС Ca  $n$  находится в пределах 1–5, а со Sr —  $n = 1$ –2.

При этом значения  $\Delta E$  на два порядка превышает величину  $RT$  при  $T \sim 1000$  К, т. е. при подобных температурах расплава состав указанной частицы сохраняется неизменным. Заметим, что речь, конечно же, не идет о существовании в расплаве частиц с жесткой геометрической структурой. Динамический процесс межионного обмена энергией вызывает постоянные деформации, разрушение одних структурных связей и образование других. Но среднестатистически доминирующие составы частиц «комплекс плюс ВС-оболочка» должны быть близки к вышеупомянутым. Это подтверждают, в частности, и результаты работ [1–7].

Анализ взаимодействий в системах типа I и II на примере комплексов  $\text{Ti}(3)$  показал, что существуют расхождения между составом наиболее устойчивых комплексных частиц в этих системах. Учет взаимодействия частицы «комплекс плюс ВС-оболочка» с окружающими ее ионами дает гораздо более точную оценку состава. Таким образом, на примере модельной системы состава  $nM^{2+} + \text{Ti}(3)\text{F}_6$  показано, что расчет только величины  $E_{\text{os}}$  не позволяет дать достоверную информацию о составе электроактивных частиц. Следующий шаг, повышающий точность таких оценок, — переход при расчетах на полноэлектронные базисные функции с последующим анализом полученных структур по методу Бейдера.

## Литература

1. Необычное влияние второй координационной сферы на стандартные константы скорости переноса заряда редокс\_пары Nb (V) / Nb (IV) в хлоридно-фторидных расплавах / С. А. Кузнецов и др. // ДАН. 2009. Т. 428, № 6. С. 770–773.
2. Квантовохимический подход к оценке состава устойчивых комплексных частиц в расплавах галогенидов щелочных металлов / В. Г. Кременецкий и др. // ДАН. 2011. Т. 437, № 6. С. 782–784.
3. Кременецкий В. Г., Кременецкая О. В., Фофанов А. Д. Влияние внешнесферной оболочки на параметры комплексов ниобия: квантовохимический расчет // Расплавы. 2011. № 3. С. 33–37.
4. Stulov Yu. V., Kremenetsky V. G., Kuznetsov S. A. Effect of the second coordination sphere on the standard rate constants of charge transfer for the Cr (III) / Cr (II) redox couple in chloride melts // ECS Transactions. 2012. Vol. 50, no. 11. P. 135–152.
5. Stulov Yu. V., Kremenetsky V. G., Kuznetsov S. A. influence of the second coordination sphere on the electrochemical behavior of chromium complexes in chloride melts: Experimental and calculation methods / Yu. V. Stulov, V. G. Kremenetsky, S. A. Kuznetsov // Int. J. Electrochem. Sci. 2013. Vol. 8. P. 7327–7344.
6. Квантово-химическое обоснование образования устойчивых комплексных частиц в расплавах галогенидов щелочных металлов / В. Г. Кременецкий и др. // ДАН. 2013. Т. 452, № 3. С. 290–293.

7. Стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары Nb (V) / Nb (IV) в хлоридно-фторидных расплавах: экспериментальные и расчетные методы / А. В. Попова и др. // Электрохимия. 2010. Т. 46, № 6. С. 714–722.
8. Кременецкий В. Г., Кузнецов С. А. Квантовохимическое исследование состава устойчивых комплексных частиц в расплавах галогенидов щелочных металлов // Вестник КНЦ РАН. 2013. № 4. С. 74–78.
9. Кременецкий В. Г., Ветрова Д. А., Кузнецов С. А. Параметры взаимодействия комплекса с окружением в модельных квантовохимических системах  $M^{2+} \cdot TiF_6 + 12MCl_2$  // Тезисы докладов IV международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств» (14–16 ноября 2016 г.). СПб.: СПбГТИ(ТУ). С. 105.
10. Granovsky A. A. Firefly version 7.1.G. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
11. General atomic and molecular electronic structure system / M. W. Schmidt et al. // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. P. 1347–1363.
12. Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13–17 / A. Bergner et al. // Mol. Phys. 1993. Vol. 80. P.1431–1441.
13. Relativistic and correlation effects for element 105 (hafnium, Ha): a comparative study of M and MO (M = Nb, Ta, Ha) using energy-adjusted ab initio pseudopotentials / M. Dolg et al. // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. P. 5852–5859.
14. Pacios L. F., Christiansen P. A. Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators. I. Li through Ar // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82. P. 2664–2671.

#### *Сведения об авторах*

##### **Стулов Юрий Вячеславович**

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
stulov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Кременецкий Вячеслав Георгиевич**

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
kreme\_vg@chemy.kolasc.net.ru

##### **Кузнецов Сергей Александрович**

доктор химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
kuznet@chemy.kolasc.net.ru

##### **Stulov Yuriy Vyacheslavovich**

PhD (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
stulov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Kremenetsky Vyacheslav Georgievich**

PhD (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
kreme\_vg@chemy.kolasc.net.ru

##### **Kuznetsov Sergey Aleksandrovich**

Dr. Sc. (Chemistry), I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia  
kuznet@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.462-467

УДК 541.135.3

## **ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ИТТЕРБИЯ НА НИКЕЛЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ В РАСПЛАВЕ NaCl–KCl**

**И. В. Толстобров, О. В. Елькин, А. Н. Бушуев, Д. А. Кондратьев, Д. А. Козулин**

*Вятский государственный университет, г. Киров, Россия*

#### **Аннотация**

Методом циклической вольтамперометрии изучен механизм восстановления ионов иттербия в расплаве NaCl–KCl + 5 мас. % YbCl<sub>3</sub> в интервале 973–1123 К на инертном электроде. Показано, что процесс обратим и включает стадию перезаряда  $Yb^{3+} + e = Yb^{2+}$ . Определены коэффициенты диффузии ионов Yb<sup>3+</sup> и величина энергии активации. Потенциостатическим электролизом при 1023 К на поверхности никелевого катода синтезированы интерметаллические соединения иттербий–никель. Методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии состав покрытия на образцах определен как Yb<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> и YbNi<sub>5</sub>.

**Ключевые слова:**

иттербий, никель, циклическая вольтамперометрия, потенциостатический электролиз.

**RECOVERY OF YTTERBIUM IONS ON A NICKEL SUBSTRATE IN NaCl–KCl MELT**

*I. V. Tolstobrov, O. V. El'kin, A. N. Bushuev, D. A. Kondrat'yev, D. A. Kozulin*

*Vyatka State University, Kirov, Russia*

**Abstract**

The mechanism of the reduction of ytterbium ions in NaCl–KCl melt + 5 % by weight YbCl<sub>3</sub> has been studied by cyclic voltammetry in the interval of 973–1123 K on an inert electrode. It has been shown that the process is reversible and includes the recharge stage  $\text{Yb}^{3+} + e = \text{Yb}^{2+}$ . The diffusion coefficients of Yb<sup>3+</sup> ions and the activation energy were determined. Ytterbium–nickel intermetallic compounds were synthesized by potentiostatic electrolysis on the surface of nickel cathode at 1023 K. These samples were characterized by XRD and SEM, their composition was determined as Yb<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> and YbNi<sub>5</sub>.

**Keywords:**

*ytterbium, nickel, cyclic voltammetry, potentiostatic electrolysis.*

**Введение**

Известно, что в хлоридных расплавах иттербий может присутствовать как в виде трех-, так и двухзарядных ионов. Вопросам электрохимического восстановления ионов иттербия посвящен ряд работ различных исследователей. Так, в работе [1] авторы измеряли условный стандартный потенциал системы Yb(III)/Yb(II) в расплаве LiCl–KCl относительно платинового электрода сравнения и получили его температурную зависимость. Электрохимическое поведение ионов иттербия в хлоридных расплавах CsCl, NaCl–KCl, NaCl–CsCl и значения коэффициентов диффузии ионов иттербия изучали в работах [2–6]. В соответствии с этими данными, реакция  $\text{Yb(III)} + e = \text{Yb(II)}$  во всех изученных расплавах является обратимой и контролируется процессами массопереноса. Также в работе [7] авторы выяснили, что процесс перезаряда ионов иттербия протекает квазиобратимо. По данным работы [8], авторы различными электрохимическими методами исследовали поведение ионов Yb(III) в расплавах NaCl–KCl, KCl и CsCl. Рассчитаны коэффициенты диффузии ионов Yb(III) и Yb(II), а также выведены уравнения температурных зависимостей условных стандартных окислительно-восстановительных потенциалов  $E_{\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}}^*$ . Электрохимическое восстановление ионов Yb(III) на активном никелевом электроде изучали в системах LiCl–KCl [9], NaCl–KCl [10]. Установлено, что процесс восстановления протекает в две стадии с образованием ионов Yb(II), а затем — сплавообразование иттербия с никелем с образованием фаз Yb<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>. Кроме того, авторы работ [7, 11] показали возможность синтеза различных интерметаллидов иттербия с алюминием.

Целью данной работы было определение режимов электровосстановления ионов иттербия в расплаве NaCl–KCl + YbCl<sub>3</sub> на инертном электроде, а также получение интерметаллических соединений (ИМС) иттербий–никель потенциостатическим электролизом.

**Экспериментальная часть**

Хлориды натрия и калия квалификации «ХЧ» предварительно сушили под вакуумом с подъемом температуры до 900 К, а затем сплавляли в кварцевой ячейке в пропорциях, соответствующих эквимольному составу. Трихлорид иттербия квалификации «ХЧ» обезжизивали тетрахлоридом углерода по методике, описанной в работе [12]. Перед опытом кварцевую ячейку с загруженной солевой смесью нагревали при динамическом вакуумировании, по достижении рабочей температуры заполняли очищенным аргонном. Концентрацию трихлорида иттербия определяли после опыта комплексонометрическим титрованием «трилоном Б» [13].

Исследования методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) проводили в трехэлектродной ячейке, схема которой представлена на рис. 1. В качестве рабочего электрода использовали молибденовую проволоку площадью 0,66 см<sup>2</sup>, которую перед опытом полировали до зеркального блеска. Электродом сравнения служил серебряный электрод [14], представляющий собой серебряную проволоку, запаянную в кварцевую капсулу с отверстием, забитым асбестом, внутри капсулы находился расплав NaCl–KCl с добавлением 5 мол. % AgCl. Температурная зависимость потенциала данного электрода сравнения относительно хлорного электрода описывается функцией [14]:

$$E = -1,11 - 2,58 \cdot 10^{-4} \cdot T, \quad (1)$$

где  $E$  — электродвижущая сила гальванического элемента, составленного из хлорного и серебряного электродов сравнения;  $T$  — температура опыта, К.

Пластина из стеклоуглерода служила вспомогательным электродом, контейнером для расплава — тигель из стеклоуглерода. Экспериментальные данные снимали с помощью потенциостата-гальваностата «Р–150И» производства фирмы «Elins». Скорость развертки потенциала менялась в диапазоне 0,05–0,5 В/с. Рабочие температуры составляли 973–1123 К. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили с использованием

модуля рентгеновской дифрактометрии “XRD-7000S” (Shimadzu). Кроме того, проводили изучение шлифа методом сканирующей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа “JEOL JSM-6510 LV”.

Опыты на активном катоде также проводили в трехэлектродной ячейке, схема которой представлена на рис. 1. В качестве рабочего электрода использовали никелевую проволоку, площадь электрода  $0,66 \text{ см}^2$ . Получение интерметаллических соединений электролизом расплава  $\text{NaCl-KCl} + 5 \text{ мас. \% YbCl}_3$  на никелевом катоде проводили при  $1023 \text{ K}$ .

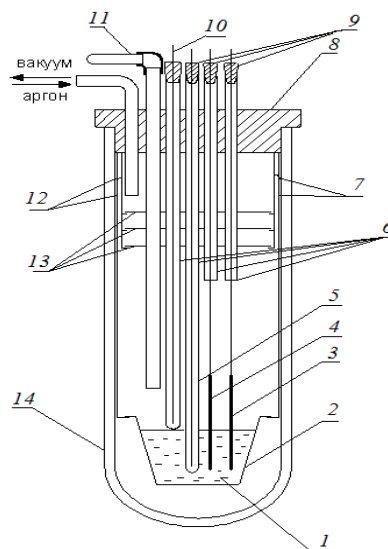


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки:

- 1 — исследуемый солевой расплав; 2 — стеклоуглеродный тигель;  
3 — вспомогательный электрод (стеклоуглерод); 4 — рабочий электрод; 5 — серебряный электрод сравнения;  
6 — направляющие кварцевые трубки; 7, 12 — подвес из молибденовой проволоки;  
8, 9 — пробки из вакуумной резины; 10 — контрольная термопара; 11 — сбрасыватель;  
13 — защитные молибденовые экраны; 14 — кварцевая ячейка

## Результаты и их обсуждение

*Циклическая вольтамперометрия на молибденовом электроде.* Типичная вольтамперограмма, снятая на инертном молибденовом электроде, приведена на рис. 2. Наблюдаются катодный пик при потенциале  $-580 \text{ мВ}$  и соответствующий ему анодный пик тока при потенциале  $-330 \text{ мВ}$ , величина которого близка к величине катодного пика тока во всем изученном интервале температур.

