

1/2019(10)

ХИМИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ выпуск 3

Апатиты 2019

0+

1/2019 (10)

УДК 54 ISSN 2307-5252

Кольского научного центра

Российская Академия Наук

ХИМИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

выпуск 3 Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий

Материалы XIII Межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов вузов

Апатиты, 17–19 апреля 2019 года

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1

Научно-информационный журнал

Основан в 2010 году. Выходит 11 раз в год Учредитель — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук» Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-58457 от 25.06.2014 выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Утверждено к печати Учёным советом ФИЦ «Кольский научный центр РАН» Главный редактор, председатель Редакционного совета С. В. Кривовичев, чл.-корр. РАН, д. г.-м. н., проф. Заместитель главного редактора

В. К. Жиров, чл. - корр.

Редакционный совет: академик Г. Г. Матишов, чл. - корр. А. И. Николаев, д. э. н. Ф. Д. Ларичкин д. т. н. В. А. Путилов, д. ф. - м. н. Е. Д. Терещенко, к. т. н. А. С. Карпов (отв. секретарь)

Редколлегия серии: 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)

Редакторы выпуска: чл.-корр. РАН, д. т. н. А. И. Николаев, к. х. н. Д. П. Домонов

Научное издание

Ответственный за выпуск: к. и. н. О. А. Сулейманова Технический редактор В. Ю. Жиганов Подписано к печати 06.06.2019. Дата выхода в свет 02.10.2019. Формат бумаги 70×108 1/16. Усл. печ. л. 39.29. Заказ № 20. Тираж 300 экз. Свободная цена.

Адрес учредителя, издателя и типографии: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН» 184209, г. Апатиты, Мурманская обл., ул. Ферсмана,14 Тел.: (81555) 7-53-50; 79-5-95, факс: (81555) 76425 Е-mail: ksc@ksc.ru, www.ksc.ru, naukaprint.ru

© Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Таканаева — обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», 2019 © ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр Российской академии наук», 2019

ТРУДЫ ХИМИЯ И Кольского научного центра РАН МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

выпуск 3

СОДЕРЖАНИЕ		0
Базарова Е. А., Митрофанова Г. В., Черноусенко Е. В.	Новые комплексообразующие реагенты- собиратели для флотации медно-никелевых руд…	Стр. 15
Бобрева Л. А., Сидоров Н. В., Маслобоева С. М., Теплякова Н. А., Палатников М. Н.	Особенности формирования комплексных дефектов в кристалле двойного легирования LiNbO ₃ : Mg (5,05 мол. %) : Fe (0,009 мол. %)	22
Будин О. Н., Кропачев А. Н., Черепов В. В.	Термогравиметрическое исследование вскрытия перовскитового концентрата	29
Бузаев А. А., Рогачева А. О., Козик В. В.	Синтез и свойства композиционных материалов на основе TiO ₂ , модифицированного частицами SiO ₂ и Ag	31
Валеев Д. В., Варнавская А. Д.	Изучение способов обогащения и солянокислотное выщелачивание зол угольных электростанций	37
Валеев Д. В., Зиновеев Д. В., Варнавская А. Д.	Восстановительная плавка обесщелоченного красного шлама с получением металла и алюмосодержащего шлака	44
Ветрова Д. А., Кузнецов С. А.	Электрохимия редокс-пары TI (IV) / TI (III) в расплаве KCI — KF	51
Виноградов В. Ю.	Синтез Gd ₂ Zr ₂ O ₇ из гидроксидного прекурсора с применением механоактивации	57
Хайрутдинова Д. Р., Антонова О. С., Гольдберг М. А., Ашмарин А. А., Смирнов С. В., Крохичева П. А.	Формирование микроструткуры и свойств костных цементов в системе фосфат кальция — оксид кальция	59
Горбовский К. Г., Казаков А. И., Норов А. М., Пагалешкин Д. А., Михайличенко А. И.	Исследование кинетики термического разложения NPK-удобрений на основе нитрата аммония	64
Горбовский К. Г., Норов А. М., Пагалешкин Д. А., Мараева Ю. Ю	Исследование влияния примесей на кинетику термического разложения удобрительного диаммонийфосфата в собственной атмосфере	71
Горбовский К. Г., Норов А. М., Кульпина Ю. Н.	Исследование кинетики термической дегидратации фосфогипса	79

Евстропова П. Е., Маслова М. В.	Синтез фосфата титана из кристаллического прекурсора	86
Жидик Ю. С., Троян П. Е., Заболотская А. В., Кузнецова С. А., Козик В. В.	Получение пленок оксидов металлов Sn, In, Zn методом ионно-плазменного распыления и их свойства	93
Зеленин П. Г., Милютин В. В., Некрасова Н. А.	Извлечение ¹³⁷ Сѕ из модельных растворов кубовых остатков АЭС	98
Зеленин П. Г., Милютин В. В., Каптаков В. О.	Извлечение ¹³⁷ Cs из реальных кубовых остатков АЭС	103
Игин В. В., Зеленова М. А., Аксенчик К. В.	Технология производства жидкого сернистого ангидрида на основе серы и кислорода	106
Иванова Т. К.	Вяжущие свойства хризотила	113
Палатников М. Н., Кадетова А. В., Алёшина Л. А., Сидорова О. В., Жилин И. Е.	Характер дефектов, возникающих в кристаллах ниобата лития при легировании	119
Калашникова Г. О., Житова Е. С., Цырятьева А. В., Курченко Ю. В.	Перспективы синтеза каркасного титаносиликата АМ-4 для целей современного материаловедения	126
Каплан М. А., Кирсанкин А. А., Смирнов М. А., Калайда Т. А., Севостьянов М. А.	Фракционный анализ сферических порошков коррозионностойких сталей 304L и 310	133
Каптаков В. О., Милютин В. В., Некрасова Н. А.	Поведение солей щелочноземельных металлов при нанофильтрации из водных растворов	137
Каптаков В. О., Милютин В. В., Зеленин П. Г.	Нанофильтрационное извлечение органических соединений из водных растворов	141
Щукина Е. С., Киселев Ю. Г.	Получение титаносиликатного материала для функциональных продуктов	145
Корнейков Р. И., Ефремов В. В.	Синтез и свойства наноразмерного кобальтата лития стехиометрического состава	152
Корнейков Р. И.	Способ переработки кубовых остатков АЭС, содержащих комплексоны	159
Кузин Е. Н.	Комплексные коагулянты в процессах очистки сточных вод от взвешенных веществ	164

Кутузова В. Е., Подзорова Л. И., Ильичева А. А., Пенькова О. И., Коновалов А. А.	Формирование структурированности нанопорошков T — ZrO ₂ в процессе золь-гель синтеза			
Леонова Ю. О., Баскакова М. И., Сударчикова М. А., Насакина Е. О., Кузнецова О. Г., Левин А. М., Сергиенко К. В., Конушкин С. В., Леонов А. В., Устинова Ю. Н., Севостьянов М. А., Колмаков А. Г.	Коррозионное исследование безникелевого сплава памяти формы	175		
Линник К. А., Шарипова А. С., Загородняя А. Н., Аманжолова Л. У., Акчулакова С. Т.	Состав шлама сернокислотного цеха Балхашского медеплавильного завода	181		
Палатников М. Н., Мануковская Д. В., Сидоров Н. В., Макарова О. В., Ефремов В. В.	Формирования упорядоченных дефектных структур в кристаллах ниобата лития различного химического состава при неравновесных процессах различной природы	190		
Миклашов Д. Г., Долматов В. С., Кузнецов С. А.	Исследование кинетики реакции электрокаталитического разложения пероксида водорода на углеродных волокнах с покрытием карбида ниобия	196		
Михеева П. В., Тетерина А. Ю., Смирнов И. В., Федотов А. Ю., Комлев В. С.	Формирование поверхностного слоя фосфатов кальция методом биомиметического осаждения из буферных систем	202		
Мудрук Н. В., Николаев А. И., Сафонова Л. А., Дрогобужская С. В.	Экстракция редкоземельных элементов из нитратных растворов после вскрытия перовскитового концентрата	207		
Муханова А. А.	Переработка полиметаллической руды Артемьевского месторождения с применением нового модифицированного флотореагента	215		
Некрасова Н. А., Милютин В. В., Зеленин П. Г.	Сорбция Eu (III) из различных сред на ТОДГА-содержащем сорбенте AXIONIT MND 40T…	220		

Некрасова Н. А., Милютин В. В., Каптаков В. О.	Твёрдые экстрагенты российского производства для извлечения редкоземельных элементов и актинидов из азотнокислых растворов	226
Нелюбова В. В., Строкова В. В., Безродных А. А.	Влияние модификатора из аморфизованного сырья на процессы поризации газобетонной смеси	230
Ниценко А. В., Бурабаева Н. М., Тулеутай Ф. Х.	Термическая устойчивость селенидов примесных элементов в условиях дистилляции селена	237
Новиков А. И., Гапоненков И. А., Дрогобужская С. В., Широкая А. А.	Элементный анализ взвешенных частиц атмосферного воздуха в черте города Мурманска методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой	244
Гольдберг М. А., Оболкина Т. О., Смирнов С. В., Антонова О. А., Титов Д. Д.	Влияние переходных металлов на свойства и температуру спекания керамики на основе системы ZrO ₂ — Al ₂ O ₃	249
Окунев М. А., Стулов Ю. В., Дубровский А. Р., Кузнецов С. А.	Электрохимическая полировка покрытий ниобия ротора криогироскопа	255
Падалкин Н. В., Евшин П. Н.	Модифицированные сорбенты на основе опоки для очистки вод	262
Парфений В. И., Свиридова Е. А., Васильев С. В., Ткач В. И.	Термическая устойчивость и механизм кристаллизации магнитно-мягкого металлического стекла Fe ₄₈ Co ₃₂ P ₁₄ B ₆	270
Полякова А. С., Купцова М. Ю., Мурашова Н. М., Юртов Е. В.	Разработка состава экстрагентсодержащей микроэмульсии на основе додецилсульфата натрия для выщелачивания цветных металлов из вторичного техногенного сырья	279
Полякова А. С., Тюлягин П. Е., Мурашова Н. М., Юртов Е. В.	Обратные микроэмульсии как функциональный наноматериал для химического полирования металлов	285
Самбуров Г. О., Рамзайцева В. В., Киселев Ю. Г.	Сорбция ионов гидразиния синтетическими аналогами иванюкита и фожазита	291
Рогачева А. О., Бузаев А. А., Козик В. В.	Синтез и свойства микросферического композиционного материала TiO ₂ / Cr ₂ O ₃	296