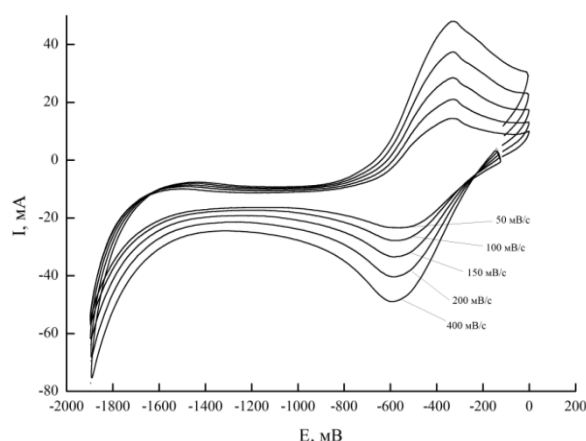


Рис. 2. Вольтамперограмма расплава  $\text{NaCl-KCl} + 5 \text{ мас. \% YbCl}_3$ , снятая на молибденовом катоде при  $T = 1023 \text{ K}$ , скорость развертки  $50\text{--}400 \text{ мВ/с}$ , электрод сравнения — серебряный

Как видно из рис. 2, с увеличением скорости развертки потенциала растет величина катодного тока, а изменения потенциала пика тока практически не наблюдается. При этом плотность тока пика линейно возрастает от квадратного корня из скорости развертки потенциала при каждой исследованной температуре.

Указанные критерии позволяют утверждать, что данная реакция обратима и контролируется процессами массопереноса [15, 16]. Таким образом, число электронов, принимающих участие в электродной реакции, можно рассчитать по уравнению [15, 16]:

$$E_{PA} - E_{PC} = 2,22 \frac{RT}{nF}, \quad (2)$$

где  $E_{PA}$  и  $E_{PC}$  — потенциалы анодного и катодного пиков тока с учетом омического падения напряжения соответственно;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $F$  — постоянная Фарадея;  $n$  — число электронов.

Для всех значений температур, при которых проводились эксперименты, рассчитанные значения  $n$  близки к единице и составляют  $0,8 \pm 0,2$ . Это позволяет предположить, что данные пики тока обусловлены протеканием реакции  $Yb(III) + e = Yb(II)$ .

Коэффициенты диффузии ионов  $Yb(III)$  в расплаве  $NaCl-KCl + 5 \text{ мас. \% } YbCl_3$  были рассчитаны по уравнению Рендлса — Шевичка для обратимого процесса [15]:

$$I_p = 0,446(nF)^{3/2} C_0 S \left( \frac{Dv}{RT} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где  $I_p$  — ток пика, А;  $S$  — площадь поверхности катода,  $cm^2$ ;  $C_0$  — концентрация ионов  $Yb(III)$  в объеме электролита,  $mol/cm^3$ ;  $D$  — коэффициент диффузии,  $cm^2/c$ ;  $v$  — скорость развертки потенциала, В/с. Данные расчета представлены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты диффузии ионов иттербия в расплаве  $NaCl-KCl + 5 \text{ мас. \% } YbCl_3$  при различных температурах

| $T, K$ | $D \cdot 10^5, cm^2/c$ | $(1/T) \cdot 1000, K^{-1}$ |
|--------|------------------------|----------------------------|
| 973    | $2,3 \pm 0,1$          | 1,03                       |
| 1023   | $2,9 \pm 0,2$          | 0,98                       |
| 1073   | $3,8 \pm 0,2$          | 0,93                       |
| 1123   | $4,6 \pm 0,2$          | 0,89                       |

Значения коэффициентов диффузии закономерно растут с повышением температуры. Зависимость коэффициентов диффузии от температуры описывается уравнением Аррениуса, из которого может быть рассчитана энергия активации диффузии ионов  $Yb(III)$ :

$$-\frac{E_A}{2,3RT} = \frac{\lg D}{(1/T)}, \quad (4)$$

где  $E_A$  — энергия активации процесса диффузии, кДж/моль. Согласно расчету, значение энергии активации составит  $47,3 \pm 0,3$  кДж/моль. Механизм разряда ионов иттербия на инертном электроде, а также величины коэффициентов диффузии и энергии активации для изученного расплава согласуются с данными для других хлоридных систем [2–6].

*Циклическая вольтамперометрия на никелевом электроде.* Типичная вольтамперограмма, снятая на активном никелевом электроде, приведена на рис. 3.

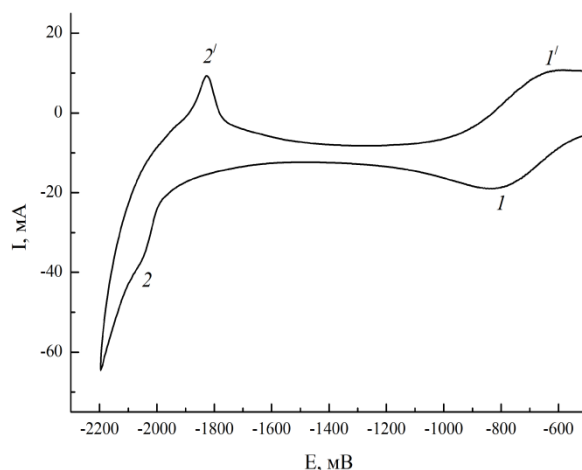


Рис. 3. Вольтамперограмма расплава  $NaCl-KCl + 5 \text{ мас. \% } YbCl_3$ , снятая на никелевом катоде при  $T = 1023 K$ , скорость развертки 100 мВ/с, электрод сравнения — серебряный

На данной кривой кроме пиков 1–1' процесса перезаряда  $Yb(III) + e \leftrightarrow Yb(II)$  появляются катодный пик 2 и соответствующий ему анодный пик тока 2'. Как было показано в работах [7, 9, 10, 17], подобный характер кривой говорит о протекании процесса сплавообразования. Основываясь на этих данных, проводили электролиз

при потенциале катодного пика тока 2, в результате чего на поверхности катода формировались новые фазы, предположительно, ИМС состава  $\text{Yb}_x\text{Ni}_y$ . Режимы электролиза и результаты РФА полученных образцов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Составы фаз ИМС, образующихся при различных режимах электролиза

| $E$ , мВ | Продолжительность, ч | Состав фазы по данным РФА                     |
|----------|----------------------|-----------------------------------------------|
| -2000    | 1                    | $\text{Yb}_2\text{Ni}_{17}$                   |
|          | 0,5                  | $\text{Yb}_2\text{Ni}_{17}$                   |
| -2050    | 1                    | $\text{Yb}_2\text{Ni}_{17}$ , $\text{YbNi}_5$ |
|          | 0,5                  | $\text{Yb}_2\text{Ni}_{17}$ , $\text{YbNi}_5$ |
| -2100    | 1                    | $\text{Yb}_2\text{Ni}_{17}$ , $\text{YbNi}_5$ |
|          | 0,5                  | $\text{Yb}_2\text{Ni}_{17}$ , $\text{YbNi}_5$ |

Примечание.  $T = 1023$  К.

Несмотря на то что на катодной кривой (рис. 3) фиксируется только катодный пик тока 2, по данным РФА образуются два ИМС  $\text{Yb}_2\text{Ni}_{17}$  и  $\text{YbNi}_5$ . По-видимому, это свидетельствует о том, что потенциалы их формирования близки между собой. Согласно диаграмме состояния [18], в системе иттербий — никель существует большее число фаз. Но, вероятно, фазы  $\text{YbNi}_3$ ,  $\text{YbNi}_2$ ,  $\text{YbNi}$  могут формироваться только в равновесных условиях, которыми потенциостатический электролиз не является [19, 20].

На рисунке 4 представлена типичная фотография шлифа образца, полученного сканирующей электронной микроскопией. Используя микрорентгеноспектральный анализ, было установлено, что на поверхности никеля образуется покрытие, состоящее из смеси фаз состава  $\text{Yb}_2\text{Ni}_{17}$  и  $\text{YbNi}_5$ . Аналогичные результаты были получены в расплавах  $\text{LiCl-KCl}$  [99] при 723 К и  $\text{NaCl-KCl}$  [10] при 973 К.

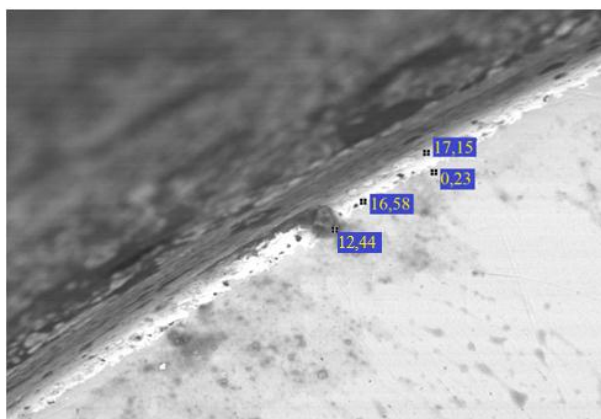


Рис. 4. Фотография шлифа никель-иттербий, полученного электролизом при потенциале  $E = -2050$  мВ в течение 0,5 ч,  $T = 1023$  К (содержание иттербия в сплаве указано в мольных процентах)

## Заключение

В работе показано, что в эквимольном расплаве  $\text{NaCl-KCl}$  в интервале температур 973–1123 К процесс катодного восстановления ионов  $\text{Yb}^{3+}$  на инертном электроде включает в себя стадию  $\text{Yb}^{3+} + e = \text{Yb}^{2+}$ . Данная стадия обратима и контролируется процессом массопереноса в расплаве. Были рассчитаны коэффициенты диффузии ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , произведена оценка величины энергии активации процесса диффузии ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в расплаве. При восстановлении ионов  $\text{Yb}^{3+}$  на никелевом катоде в режиме потенциостатического электролиза при температуре 1023 К были получены фазы состава  $\text{Yb}_2\text{Ni}_{17}$  и  $\text{YbNi}_5$ .

## Литература

- Johnson K. E., Mackenzie J. R. Samarium, europium, and ytterbium electrode potentials in  $\text{LiCl-KCl}$  eutectic melt // J. Electrochem. Soc. 1969. Vol. 116, no. 12. P. 1697–1703.
- Новоселова А. В., Смоленский В. В., Осипенко А. Г. Электрохимическое исследование окислительно-восстановительной реакции  $\text{Yb (III)} + e = \text{Yb (II)}$  в расплавленной эвтектике  $\text{LiCl-KCl}$  // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81, вып. 10. С. 1643–1648.
- Смоленский В. В., Новоселова А. В., Бове А. Л. Электрохимические свойства иттербия в расплаве хлорида цезия // Расплавы. 2007. № 6. С. 66–72.
- Смоленский В. В., Новоселова А. В. Математическое моделирование процесса электрохимического восстановления ионов  $\text{Yb (III)}$  в расплаве хлорида цезия. Структура и свойства металлических и шлаковых расплавов: тр. XII Рос. конф. Екатеринбург: ИМет УрО РАН., 2008. Т. 1. С. 127–130.



5. Новоселова А. В., Смоленский В. В., Бове А. Л. Электрохимическое поведение иттербия в эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80, № 10. С. 1632–1637.
6. Новоселова А. В., Смоленский В. В. Электрохимическое исследование окислительно-восстановительной реакции  $\text{Yb (III)} + e = \text{Yb (II)}$  в расплавленной эвтектике  $\text{NaCl-CsCl}$  // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82, вып. 12. С. 1991–1996.
7. Chemical and electrochemical extraction of ytterbium from molten chlorides in pyrochemical processes / Y. Castrillejo et al. // Electroanalysis. 2010. Vol. 23, no. 1. P. 222–236.
8. Kuznetsov S. A., Gaune-Escard M. Proc. 7th Int. Symp. on Molten Salts Chemistry and Technology / eds. by P. Taxis, C. Bessada, M. Cassir, M. Gaune-Escard (Toulouse, France, August 29 — September 2). 2005. Vol. 2. P. 855–859.
9. Iida T., Nohira T., Ito Y. Electrochemical formation of Yb–Ni alloy films by Li codeposition method in a molten  $\text{LiCl-KCl-YbCl}_3$  // Electrochim. Acta. 2003. Vol. 48. P. 1531–1536.
10. Electroreduction of Yb (III) on nickel cathode in molten chloride / L. Guankun et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 1998. Vol. 8. P. 516–519.
11. The influence of electrode material nature on the mechanism of cathodic reduction of ytterbium (III) ions in fused  $\text{NaCl-KCl-CsCl}$  eutectic / A. Novoselova et al. // J. Electroanal. Chem. 2009. Vol. 633. P. 291–296.
12. Ревзин Г. Е. Безводные хлориды редкоземельных элементов и скандия. Методы получения химических реактивов и препаратов. М.: ИРЕА, 1967. Вып. 16. С. 124–129.
13. Рябчиков Д. И., Рябухин В. А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966. 380 с.
14. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973. 247 с.
15. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
16. Bard A. J., Faulkner L. R. Electrochemical methods: fundamentals and applications. N. Y.: John Wiley & Sons, 1980. 483 p.
17. Electrochemistry of thulium on inert electrodes and electrochemical formation of a Tm–Al from molten chlorides Y. Castrillejo et al. // Electrochim. Acta. 2009. Vol. 54. P. 6212–6222.
18. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. В 3 т. / под общ. ред. академика РАН Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.
19. Kardellas S., Servant C., Selhaoui N. Thermodynamic description of the Ni–Yb and Ni–Eu binary systems // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. Vol. 125, no. 1.
20. Thermodynamic assessment of Ni–Yb binary system / D. Zhu et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2016. Vol. 26. P. 1055–1062.

#### *Сведения об авторах*

##### **Толстобров Иван Владимирович**

младший научный сотрудник, Вятский государственный университет, г. Киров, Россия  
usr08669@vyatsu.ru

##### **Бушуев Андрей Николаевич**

младший научный сотрудник, Вятский государственный университет, г. Киров, Россия  
an\_bushuev@vyatsu.ru

##### **Елькин Олег Валентинович**

кандидат химических наук, Вятский государственный университет, г. Киров, Россия  
ov\_elkin@vyatsu.ru

##### **Козулин Денис Анатольевич**

кандидат химических наук, Вятский государственный университет, г. Киров, Россия  
kozulin@vyatsu.ru

##### **Кондратьев Денис Андреевич**

кандидат химических наук, Вятский государственный университет, г. Киров, Россия  
usr06935@vyatsu.ru

##### **Tolstobrov Ivan Vladimirovich**

Junior Researcher, Vyatka State University, Kirov, Russia  
usr08669@vyatsu.ru

##### **Bushuev Andrey Nikolayevich**

Junior Researcher, Vyatka State University, Kirov, Russia  
an\_bushuev@vyatsu.ru

##### **Yel'kin Oleg Valentinovich,**

PhD (Chemistry), Vyatka State University, Kirov, Russia  
ov\_elkin@vyatsu.ru

##### **Kozulin Denis Anatol'yevich**

PhD (Chemistry), Vyatka State University, Kirov, Russia  
kozulin@vyatsu.ru

##### **Kondrat'yev Denis Andreyevich**

PhD (Chemistry), Vyatka State University, Kirov, Russia  
usr06935@vyatsu.ru



## ТВЕРДЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ГАЛЛИЯ. МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Н. А. Шевырев<sup>1,2</sup>, В. М. Скачков<sup>3</sup>, Л. А. Пасечник<sup>3</sup>, С. П. Яценко<sup>3</sup>, Н. А. Сабирзянов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт естественных наук и математики, г. Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия

### Аннотация

Рассматривается влияние высоких температур и состава порошкового наполнителя на структуру и свойства диффузионно-твердеющего припоя на основе галлия для придания сплаву уникальных свойств и расширения областей применения.

### Ключевые слова:

металлический порошок, диффузионно-твердеющие сплавы, припой, структура, свойства, микротвердость, дифференциально-термический анализ.

## SOLID COMPOSITE ALLOYS BASED ON GALLIUM. MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES

**N. A. Shevyrev<sup>1,2</sup>, V. M. Skachkov<sup>3</sup>, L. A. Pasechnik<sup>3</sup>, S. P. Yatsenko<sup>3</sup>, N. A. Sabirzyanov<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup> Institute of Natural Sciences and Mathematics, Yekaterinburg, Russia

<sup>3</sup> Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

### Abstract

The article discusses the effect of high temperatures and the composition of the powder filler on the structure and properties of diffusion-hardening solders based on gallium, to give the alloy the unique properties and expansion of applications.

### Keywords:

metal powder, diffusion-hardening alloys, solders, structure, properties, microhardness, differential thermal analysis.

Интенсивное развитие техники, в том числе электронной, конструирование новых приборов и аппаратов очень часто ставит перед конструкторами вопросы по соединению разнородных материалов, обладающих значительно различающимися свойствами. Применение содержащих галлий композиционных диффузионно-твердеющих припоев (КДТП) в некоторых случаях позволяет решать технические проблемы контактирования разнородных материалов относительно просто и соединять не только металлические материалы, но и неметаллические, например стекло, керамику, ситаллы, кварц, как между собой, так и с металлами. Получаемые низкотемпературной обработкой соединительные швы в зависимости от состава обладают высокими механическими свойствами и регулируемыми коэффициентами термического расширения, устойчивы к вибрационным нагрузкам и могут использоваться в широком температурном диапазоне. Обычно скрепление трудно соединяемых материалов, таких как стекло, керамика, а также ряд металлов (Si, Ge, Al, Ti, Zr, Ta и др.), осуществляют путем пайки при температурах ниже 180 °С с применением вибрации (предпочтительно сверхзвуковой) сплавами составов, мас. %: 2÷98 Pb; 1÷97,5 Sn; 0,5÷60 Cd и 0,05÷10 Zn [1]. Использование находящихся достаточно длительное время в пастообразном состоянии КДТП снимает целый ряд технических сложностей при пайке разнородных материалов.

Свойства образующегося паяного шва не складываются аддитивно из характеристик жидкого (в частности галлия) и твердых ингредиентов. В большинстве случаев наблюдается экстремальное изменение свойств КДТП. Многое зависит от исходного качества жидкого сплава и наполнителей. Для жидкой компоненты КДТП определяющими являются температура плавления, капиллярное течение, смачиваемость паемого материала, способность к взаимной диффузии, инертность к кислороду воздуха, нетоксичность. Металлический галлий плавится при температуре 29,72 °С, а его полиморфные формы имеют отрицательные температуры плавления [2]. Жидкий чистый галлий легко переохлаждается и долго остается жидким при температурах ниже плавления. Легкоплавкие сплавы галлия с цинком, индием, оловом, серебром остаются жидкими при температурах ниже комнатной. Изучение фазового перехода плавление — кристаллизация в условиях ограниченного объема (в

наноразмерных порах) для сплавов Ga–In показало возможность разделения областей плавления  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций галлия. Снижение температуры кристаллизации  $\alpha$ -Ga до  $\sim 260$  К установлено при содержаниях 94–96 % Ga. В системе с содержанием галлия 85 и 91 % снижаются как температура начала плавления  $\beta$ -Ga с 260 до  $\sim 240$  К, так и температура окончания — с 240 до менее  $\sim 230$  К [3].

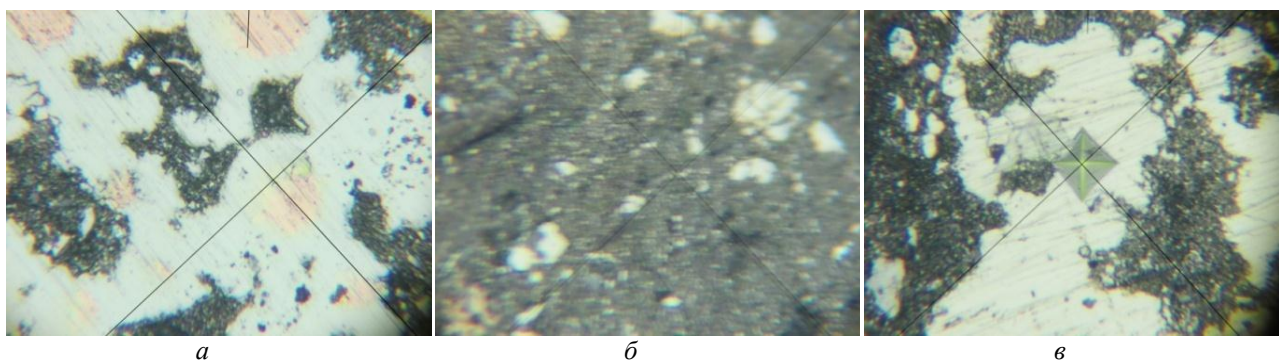
Большая часть составов диффузионно-твердеющих сплавов получена эмпирическим путем, и до сих пор нет полного понимания закономерностей взаимодействия находящихся в твердом состоянии металлов и жидкой составляющей припоя. Неизвестно, какое из интерметаллических соединений образуется первым, если согласно равновесным диаграммам состояния в системе освобождающихся элементов может существовать несколько интерметаллических соединений (ИМС) [4]. Жидкий галлий «растворяет» большинство металлов, образуя сплавы и интерметаллиды с довольно низкими механическими свойствами. Именно поэтому соприкосновение с галлием приводит многие конструкционные материалы к потере прочности. Однако ИМС галлия с медью и оловом приобретают удовлетворительную прочность и химическую стойкость.

Для хорошей адгезии КДТП с поверхностью образца большое значение имеет подготовка поверхности и способ нанесения пасты. Для электрохимического галлирования поверхности образца можно использовать сернокислотный галлиевый или щелочной галлатный растворы. Сплав или электролитический галлий наносится тонким слоем. Для непроводящих материалов возможно создание покрытий при деструкции некоторых соединений из водных растворов или солевых расплавов, а также введение промежуточных проводящих электрический ток пластин между соединяемыми керамическими изделиями [5]. Введение в композит материалов, не взаимодействующих при выбранной температуре, требует обеспечения полного взаимодействия жидкой фазы матричного сплава с одновременно вводимым порошкообразным наполнителем.

Способность КДТП к расширению при затвердевании определенным образом способствует более глубокому проникновению пасты в поры и трещины сочленяемых деталей изделия. С целью заделки дефектов в литье, закрепления стержней лазеров в обечайке, торцов кварцевых или стеклянных дисков в металлических рамках (пазах), соединения металлизированных плат с крышками (из кобальта, инвара, титана и др.) и т. п. Экспериментально определено, что требуется надежное уплотнение пастой соответствующих полостей с размерами  $\geq 0,2$  мм и глубиной  $\geq 1,0$  мм. В таких закрытых полостях необходимое давление возникает самостоятельно, а получаемые сочленения обладают хорошей герметичностью и прочностью. Так, для соединения твердотельных лазеров (рубин, спецстекла) достаточна ширина ободка всего в 2,0 мм. При соединении других материалов приходится исходить из их конструктивных особенностей, например, использовать приемы технологии пайки кварцевых изделий для волнового твердотельного гироскопа. Напылением металла на керамическую, кварцевую или другую непроводящую электрический ток поверхность образцов показано, что лучшими адгезионными свойствами обладает покрытие материалов хромом, по сравнению с напылением железом, никелем или медью. Варьирование состава и структуры (рис.) припоя вследствие появления новых геттерных фаз приводит к изменению механических свойств. На основе исходного КДТП, содержащего 30 % жидкого сплава Ga — In — Sn и 70 % порошка Cu–Sn, заменой части наполнителя порошками металлов Ni, Zr, Nb и Hf были получены новые композиционные диффузионно-твердеющие припои-сплавы. Результаты измерения микротвердости полученных композиций в зависимости от состава приведены в таблице.

Затвердевание композиции на основе матрицы из галлиевых сплавов с порошками меди или сплавов Cu–Sn происходит в основном с образованием среднетемпературных соединений. Анализ микроструктуры частиц свидетельствует, что на первоначальной стадии затвердевания композита Ga + Cu вокруг частиц образуется тончайший слой 1–2 мкм фазы, состоящей из легкоплавкого сплава, насыщенного медью. По мере увеличения продолжительности термообработки происходит нарастание слоя фазы, богатой медью. При введении 60 % неактивированного медного порошка сферической формы ( $\sim 40$  мкм) толщина слоя при температуре 100 °С за 10 ч увеличивается до 6–8 мкм (рис. 1, а). Повышение температуры термообработки до 200 °С приводит к образованию пористой структуры сплава. Пористость снижается при использовании порошков-наполнителей с повышенной активностью и реакционной способностью. Термообработка при 150 °С в течение 6 ч пасты, содержащей 55–65 % медного порошка сферической формы, приводит к полному взаимодействию между компонентами. Подготовленные навески сплава и порошков смешивают в плотно закрытой фторопластовой ампуле в течение 10–20 с в амальгаматоре. Полученная паста обладает хорошими технологическими параметрами, сохраняя пластичность в течение 20–30 мин [2]. Продление «времени жизни» пасты до нескольких недель достигается заморозкой с последующим оттаиванием перед использованием.

Как видно из таблицы, наибольшую твердость имеют материалы, содержащие не более 5–10 мас. % порошкового металлического компонента. Дисперсность, форма и состояние поверхности порошка оказывают существенное влияние на реакционную способность в системе «твердое — жидкий сплав». Эффективным методом направленного изменения дефектности металлов и сплавов является метод механической активации, обеспечивающий генерацию неравновесных структур дефектов пластической деформации, что позволяет существенно повысить реакционную способность и синтезировать новые фазы с высокой химической активностью [6].