Саргелова Э. А., Бочевская Е. Г., Абишева З. С., Загородняя А. Н., Каршигина З. Б., Шарипова А. С.	Переработка шлака фосфорного производства с получением минеральных наполнителей и попутным извлечением ценных компонентов	302
Сафарян С. А., Беликов М. Л.	Исследование физико-химических и фотокаталитических свойств композитов на основе диоксида титана и кобальта	310
Синькевич В. О., Шибека Л. А.	Оптимизация процесса очистки сточных вод, образующихся при окраске и отделке тканей	318
Сидоров Н. В., Смирнов М. В., Палатников М. Н., Пикулев В. Б.	Люминесцентные свойства номинально чистых монокристаллов ниобата лития различного генезиса	323
Смирнов С.В., Оболкина Т.О., Гольдберг М.А., Антонова О.С., Титов Д.Д.	Разработка и исследования композиционных составов полимер — керамика для 3D-печати методом стереолитографии	329
Соколов А. Ю., Валеев Д. В., Касиков А. Г.	Экстракция железа (III) октиловым спиртом и его смесью с алифатическим разбавителем из растворов от выщелачивания боксита хлороводородной кислотой	333
Строкова В. В., Кузьмин Е. О., Нелюбова В. В., Баскаков П. С.	Оценка фитотоксичности гидрозоля нанокремнезема	340
Стулов Ю. В., Драпкин А. М., Кузнецов С. А.	Влияние состава второй координационной сферы комплексов Sm на кинетику переноса электрона в галогенидных расплавах	346
Палатников М. Н., Ефремов В. В., Щербина О. Б., Талалайкин А. А.	Электрофизические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов Li _x Na _{1-x} Ta _y Nb _{1-y} O ₃ , синтезированных на основе гомогенных смесей Nb _{2(1-y)} Ta _{2y} O ₅	353
Тетерина А. Ю., Соловьёва Е. В., Осокина А. С., Комлев В. С.	Создание двухслойных композиционных полимерных матриксов с заданной структурой поверхности для тканевой инженерии	362
Тимощик О. А., Щелокова Е. А., Касиков А. Г.	Влияние условий получения аморфного кремнезема золь-гель методом на его свойства	368
Титов Р. А., Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Палатников М. Н.	Влияние бора на выращивание монокристаллов ниобата лития	375

Трапезникова Е. С., Корнейков Р. И.	Синтез кобальтата лития как катодного материала для литий-ионных аккумуляторов	
Хайрутдинова Д. Р., Антонова О. С., Гольдберг М. А., Смирнов С. В.	Цементы на основе трикальцийфосфата, содержащие модифицированные гранулы гипса	389
Хусаинов И. Н., Вершинин Д. И., Макаров Н. А.	Влияние эвтектической добавки Li ₂ O — B ₂ O ₃ — SiO ₂ на свойства керамики в системе Li ₂ O — ZnO — TiO ₂	394
Цветов Н. С., Мрясова К. П., Шаварда А. Л., Николаев В. Г.	Экстракция фенилпропаноидов из Rhodiola rosea с помощью глубоких эвтектических растворителей	400
Цырятьева А. В.	Влияние синтетических титаносиликатных добавок на основные свойства цементного камня	403
Черепов В. В., Кропачев А. Н., Будин О. Н.	Получение титаната европия EuTiO₃ способом твердофазного спекания и изучение его магнитных свойств	408
Шиндер М. Н., Беликов М. Л.	Физико-химические и фотокаталитические свойства композитов на основе диоксида титана и вольфрама	411
Ширнин М. С., Новиков А. И., Дрогобужская С. В. Широкая, А. А., Лрогобужская С. В	Сравнение способов пробоподготовки при валовом анализе почв методом масс- спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой Применение пан-волокон ФИБАН для извлечения осмия и ирилия	418
Щувалова А. М., Габаин А. А., Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Палатников М. Н.	Фотоэлектрические поля в монокристаллах ниобата лития, легированных цинком в широком диапазоне концентраций	433
Щеглов Г. А., Цветов Н. С., Николаев В. Г.	Роль физических факторов в процессе растворения алюминия из апатит-нефелиновых хвостов	440
Яничева Н. Ю., Житова Е. С.	Синтез и термические свойства SIV- <i>С</i> и его обменных форм	443

Russian Academy of Sciences

1/2019 (10)

ISSN 2307-5252

RANSACTIONS Kola Science Centre

CHEMISTRY AND MATERIALS

series 3

Scientific and Practical Approaches in Chemistry and Technology

Proceedings of the XIII Interregional Scientific and Technical Conference of Young Scientists, Specialists and Students,

Apatity, April 17-19, 2019

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.2

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

Deputy Editor-in-Chief: V. K. Zhirov, Cor. Member of RAS Editorial Council: G. G. Matishov, Acad. of RAS, A. I. Nikolaev, Cor. Member of RAS, F. D. Larichkin, Dr. Sc. (Economics), V. A. Putilov, Dr. Sc. (Engineering), E. D. Tereshchenko, Dr. Sc. (Physics and Mathematics), A. S. Karpov PhD (Engineering) – Executive Secretary

Editorial Board: S. A. Kuznetsov, Dr. Sci. (Chem.), Executive Editor, P. B. Gromov, PhD (Eng.), Deputy Executive Editor, S. M. Masloboeva, PhD (Eng.), Secretary, T. N. Vasilleva, PhD (Eng.), Secretary

Editors: A. N. Nikolaev, Corr. Member of RAS, Dr. Sci. (Eng.), D. P. Domonov, PhD (Chem.)

14, Fersman str., Apatity, Murmansk region, 184209, Russia Tel. (81555) 7-53-50; 79-5-95, Fax: (81555) 76425 E-mail: ksc@ksc.ru. www.ksc.ru, naukaprint.ru

© Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, 2019 © Kola Science Centre of Russian Academy of Sciences, 2019

TRANSACTIONS of the Kola Science Centre

CHEMISTRY AND MATERIALS series 3

CONTENTS

Bazarova E. A., New complexing reagents-collectors for copper-nickel Page Mitrofanova G. V., ore flotation..... 15 Chernousenko E. V. Bobreva L. A., Features of forming complex defects in double doping Sidorov N. V., crystal LiNbO₃: Mg (5,05 mol %) : Fe (0,009 mol %)..... 22 Masloboeva S. M., Teplyakova N. A., Palatnikov M. N. Budin O. N., Thermogravimetric study of the opening of perovskite Kropachev A. N., concentrate..... 29 Cherepov V. V. Buzaev A. A., Synthesis and properties of composite materials based on TiO₂ modified by particles of SiO₂ and Ag... Rogacheva A. O., 31 Kozik V. V. Valeev D. V., The study of enrichment methods and hydrochloric Varnavskaya A. V. acid leaching of ash from coal power stations..... 37 Valeev D. V., Reductive smelting of neutralized red mud for iron Zinoveev D. V., and aluminum-containing slag production..... 44 Varnavskaya A. V. Vetrova D. A., Electrochemistry of the Ti (IV) / Ti (III) redox couple in Kuznetsov S. A. the KCI — KF melt..... 51 Synthesis of Gd₂Zr₂O₇ from hydroxide precursor Vinogradov V. Yu. using mechanical activation..... 57 Khavrutdinova D. R., Formation of microstructure and properties of bone Antonova O. S., cement in the calcium phosphate --- calcium oxide Goldberg M. A., system..... 59 Ashmarin A. A., Smirnov S. V., Kronicheva P. A. Gorbovskiy K. G., Study of thermal decomposition kinetics of nitrate ammonium-based NPK-fertilizers..... Kazakov A. I.. 64 Norov A. M., Pagaleshkin D. A., Mikhaylichenko A. I. Gorbovskiy K. G., Effect of impurities on thermal decomposition kinetics Norov A. M., of fertilizer diammonium phosphate in self-generated Pagaleshkin D. A., 71 atmosphere..... Maraeva Y.Y. Gorbovskiy K. G., Phosphogypsum thermal dehydratation kinetics Norov A. M., 79 study..... Kulpina Y. N.

Evstropova P. E., Maslova M. V.	Synthesis of titanium phosphate using solid precursor	86
Zhidik Yu. S., Troyan P. E., Zabolotskaya A. V., Kuznetsova S. A., Kozik V. V.	Synthesis of Sn, In, Zn metals oxide films by the method of ion-plasma sputtering and their properties	93
Zelenin P. G., Milyutin V. V., Nekrasova N. A.	Removing ¹³⁷ Cs from the NPP evaporator bottoms simulated solutions	98
Zelenin P. G., Milyutin V. V., Kaptakov V. O.	Removing ¹³⁷ Cs from the actual NPP evaporator bottoms	103
Igin V. V., Zelenova M. A., Aksenchik K. V.	Technology for the production of liquid sulphur dioxide based on sulfur and oxygen	106
Ivanova T. K.	Astringent properties of chrysotile	113
Palatnikov M. N., Kadetova A. V., Aleshina L. A., Sidorova O. V., Zhilin I. E.	Character of defects in doped lithium niobate crystals	119
Kalashnikova G. O., Zhitova E. S., Tsyryatyeva A. V., Kyrchenko Yu. V.	The prospects of AM-4 frame titanosilicate synthesis for modern materials science	126
Kaplan M. A., Kirsankin A. A., Smirnov M. A., Kalaida T. A., Sevostyanov M. A.	Fractional analysis of spherical powders of corrosion- resistant steels 304L and 310	133
Kaptakov V. O., Milyutin V. V., Nekrasova N. A.	Behavior of salts of alkaline earth metals at nanofiltration from aqueous solutions	137
Kaptakov V. O., Milyutin V. V., Zelenin P. G.	Nanofiltration extraction of organic compounds from aqueous solutions	142
Shchukina E. S., Kiselev Yu. G.	Obtaining a titanosilicate filler for functional materials	145
Korneikov R. I., Efremov V. V.	Synthesis and properties of nanosized lithium cobaltate of stoichiometric composition	152
Korneikov R. I.	Method for processing of vat residues of nuclear power plants containing complexons	159
Kuzin E. N.	Complex coagulants in the process of sewage purification from weighted substances	164

Kutuzova V. E., Podzorova L. I., Ilicheva A. A., Penkova O. I, Konovalov A. A.	The structuring formation of T — ZrO ₂ nanopowders in the process of sol-gel synthesis	169
Leonova Yu. O., Baskakova M. I., Sudarchikova M. A., Nasakina E. O., Kuznetsova O. G., Levin A. M., Sergiyenko K. V., Konushkin S. V., Leonov A. V., Ustinova Yu. N., Sevosť yanov M. A., Kolmakov A. G.	Corrosive research of non-nickel shape memory alloy	175
Linnik X. A., Sharipova A. S., Zagorodnyaya A. N., Amanzholova L. U., Akchulakova S. T.	Composition of sulfuric acid workshop's slime of Balkhash copper-smelting plant	181
Palatnikov M. N., Manukovskaya D. V., Sidorov N. V., Makarova O. V., Efremov V. V.	Formation of ordered structures of defects in lithium niobate crystals of different composition at non-equilibrium processes of different nature	190
Miklashov D. G., Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A.	Investigation of the kinetics of the hydrogen peroxide electrocatalytic decomposition reaction occurred on carbon fibers with the niobium carbide coating	196
Mikheeva P. V., Teterina A. U., Smirnov I. V., Komlev V. S.	Biomimetic sedimentation of the calcium phosphates on the surface of three-dimensional material from the buffer systems	202
Mudruk N. V., Nikolaev A. I., Safonova L. A., Drogobyzhskaya S. V.	Extraction of rare earth elements from nitric acid solutions after decomposition of perovskite concentrate	207
Mukhanova A. A.	Processing of polymetallic ore of Artemievskoye deposit with use of a new modified flotation agent	215
Nekrasova N. A., Milyutin V. V., Zelenin P. G.	Sorption of Eu (III) from different environments by the TODGA-containing axionit MND 40T sorbent	220
Nekrasova N. A., Milyutin V. V., Kaptakov V. O.	Solid extractants of Russian manufacture for the extraction of rare-earth elements and actinides from nitric acid solutions	226
Nelyubova V. V., Strokova V. V., Bezrodnykh A. A.	Effect of the amphorized raw materials modifier on the processes of gas-concrete mixture porization	230