Микроструктура КДТП при содержании жидкого сплава Ga — In — Sn 70 % с порошком Cu — Sn, увеличение  $\times 500$ : *a* — без добавок; *б* — 20 % Zr; *в* — 20 % Hf

Микротвердость КДТП, содержащих порошковые металлические наполнители

| Добавка              | Введено, мас. %      | Микротвердость, HV, ед. тв. | Добавка      | Введено, мас. % | Микротвердость, HV, ед. тв. |
|----------------------|----------------------|-----------------------------|--------------|-----------------|-----------------------------|
| Без добавок          | ГИО (70 $\times$ 30) | 59                          | Ni + Zr      | 5 + 5           | 61                          |
|                      |                      |                             |              | 10 + 10         | 33                          |
| Ni стружка           | 5                    | 50                          | Ni + Hf      | 5 + 5           | 19                          |
|                      | 10                   | 57                          |              | 10 + 10         | 29                          |
|                      | 15                   | 52                          | Zr + Hf      | 5 + 5           | 68                          |
| Ni порошок (-20 мкм) | 5                    | 41                          |              | 10 + 10         | 40                          |
|                      | 10                   | 38                          | Nb + Zr      | 5 + 5           | 63                          |
|                      | 15                   | 40                          |              | 10 + 10         | 69                          |
| Zr стружка           | 5                    | 65                          | Nb + Hf      | 5 + 5           | 31                          |
|                      | 10                   | 65                          |              | 10 + 10         | 28                          |
|                      | 15                   | 45                          | Ni + Zr + Hf | 5 + 5 + 5       | 67                          |
| Zr порошок (-20 мкм) | 5                    | 46                          | Hf + Nb + Fe | 5 + 5 + 5       | 73                          |
|                      | 10                   | 52                          | Hf + Nb + Ni | 5 + 5 + 5       | 68                          |
|                      | 15                   | 55                          | Ni + Zr + Nb | 5 + 5 + 5       | 54                          |
| Hf порошок (-20 мкм) | 5                    | 63                          | Ni + Zr + Fe | 5 + 5 + 5       | 26                          |
|                      | 10                   | 50                          | Ni + Hf + Fe | 5 + 5 + 5       | 54                          |
|                      | 15                   | 52                          | Ni + Nb + Fe | 5 + 5 + 5       | 45                          |
| Nb порошок (-20 мкм) | 5                    | 32                          | Zr + Hf + Nb | 5 + 5 + 5       | 65                          |
|                      | 10                   | 21                          | Zr + Nb + Fe | 5 + 5 + 5       | 66                          |
|                      | 15                   | 40                          | Zr + Hf + Fe | 5 + 5 + 5       | 57                          |

Исследования по разработке составов и способов соединения конкретных деталей позволяют выдать рекомендации по выбору КДТП в зависимости от поверхности материалов, температуры работы с исходной пастой, коррозионной и механической стойкости конечных изделий для работы в условиях интенсивного облучения и повышенных температур и давлений.

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А16-116122810213-2).*

#### Литература

1. Пат. US 4106930, МПК В22К 35/12, 1978. Solder alloys for soldering difficultly solderable material.
2. Яценко С. П., Хаяк В. Г. Композиционные припои на основе легкоплавких сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 185 с.
3. Полиморфизм сплавов Ga–In в условиях наноконфайнмента / Е. Н. Латышева и др. // Физика твердого тела. 2015. Т. 57, вып. 1. С. 124–128.
4. Казаков В. С. Разработка галлиевых паст-припоев для низкотемпературной пайки медных и титановых сплавов с керамикой: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Красноярск: СФУ, 2007. 24 с.
5. Яценко С. П., Скачков В. М. Способ бесфлюсовой пайки разнородных материалов // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84, № 11. С. 1917–1919.
6. Григорьева Т. Ф., Барикова А. П., Ляхов Н. З. Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008. 311 с.

## **Сведения об авторах**

### **Шевырев Никита Алексеевич**

магистрант, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия;  
Институт естественных наук и математики, г. Екатеринбург, Россия  
rebel1397@rambler.ru

### **Скачков Владимир Михайлович**

кандидат химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия  
vms@weburg.me

### **Пасечник Лилия Александровна**

кандидат химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия  
pasechnik@ihim.uran.ru

### **Яценко Сергей Павлович**

доктор химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия  
yatsenko@ihim.uran.ru

### **Сабирзянов Наиль Аделевич**

доктор технических наук  
ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия  
sabirzyanov@ihim.uran.ru

### **Shevyrev Nikita Alekseevich**

Master Student, Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia;  
Institute of Natural Sciences and Mathematics, Yekaterinburg, Russia  
rebel1397@rambler.ru

### **Skachkov Vladimir Mikchailovich**

PhD (Chemistry), Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
vms@weburg.me

### **Pasechnik Liliya Aleksandrovna**

PhD (Chemistry), Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
pasechnik@ihim.uran.ru

### **Yatsenko Sergey Pavlovich**

Dr. Sc. (Chemistry), Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
yatsenko@ihim.uran.ru

### **Sabirzyanov Nail Atelevich**

Dr. Sc. (Engineering), Federal State Government-Financed Research Institution Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
sabirzyanov@ihim.uran.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.471-476

УДК 621.793.6

## **ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ГЕКСАБОРИДА КАЛЬЦИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ**

**Е. С. Филатов, Я. Б. Чернов, Е. В. Никитина, Н. А. Казаковцева**

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия.*

### **Аннотация**

Рассматривается механизм электрохимического формирования соединения  $\text{CaB}_6$  на инертной подложке. Главное достоинство предлагаемого метода — непрерывное получение гексаборида кальция методом первичного электровосстановления из оксидного борсодержащего сырья, которое при растворении в электролите должно переходить в ионное состояние. Для исследования электрохимического механизма образования соединения  $\text{CaB}_6$  в расплаве  $\text{CaCl}_2 + 10 \text{ мас. \% CaB}_4\text{O}_7$  применяли методы циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии.

### **Ключевые слова:**

*гексабориды, электровосстановление, вольтамперометрия, синтез.*

## **HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF CALCIUM HEXABORIDE IN SOLUBLE SALTS**

**E. S. Filatov, Ya. B. Chernov, E. V. Nikitina, N. A. Kazakovtseva**

*Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

## Abstract

The mechanism of electrochemical formation of  $\text{CaB}_6$  compound on an inert substrate has been considered. The main advantage of the proposed method is the continuous production of calcium hexaboride by the method of primary electroreduction from oxide boron-containing raw materials, which upon dissolution in the electrolyte, must pass to the ionic state. Cyclic voltammetry and chronoamperometry were used to investigate the electrochemical mechanism of the formation of the  $\text{CaB}_6$  compound in the  $\text{CaCl}_2 + 10 \text{ wt } \% \text{ CaB}_4\text{O}_7$  melt.

## Keywords:

*hexaborides, electroreduction, voltammetry, synthesis.*

Гексабориды щелочноземельных металлов в течение более четырех десятилетий находятся в центре многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. Этот интерес обусловлен большим разнообразием и уникальным сочетанием их свойств. Гексаборид кальция демонстрирует низкую плотность (около  $2,5 \text{ г/см}^3$ ), высокую твердость (25–30 ГПа), высокую температуру плавления (более  $2200^\circ\text{C}$ ), хорошую электропроводность при высоких температурах, а также химическую устойчивость [1].

Кроме этого, гексабориды щелочноземельных металлов (ЩЗМ) обладают такими полезными свойствами, как низкая работа выхода, устойчивое удельное сопротивление и низкий коэффициент линейного расширения в довольно широких температурных диапазонах. Известно применение гексаборида кальция в качестве наиболее эффективного раскислителя при получении чистых меди и серебра. Он также является хорошим полуфабрикатом для производства абразивных инструментов и конструкционной керамики.

Открытие необычного типа ферромагнетизма у гексаборида  $\text{CaB}_6$  20 лет назад вызвало новый всплеск интереса к ним. Довольно высокая температура Кюри (600 К) стала неожиданностью, поскольку эти соединения не имеют частично занятых  $3d$ - или  $4f$ -орбиталей. Обширные теоретические и экспериментальные исследования электронных свойств  $\text{CaB}_6$  не привели к исчерпывающему объяснению наблюдаемого ферромагнетизма [2–4].

Известные методы получения гексаборидов ЩЗМ включают прямую реакцию металлов и бора при высокой температуре и давлении, восстановление  $\text{CaO}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  углеродом или металлами, методы газозафазного восстановления, механохимического синтеза. Известны несколько работ по получению порошков  $\text{CaB}_6$  электролизом расплавленных солей: Uchida (1978) [5], Wangetal (2009) [6], Angappan, Helanetal (2011) [7], и наиболее близкая к нашей работа авторов Yin, Tangetal (2015) [8] по получению порошка  $\text{CaB}_6$  для использования в качестве анодного материала в первичных гальванических элементах большой ёмкости. Исходным сырьём для синтеза была спрессованная таблетка из метабората  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  в контакте с молибденовым катодом, в качестве электролита использовали расплав  $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ , рабочие температуры 600 и  $700^\circ\text{C}$ . Для полного восстановления таблетки  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  до  $\text{CaB}_6$  потребовалось 20 ч, выход по току не указан. Вероятно, он очень мал, а механизм восстановления бората, по-видимому, вторичный химический [9]. Процесс получения гексаборида в работе [8] слишком медленный, однократный или прерываемый, поэтому не может быть основой для опытной полупромышленной технологии.

Цель настоящей работы — установление механизма электрохимического формирования соединения  $\text{CaB}_6$  на инертной подложке и разработка непрерывного способа получения гексаборида кальция методом первичного электровосстановления из оксидного борсодержащего сырья, которое при растворении в электролите должно переходить в ионное состояние.

Для исследования электрохимического механизма образования соединения  $\text{CaB}_6$  в расплаве  $\text{CaCl}_2 + 10 \text{ мас. } \% \text{ CaB}_4\text{O}_7$  применяли методы циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. Эксперименты проводили в кварцевой ячейке в атмосфере очищенного аргона с помощью потенциостата-гальваностата “AUTOLAB PGSTAT 302N” с программным обеспечением NOVA 1.11 при температуре  $840^\circ\text{C}$  относительно псевдодислородного электрода сравнения (рис. 1). Рабочим электродом служила молибденовая проволока, а противоелектродом — стержень из стеклогуглерода.

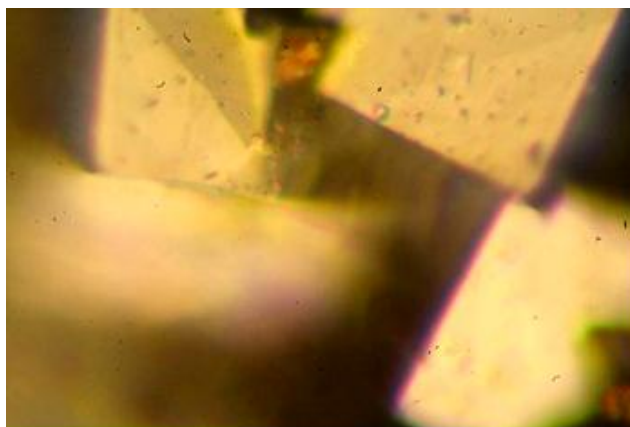
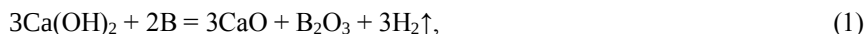


Рис. 1. Кубические кристаллы  $\text{CaB}_6$  (увеличение в 450 раз)

Ранее при подготовке ванны борирования нами было отмечено [10], что при загрузке элементарного бора в расплав хлорида кальция он реагирует с остаточной связанной влагой в виде гидроксида по реакции



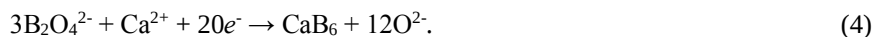
при этом оба продукта реакции — оксиды кальция и бора — растворяются в расплаве  $\text{CaCl}_2$ . В этой работе количественные измерения концентраций  $\text{CaO}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  не проводились. На основе этой информации в данной работе был выбран трехкомпонентный расплав  $\text{CaCl}_2$  —  $\text{CaO}$  —  $\text{B}_2\text{O}_3$  для электролиза гексаборида  $\text{CaB}_6$ . При этом ясно, что в результате взаимодействия:



в расплаве появятся анионы  $[\text{B}_2\text{O}_4]^{2-}$ , которые способны разряжаться на катоде с образованием элементарного бора:



или при их совместном разряде с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  с образованием гексаборида  $\text{CaB}_6$ :



Известна [11] высокая растворимость  $\text{CaO}$  в  $\text{CaCl}_2$  — 20 мол. % при  $850^\circ\text{C}$ .

Поскольку тройная фазовая диаграмма  $\text{CaCl}_2$  —  $\text{CaO}$  —  $\text{B}_2\text{O}_3$  неизвестна, предварительными опытами методом изотермического насыщения и последующего химического анализа застывшего расплава мы установили, что при температуре  $850^\circ\text{C}$  расплав состава (мас. %):  $\text{CaCl}_2 + 4\text{CaO} + 5\text{B}_2\text{O}_3$  — визуальнo гомогенный (прозрачный). При этом массовое отношение  $4\text{CaO} : 5\text{B}_2\text{O}_3$  соответствует эквимольному, т. е. совпадает с формулой метабората  $\text{CaB}_2\text{O}_4$ .

Предварительно перемешанные порошки  $\text{CaO}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  в мольном отношении (1 : 1) при загрузке на поверхность расплавленного  $\text{CaCl}_2$  при  $850^\circ\text{C}$  довольно быстро смачиваются им и растворяются, образуя прозрачный раствор. После этого в расплав опускали графитовый анод и молибденовый катод и включали ток очистного электролиза плотностью  $0,2 \text{ A/cm}^2$  на 15 мин. Затем включали ток электроосаждения плотностью  $0,15 \text{ A/cm}^2$  длительностью 3 ч.

По окончании электроосаждения катод с осадком в виде груши извлекали из расплава, после остывания растворяли в горячей дистиллированной воде, затем осадок переносили на фильтр и снова промывали разбавленной соляной кислотой, затем спиртом. Подсушенный порошок вместе с фильтром помещали в сушильный шкаф при  $80^\circ\text{C}$ . После сушки полученный мелкодисперсный порошок чёрного цвета снимали с фильтра и взвешивали.

Масса полученного порошка 3,3 г. Рассчитанный выход по току составил 93,75 %, что может считаться высоким для лабораторного электролизёра с неразделёнными катодным и анодным пространствами. Важно отметить, что после корректировки состава ванны добавлением оксида бора на поверхность электролита можно было продолжать электроосаждение новой порции осадка. Таким образом, процесс может быть непрерывным.

Рентгенофазовый анализ показал, что порошок представляет собой гексаборид кальция  $\text{CaB}_6$  без примесей. Гранулометрический состав порошка был определён методом лазерной дифракции на приборе “Malvern Mastersizer 2000”. После ультразвуковой обработки размер порошка уменьшается в 1,5 раза с 150 до 90 мкм.

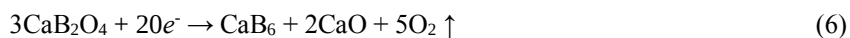
На рисунке 1 представлены фотографии кристаллов гексаборида кальция с металлографического микроскопа “REICHERT”.

Для управления процессом электролиза необходимо знать механизм электродных реакций. Процесс окисления ионов кислорода на графитовом аноде многократно описан и не вызывает сомнений:



Катодные процессы в случае получения гексаборида кальция сложнее. Теоретическое напряжение разложения  $\text{CaO}$  при  $850^\circ\text{C}$  (1123 K), рассчитанное из термодинамических данных [12], равно  $-2,7 \text{ В}$ , а для  $\text{B}_2\text{O}_3$  оно равно  $-1,7 \text{ В}$  относительно кислородного электрода сравнения. Из термодинамического условия электроосаждения двухкомпонентных соединений на катоде [13] следует, что при разности потенциалов более  $0,2 \text{ В}$  осаждение идёт в «кинетическом» режиме при катодной плотности тока выше предельной диффузионной (стадия доставки  $[\text{B}_2\text{O}_4]^{2-}$  к катоду) для электроосаждения электроположительного компонента — бора в нашем случае. Только при этих условиях становится возможным соосаждение кальция вместе с бором для образования  $\text{CaB}_6$ . Из этого следует важный вывод о том, что концентрация анионов  $[\text{B}_2\text{O}_4]^{2-}$  в электролите  $\text{CaCl}_2$  —  $\text{CaO}$  не должна быть выше 5 мас. %.

Также авторы [8] из термодинамических данных рассчитали, что потенциал катодного осаждения  $\text{CaB}_6$  при  $873\text{K}$  по реакции:



равен  $-2,05 \text{ В}$  по кислородному электроду сравнения.

Для уточнения электрохимического механизма формирования осадка гексаборида кальция на инертной подложке в расплаве  $\text{CaCl}_2 + 10 \text{ мас. \% CaB}_4\text{O}_7$  были использованы нестационарные методы исследования. На рис. 2 представлены циклические вольтамперограммы расплава  $\text{CaCl}_2 + 10 \text{ мас. \% CaB}_4\text{O}_7$  при температуре  $840^\circ\text{C}$ . Стационарный потенциал молибденового рабочего электрода равен  $-0,2 \text{ В}$  относительно

псевдокислородного электрода сравнения. При сканировании в диапазоне развертки потенциала от -0,2 до -1,0 В на циклической вольтамперограмме отсутствуют пики тока. Смещение потенциала поляризации до -1,5 В приводило к появлению слабовыраженного пика тока при потенциале -0,71 В в анодной области циклической вольтамперограммы (рис. 2, б). Дальнейшее увеличение диапазона поляризации до -2,3 В приводило к появлению новой волны на катодной ветви вольтамперограммы и пика тока на анодной ветви при -1,59 В. Из анализа полученных вольтамперограмм можно предположить, что на катоде вначале происходит выделение бора, а затем с заметной деполяризацией — кальция с образованием гексаборида кальция.

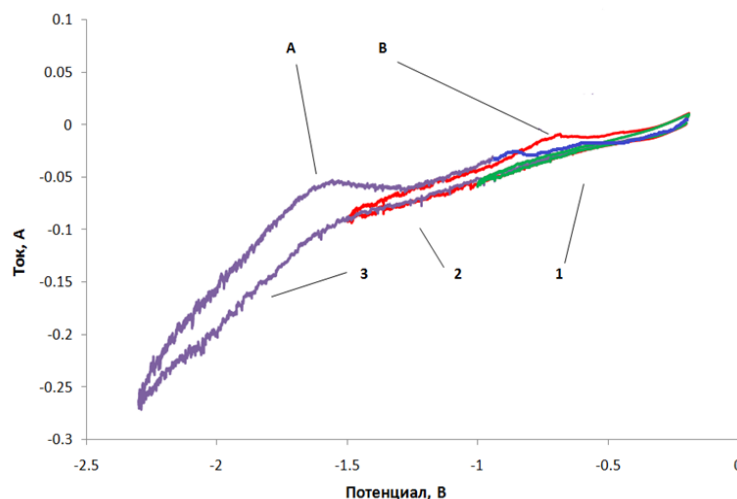


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы расплава  $\text{CaCl}_2 + 10 \text{ мас. \% CaB}_4\text{O}_7$ , снятые при скорости сканирования 0,1 В/с при температуре 840 °С на инертном молибденовом электроде относительно псевдокислородного электрода сравнения:  
1 — диапазон от -0,20 до -1,0 В (зеленый цвет); 2 — диапазон от -0,20 до -1,5 В (красный цвет);  
3 — диапазон от -0,20 до -2,3 В (сиреневый цвет)

На рисунке 3 приведены хроноамперограммы расплава  $\text{CaCl}_2 + 10 \text{ мас. \% CaB}_4\text{O}_7$ , полученные при разных плотностях тока с целью подтверждения условий формирования осадка  $\text{CaB}_6$ . Поляризация катода током менее 50 мА (рис. 3, а, 1) не приводила к появлению твердой фазы на поверхности молибдена. При поляризации электрода током более 150 мА (рис. 3, б, 2) на поверхности катода происходило образование осадка, который был идентифицирован методом рентгенофазового анализа (РФА) как  $\text{CaB}_6$ .

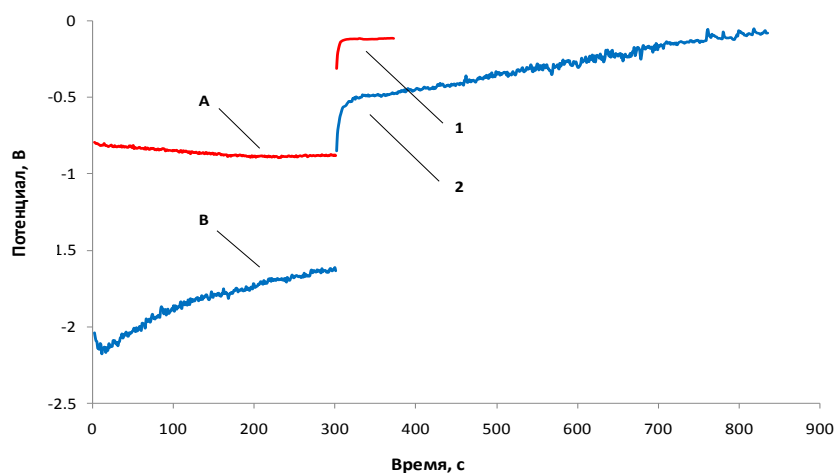


Рис. 3. Хроновольтамперограммы расплава  $\text{CaCl}_2 + 10 \text{ мас. \% CaB}_4\text{O}_7$ , снятые при температуре 840 °С на инертном молибденовом электроде относительно псевдокислородного электрода сравнения:  
а — ток поляризации 50 мА, продолжительность поляризации 300 с; 1 — кривая спада, осадка нет;  
б — ток поляризации 150 мА, продолжительность поляризации 300 с; 2 — кривая спада, осадок есть



Анализируя данные, полученные методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии, можно предложить следующий механизм электрохимического образования осадка  $\text{CaB}_6$  на инертной подложке:



Во многих работах экспериментально доказано, что при электроосаждении сплавов и тугоплавких соединений в кинетическом режиме образуются порошковые сплавы [13]. Для повышения чистоты целевого продукта необходимо использовать максимально чистые реактивы и материалы электролизёра, контактирующие с электролитом. Идеальным решением было бы использование гарнисажного электролизёра.

В качестве интересной перспективы отметим, что для уменьшения среднего размера зерен гексаборида до субмикронного масштаба необходимо уменьшать рабочую температуру электролиза до минимально возможной и повышать плотность тока. Такой режим получения привлекателен для будущих приложений, связанных со спинтроникой, так как плотность дефектов в кристаллической решетке гексаборида может быть достаточно большой.

## Выводы

Определена растворимость оксидов кальция и бора в расплаве хлорида кальция при 850 °С. На основе вольтамперометрических исследований предложен электрохимический механизм образования гексаборида кальция. Электролизом данного расплава получен порошкообразный гексаборид кальция. Выход по току: 93,75 %. Достоинством описанного процесса электроосаждения является его непрерывность. Аттестация полученного гексаборида методами химического, рентгенофазового и гранулометрического анализа показала, что продукт имеет высокую чистоту и однофазность, а средний размер зерен составил 70 мкм.

## Литература

1. Matkovich V. I. Boron and refractory borides. Berlin: Springer-Verlag, 1977.
2.  $\text{CaB}_6$ : a new semiconducting material for spin electronics / H. J. Tromp et al. // Physical Review Letters 87 (016401) (2001) 1–4.
3. Electronic band structure and fermi-surface of  $\text{CaB}_6$  studied by angle-resolved photoemission spectroscopy / S. Souma et al. // Physical Review Letters. 2003. Vol. 90. P. 027202-1-4.
4. Rhyee J. S., Cho B. K. The effect of boron purity on electric and magnetic properties of  $\text{CaB}_6$  // J. Applied Physics. 2004. Vol. 95. P. 6675–6677.
5. Uchida K. Electrodeposition of  $\text{CaB}_6$  // Surface and Coatings Technology. 1978. Vol. 7. P. 39–44.
6. Wang X., Zhai Y. An electrochemical method for the preparation of  $\text{CaB}_6$  crystal powder // Journal of Applied Electrochemistry. 2009. Vol. 39. P. 1797–1802.
7. Electrolytic preparation of  $\text{CaB}_6$  by molten salt technique / S. Angappan et al. // Ionics. 2011. Vol. 17. P. 527–533.
8. Electrolytic calcium hexaboride for high capacity anode of aqueous primary batteries / H. Yin et al. // J. Materials Chemistry A. 2015. Vol. 3. P. 15184–15189.
9. Shurov N. I., Khramov A. P., Zaikov Yu. P., Kovrov V. A., Suzdaltsev A. V. // Rus. J. Non-Ferrous Metals. 2015. Vol. 56. P. 267.
10. Чернов Я. Б., Анфиногенов А. И., Шуров Н. И. Борирование сталей в ионных расплавах. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 223 с.
11. Perry G. S., Macdonald L. G. Role of  $\text{CaCl}_2$  in the reduction of  $\text{PuO}_2$  // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 130. P. 234–241.
12. Куликов И. С. Термодинамика оксидов: справ. изд. М.: Металлургия, 1986. 344 с.
13. Барабошкин А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976. 280 с.

## Сведения об авторах

### Филатов Евгений Сергеевич

доктор химических наук, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
e.filatov@ihte.uran.ru

### Чернов Яков Борисович

старший лаборант, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
e.filatov@ihte.uran.ru

### Никитина Евгения Валерьевна

кандидат химических наук, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
peekeetina@mail.ru

### Казаковцева Наталья Александровна

инженер, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
nat\_art@inbox.ru

### Filatov Evgeny Sergeevich

Dr. Sc. (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
e.filatov@ihte.uran.ru



**Chernov Yakov Borisovich**

Senior Technician, Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
e.filatov@ihte.uran.ru

**Nikitina Evgenia Valeryevna**

PhD (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
nekeetina@mail.ru

**Kazakovtseva Natalia Alexandrovna**

Engineer, Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
nat\_art@inbox.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.476-479

УДК 669.531.221

## **КОЭФФИЦИЕНТЫ ОЧИСТКИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ СПЛАВОВ СВИНЦА С СУРЬМОЙ И ВИСМУТОМ В ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ**

**А. С. Холкина<sup>1,2</sup>, П. А. Архипов<sup>1</sup>, Ю. П. Зайков<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия*

<sup>2</sup> *Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия*

### **Аннотация**

Рассматриваются процессы электролитического разделения сплавов свинца с сурьмой и висмутом в хлоридных расплавах. Проведен длительный электролиз тройного сплава Pb — Sb — Bi в электролизёре оригинальной конструкции, в котором используется пористая керамическая диафрагма, пропитанная хлоридным электролитом KCl — PbCl<sub>2</sub> эвтектического состава. В результате электролиза получен анодный свинцовый сплав, содержащий сурьмы 57,0 и висмута 36,0 мас. %, и катодный марочный свинец. По результатам электролитического разделения тройного сплава Pb — Sb — Bi рассчитаны коэффициенты очистки свинца от сурьмы и висмута. Показано, что даже при глубоком извлечении свинца из тройного сплава коэффициент очистки составляет  $1,2 \cdot 10^7$ . Полученные значения коэффициентов очистки свинца от сурьмы и висмута подтверждают высокую эффективность процесса разделения сплавов Pb — Sb — Bi в хлоридном расплаве KCl — PbCl<sub>2</sub>.