Nitsenko A. V., Burabaeva N. M., Tuleutai F. Kh.	Thermal stability of selenides of impurity elements in selenium distillation	237
Novikov A. I., Gaponenkov I. A., Drogobuzhskaya S. V., Shirokaya A. A.	Elemental analysis of the solid particles of atmospheric air in Murmansk by mass-spectrometry with inductive coupled plasma	244
Goldberg M. A., Obolkina T. O., Smirnov S. V., Antonova O. A., Titov D. D.	The effect of transitional metals on the properties and temperature of the sintering ceramics based on the system $ZrO_2 - Al_2O_3$	249
Okunev M. A., Stulov Yu. V., Dubrovskii A. R., Kuznetsov S. A.	Electrochemical polishing of niobium coatings of cryogyroscope rotor	255
Padalkin N. V., Evshin P. N.	Modified sorbents based on silica clay for water treatment	262
Parfeniy V. I., Svyrydova K. A., Vasiliev S. V., Tkatch V. I.	Thermal stability and crystallization mechanism of Fe ₄₈ Co ₃₂ P ₁₄ B ₆ soft magnetic metallic glass	270
Polyakova A. S., Kuptsova M. Yu., Murashova N. M., Yurtov E. V.	Formulation development of the extractant-containing microemulsion of sodium dodecyl sulfate for the leaching of nonferrous metals from secondary raw materials.	279
Polyakova A. S., Tyluagin P. E., Murashova N. M., Yurtov E. V.	Reverse microemulsions as a functional nanomaterial for the chemical polishing of metals	285
Samburov G. O., Ramzaytseva V. V., Kiselev Yu. G.	The sorption of hydrazine ions by synthetic analogs of ivanyukite and faujasite	291
Rogacheva A. O., Buzaev A. A., Kozik V. V.	Synthesis and properties of microspheric composition material TiO_2/ Cr_2O_3	296
Sargelova E. A., Bochevskaya Ye. G., Abisheva Z. S., Zagorodnyaya A. N., Karshigina Z. B., Sharipova A. S.	Processing of phosphoric production slag with receiving mineral fillers and associated extracting of valuable components	302
Safaryan S. A., Belikov M. L.	The study of the physicochemical and photocatalytic properties of composites based on titanium dioxide and cobalt	310
Sinkevich V. O., Shibeka L. A.	Optimisation of process of treatment of the sewage, formed at colouring and furnish of fabrics	318

Sidorov N. V., Smirnov M. V., Palatnikov M. N., Pikulev V. B.	Luminescent properties of nominally pure lithium niobate single crystals of different origins	323
Smirnov S. V., Obolkina T. O., Goldberg M. A., Antonova O. S., Titov D. D.	Development and research of composite polymer — ceramics materials for 3D printing by steriolithography method.	329
Sokolov A. Yu., Valeev D. V., Kasikov A. G.	Extraction of iron (III) by octyl alcohol and its mixture with aliphatic solvent from solutions from leaching of bauxite with hydrochloric acid	333
Strokova V. V., Kuzmin E. O., Nelyubova V. V., Baskakov P. S.	Estimation of phytotoxicity of nanosilica hydrosol	340
Stulov Yu. V., Drapkin A. M., Kuznetsov S. A.	Influence of composition of the second coordination sphere of samarium complexes on electron transfer kinetics in alkali halide melts	346
Palatnikov M. N., Efremov V. V., Shcherbina O. B., Talalaykin A. A.	Electrophysical properties of ferroelectric solid solutions $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$, synthesized on the basis of homogene mixtures $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$	353
Teterina A. U., Solovyova E. V., Osokina A. S., Komlev V. S.	Creation of two-layer composition polymer matrixes with a given structure of the surface for fabric engineering	362
Timoshchik O. A., Shchelokova E. A., Kasikov A. G.	Influence of conditions for obtaining amorphous silica by sol-gel method on its properties	368
Titov R. A., Sidorov N. V., Teplyakova N. A., Palatnikov M. N.	Influence of boron on growing of lithium niobate single crystals	375
Trapeznikova E. S., Korneikov R. I.	The synthesis of lithium cobalt oxide as a cathode material for lithium ion batteries	383
Khayrutdinova D. R., Antonova O. S., Golgberg M. A., Smirnov S. V.	Tricalcium phosphate-based cements containing modified gypsum granules	389
Khusainov I. N., Vershinin D. I., Makarov N. A.	Influence of the eutectic additive $Li_2O - B_2O_3 - SiO_2$ on the properties of ceramic in the system $Li_2O - ZnO - TiO_2$	394
Tsvetov N. S., Mryasova K. P., Shavarda A. L., Nikolaev V. G	Extraction of phenylpropanoids from Rhodiola rosea using deep eutectic solvents	400

Tsyryateva A. V.	Influence of synthetic titanosilicate additives on the basic properties of cement stone	403
Cherepov V. V., Kropachev A. N., Budin O. N.	Obtaining europium titanate EuTiO ₃ by the method of solid-phase sintering and studying its magnetic properties	408
Shinder M. N., Belikov M. L.	Physico-chemical and photocatalytic properties of composites based on titanium dioxide and tungsten	411
Shirnin M. S., Novikov A. I., Drogobuzhskaya S. V.	Gross analysis of soil by inductively coupled plasma mass spectrometry and comparison of preparation methods	418
Shirokaya A. A., Drogobuzhskaya S. V.	Sorption extraction of osmium and iridium by pan- fibers FIBAN	426
Shuvalova A. M., Gabain A. A., Sidorov N. V., Teplyakova N. A., Palatnikov M. N.	Photoelectric fields of lithium niobate single crystals with zinc in a wide range of concentration	433
Shcheglov G. A., Tsvetov N. S., Nikolayev V. G.	The role of physical factors in the process of dissolution of aluminum from the apatite-nepheline tailings	440
Yanicheva N. Yu., Zhitova E. S.	Synthesis and thermal properties of SIV-C and its ion- exchanged forms	443

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.15-21 УДК 622.765.061

Е. А. Базарова¹, Г. В. Митрофанова², Е. В. Черноусенко²

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, Россия ²Горный институт ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

НОВЫЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ-СОБИРАТЕЛИ ДЛЯ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД

Аннотация. Рассмотрена возможность использования в качестве собирателей для флотации медно-никелевых руд бифункциональных комплексообразующих реагентов моногидроксиамида и моногидразида алкенилянтарной кислоты. Методом беспенной флотации проведена оценка эффективности их действия по отношению к медьникельсодержащим минералам. Показана большая по сравнению с традиционными сульфгидрильными собирателями активность исследуемых реагентов по отношению к никелевым минералам. Использование исследуемых монопроизводных янтарной кислоты обеспечивает повышение извлечения никеля в черновой концентрат и снижение его потерь с хвостами флотации.

Ключевые слова: медно-никелевые руды, флотация, комплексообразующие реагенты, монопроизводные янтарной кислоты.

E. A. Bazarova¹, G. V. Mitrofanova², E. V. Chernousenko²

¹Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia ²Mining Institute of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

NEW COMPLEXING REAGENTS-COLLECTORS FOR COPPER-NICKEL ORE FLOTATION

Abstract. The paper describes a possibility of using bifunctional complexing agents (monohydroxyamide and monohydgrazide of alkenylsuccinic acid) as collectors for the flotation of copper-nickel ores. The method of frothless flotation was used to evaluate the effectiveness of their action in relation to copper-nickel-bearing minerals. The work shows larger activity of the studied reagents with respect to nickel minerals compared with traditional sulfhydryl collectors. The use of the studied mono-derivatives of succinic acid increases the nickel extraction into the rough concentrate and decreases its losses with flotation tailings.

Keywords: copper-nickel ores, flotation, complexing reagents, mono-derivatives of succinic acid.

Введение

Повышение эффективности обогащения минерального сырья, перерабатываемого флотационным способом, неразрывно связано с поиском новых реагентов-собирателей. Ассортимент флотационных реагентов постоянно расширяется — разрабатываются новые оптимальные рецептуры собирателей, представляющих собой смеси реагентов различного действия, исследуются принципиально новые классы реагентов.

В области химии собирателей для флотации сульфидных руд в последнее время развивается направление с использованием комплексообразующих соединений. Группировки, склонные к образованию координационных связей с переходными металлами, входят в состав молекул совместно с серосодержащими функциональными группами. Так, в качестве собирателей сульфидных руд исследованы производные меркаптобензотиазола, меркаптобензимидазола, имидазолина, гидроксихинолина, тиомочевины, а также гидроксамовые кислоты и гидразиды карбоновых кислот [1]. Образование прочных труднорастворимых комплексных соединений производных меркаптобензотиазола с Си, Ni и др. на поверхности минерала обуславливает избирательность сорбции этого реагента и обеспечивает повышение селективности флотации [2, 3]. Реагенты, имеющие в своей структуре атомы серы, азота и кислорода, являются специфическими к минералам меди. Высокая эффективность действия по отношению к халькопириту О-изопропил-S-[2-(гидроксиамино)пропил]дитиокарбоната связана с возможностью взаимодействия атомов меди с реагентом с образованием Сu-N-O-Cu-мостиков [4]. Тионокарбаматы и их производные — еще один класс собирателей, использование которых повышает селективность флотации, благодаря их специфическому взаимодействию с поверхностью минерала [5–7].

Перспективными классами комплексообразующих соединений, способных выступать в роли собирателей для флотации сульфидных руд цветных металлов, являются гидроксамовые кислоты и гидразиды карбоновых кислот [8, 9]. Наиболее целесообразно применять их в качестве дополнительного собирателяпенообразователя вместо реагента аэрофлот.

В настоящей работе проведена оценка эффективности действия в качестве собирателей для флотации медно-никелевых руд бифункциональных соединений, представляющих собой азотсодержащие производные алкенилянтарной кислоты. Наличие второй функциональной группировки кислотного характера обеспечит дополнительное взаимодействие с неоднородной поверхностью минерала и увеличит эффективность флотации.

Материалы и методы исследования

Проведена оценка коллекторных свойств двух бифункциональных соединений — моногидроксиамида SLR-1 (I) и моногидразида SLR-2 (II) алкенилянтарной кислоты:



где R — 2-этилгексенил.

Оценку эффективности рассматриваемых реагентов по отношению к сульфидным минералам проводили методом беспенной флотации в трубке Халимонда на образцах обогащенной пентландитом и пирротином (МН-1) и халькопиритом (МН-2) медно-никелевой руды крупностью минус 0,09 + 0,063 мм. Химический анализ проб приведен в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика проб руды МН-1 и МН-2

Table 1

Characteristics of ore samples MH-1 and MH-2

Образец	Содержание, %				Соотношение
руды	Cu	Ni	Fe	S	Ni/Cu
MH-1	1,4	5,81	52,64	34,62	1/4,15
MH-2	16,95	3,66	41,55	31,52	4,63/1

Навеску руды 0,5 г агитировали с регулятором среды рН (0,1 %-м раствором NaOH) 1 мин, затем 2 мин с собирателем. Действие исследуемых реагентов проводили в сравнении с традиционными сульфгидрильными собирателями — ксантогенатом (Kx) и аэрофлотом (Af). Время флотации составляло 3 мин при температуре 20 ± 1 °C. Скорость подачи воздуха — 5,3 см³/мин. Флотацию исследуемыми соединениями проводили при pH = 10. Содержание медь- и никельсодержащих минералов в «пенном» продукте флотации оценивали по данным химического анализа.

Флотационные испытания исследуемых реагентов проводили на пробе тонковкрапленной мелно-никелевой руды одного из месторождений Печенгского рудного поля с содержанием Ni \approx 0,495 % и Cu \approx 0,211 % (табл. 2).

Таблица 2

Химический состав медно-никелевой руды

The chemical composition of copper-nickel ore

Table 2

Наименование	Ni	Cu	Co	Ferr	S	CaO	ΜσΟ	AlaOa	ппп	TiO
компонента	1 11	Cu	0	т Соощ	5	CuO	mgo	1 11203	mm	1102
Солержание, %	0.495	0.211	0.02	13.05	1.42	2.57	25.77	0.98	7.80	0.90

Согласно минералогическому анализу доля главных сульфидных минералов в руде составляла 4,5 %, в том числе: пирротина 2,6 %, пентландита 1,4 %, халькопирита 0,5 %. Породообразующие минералы представлены серпентином, пироксеном, амфиболами, тальком и оливином.

Руду крупностью -2 мм подвергали измельчению в лабораторной шаровой мельнице до крупности, обоснованной для данной руды в предыдущих исследованиях. — 97 % класса -0.071 мм [10]. Опыты проводились в открытом цикле с проведением основной и контрольной флотаций по схеме, представленной на рис. 1. Необходимое значение рН создавали с помощью кальцинированной соды (Na₂CO₃), подаваемой в измельчение. В качестве активатора сульфидных минералов использовали медный купорос. Основной собиратель, бутиловый ксантогенат, в виде 1 %-го раствора подавали в измельчение.





Fig. 1. Scheme of laboratory flotation tests using complexing agents

Обсуждение результатов

Ранее проведенными исследованиями было показано, что гидразиды карбоновых кислот и гидроксамовые кислоты с углеводородным радикалом из 7–9 атомов С способны заменить один из серосодержащих собирателей при флотации медно-никелевых руд — аэрофлот. Взаимодействие с поверхностью минералов происходит через образование на поверхности прочных комплексных соединений. Гидразид координируется с атомом металла через атомы О и N, образуя пятичленный цикл, связь между атомами металла и О ковалентная, а между металлом и N — донорно-акцепторная [8]. В случае гидроксамовых кислот образование внутрикомплексного соединения идет через карбонильный и гидроксильный атомы кислорода [9].

Известно, что введение в молекулу реагента второй функциональной группировки в β-положении к гидроксаматной создает условия для образования прочного хелатного соединения. Выделены и изучены медные и никелевые комплексы β-гидрокси-, β-аминогидроксамовых кислот и малономоногидроксамовой кислоты [11]. В случае малономоногидроксамовой кислоты комплекс с металлом образуется с участием атома О карбоксильной и атома N гидроксаматной группировок.

Расположение функциональных группировок в рассматриваемых монопроизводных янтарной кислоты создает предпосылки для образования достаточно прочного семичленного циклического соединения с атомами цветных металлов, что, свою очередь, обеспечит их большую флотационную активность.

Эффективность взаимодействия рассматриваемых реагентов с медь- и никельсодержащими сульфидными минералами оценивали по результатам беспенной флотации. Использование обогащенной разными минералами руды позволило приблизить эксперимент к реальным условиям флотации с взаимным влиянием минералов друг на друга. Полученные концентрационные зависимости извлечения меди и никеля в «пенный» продукт флотации представлены на рисунках 2, 3.



Рис. 2. Извлечение в «пенный» продукт меди (1, 3) и никеля (2, 4) при флотации в трубке Халимонда руды MH-1 реагентами: a - 1, 2 - SLR-2, 3, 4 — ксантогенатом; $\delta - 1, 2 -$ SLR-1, 3, 4 — аэрофлотом

Fig. 2. Extraction of copper (1, 3) and nickel (2, 4) in the "foamy" product during the flotation in the Halimond tube MH-1 ore with reagents:
a — 1, 2 — SLR-2, 3, 4 — xanthate; σ — 1, 2 — SLR-1, 3, 4 — aeroflot



Рис. 3. Извлечение в «пенный» продукт меди (1, 3) и никеля (2, 4)при флотации в трубке Халимонда руды MH-2 реагентами: a - 1, 2 -SLR-2, 3, 4 -ксантогенатом; 6 - 1, 2 -SLR-1, 3, 4 -аэрофлотом Fig. 3. Extraction of copper (1, 3) and nickel (2, 4) in the "foamy" product during flotation in the Halimond tube MH-2 ore with reagents: a - 1, 2 -SLR-2; 3, 4 -xanthate; 6 - 1, 2 -SLR-1, 3, 4 -aeroflot

Известно, что халькопирит характеризуется большей гидрофобностью и в условиях реального флотационного процесса всегда флотируется в первую очередь. На рисунке видно, что при использовании сульфгидрильных реагентов кривая извлечения меди лежит намного выше кривой для никеля, в том числе и для руды, где содержание никеля в ~ 4 раза превышает содержание меди. А исследуемые бифункциональные реагенты проявляют большую активность по отношению к никельсодержащим минералам. Из данных рис. 2 видно, что при флотации обогащенной никелем руды для обоих реагентов извлечение цветных металлов находится примерно на одинаковом уровне.

Результаты, полученные при флотации руды, обогащенной халькопиритом (рис. 3), показывают, что моногидроксиамид алкенилянтарной кислоты характеризуется высокой избирательностью действия по отношению к никелевым минералам. Разница в извлечении меди и никеля в «пенный» продукт флотации при оптимальных расходах реагента составила 10–13 %, в то время как для сульфгидрильных реагентов эта разница составляет 30–45 %.

Оба исследуемых реагента проявляют большую активность по сравнению с ксаногенатом и аэрофлотом. Извлечение металлов в «пенный» продукт в случае использования SLR-1 и SLR-2 выше на всем диапазоне концентраций.

Более высокая активность комплексообразующих реагентов по отношению к никельсодержащим минералам проявилась и при флотации труднообогатимой медно-никелевой руды одного из месторождений Печенгского рудного поля. Из полученных результатов (табл. 3) видно, что при использовании исследуемых бифункциональных реагентов вместо аэрофлота извлечение никеля в черновой концентрат увеличивается и снижаются потери никеля с хвостами.

Проведение последующих перечистных операций позволило во всех случаях получить концентрат с содержанием никеля на уровне 6–7 %.

Прочное закрепление исследуемых реагентов на поверхности минеральных зерен, обусловленное высокой комплексообразующей способностью

моногидроксиамида и моногидразида алкенилянтарной кислоты по отношению к никелю, обеспечивает повышение эффективности флотации никельсодержащих минералов. Полученные результаты позволяют говорить о перспективности использования подобных бифункциональных соединений в качестве собирателей для флотации сульфидных руд.

Таблица 3

Показатели обогащения медно-никелевой руды

Table 3

Продукт	DINOT 0/	Содержание, %		Извлече	ение, %	Общий расход	
	Быход, 70	Ni	Cu	Ni	Cu	реагентов, г/т	
Черновой	27,21	1,44	0,612	78,32	85,45	Kx — 175	
концентрат						Af — 123	
Хвосты	72,79	0,149	0,039	21,8	14,55		
Исходный	100,00	0,50	0,19	100,00	100,00		
Черновой	32,73	1,26	0,532	80,27	85,73	Kx — 175	
концентрат						SLR-1 — 123	
Хвосты	67,27	0,151	0,043	19,73	14,27		
Исходный	100,00	0,51	0,20	100,00	100,00		
Черновой	34,82	1,2	0,51	81,16	85,81	Kx — 149	
концентрат						SLR-1 — 149	
Хвосты	65,18	0,149	0,045	18,84	14,19		
Исходный	100,00	0,51	0,20	100,00	100,00		
Черновой	33,49	1,23	0,537	81,12	86,84	Kx — 149	
концентрат						SLR-2 — 149	
Хвосты	66,51	0,144	0,041	18,88	13,16]	
Исходный	100,00	0,507	0,207	100,00	100,00]	

Copper nickel ore enrichment rates

Выводы

Предложены новые комплексообразующие бифункциональные реагенты, характеризующиеся высокой активностью по отношению к никельсодержащим минералам.

Лабораторными флотационными испытаниями показана возможность использования моногидроксиамида и моногидразида алкенилянтарной кислоты в сочетании с бутиловым ксантогенатом в качестве собирателей для флотации медно-никелевых руд.

Использование предложенных реагентов вместо аэрофлота в составе собирательной смеси обеспечивает прирост извлечения никеля в черновой медноникелевый концентрат.

Литература

- 1. Use of chelating agents as collectors in the flotation of copper sulfides and pyrite / P. K. Ackerman et al. // Minerals and metallurgical processing. 1999. Vol 16, no. 1. P. 27–35.
- Матвеева Т. Н., Громова Н. К. Особенности действия меркаптобензотиазола и дитиофосфата при флотации Аu- и Pt-содержащих минералов // Горный информационно-аналитический бюллетень. Отдельный выпуск: Обогащение полезных ископаемых: сб. науч. тр. по материалам симпозиума "Неделя горняка — 2009". С. 62–71.

- Interaction mechanism of a new chelating collector and copper sulphide minerals / A. M. Marabini et al. // XVIII International Mineral Processing Congress, vol. 5. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy. Sydney, 1993. P. 1375–1383.
- 4. The flotation behavior and adsorption mechanism of O-isopropyl-S-[2-(hydroxyimino)propyl] dithiocarbonate ester to chalcopyrite / J. Xiao et al. // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2017. Vol. 71. P. 38–46.
- 5. Liu Guang-yi, Zhong Hong, Dai Tai-Gen. The separation of Cu/Fe sulfide minerals at slightly alkaline conditions by using ethoxycarbonyl thionocarbamates as collectors: Theory and practice // Minerals Engineering. 2006. Vol. 19. P. 1380–1384.
- 6. Исследования селективности действия сочетания ксантогената и дитиофосфата с тионокарбаматом / В. А. Игнаткина и др. // ФТПРПИ. 2010. № 3. С. 105–114.
- 7. Соложенкин П. М. Взаимодействие тионокарбаматов с кластерами сульфидных минералов по данным компьютерного моделирования // Известия вузов. Цветная металлургия. 2016. № 6. С. 4–13.
- 8. Радушев А. В., Чеканова Л. Г., Гусев В. Ю. Гидразиды и 1,2-диацилгидразины. Получение, свойства и применение в процессах концентрирования металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2010. 146 с.
- 9. Оценка действия комплексообразующих реагентов при флотации медноникелевых руд / Е. В. Черноусенко и др. // Цветные металлы. 2019. № 1. С. 7–12.
- Пути повышения эффективности флотационного обогащения труднообогатимых сульфидных медно-никелевых руд / Е. В. Черноусенко и др. // Физикотехнические проблемы разработки полезных ископаемых. 2018. № 6. С. 173–179.
- 11. A new Cu(II)[12]metallocrown-4 pentanuclear complex based on a Cu(II)malonomonohydroxamic acid unit / E. Gumienna-Kontecka et al. // New Journal of Chemistry. 2007. Vol. 31. P. 1798–1805.