### **Ключевые слова:**

*свинец, сурьма, висмут, хлоридный расплав, электролиз, коэффициент очистки.*

## **PURIFICATION COEFFICIENTS DURING ELECTROLYSIS OF LEAD ALLOYS WITH ANTIMONY AND BISMUTH IN CHLORIDE MELT**

**A. S. Kholkina<sup>1,2</sup>, P. A. Arkhipov<sup>1</sup>, Y. P. Zaikov<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup> *Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

### **Abstract**

The paper considers the processes of the electrolytic separation of lead alloys from antimony and bismuth in chloride melts. A long term electrolysis of the ternary Pb — Sb — Bi in the electrolytic cell of the original construction with a porous diaphragm, which is treated with the chloride KCl — PbCl<sub>2</sub> electrolyte of the eutectic composition, was performed. Hence, the anode lead alloy with 57,0 wt. % of antimony and 36,0 wt. % of bismuth content was obtained. According to the results of the electrolytic separation of the ternary Pb — Sb — Bi alloy the coefficients of lead purification from antimony and bismuth were calculated. It has been shown that even at deep lead extraction from the ternary alloy the coefficient of purification is  $1,2 \cdot 10^7$ . The obtained values of purification coefficients of lead from antimony and bismuth testify the high effectiveness of the Pb — Sb — Bi alloys separation process in the KCl — PbCl<sub>2</sub> chloride melt.

### **Keywords:**

*lead, antimony, bismuth, chloride melt, electrolysis, coefficient of purification.*

### **Введение**

Отходы, содержащие цветные металлы, представляют большой интерес в качестве вторичного сырья для получения чистых металлов. Аккумуляторный лом и отходы кабельной промышленности в основном состоят из свинца и сурьмы [1, 2]. Производственные отходы предприятий цветной металлургии — это черновой свинец,

получаемый после восстановительной плавки промышленных пылей, кеков и шламов, в большинстве своем содержит свинец, висмут, сурьму и драгоценные металлы [3]. Переработка производственных отходов, оборотных компонентов и шламовых продуктов решит проблему загрязнения окружающей среды. Традиционно реализуются два способа переработки — пирометаллургическое рафинирование и электролиз в водных электролитах [2, 3]. Пирометаллургическое рафинирование основано на очистке свинца от каждой примеси в отдельном котле с применением химических реагентов. Это весьма энергозатратно и экологически небезопасно. Недостатки электролитического рафинирования в водных электролитах заключаются в возможности пассивации анода металлами-примесями и низкой производительностью процесса. С увеличением образования отходов цветной металлургии и из-за проблемы их утилизации актуальным является разработка комплексной переработки вторичного сырья, при которой попутные металлы извлекаются в товарные продукты. Все это предопределяет интерес к электрохимической технологии разделения сплавов Pb — Sb — Bi с использованием хлоридных расплавов.

## Эксперимент

Электролитическое разделение сплавов Pb — Sb — Bi проводили в конструкции электролитической ячейки, представленной в работах [4, 5]. Электролизёр имеет простую форму, аналогичную конструкции для электрорафинирования «тигель в тигле». Отличие заключается в применении в качестве внутреннего тигля пористой керамической диафрагмы, пропитанной хлоридным электролитом. Реализация такого способа электрорафинирования сокращает путь массопереноса металла, что улучшает распределение тока по поверхности жидкометаллических электродов. Небольшая толщина пористой керамической диафрагмы (5 мм) уменьшает межэлектродное расстояние и, как следствие, снижает напряжение на ванне.

Пористая керамическая диафрагма с заданными свойствами, необходимыми для эффективного электролитического рафинирования, производится методом плазменного напыления на предприятии ОА «УралИнТех», г.Екатеринбург. Размер пор керамической диафрагмы определяется избирательностью пропитки при температуре электролиза, т. е. поры диафрагмы должны наполняться хлоридным электролитом, при этом не допускается проникновение жидкого свинца внутрь пор керамики. Для улучшения механической прочности керамическую диафрагму дополнительно прокачивали при температуре 1650 °С. В наружный алундовый тигель загружали анодный сплав Pb — Sb — Bi, содержащий около 8,0 мас. % сурьмы и 5,0 мас. % висмута, пористую керамическую диафрагму, пропитанную электролитом KCl — PbCl<sub>2</sub> эвтектического состава, и катодный марочный свинец, который помещали внутрь керамического изделия. Таким образом, керамическая пористая диафрагма разделяет анодный и катодный металлы, а хлоридный электролит, находящийся внутри пор керамики, создает контакт металл / электролит для ведения процесса электролитического рафинирования. Стальные токоподводы катодного и анодного металлов защищали от контакта с расплавом алундовыми трубками. Для контроля потенциала анодного сплава использовали свинцовый электрод сравнения. Электрод сравнения изготавливали из алундовой трубки с окошком для контакта электрода с расплавом. Измерение температуры внутри электрохимической ячейки осуществляли платиновой термопарой. Ток электролиза задавали с помощью выпрямителя типа “PSW7 30–72”. Состав исследуемых сплавов и содержание компонентов в электролите контролировали до эксперимента и после него с помощью оптического эмиссионного спектрометра “Optima 4300DV”, PerkinElmer. Установка была оборудована системой автоматической стабилизации температуры, колебания температуры составляли  $\pm 2$  °С.

Процесс электрохимического рафинирования сплавов Pb — Sb — Bi в хлоридном расплаве проводили, поддерживая следующие технологические параметры: начальная анодная плотность тока 0,5 А/см<sup>2</sup>; начальная катодная плотность тока 0,5 А/см<sup>2</sup>; температура процесса 773 К; контроль потенциала анод — электрод сравнения 300,0 мВ; диаметр пор диафрагмы 20,0 мкм.

## Результаты и обсуждение

Электролиз тройного сплава проводили в гальваностатическом режиме при контролируемом потенциале анода. Начальная стадия электролиза (до 330 А·ч) заключалась в установлении рабочего уровня анодного и катодного металлов. На данной стадии концентрация свинца в сплаве снижалась до 70,0 мас. %. На второй стадии электролиза (330–1000 А·ч) электрохимически извлеченный свинец восполняли добавками свинца марки «С1» в анодное пространство. Химический анализ анодного сплава проводили после добавки свинца, в результате чего концентрационные изменения содержания свинца в сплаве не значительны. На третьем этапе (более 1000 А·ч) провели накопление электроположительных компонентов сплава в анодном пространстве. На данной стадии потенциал между анодом и электродом сравнения при отключении тока поддерживался в пределах 300 мВ. Сила тока электролиза при концентрации свинца в анодном сплаве менее 10 мас. % не превышала 0,3 А (табл. 1).

В процессе электролиза происходит накопление сурьмы и висмута в анодном металле, при этом свинец растворяется как самый электроотрицательный компонент тройного сплава. В начале электролиза наблюдается незначительное уменьшение концентрации свинца в сплаве, которая связана с добавлением в анодное пространство сырья исходного состава для поддержания рабочей зоны электролиза. В результате электролиза получен анодный сплав, содержащий сурьмы 57, висмута 36 и свинца 7 мас. %. Катодный свинец соответствовал марки «С1» по ГОСТ 3778-98.

Таблица 1

Химический анализ сурьмы и висмута в тройном сплаве Pb-Sb-Bi в процессе электролиза

| Элемент,<br>мас. % | Количество электричества, А·ч |        |       |        |         |         |         |         |
|--------------------|-------------------------------|--------|-------|--------|---------|---------|---------|---------|
|                    | 0                             | 330,25 | 640,6 | 932,25 | 1008,25 | 1086,25 | 1298,25 | 1424,25 |
| Сурьма             | 7,56                          | 17,79  | 16,48 | 20,26  | 28,13   | 36,21   | 54,03   | 56,55   |
| Висмут             | 4,80                          | 11,29  | 10,47 | 12,86  | 17,86   | 22,99   | 34,30   | 35,91   |
| Свинец             | 87,64                         | 70,92  | 73,05 | 66,88  | 54,01   | 40,80   | 11,67   | 7,54    |

Исходя из полученных результатов электролитического рафинирования рассчитали коэффициент очистки ( $\Theta^*$ ) рафинируемого сплава. Для этого использовали коэффициентом разделения ( $\Theta$ ), рассчитанный в работе [6]. Коэффициент разделения характеризует термодинамически возможную предельно допустимую степень разделения компонентов, а коэффициент очистки — степень разделения компонентов в конкретных условиях электрохимического рафинирования [7]. При анодном растворении жидкометаллического сплава Pb — Sb — Bi концентрации металлов в исходном сплаве  $x_{Pb}$ ,  $x_{Sb}$ ,  $x_{Bi}$ , а в конечном сплаве  $x'_{Pb}$ ,  $x'_{Sb}$ ,  $x'_{Bi}$ , при этом концентрация ионов в электролите —  $c'_{Pb}$ ,  $c'_{Sb}$ ,  $c'_{Bi}$ . С учетом того, что коэффициент очистки определяется соотношением (1), а коэффициент разделения — (2), можно выявить взаимосвязь коэффициентов разделения и очистки (3):

$$\theta = \frac{c'_{Pb} \cdot x'_{Sb}}{c'_{Sb} \cdot x'_{Pb}}, \quad (1)$$

$$\theta^* = \frac{c'_{Pb} \cdot x_{Sb}}{c'_{Sb} \cdot x_{Pb}}, \quad (2)$$

$$\theta^* = \theta \cdot \frac{x'_{Pb} \cdot x_{Sb}}{x'_{Sb} \cdot x_{Pb}}. \quad (3)$$

Для сплава Pb — Bi уравнение для расчета коэффициента очистки выражается согласно выражению (3) и имеет вид:

$$\theta^* = \theta \cdot \frac{x'_1 \cdot x_2}{x'_2 \cdot x_1}. \quad (4)$$

Рассчитанные по выражению (4) коэффициенты очистки свинца от сурьмы и висмута с учетом коэффициента разделения и результатов электрохимического рафинирования приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2

Коэффициенты очистки для сплавов Pb-Bi

| $x'_{Pb}/x_{Pb}$ | $x_{Bi}/x'_{Bi}$ | $\theta$          | $\theta^*$        |
|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| 63,55/70,9       | 11,3/14,1        | $3,95 \cdot 10^8$ | $2,82 \cdot 10^8$ |
| 51,2/70,9        | 11,3/18,9        | $2,64 \cdot 10^8$ | $1,14 \cdot 10^8$ |
| 43,5/70,9        | 11,3/21,9        | $1,47 \cdot 10^8$ | $4,65 \cdot 10^7$ |

Таблица 3

Коэффициенты очистки для сплавов Pb-Sb

| $x'_{Pb}/x_{Pb}$ | $x_{Sb}/x'_{Sb}$ | $\theta$          | $\theta^*$        |
|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| 63,55/70,9       | 17,8/22,3        | $1,02 \cdot 10^8$ | $7,29 \cdot 10^8$ |
| 51,2/70,9        | 17,8/29,8        | $6,84 \cdot 10^7$ | $2,94 \cdot 10^7$ |
| 43,5/70,9        | 17,8/34,5        | $3,81 \cdot 10^7$ | $1,20 \cdot 10^7$ |

Из расчетов коэффициента очистки видно, что в условиях стационарного ведения электролиза и при извлечении свинца из сплава не более 50 % относительно исходного содержания свинца в сплаве коэффициент очистки меньше коэффициента разделения незначительно. При глубоком извлечении свинца из сплава коэффициент очистки составляет  $4,65 \cdot 10^7$  для Pb — Bi,  $1,2 \cdot 10^7$  для Pb — Sb. Полученные значения коэффициентов очистки свинца от сурьмы и висмута подтверждают высокую эффективность процесса разделения сплавов Pb — Sb — Bi в хлоридном расплаве KCl — PbCl<sub>2</sub>.