Сведения об авторах

Базарова Екатерина Александровна

Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, bazarova@goi.kolasc.net.ru

Митрофанова Галина Викторовна

кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Горный институт ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, gera@goi.kolasc.net.ru

Черноусенко Елена Владимировна

научный сотрудник, Горный институт ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, chern@goi.kolasc.net.ru

Bazarova Ekaterina Alexandrovna

Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, bazarova@goi.kolasc.net.ru

Mitrofanova Galina Viktorovna

PhD (Eng.), Associate Professor, Leading Researcher, Mining Institute of FRC KSC RAS, Apatity, gera@goi.kolasc.net.ru

Chernousenko Elena Vladimirovna

Researcher, Mining Institute of FRC KSC RAS, Apatity, chern@goi.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.22-28 УДК 535:361:456.34:882

Л. А. Бобрева, Н. В. Сидоров, С. М. Маслобоева, Н. А. Теплякова, М. Н. Палатников

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

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛЕ ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ LiNbO₃ : Mg (5,05 мол. %) : Fe (0,009 мол. %)

Аннотация. Исследованы особенности вхождения легирующих катионов Mg^{2+} и Fe³⁺ в структуру кристалла LiNbO₃: Mg (5,05 мол. %) : Fe (0,009 мол. %), выращенного из шихты, полученной с использованием гомогенно легированного прекурсора Nb_2O_5 . Методами спектроскопии ИК-поглощения в области валентных колебаний OH-групп, лазерной коноскопии, фотоиндуцированного рассеяния света, исследованы дефекты, тонкие особенности структуры, композиционная однородность и фоторефрактивные свойства кристалла LiNbO₃: Mg (5,05) : Fe (0,009 мол. %).

Ключевые слова: гомогенное легирование, монокристалл, ниобат лития, двойное легирование, фоторефрактивный эффект, инфракрасное поглощение, валентные колебания ОН-групп.

L. A. Bobreva, N. V. Sidorov, S. M. Masloboeva, N. A. Teplyakova, M. N. Palatnikov

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

FEATURES OF FORMING COMPLEX DEFECTS IN DOUBLE DOPING CRYSTAL LINbO₃: Mg (5,05 mol %) : Fe (0,009 mol %)

Abstract. We investigated features of the incorporation of doping ions Mg^{2+} and Fe^{3+} into the structure of the crystal LiNbO₃: Mg (5,05 mol %) : Fe (0,009 mol %). The method of IR absorption spectroscopy and laser conoscopy were used for the study of defectiveness, optical and structural homogeneity of the crystal LiNbO₃: Mg (5,05 mol %) : Fe (0,009 mol %).

Keywords: homogeneous doping, single crystal, lithium niobate, co-doping, photorefractive effect, infrared absorption, stretching vibrations of OH groups.

Нелинейно-оптический монокристалл ниобата лития (LiNbO₃) — материал, который широко используется в оптической обработке сигналов. В настоящее время монокристалл ниобата лития стал одним из самых широко изученных нелинейно-оптических материалов. Структура кристалла LiNbO₃ может быть изменена для конкретного приложения в оптике путем управления его внутренними дефектами с помощью процесса легирования или изменения свойств расплава. Двойное легирование кристаллов «нефоторефрактивными»¹ ионами Mg²⁺ и «фоторефрактивными» ионами Fe³⁺ дает возможность получить оптические материалы с быстрой скоростью фоторефрактивного отклика и высоким сопротивлением оптическому повреждению. Важной особенностью

¹ «Нефоторефрактивные» легирующие катионы (Zn, Mg и др), в отличие от многозарядных «фоторефрактивных» катионов (Fe, Rh и др.), не являются донорами электронов, поскольку они не изменяют свое зарядовое состояние в кристалле под действием оптического излучения.

кристаллов LiNbO₃ любого состава, выращенных в воздушной атмосфере, является то, что они всегда содержат в своей структуре атомы водорода, связанные с атомами кислорода водородной связью (группы OH⁻). Особенности, локализации гидроксильных OH-групп в структуре кристалла существенно зависят от состава кристалла и особенностей технологий его легирования [1].

Существует несколько методов легирования, позволяющих получать монокристаллы LiNbO₃ высокой степени структурного совершенства и композиционной однородности. Метод прямого легирования, обычно используемый в промышленности, основан на введении легирующей добавки в виде оксида непосредственно в шихту ниобата лития перед наплавлением тигля. Метод гомогенного легирования прекурсора позволяет вводить легирующую добавку не в шихту, а непосредственно в пентаоксид ниобия (Nb₂O₅), который является прекурсором для получения шихты LiNbO₃ [2, 3]. Атомы водорода, связанные с атомами кислорода водородной связью в кристалле LiNbO₃, увствительны к изменению кристаллического поля [1]. Этот факт позволяет по колебательным спектрам (в ИК-поглощении и в комбинационном рассеянии) в области валентных колебаний ОН-групп исследовать тонкие особенности дефектной структуры кристалла LiNbO₃.

Знание расположения легирующих добавок в кристаллической решетке LiNbO₃ является необходимым условием для понимания микроскопических процессов, вызываемых легированием. Поскольку протон чувствителен к изменению окружающих его ионов в кристалле, изменения полосы поглощения в области валентных колебаний ОН-групп может быть использовано для изучения дефектной структуры кристалла.

В данной работе проведен анализ вхождения и влияния на тонкие особенности структуры легирующих добавок Mg^{2+} и Fe³⁺ в гомогенно легированном кристалле LiNbO₃ : Mg (5,05 мол. %) : Fe (0,009 мол. %). По спектрам ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН⁻групп и методом лазерной коноскопии в широкоапертурных пучках лазерного излучения выполнены исследования тонких особенностей структуры и комплексных дефектов в кристалле LiNbO₃ : Mg (5,05 мол. %) : Fe (0,009 мол. %), перспективном в качестве нелинейно-оптического материала с низким эффектом фоторефракции.

Методика эксперимента

Исследования проводили на кристалле LiNbO₃ : Mg : Fe ([Mg] = 5,05, Fe = 0,009 мол. %), выращенном из шихты, синтезированной с использованием гомогенно легированного прекурсора Nb₂O₅ : Mg : Fe в соответствии с технологической схемой, приведенной в работе [3]. Прекурсор выделяли на стадии экстракционной очистки от примесей из фторидно-солянокислых растворов, полученных при переработке монокристаллических отходов ниобата лития. В качестве экстрагента использовали смесь состава: 35 % диметиламидов карбоновых кислот фракции C_{10} – C_{13} (ДМАКК), 30 % октанола-1 и 35 % разбавителя Эскайд. Содержание Mg в Nb₂O₅, определенное методом массспектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ELAN 9000 DRC-е, составляло 0,912 мас. %. Концентрация катионных микропримесей в прекурсоре Nb₂O₅, анализируемых с помощью атомно-эмиссионного спектрографического анализа на приборе ДФС-13, составляла, мас. %: Mo, Zr, Al, Ti, Co < 5 · 10⁻⁴; Mn,

Ni, Cu, V < 1 · 10⁻⁴; Cr, Pb, Sn < 3 · 10⁻⁴; Fe 5 · 10⁻³; Ca < 1 · 10⁻³; Si < 1 · 10⁻³. Отжиг Nb₂O₅ : Mg : Fe при 1250 °C позволил получить однофазный продукт, рентгенодифракционный спектр которого подобен спектру соединения состава Nb₁₂O₂₉. Гранулированную шихту LiNbO₃ : Mg : Fe синтезировали по методике, описанной в работе [4].

Кристалл LiNbO₃ : Mg (5,05 мол. %) : Fe (0,009 мол. %) выращивался в направлении (001) методом Чохральского. Диаметр кристалла составил 30 мм, длина цилиндрической части была 25 мм. Кристалл вытягивали со скоростью ~ 2 мм/ч. Скорость вращения определялась из условий плоского фронта кристаллизации и составляла 12 об/мин. Кристалл подвергался термической обработке (ТО) при T = 1195 °C для снятия термоупругих напряжений. Оставшуюся часть були монодоменизировали высокотемпературным электродиффузионным отжигом (ВТЭДО) при температуре 1238 °C с последующим охлаждением под током до T = 980 °C. После ТО и ВТЭДО образцы для контроля концентрации Mg, Fe и исследования методом ИК-спектроскопии вырезались в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры ~ 8 × 7 × 6 мм³). Ребра параллелепипедов совпадали по направлению с кристаллофизическими осями X, Y, Z (Z-полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались. Концентрацию Мд и Fe определяли методом атомно-эмиссионного анализа с индуктивносвязанной плазмой в качестве источника возбуждения спектра (АЭСМ ИСП). Результаты анализов показали, что в кристалле средняя концентрация Мд составляет 5,05 мол. %, Fe — 0,009 мол. %. Разница между концентрациями в конусной и торцевой частях кристаллической були не превышала погрешность определения.

Регистрация ИК-спектров производилась с помощью спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker.

Результаты и их обсуждение

В соответствии с технологической схемой [3], была получена партия гомогенно легированного прекурсора Nb_2O_5 : Mg : Fe. Известно [5], что ДМАКК хорошо экстрагируют железо из фторидно-солянокислых растворов. Как показали исследования, промывка экстрактов с последующим получением из них реэкстрактов не позволяет очистить ниобийсодержащие растворы от примеси Fe до концентраций менее 10^{-3} мас. %. Кроме того, железо, образуя комплексы с органической фазой, может присутствовать вместе с ней в реэкстрактах за счет растворимости ДМАКК в водных растворах. Однако считается, что у данных органических соединений растворимость достаточно низкая по сравнению с другими экстрагентами и составляет 0,05 кг/м³ [6]. Это объясняет наличие примеси Fe в реэкстракте, причем на ионно-молекулярном уровне. Аналогично введение легирующей добавки магния путем растворения MgO в реэкстракте позволяет также гомогенизировать полученную систему. Совокупность таких технологических операций способствует синтезу продукта с химически однородно распределенными примесями Mg и Fe.

Необходимо отметить, что наличие органических включений в шихте даже в небольших количествах существенно влияет на состав и строение электрохимически активных ионных комплексов в расплаве. Эти комплексы оказывают заметное влияние на формирование вторичной структуры кристалла LiNbO₃. В частности, присутствие органических комплексов железа влияет на позиции основных (Nb⁵⁺, Li⁺) и легирующих катионов в структуре кристалла LiNbO₃. При этом катионы Mg²⁺ склонны занимать позиции катионов Li⁺ и вакантные октаэдры идеальной структуры стехиометрического состава, а также вытеснять дефекты Nb_{Li}, являющиеся наиболее глубокими электронными ловушками в номинально чистых кристаллах. Катионы Fe³⁺ располагаются обычно в позициях катионов Nb⁵⁺ идеальной структуры. Такое двойное легирование приводит к заметному изменению параметров элементарной ячейки кристалла. При этом добавление намного меньшего количества ионов Fe (1 мол. %) по сравнению с количеством ионов Mg²⁺ (5 мол. %) ведет к увеличению параметров элементарной ячейки [7]. Даже незначительное содержание многозарядного катиона Fe³⁺ (0,009 мол. %) в кристалле ниобата лития может привести к существенным изменениям свойств кристаллов [8]. При этом изменения в кристалле двойного легирования могут наступить при более низких концентрациях легирующей добавки Mg, чем в кристалле одинарного легирования. Таким образом, можно существенно понизить «пороговую» концентрацию катионов Mg²⁺, что важно для получения композиционно однородных монокристаллов с максимально низким эффектом фоторефракции. Легирование кристалла LiNbO3 катионами Mg²⁺ уменьшает коэффициент вхождения (K_p) катионов Fe³⁺ с 0,85 до 0,5 [8]. Двойное легирование «нефоторефрактивными» и «фоторефрактивными» катионами способствует уменьшению электронно-дырочной комбинации и тем самым приводит к изменению фоторефрактивных свойств кристалла LiNbO₃ [8]. Причем микроскопическое подавление фоторефракции в кристаллах LiNbO₃ : Mg : Fe происходит за счет легирования магнием, поскольку наблюдается изменение позиций катионов Fe³⁺ в кристаллической решетке LiNbO₃ [9, 10].

Полученные нами коноскопические картины свидетельствуют о высокой композиционной и оптической однородности кристалла LiNbO₃: Mg (5,05) : Fe (0,009). Картины как при малой (1 мВт), так и при большой (90 мВт) мощности лазерного излучения практически соответствуют стандартным коноскопическим картинам одноосного кристалла. Однако на коноскопической картине при мощности излучения 90 мВт наблюдаются некоторые аномалии в виде размытости изображения, проявления спекл-структуры при отсутствии четких контуров интерференционных полос. Все это свидетельствует о наличии структурных искажений, в том числе микроструктур (кластеров), образующихся вследствие неравномерного вхождения легирующей добавки в структуру в процессе роста кристалла LiNbO₃ и его последующей электродиффузионной обработки. Полученные данные ФИРС свидетельствуют о малом эффекте фоторефракции — спекл-структура картины ФИРС не раскрывается даже при мощности лазерного излучения в 160 мВт.

В таблице приведены значения частот, интенсивностей и ширин линий, соответствующих валентным колебаниям ОН-групп, экспериментально наблюдаемых в ИК-спектре поглощения. Из рисунка и таблицы видно, что практически все линии в спектре ИК-поглощения кристаллов LiNbO₃: Mg (5,05) : Fe (0,009 мол. %) уже, чем соответствующие линии в спектре конгруэнтного кристалла.

Значения частот (v, см⁻¹), ширин (S, см⁻¹) и интенсивностей (I, отн. ед.) линий, соответствующих валентным колебаниям ОН-групп, в ИК-спектрах поглощения

кристаллов LiNbO_{3конг.}, LiNbO₃: Mg (5,05) : Fe (0,009 мол. %),

LiNbO₃: Mg (5,05) : Fe (0,009 мол. %) после ВТЭДО

Values of frequencies (v, cm⁻¹), widths (*S*, cm⁻¹) and intensities (*I*, rel. units) of lines corresponding to stretching vibrations of OH groups in the IR absorption spectra of the crystals LiNbO_{3cong}., LiNbO₃: Mg (5,05) : Fe (0,009 mol. %),

LiNbO3: Mg (5,05): Fe (0,009 mol. %) after HTEDC

LiNbO _{3koht} .			LiN	bO3: Mg (5	,05) : Fe	LiNbO ₃ : Mg (5,05) : Fe			
				(0,009 мол	. %)	(0,009 мол. %) после ВТЭДО			
v	Ι	S	v	Ι	S	v	Ι	S	
3470	0,12	16,4	34506	0,005	16,5	3506	0,005	14,2	
3483	0,19	24,8	3525	0,114	12,4	3525	0,111	12,5	
3486	0,23	27,1	3535	0,220	10,6	3535	0,223	10,8	

В спектре ИК-поглощения кристалла LiNbO_{3конг.} в области валентных колебаний OH-групп проявляется расщепление полосы поглощения OH-групп на несколько компонентов с частотами 3470, 3483, 3486 см⁻¹, которым соответствуют комплексные дефекты (V_{Li})⁻ — OH⁻ и возможные комплексные дефекты (Nb_{Li} — OH). Спектр кристалла LiNbO₃ : Mg (5,05) : Fe (0,009 мол. %) существенно (\approx на 50 см⁻¹) сдвинут в высокочастотную область по сравнению со спектром конгруэнтного кристалла, и в нем также проявляется расщепление полосы поглощения на несколько компонентов одинаковой поляризации с частотами 3506, 3526, 3535 см⁻¹. Полоса поглощения с частотой 3506 см⁻¹, соответствует колебаниям дефектного комплекса Mg_{Li}⁺ — OH⁻ — Fe_{Nb}³⁺ [1]. Вследствие образования такого дефектного комплекса может быть снижен по сравнению с кристаллах двойного легирования второй концентрационный порог в кристаллах двойного легирования LiNbO₃ : Me : Fe (Me — «нефоторефрактивный» легирующий металл) [11, 12].





Значение второго концентрационного порога в кристалле LiNbO₃: Mg (5,05 мол. %) : Fe (0,009 мол. %), возможно, ниже, чем в кристалле, легированном только магнием. Поскольку при использовании гомогенно легированного прекурсора Nb₂O₅ : Mg : Fe коэффициент распределения

легирующей добавки магния в кристалле LiNbO₃: Mg (5,05) : Fe (0,009 мол. %) больше единицы [12], можно сделать вывод, что метод гомогенного легирования позволяет ввести большую концентрацию примеси Mg в кристалл и тем самым значительно снизить фоторефрактивный эффект.

Заключение

Выполнен анализ вхождения в структуру и влияния на вторичную структуру легирующих примесей ионов Mg^{2+} и Fe^{3+} в кристалле LiNbO₃: Mg (5,05 мол. %) : Fe (0,009 мол. %), выращенном из шихты, полученной методом гомогенного легирования из перкурсора Nb₂O₅ : Mg : Fe. Установлено, что коэффициент вхождения для малых количеств ионов Fe³⁺ в кристаллах двойного легирования уменьшается вследствие присутствия основной легирующей добавки — катионов Mg²⁺. При этом даже незначительное содержание Fe в кристалле приводит к изменению параметров элементарной ячейки и свойств кристалла.

Обнаружено, что в спектрах ИК-поглощения кристаллов LiNbO_{3конг}. и LiNbO₃: Mg (5,05 мол. %) : Fe (0,009 мол. %) в области валентных колебаний OH-групп проявляются три полосы поглощения, что свидетельствует о разных позициях OH-групп в кристалле и о разных значениях квазиупругих постоянных связей OH в вакантных октаэдрах и октаэдрах, занятых основными (Li⁺, Nb⁵⁺) и легирующими катионами Mg²⁺ и Fe³⁺. При этом ИК-спектр поглощения кристалла LiNbO₃: Mg (5,05) : Fe (0,009 мол. %) существенно (\approx на 50 см⁻¹) сдвинут в высокочастотную область по сравнению с ИК-спектром номинально чистого конгруэнтного кристалла LiNbO_{3конг}. Показано, что сдвиг связан с достижением второй пороговой концентрации легирующей добавки Mg²⁺ в кристалле LiNbO₃ : Mg (5,05) : Fe (0,009 мол. %) и появлением комплексных дефектов вида Fe_{Nb} — OH — Mg_{Li} и Mg_{Li} — Mg_{Nb} — OH.

Литература

- 1. Hydrogen in lithium niobate / J. M. Cabrera et al. // Advances in Physics. 1996. Vol. 45, No. 5. P. 349–392.
- The search of homogeneity of LiNbO₃ crystals grown of charge with different genesis / M. N. Palatnikov et al. // Journal of Crystal Grown. 2014. Vol. 386. P. 113–118.
- 3. Методы получения легированной шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов / С. М. Маслобоева и др. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического университета. 2017. Т. 38, № 64. С. 34–43.
- 4. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинников В. Т. Сегнетоэлектроические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: СПб.: Наука, 2001. 302 с. (переиздание в 2002).
- 5. А. с. 1655906 СССР, кл. С 01 П 49/00. 1980. Способ извлечения железа (III) из водных солянокислых растворов / Г. И. Скабичевская, Ю. И. Балабанов, В. Т. Калинников и др. № 4697651/26; заявл. 31.05.1989; опубл. 15.06.1991. Бюл. № 22.
- 6. Экстракция тантала из фторидных растворов диметиламидами карбоновых кислот фракции C₁₀-C₁₃ / С. М. Маслобоева и др. //. «Переработка природного и техногенного сырья, содержащего редкие, благородные и цветные металлы: сб. тр. науч. конф. Апатиты: КНЦ РАН, 2003. С. 54–57.
- 7. Prokohorov A. M., Kuz'minov Y. S. In: Physics and Chemistry of Crystalline Lithium Niobate, Hilger, New York. 1990. P. 14.
- Doping effects of Mg and/or Fe ions on congruent LiNbO₃ single crystal growth / S. I. Bae et al. // J. Cryst. Growth. 1997. Vol. 94. P. 94–100.

- Microscopic Properties of Mg in Li and Nb Sites of LiNbO₃ by First-Principle Hybrid Functional: Formation and Related Optical Properties / Yanlu Li et al. // J. Phys. Chem. C 2017. 121. P. 8968–8975.
- Jianjnn Lin, WanIin Zhang, Cuangyin Zhang. Microscopic mechanism of suppressing photorefraction in LiNbOs : Mg, Fe crystals // Solid State Communications. 1996. Vol. 98, No. 6. P. 523–526.
- 11. Meng Qingxin, Luo Suhua, SunXiudong. Proceedings of the SPIE. 2005. Vol. 5646. P. 378–382.
- 12. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития / М. Н. Палатников и др. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 241 с.

Сведения об авторах

Бобрева Любовь Александровна

аспирант, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, bobreva@chemy.kolasc.net.ru

Сидоров Николай Васильевич

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

Маслобоева Софья Михайловна

кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, maslo_sm@chemy.kolasc.net.ru

Теплякова Наталья Александровна

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, tepl_na@chemy.kolasc.net.ru

Палатников Михаил Николаевич

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

Bobreva Lubov Alexsandrovna

Postgraduate, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, bobreva@chemy.kolasc.net.ru

Sidorov Nikolai Vasilievich

Dr. Sc. (Physics & Mathematics), Professor, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, sidorov@chemy.kolasc.net.ru Masloboeva Sofya Mikhailovna

PhD (Chemistry), Associate Professor, Senior Researcher, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS,

maslo_sm@chemy.kolasc.net.ru

Teplyakova Natalya Aleksandrovna

PhD (Physics & Mathematics), Senior Researcher, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, tepl na@chemy.kolasc.net.ru

Palatnikov Mikhail Nikolaevich

Dr. Sc. (Engineering), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.29-31 УДК 669.891:669.094.23

О. Н. Будин, А. Н. Кропачев, В. В. Черепов

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва, Россия

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВСКРЫТИЯ ПЕРОВСКИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Аннотация. Предлагается карботермический способ вскрытия перовскитового концентрата как наиболее перспективный при комплексной переработке, а также представлены результаты термогравиметрического анализа процесса.

Ключевые слова: титансодержащее сырье, перовскит, карбид титана, карботермическое восстановление, термогравиметрия.

O. N. Budin, A. N. Kropachev, V. V. Cherepov

National University of Science and Technology (NUST) "MISIS", Moscow, Russia

HERMOGRAVIMETRIC STUDY OF THE OPENING OF PEROVSKITE CONCENTRATE

Abstract. We propose a carbothermal method of perovskite concentrate opening as the most promising for complex processing. The results of thermogravimetric analysis of the process are given as well.

Keywords: titanium-containing raw materials, perovskite, titanium carbide, carbothermic reduction, thermogravimetry.