## Литература

1. ГОСТ 1639-2009. Лом и отходы цветных металлов и сплавов. Общие технические условия.
2. Переработка ломов кабельной промышленности гидрометаллургическим способом с извлечением свинца и других тяжелых цветных металлов / Т. Н. Нурмагомедов и др. // Цветная металлургия. 2015. № 5. С. 26–29.
3. Марченко Н. В., Вершинина Е. П., Гильдебрандт Э. М. Металлургия тяжелых цветных металлов. Красноярск: ИПК СФУ, 2009. 394 с.
4. Electrolytic refining of lead molten chloride electrolytes / P. Arkhipov et al. // International Journal of Technology. 2017. Vol. 8, no. 4. P. 572–581.
5. Получение свинца с использованием расплавленных хлоридных электролитов / П. А. Архипов и др. // Цветные металлы. 2017. № 11. С. 8–12.
6. Kholkina A. S., Arkhipov P. A., Zaykov Yu. P. Sb/Pb and Bi/Pb separation coefficients in the equimolar potassium and lead chloride melt // The First International Conference on Intellet-Intensive Technologies in Power Engineering (Physical Chemistry and Electrochemistry of Molten and Solid State Electrolyte). Yekaterinburg, 2017. P. 52–54.
7. Лебедев В. А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение, 1993. 232 с.

## Сведения об авторах

### Холкина Анна Сергеевна

младший научный сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия;  
Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия  
a.kholkina@mail.ru

### Архипов Павел Александрович

кандидат химических наук, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
arh@ihite.uran.ru

### Зайков Юрий Павлович

доктор химических наук, профессор, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия;  
Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия  
dir@ihite.uran.ru

### Kholkina Anna Sergeevna

Junior Researcher, Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia;  
Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia  
a.kholkina@mail.ru

### Arkhipov Pavel Aleksandrovich

PhD (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia  
arh@ihite.uran.ru

### Zaikov Yuri Pavlovich

Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia;  
Ural Federal University Named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia  
dir@ihite.uran.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.479-484

УДК 539.216 : 539.213 : 539.264

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АНОДИРОВАНИЕ СПЕЧЕННЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

**Н. М. Яковлева, К. В. Степанова, А. Н. Кокатев, А. М. Шульга, Е. А. Чупахина, С. Г. Васильев**

*Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия*

## Аннотация

Доклад посвящен проблеме наноструктурирования поверхности порошковых металлов и сплавов при электрохимическом анодировании. Обобщены результаты исследования закономерностей формирования, структуры и функциональных свойств самоорганизованных наноструктурированных оксидных пленок, полученных анодированием спеченных порошков металлов (Ti, Nb) и сплавов (Ti–Al и Ti–Al–Nb) во фторсодержащих электролитах.

## Ключевые слова:

анодирование, электрохимический, нанопористый, нанотрубчатый, оксидные пленки, пористые порошковые материалы, титановая губка, порошок ниобия, порошковые сплавы, структура.

## ELECTROCHEMICAL ANODIZING OF METALS AND ALLOYS SINTERED POWDERS

*N. M. Iakovleva, K. V. Stepanova, A. N. Kokatev, A. M. Shulga, E. A. Chupakhina, S. G. Vasilyev*

*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia*

### Abstract

The report focuses on the problem of powdered metals and alloys nanostructuring via electrochemical anodizing. The study brings together outputs of investigation of fabrication, structure and functional properties of self-organised nanostructured anodic oxide films, formed on Ti, Nb and Ti–Al, Ti–Al–Nb sintered powders in fluorine-containing electrolytes.

### Keywords:

*anodizing, electrochemical, nanoporous, nanotubular, oxide films, porous powder materials, titanium sponge, niobium powder, powder alloys, structure.*

Известно, что при анодировании Ta, Nb, Al, Ti, W, Zr, Hf и ряда других металлов в слабых водных растворах кислот, не растворяющих формирующуюся оксидную пленку, на их поверхности образуются плотные (или барьерные) АОП с диэлектрическими свойствами [1]. Этот факт предопределил их применение в качестве диэлектрических слоев, например, в электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторах (ОПК). Кроме того, электрохимическим анодированием в растворах электролитов на поверхности металлов и сплавов могут быть сформированы так называемые самоорганизованные оксидные пленки, содержащие регулярно расположенные наноразмерные структурные элементы (трубки или поры). Соответственно, принято различать два типа самоорганизованных АОП: пористые и трубчатые с различными морфологическими характеристиками. Такие оксиды состоят из тонкого барьерного слоя, прилегающего к металлу, и толстого пористого, представляющего совокупность гексагонально упакованных пор/трубок, перпендикулярных металлической подложке [2].

Нанотрубчатый анодный оксид титана (НТАОТ), впервые полученный в 1999 г/ при анодировании титана во фторсодержащих электролитах, вызывает большой интерес благодаря уникальной самоорганизованной структуре и потенциальной возможности управления ее размерными параметрами, что обеспечивает широкий диапазон применений НТАОТ. В частности, электрохимическое анодирование, формирующее на поверхности титана биоактивный нанотрубчатый слой  $\text{TiO}_2$ , является перспективным методом модификации поверхности титановых имплантатов, поскольку приводит к увеличению удельной поверхности имплантата, улучшает коррозионную стойкость, способствует гидрофильности и, таким образом, значительно улучшает биосовместимость по сравнению с немодифицированными поверхностями [3–5].

Впоследствии АОП такого вида были сформированы во фторсодержащих электролитах и на других металлах (Zr, Nb, Ta и Pb). Установлено, что пористые анодно-оксидные пленки на Nb и Ta могут быть эффективно использованы в газовых сенсорах, катализаторах, электролитических конденсаторах и электрохромных устройствах, а также тонкопленочных литий-ионных батареях [6], что обуславливается такими их свойствами, как высокая удельная поверхность, хорошая адгезия к подложке, биосовместимость, антибактериальная активность. Таким образом, к настоящему моменту получен целый ряд анодных оксидов с самоупорядоченной нанопористой или нанотрубчатой структурой, благодаря которой они имеют огромный спектр как реализованных, так и потенциальных применений. Считается, что основой формирования самоорганизованных оксидных структур является синергия процессов роста и растворения оксидной пленки, реализующаяся под действием электрического поля [7, 8].

До настоящего времени изучались практически только нанопористые и нанотрубчатые АОП, полученные на поверхности металлической фольги и жести. Исключением являются работы, посвященные формированию биоактивных анодных оксидных покрытий на поверхности пористого титана [9, 10] и спеченных порошков TiAl [11]. Тогда как исследование анодирования спеченных порошков металлов и сплавов является весьма перспективным, поскольку формирование наноструктурированной анодной оксидной пленки на поверхности частиц порошка приведет к заметному увеличению удельной поверхности образца и росту химической активности. Имеющаяся же информация об анодировании порошковых металлов и сплавов ограничена изучением роста барьерных пленок, существенных данных о формировании пористых АОП при анодировании порошков в литературе не представлено. В соответствии с вышесказанным, изучение возможностей анодной модификации порошковых металлических материалов является весьма актуальной задачей, открывает перспективы создания новых функциональных наноматериалов.

В данной работе обобщаются результаты исследования процесса анодирования во фторсодержащих водных электролитах 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + (0,15–1,0 % HF) порошковых металлов (Ti, Nb) и сплава Ti — Al — Nb.

### Анодирование пористых порошковых материалов из губчатого титана

Для модификации поверхности пористых порошковых материалов (ППМ) из губчатого титана было применено анодирование во фторсодержащем электролите на основе водного раствора серной кислоты: 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,15 % HF. Известно [3], что использование данного электролита при анодировании компактного титана позволяет сформировать на его поверхности нанотрубчатые АОП толщиной до 500 нм.

Объектами исследования являлись ППМ, изготовленные из губчатого порошка технически чистого титана с удельной поверхностью  $1350 \text{ см}^2/\text{г}$ . Поиск оптимальных условий анодирования, приводящих к формированию на поверхности образцов нанопористой/нанотрубчатой АОП, проводился путем варьирования параметров процесса (напряжения, плотности тока, температуры, времени) с последующим анализом кинетических зависимостей  $U_a(t)$  и  $j_a(t)$ . Было установлено, что процесс анодирования (в течение 60 мин и комнатной температуре электролита) образцов губчатого титана в 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,15 %  $\text{HF}$  как в вольтстатическом режиме при значении  $U_a = 15 \text{ В}$ , так и в гальваностатическом режиме с плотностью тока  $j_a = 0,15 \text{ мА/см}^2$  характеризуется зависимостями  $j_a(t)$  и  $U_a(t)$ , типичными для формирования анодно-оксидных пленок пористого/трубчатого типа. АСМ-исследование морфологии поверхности образцов ППМ губчатого титана показало, что на поверхности образцов наблюдаются участки с различным характером рельефа (рис. 1, *a*, *b*). Кроме того, отмечается присутствие выступающих округлых частиц с линейными размерами в диапазоне от 20 до 200 нм. После анодирования в оптимальных условиях в электролите 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,15 %  $\text{HF}$  на микронеоднородной поверхности микрочастиц наблюдается появление наноструктурированного рельефа. Однако, наряду с участками, характеризующимися наличием регулярно расположенных пор (рис. 1, *c*), выявлены и области, имеющие трубчатое строение (рис. 1, *d*).

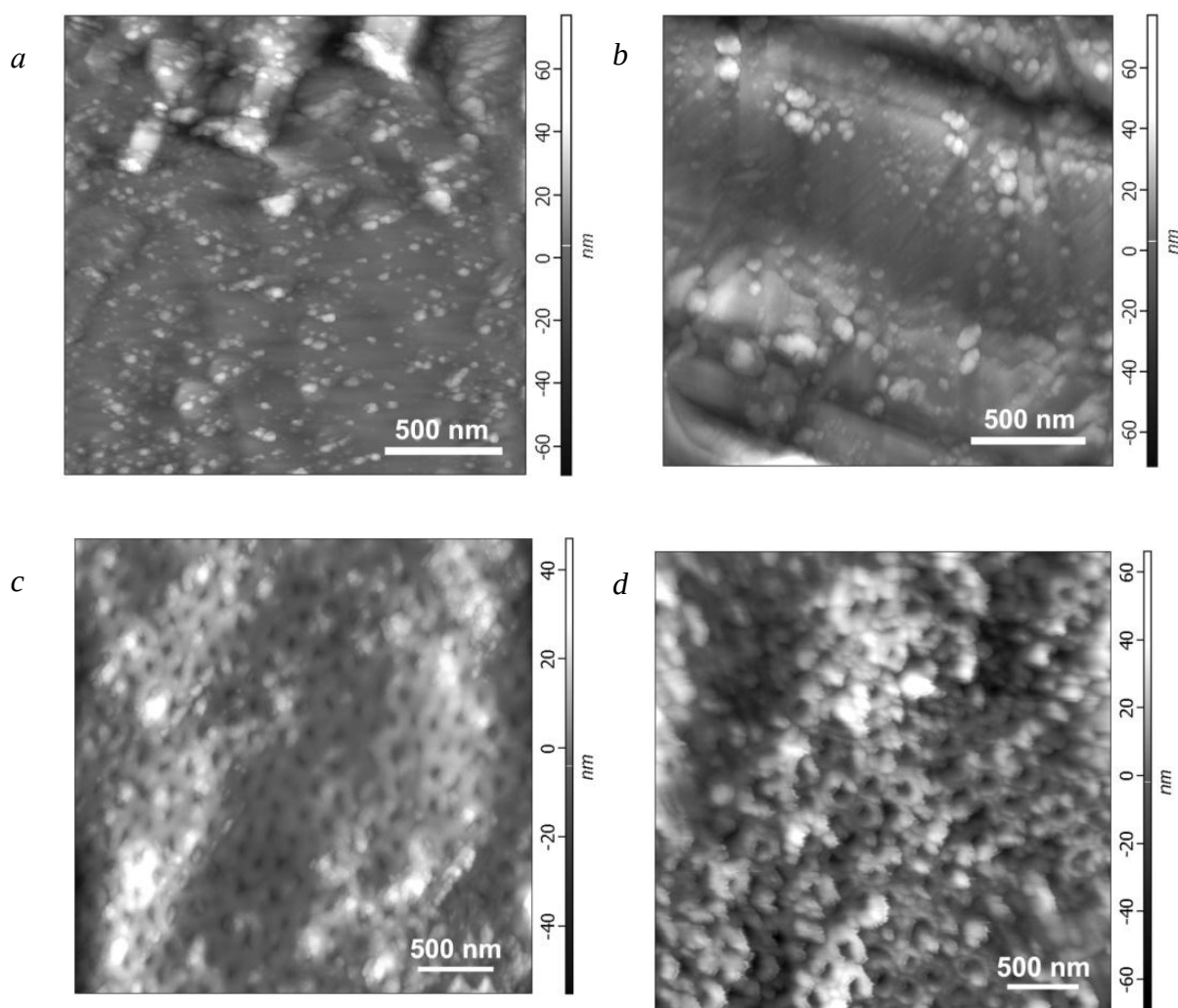


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности образцов порошкового губчатого  $\text{Ti}$  до (*a*, *b*) и после анодирования в 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,15 %  $\text{HF}$  в гальваностатическом режиме при  $j_a = 0,15 \text{ мА/см}^2$ ,  $t_a = 60 \text{ мин}$  (*c*, *d*)

Согласно [3, 12] преобразование пор в нанотрубки при анодировании титана во фторсодержащих электролитах происходит из-за внедрения ионов фтора в тело оксидной пленки во время роста АОП. Однако на основе выявленного факта присутствия областей АОП как с пористой, так и с трубчатой мезоструктурой, можно предположить, что на формирование самоорганизованных АОП влияет также и неоднородность рельефа анодируемой поверхности, в данном случае частиц порошка губчатого титана. Этот факт оказывает влияние на соотношение процессов роста и растворения (под действием  $\text{F}^-$ -ионов) формирующейся оксидной пленки на различных участках пористого образца, что и может явиться причиной появления областей как с нанотрубчатой, так и с нанопористой структурой оксида. Анализ АСМ-изображений (рис. 1, *c*, *d*) дает для всех исследованных пленок близкие эффективные диаметры регулярных пор (рис. 1, *c*) и трубок (рис. 1, *d*), равные  $\langle d_p \rangle = (50 \pm 15)$

нм. Из АСМ-изображений, полученных при сканировании областей с неоднородным рельефом, была выполнена оценка толщины формируемого пористого/трубчатого оксидного слоя. Ее значение находится в диапазоне от 250 до 350 нм, что соответствует приводимым в литературе данным о толщине АОП, полученных анодированием титановой фольги в аналогичных условиях [3]. Таким образом, анодирование исследованных образцов спеченных порошков губчатого титана в 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,15 %  $\text{HF}$  приводит к формированию на их поверхности самоорганизованных оксидных пленок со средним эффективным диаметром пор/трубок в диапазоне от 30 до 70 нм, толщиной от 250 до 350 нм.

Изучение смачивания образцов ППМ из губчатого порошка титана показало [13], что поверхность образцов до анодирования является гидрофобной, поскольку значение краевого угла смачивания, измеренное для различных частиц губчатого титана, составляет  $\theta = (102 \pm 15)^\circ$ . В то же время после анодирования образцов при оптимальных параметрах процесса поверхность становится гидрофильной. Для оценки влияния анодирования в 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,15 %  $\text{HF}$  на коррозионную стойкость образцов был использован метод контроля потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ). Ход зависимостей ПРЦ от времени выдержки в растворе Рингер — Локка для анодированных образцов позволяет говорить, что присутствие на поверхности ППМ из губчатого титана анодно-оксидной пленки обеспечивает необходимую коррозионную стойкость образцов [13].

Таким образом, в результате модификации поверхности пористых порошковых материалов из губчатого титана методом электрохимического анодирования во фторсодержащем электролите формируется биоактивная нанопористая/нанотрубчатая оксидная пленка, обеспечивающая гидрофильность и коррозионную стойкость поверхности.

Полученные результаты могут служить основой дальнейших исследований для разработки имплантатов на основе анодно-модифицированных спеченных порошков губчатого титана.

### **Анодирование спеченных порошков ниобия**

Анализируя научную литературу последних пяти лет, посвященную формированию наноструктурированных оксидных пленок анодированием ниобиевой фольги, необходимо выделить новое направление, связанное с получением оксидных пленок со своеобразной микроструктурой, представленной совокупностью наноразмерных элементов. Так, в работе [14] излагаются результаты исследований анодирования ниобиевой фольги во фторсодержащих электролитах в условиях, приводящих к образованию кристаллических наноструктурированных пленок  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , с морфоструктурой в виде совокупности микроконусов. В настоящей работе были изучены особенности анодной модификации спеченных порошков ниобия с удельной поверхностью 800  $\text{см}^2/\text{г}$  в электролите 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1%  $\text{HF}$ . Было показано [15], что в результате анодной модификации в гальваностатическом режиме при  $j_a = 0,1 \text{ мА/см}^2$  на поверхности микрочастиц порошка формируется оксидная пленка в виде совокупности микроконусов с размерами оснований от 0,6 до 5 мкм. В свою очередь, микроконусы состоят из разветвленных нановолокон с диаметрами 50–150 нм. Исследование смачиваемости водой показали, что после анодирования поверхность порошков становится гидрофильной. Оценка коррозионной стойкости образцов спеченных порошков ниобия до и после анодирования методом измерения потенциала разомкнутой цепи при выдержке в физиологическом растворе Рингер — Локка в течение двух месяцев показала, что равновесные значения ПРЦ лишь незначительно отличаются от нуля, что указывает на их невосприимчивость к воздействию агрессивной среды.

Таким образом, применение анодной модификации спеченного порошка ниобия во фторсодержащем электролите позволяет сформировать на поверхности микрочастиц порошка гидрофильную наноструктурированную анодную оксидную пленку.

### **Анодирование порошкового сплава Ti — Al — Nb**

Титан и его сплавы используются в биомедицине благодаря их превосходным механическим, биологическим и химическим свойствам. Для повышения пластичности, прочности, жаропрочности, сопротивления к окислению применяют легирование сплавов системы Ti — Al третьими компонентами: Cr, Be, Mn, Nb, Ta, V, Mo, Si, C, Ag и др. Добавка Nb благоприятно действует на пластичность  $\gamma$ -TiAl вплоть до концентрации ~ 10 ат. %.

В данной работе для модификации поверхности спеченных порошков сплава Ti — Al — Nb (20 вес. %) с удельной поверхностью 1600  $\text{см}^2/\text{г}$  было использовано анодирование во фторсодержащем электролите 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,15 %  $\text{HF}$ . В соответствии с ранее разработанной технологией анодирования двойного сплава Ti—Al [11] анодирование проводилось в гальваностатическом режиме. Установлено, что оптимальное значение плотности тока, при которой кривая  $U_a(t)$  хорошо соответствует типичной зависимости формирования самоорганизованной нанопористой структуры, составляет  $j_a = 0,2 \text{ мА/см}^2$ . Как видно из полученных СЭМ-изображений (рис. 2), микрочастицы порошка имеют неправильную форму, а их размер находится в диапазоне 5–50 мкм. В результате анодной модификации на поверхности микрочастиц порошка формируется самоорганизованная нанопористая оксидная пленка с размерами пор в диапазоне 100–120 нм.

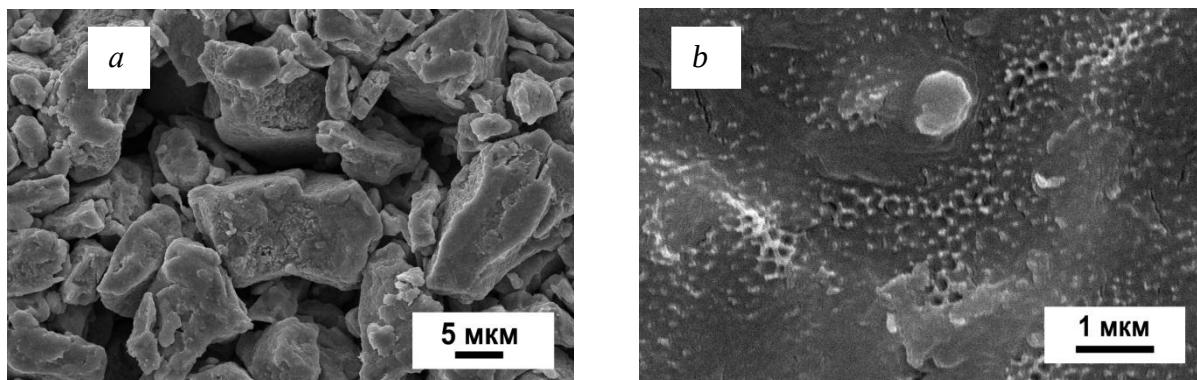


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности порошкового сплава Ti — Al — Nb до (a) и после (b) анодирования в 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,15 % HF

### Заключение

В результате работы определены оптимальные условия формирования самоорганизованных нанопористых/нанотрубчатых оксидных пленок при анодной модификации порошковых Nb и Ti и сплава Ti — Al — Nb во фторсодержащих электролитах.

Обнаружено, что после анодирования в электролите 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,15 % HF образцов ППМ из губчатого титана на поверхности микрочастиц порошка формируются самоорганизованные нанопористые и нанотрубчатые оксидные пленки, являющиеся гидрофильными и коррозионно-стойкими, что расширяет возможности использования анодированных порошков Ti в катализе и имплантологии.

Установлено, что путем гальваностатического анодирования в водном растворе 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 % HF на поверхности образцов спеченного порошка ниобия могут быть получены наноструктурированные пленки  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , представляющие совокупность микроконусов, состоящих из волокон наноразмерного диаметра. Показано, что предложенная модификация поверхности ниобиевого порошка создает гидрофильную и коррозионно-стойкую поверхность, что делает использование такого материала весьма перспективным для изготовления имплантатов.

Проведено анодирование спеченных порошков сплава Ti — Al — Nb во фторсодержащем растворе 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,15 % HF и показано, что для формирования нанопористой оксидной пленки (диаметр пор 100–120 нм) оптимальным является использование гальваностатического анодирования при плотности тока 0,2 мА/см<sup>2</sup>.

Анализ и обобщение результатов комплексных исследований закономерностей роста, структуры и свойств самоорганизованных наноструктурированных оксидных пленок, полученных анодированием спеченных порошков, доказывает перспективность разработки на их основе новых порошковых мультифункциональных наноматериалов.

*Работа выполнена в рамках Программы стратегического развития ПетрГУ на 2017–2021 гг.*

### Литература

- Одынец Л. Л., Орлов В. М. Анодные оксидные пленки. Л.: Наука, 1990. 200 с.
- Каталитически активные композитные материалы с пористой алюмооксидной матрицей, модифицированной наночастицами  $\gamma\text{-MnO}_2$  / А. Н. Кокатев и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52, № 5. С. 517–524.
- Lee K., Mazare A., Schmuki P. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: Nanotubes // Chem. Rev. 2014. Vol. 114. P. 9385–9454.
- Micro-photographic analysis of titanium anodization to assess bio-activation / I. M. Hamouda et al. // European Journal of Biotechnology and Bioscience. 2014. Vol. 1 (3). P. 17–26.
- Improved in vitro angiogenic behavior on anodized titanium dioxide nanotubes / E. Beltran-Partida et al. // J Nanobiotechnol. 2017. Vol. 15 : 10. P. 1–21. DOI 10.1186/s12951-017-0247-8.
- Anodic formation of nanoporous crystalline niobium oxide / L. Skatkov et al. // J. Electrochem. Sci. Eng. 2014. Vol. 4 (2). P. 75–83.
- Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов. Ч. 1. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на Al и его сплавах / Н. М. Яковлева и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17, № 2. С. 137–152.
- Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов. Ч. 2. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на Ti и его сплавах / Н. М. Яковлева и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т. 18, № 1. С. 6–27.
- Alvarez K., Nakajima H. Metallic scaffolds for bone regeneration // Materials. 2009. Vol. 2. P. 790–832. DOI:10.3390/ma2030790.



10. Porous titanium for dental implant applications / Z. J. Wally et al. // Metals. 2015. Vol. 5. P. 1902–1920. DOI:10.3390/met5041902.
11. Нанопористые анодно-оксидные пленки на порошковом сплаве Ti–Al / К. В. Степанова и др. // Уч. зап. ПетрГУ. 2015. Т. 147, № 2. С. 81–86.
12. Titanium nanostructures for biomedical applications / M. Kulkarni et al. // Nanotechnology. 2015. Vol. 26. P. 1–18.
13. Нанопористые оксидные пленки на поверхности пористых порошковых материалов из губчатого порошка титана / А. Н. Кокатев и др. // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка = Powder Metallurgy: Surface Engineering, New Powder Composite Materials. Welding; сб. докл. 10-го междунар. симп. (Минск, 5–7 апреля 2017 г.). В 2 ч. Ч. 2 / Нац. акад. наук Беларуси [и др.]; редкол.: А.Ф. Ильюшенко (гл. ред.) [и др.]. Минск: Беларуская навука, 2017. С. 307–316.
14. Rapid and controlled electrochemical synthesis of crystalline niobium oxide microcones / B. S. Shaheen et al. // MRS Communications. 2015. Vol. 5 (3). P. 495–501.
15. Анодное наноструктурирование тантала и ниобия / А. М. Шульга и др. // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2015. № 5 (31). С. 498–500.

#### *Сведения об авторах*

##### **Яковлева Наталья Михайловна**

доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Петрозаводский государственный университет», Петрозаводск, Россия  
nmyakov@gmail.com

##### **Степанова Кристина Вячеславовна**

кандидат технических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия  
lady.cristin4ik@yandex.ru

##### **Кокатев Александр Николаевич**

кандидат технических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия  
nelan-oksids@bk.ru

##### **Шульга Алиса Михайловна**

инженер, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия  
shulga.alisa@gmail.com

##### **Чупахина Елена Ананьевна**

кандидат физико-математических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия  
chelen@petsu.ru

##### **Васильев Степан Геннадьевич**

инженер, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия  
step254@yandex.ru

##### **Iakovleva Natalia Mikhailovna**

Dr. Sc. (Physics & Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia  
nmyakov@gmail.com

##### **Stepanova Kristina Vyacheslavovna**

PhD (Engineering), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia  
lady.cristin4ik@yandex.ru

##### **Kokatev Aleksandr Nikolaevich**

PhD (Engineering), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia  
nelan-oksids@bk.ru

##### **Shul'ga Alisa Michailovna**

Engineer, Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia  
shulga.alisa@gmail.com

##### **Chupakhina Elena Ananievna**

PhD (Physics & Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia  
chelen@petsu.ru

##### **Vasil'ev Stepan Gennadievich**

Engineer, Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia  
step254@yandex.ru