По данным государственного доклада о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов РФ за 2016–2017 гг. можно проследить тенденцию к увеличению импорта титановых концентратов, производству и экспорту готовой титановой продукции, причем производство и использование отечественного сырья снизилось с 40,6 до 10 тыс. т. Россия занимает второе место в мире по запасам титанового сырья [1]. Так, Африкандское месторождение насчитывает более 600 млн т. титанового сырья, к нему относится и перовскит. Согласно стратегии социально-экономического развития Мурманской области, до 2020 г. предполагается создание производства диоксида титана, редких и редкоземельных металлов и ториевого концентрата из перовскитового концентрата Африкандского месторождения. Однако существующие схемы его переработки не нашли применения в производстве.

В работе предложен карботермический способ переработки флотационного перовскитового концентрата, позволяющий провести его комплексное вскрытие с получением смеси карбидов, используемой в промышленно отработанной технологии хлорирования титансодержащего сырья, кальция и графита. Процесс карботермического вскрытия перовскита проходит в два этапа в одном аппарате. На первой стадии проходит карбидизация компонентов перовскитового концентрата, на второй стадии — диссоциация карбида кальция с получением металлического кальция и графита. Проведенные работы по вскрытию титанового сырья на примере искусственно синтезированного перовскита показали возможность применения данного способа вскрытия СаТіО₃ с извлечением титана в карбидную фазу на современном вакуумном оборудовании [2].

Изучение механизма вскрытия перовскита углеродом проводили с помощью дифференциального термического анализа на приборе NETZSCH STA 449F3 в атмосфере аргона. Шихта, состоящая из флотационного перовскита и сажи, тщательно перемешивалась с использованием агатовой ступки и пестика, затем загружалась в специальный графитовый тигель. Анализ термограммы (рис.) показал, что при температуре 287 °C происходит потеря массы ~ 7–8 %, вероятнее всего, связано это с улетучиванием примесных компонентов сажи, влаги и флотореагентов.



Термограмма взаимодействия перовскитового концентрата с углеродом Thermogram of perovskite concentrate and carbon interaction

Последующая потеря массы, вероятно, связана с разложением кальцита при температурах 900–1000 °С, а также с потерей массы тигля. При температуре 1186 °С происходит вскрытие перовскитовой структуры с последующей карбидизацией оксида титана, тантала и ниобия при температурах 1300–1500 °С. Затем по мере выдержки при температуре 1500 °С проявляется тепловой эффект карбидизации оксида кальция. Изменение характера кривой изменения массы дает понять, что процесс вскрытия перовскитового концентрата не заканчивается при выдержке длительностью 60 мин.

На основе проведённого термогравиметрического анализа и экспериментов с синтетическим перовскитом сформулирована задача на дальнейшее изучение механизма вскрытия перовскитового концентрата углеродом и выявления технологического режима с максимальным извлечением титана в карбидную фазу.

Литература

- 1. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов российской федерации в 2016 и 2017 годах // Государственный доклад. 2018. С. 203–214.
- 2. Изучение карботермического способа вскрытия титанового сырья на примере искусственно синтезированного перовскита / О. Н. Будин и др. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. № 5. С. 23–30.

Сведения об авторах

Будин Олег Николаевич

аспирант кафедры цветных металлов и золота, Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва, o.n.budin@gmail.com Кропачев Андрей Николаевич

кандидат технических наук, доцент кафедры цветных металлов и золота, Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва, kan@misis.ru

Черепов Владимир Владимирович

аспирант кафедры цветных металлов и золота, Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва, tcherepovv@gmail.com

Budin Oleg Nikolaevich

Postgraduate Student, Department of Non-Ferrous Metals and Gold, National University of Science and Technology (NUST) "MISIS", Moscow, o.n.budin@gmail.com

Kropachev Andrev Nikolaevich

PhD (Eng.), Associate Professor, Department of Non-Ferrous Metals and Gold, NUST "MISIS", Moscow, kan@misis.ru

Cherepov Vladimir Vladimirovich

Postgraduate Student, Department of Non-Ferrous Metals and Gold, National University of Science and Technology (NUST) "MISIS", Moscow, tcherepovv@gmail.com

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.31-36 УДК 544.478-03, 549.514.6, 544.526.5

А. А. Бузаев, А. О. Рогачева, В. В. Козик

Национальный исследовательский Томский государственный университет. г. Томск. Россия

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТІО2, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЧАСТИЦАМИ SiO2 и Ag

Аннотация. Рассматриваются фотокаталитически активные материалы на основе пленок TiO₂, полученных золь-гель методом на стекловокнистом носителе и композиционные материалы сферической формы. полученные при сочетании золь-гель и темплатного методов синтеза. Исследовано влияние модифицирующих добавок SiO2 и Ag на состав и структурные параметры полученных композитов. Оценена фотокаталитическая активность полученных материалов по реакции окисления метилового оранжевого индикатора при УФ-облучении.

Ключевые слова: диоксид титана, фотокатализ, композиционные материалы, золь-гель синтез.

A. A. Buzaev, A. O. Rogacheva, V. V. Kozik

National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON TIO₂ MODIFIED BY PARTICLES OF SiO₂ AND Aq

Abstract. The article discusses photocatalytically active materials based on TiO₂ films obtained by the sol-gel method on a glass fiber carrier and spherical composite materials obtained by combining sol-gel and templary synthesis methods. We have studied the effect of modifying SiO₂ and Ag additives on the composition and structural parameters of the obtained composites and evaluated photocatalytic activity of the materials obtained by the oxidation reaction of methyl orange indicator under UV irradiation.

Keywords: titanium dioxide, photocatalysis, composite materials, sol-gel synthesis.

Материалы на основе диоксида титана находятся в центре внимания мирового научного сообщества благодаря ряду уникальных физико-химических характеристик, таких как близкие термодинамические параметры полиморфных структур, высокая прочность связи Ti–O, стабильные оптические свойства. Все это определяет растущие перспективы и существующие технологии применения материалов на основе диоксида титана. Диоксид титана активно применяется в создании солнечных и топливных элементов, защитных и оптических покрытий, самоочищающихся поверхностей [1], в качестве фильтров для фотокаталитической очистки воды и воздуха от токсичных органических примесей [2, 3].

Фотокатализ является общепризнанным высокоэффективным методом очистки воды и воздуха, имеющим очевидные преимущества перед традиционными методами, включая хлорирование. Учеными всего мира ведутся активные поиски в области создания эффективных фотокаталитических материалов. Наиболее результативными в данном направлении являются разработки использованием подходов наноструктурирования с И модифицирования материалов металлическими и оксидными частицами. Устойчивые позиции среди фотоактивных материалов занимает наноструктурированный диоксид титана с комбинированной кристаллической структурой, благодаря его развитой поверхности, достаточно высокой фотокаталитической способности, химической стабильности, биологической инертности, низкой токсичности и сравнительно малой стоимости [4]. Основными характеристиками при применении диоксида титана в катализе являются удельная площадь поверхности, пористость, степень кристалличности и соотношение кристаллических фаз анатаза и рутила.

Современным актуальным способом получения И материалов, позволяющим в процессе синтеза влиять на свойства конечного продукта, является золь-гель метод. Возможность осуществления контроля состава и изменения соотношения компонентов золя на любой стадии процесса позволяет получать материалы с необходимыми параметрами структуры. Еще одним перспективным методом получения материалов заданного размера и формы является темплатный синтез. При реализации этого способа используется темплат (шаблон), который является центром, вокруг которого организуются основные структурные единицы матрицы, формирующей каркас. В конечном итоге сформированная структура представляет собой копию структуры удаленного темплата, полости которой в точности повторяют размер и форму использованного шаблона. Управление электронной структурой мезопористых материалов на основе диоксида титана можно проводить с помощью модификации оксидными и металлическими частицами. Однако факторы, сопутствующие модификации, такие как изменение параметров микроструктуры и фазового состава, остаются малоизученными. Изучение влияния этих факторов даст возможность разработать направленные методы управления функциональными свойствами фотокатализаторов на основе диоксида титана. В имеющихся исследованиях чаще всего используют фотокатализаторы порошкового типа, что затрудняет их технологическое применение. Так, например, в случае катализа в жидкой среде появляются осложнения, связанные с выделением порошка из суспензии, а при проведении катализа в газовой фазе возникают затруднения с освещением катализатора [5, 6].

Для решения этих проблем наиболее целесообразно использовать фотокатализаторы пленочного типа и материалы сферической формы. В связи с этим цель настоящей работы заключалась в получении фотокалитически активных пленок и сферических композитов на их основе с использованием Для в качестве активного вещества диоксида титана. повышения фотокаталитической активности была проведена модификация сферических композитов частицами SiO2 и Ag, а также исследовано влияние данных модифицирующих добавок на состав и структурные параметры полученных композитов. Пленки на основе диоксида титана получали на стекловокнистом носителе с использованием золь-гель метода. Приготовление золя осуществляли при приготовлении пленкообразующих растворов смешением в бутиловом спирте Ti(C₄H₉O)₄, Si(C₂H₅O)₄, HNO₃, H₂O. Полученный золь наносили на стекловокнистую подложку методом пропитки. Термическую обработку проводили в диапазоне температур 100-600 °С. Сферические композиционные материалы на основе диоксида титана диаметром 202-706 мкм получали темплатным методом и проволили модифицирование частицами SiO₂ и Ag. В качестве предшественника сферической формы была выбрана ионообменная смола марки «ТОКЕМ-250» (производство ООО ПО «Токем», г. Кемерово, Для удаления органической матрицы проводили стадийную Россия). термическую обработку в области температур от 100 до 600 °С. Синтезированные композиты были промаркированы в соответствии со своим составом: TiO₂, TiO₂/ Ag (0,5%), TiO₂ / Ag (1%), TiO₂ / Ag (1,5%), TiO₂ / Ag (2%), TiO₂ / SiO₂ (1%), $TiO_2/SiO_2(2\%)$, $TiO_2/SiO_2(3\%)$, $TiO_2/SiO_2(3\%)/Ag(0.5\%)$.

Морфологию поверхности полученных пленок и оксидных композитных материалов исследовали на растровом электронном микроскопе ТМ-3000 (Ніtachi, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ (электронная пушка 5 · 10⁻² Па, камера для образца 30-50 Па). Контроль качественного состава проводили на микрорентгеноспектральном анализаторе с приставкой энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instrumets X-Max 20. Фазовый состав образцов определяли на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Япония) с СиКα-излучением в диапазоне углов отражения (2 θ) от 10 до 80°. Интерпретацию полученных дифрактограмм проводили с использованием международного банка данных PDF-2. Изучение пористой структуры, распределение пор по размерам и определение площади удельной поверхности сферических композитов проводили по низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на автоматическом газоадсорбционном анализаторе TriStarII (30-20) с применением автоматизированной сорбционной установки 3Flex производства Micromeritics (США) по методу Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ). Перед началом исследования образцы подвергали дегазации в вакууме (10⁻² Top), в течение 2 ч при температуре 200 °С. Фотокаталитическую активность исследуемых образцов оценивали фотометрическим методом по изменению концентрации окисленного раствора метилового оранжевого. Облучение образцов, помещенных в раствор индикатора, осуществляли УФ-светом с мощностью излучения 20 мВт/см². Концентрацию раствора метилового оранжевого до и после УФ-облучения определяли путем измерения оптической плотности на КФК-2 при длине волны $\lambda = 463$ нм.

При рассмотрении РЭМ-изображений поверхности пленок, нанесенных на стекловокнистый носитель, обнаружено большое количество неровностей и углублений (рис. 1).



Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности пленок на стекловокнистом носителе на основе TiO₂: a — увеличение x100; δ — увеличение x500 Fig. 1. SEM images of the films surface on a glass fiber carrier based on TiO₂: a — increase x100; δ — increase x500

Следует отметить, что большая часть наносимого вещества образует сплошной слой с трещинами различной глубины, распределенный по всей поверхности волокон стеклоткани. В местах переплетения нитей наблюдается скопление чешуйчатых частиц.

Морфология поверхности образцов сферических композитов представлена рельефом из агломерированных частиц с впадинами и возвышенностями, представленных сглаженными плато различной протяженности с трещинами. Полученные РЭМ-изображения аналогичны для всех исследуемых сферических образцов (рис. 2).



Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности сферических образцов состава TiO₂: a — увеличение x40; δ — увеличение x1000 Fig. 2. SEM images of the spherical TiO₂ samples surface: a — increase x40; δ — increase x1000

Кроме того, по результатам РЭМ установлено, что после выжигания органической матрицы в муфельной печи формируются оксидные материалы с правильной сферической геометрией, повторяющие форму зерна удаленной матрицы.

При сопоставлении данных рентгенофазового анализа с эталонной базой данных PDF-2 [карта № 00-21-1276] установлено присутствие рефлексов при углах отражения 2 θ — 27,54 °; 41,35 °; 54,53 °, соответствующих кристаллической фазе рутила с тетрагональной сингонией для всех девяти составов. Следует отметить, что для образцов TiO₂ интенсивность основного сигнала, относящегося к рутилу, составляет 7419 (при угле 2 θ = 41,35 °), однако для композитов TiO₂ / Ag (2 %) и TiO₂ / SiO₂ (3 %) интенсивность вышеупомянутого сигнала повышается до значений 9095 и 9032 соответственно. Для образцов TiO₂ / SiO₂ (3 %) / Ag (0,5 %) это значение достигает 11312, что свидетельствует о недостаточно динамичной кристаллизации диоксида титана во время обжига немодифицированных образцов и интенсификации данного процесса при введении примесей в материал, что благоприятствует образованию рутильной фазы.

Согласно результатам исследования пористости образцов методом БЭТ, поровое пространство полученных материалов представлено сквозными и сфероидальной замкнутыми мезопорами И конусовидной геометрии с различными радиусами входных отверстий. Площадь удельной поверхности образца TiO₂ равна 108 м²/г, средний размер пор составляет 14,51 нм, а их суммарный объем 0,13 см³/г. Введение в состав композитов модифицирующих добавок Ад разной концентрации привело к уменьшению значений площади удельной поверхности, суммарного объема пор и их среднего размера. Максимальное снижение величин вышеуказанных параметров наблюдается для образца TiO₂/ Ag (1,5 %) до значений 82 м²/г, 0,8 см³/г, 7,04 нм соответственно. При модификации образцов TiO₂ добавками SiO₂ с ростом концентрации добавок наблюдается обратная тенденция, приводящая к увеличению значений суммарного объема пор до 0,20 см³/г и площади удельной поверхности до 117 м²/г при наибольшем содержании SiO₂ (3 %). Композиты TiO₂ / SiO₂ (3 %) / Ag (0,5 %), содержащие одновременно добавки и Ag, и SiO₂, сохраняют значения площади удельной поверхности и суммарного объема пор равными 105 м²/г и 0,14 см³/г.

Фотокаталитическая активность образцов пленок, нанесенных на стекловокнистую подложку, в реакции окисления индикатора метилового оранжевого составляет 41 %, что подтверждает перспективность использования полученных пленок для создания фотокаталитических материалов.

Исследования фотокаталитической активности сферических композитов в тех же условиях показали, что значение фотоактивности для образцов TiO₂ составляет 39 %. При модификации образов TiO₂ частицами Ag это значение лежит в области 47 % и не меняется с увеличением концентрации Ag в исследуемом диапазоне. Среди образцов, модифицированных SiO₂, наибольшую фотоактивность, равную 42 %, проявляют образцы TiO₂/SiO₂(3 %). Наилучшей фотокаталитической активностью 52 % обладают образцы TiO₂/SiO₂ (3 %) / Ag (0,5 %).

Таким образом, были получены фотокаталические материалы пленочного типа на основе TiO_2 и сферические мезопористые композиты, содержащие SiO_2 и Ag. Полученные результаты позволяют утверждать, что модифицирование TiO_2 добавками SiO_2 и Ag способствуют образованию фазы рутила, а варьированием
количества данных модифицирующих добавок и условий золь-гель и темплатного синтезов можно управлять структурными параметрами и фотокаталитической активностью полученных материалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 10.2281.2017 / 4.6.

Литература

- 1. Unexpected Effects of Activator Molecules Polarity on the Electroreological Activity of Titanium Dioxide Nanopowders / A. V. Agafonov et al. // J. Phys. Chem. B. 2017. Vol. 121, № 27. P. 6732–6738.
- 2. Composite TiO_2 / fiberglass Catalyst: Synthesis and Characterization / A. N. Shamsutdinova et al. // Catalysis Communications. 2017. Vol. 89. P. 64–68.
- Synthesis and Properties of Spherical CatalystsTiO₂–SiO₂ / M_xO_y (M Co and Cr) / A. O. Rogacheva et al. // AIP Conf. Proc. 2017. Vol. 1899, No. 1. P. 020007-1-020007-6.
- 4. Photocatalytically Active Fluorinated Nano-Titania Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Theatment / A. A. Sadovnikov et al. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2015. Vol. 303–304. P. 36–43.
- 5. Фотокаталитическая активность нанопорошков диоксида титана, полученных золь-гель методом при различных значениях РН / А. В. Агафонов и др. // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60, № 8. С. 1001–1008.
- Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Titanium Dioxide for Use a Photoanode of DSSCs / S. A. Kozyukhin et al. // Key Engineering Materials. 2015. Vol. 670. P. 156–161.

Сведения об авторах

Бузаев Александр Александрович

аспирант кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, buzaev92@icloud.com

Рогачева Анастасия Олеговна

аспирант кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, roga4eva1015@yandex.ru

Козик Владимир Васильевич

доктор технических наук, заведующий кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, vkozik@mail.ru

Buzaev Aleksandr Aleksandrovich

Postgraduate Student, Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, buzaev92@icloud.com

Rogacheva Anastasia Olegovna

Postgraduate Student, Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, roga4eva1015@yandex.ru

Kozik Vladimir Vasilevich

Dr. Sci. (Eng.), Head of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, vkozik@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.37-43 УДК 669.712.2

Д. В. Валеев¹, А. Д. Варнавская²

¹Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия

ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБОВ ОБОГАЩЕНИЯ И СОЛЯНОКИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЗОЛ УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

Аннотация. Было изучено обогащение золы и дальнейшая гидрометаллургическая обработка немагнитной фракции. Обогащение включало в себя мокрую магнитную сепарацию золы для отделения магнетитового концентрата с содержанием Fe₃O₄ ~ 23 мас. %. Флотационным способом удаляли углерод. В качестве собирателя использовали керосин. Содержание углерода в концентрате составило 30 мас. %. При выщелачивании немагнитной фракции соляной кислотой в автоклавных условиях степень извлечения алюминия в раствор превысила 90 %.

Ключевые слова: зола угольных электростанций, мокрая магнитная сепарация, флотация, муллит, магнетит, недожег, автоклавное выщелачивание, соляная кислота.

D. V. Valeev¹, A. V. Varnavskaya²

¹Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

THE STUDY OF ENRICHMENT METHODS AND HYDROCHLORIC ACID LEACHING OF ASH FROM COAL POWER STATIONS

Abstract. The enrichment of ash and the further hydrometallurgical treatment of the nonmagnetic fraction were studied. The enrichment included wet magnetic separation of ash for separating magnetite concentrate with Fe₃O₄ content of ~ 23 wt. %. Carbon was removed by flotation. Kerosene was used as a collector. The carbon content in the concentrate was 30 wt. %. Autoclave leaching non-magnetic fraction by hydrochloric acid was investigated. The aluminum extraction degree in the solution exceeded 90 %.

Keywords: coal fly ash, wet magnetic separation, flotation, mullite, magnetite, unburned carbon, autoclave leaching, hydrochloric acid.

Производством электрической и тепловой энергии в г. Омск, Россия, занимается АО «ТГК-11», в состав которой входят три тепловые электростанции (ТЭС). ТЭС-3 в качестве топлива использует природный газ, ТЭС-4 и ТЭС-5 каменный уголь из Экибастузского угольного бассейна, находящегося в Павлодарской области, Республика Казахстан. Зольность используемого угля достигает 40 %, что приводит к большому выбросу золошлаковых отходов (ЗШО). Ежегодно выход ЗШО составляет 450 тыс. т для ТЭС-4 и 1150 тыс. т для ТЭС-5. Всего в золоотвалах вблизи Омска накоплено более 75 млн т ЗШО [1]. Золоотвалы должны постоянно насыщаться водой для предотвращения пыления. Однако в летнее время года часть территории золоотвала пересыхает и зола разносится по близлежащим территориям. Под действием осадков из золы происходит выщелачивание As, Se, Pb, Hg, которые, попадая в почву и грунтовые воды, делают их непригодными для хозяйственного использования. На здоровье человека также оказывается негативное влияние. При регулярном вдыхании воздуха, содержащего частицы золы, возникают хронические заболевания легких. Золоотвал ТЭС-4 находится в непосредственной близости от реки Иртыш (300–350 м). Во время весеннего паводка уровень реки значительно повышается, что может привести к разрушению дамбы золоотвала и попаданию миллионов тонн зольных отходов в реку, что приведет к гибели богатой флоры и фауны. Таким образом, разработка нового способа утилизации ЗШО является актуальной задачей для данного региона России.

В золе содержится от 20 до 35 % Al₂O₃, поэтому основная часть исследований посвящена изучению различных способов получения глинозема [2]. Существующие исследования по кислотному выщелачиванию алюминия из ЗШО показывают, что HCl является наиболее реакционно способной по сравнению с серной, азотной и плавиковой кислотами. Наиболее перспективным способом интенсификации процесса выщелачивания высококремнистого алюмосодержащего сырья является использование автоклавов [3]. Данный метод позволяет отказаться от предварительного обжига и двухстадийного процесса выщелачивания.

Целью данного исследования было обогащение золы с получением трёх фракций: магнитной, немагнитной и углеродной с дальнейшим автоклавным выщелачиванием немагнитной фракции в соляной кислоте для перевода алюминия в раствор.

Методика эксперимента

В качестве исходного сырья была использована зола ТЭС-4 г. Омска. Объем ЗШО на шламохранилище вблизи электростанции составляет ~ 37 млн т. Химический состав золы представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав ЗШО ТЭС-4, г. Омск

Table 1

Chemical composition of ash and slag waste of Omsk Thermal Power Plant-4

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	P_2O_5	п. п. п.*
Содержание, %	59,66	24,26	5,42	1,15	0,74	0,88	0,40	0,11	0,44	0,45	6,49

^{*}Потери при прокаливании при 1000 °С.

В исследовании применялись реактивы: соляная кислота (HCl) марки «х. ч.», керосин осветительный КО 25 (производство ООО «Компонент реактив»), метилизобутилкарбинол ($C_6H_{14}O$) — Merck, Россия.

Рентгеноструктурный фазовый анализ исходной золы и образцов после обогащения был выполнен с использованием дифрактометра UltimaIV, Rigaku, Япония, в СиКа-излучении в интервале углов $2 \theta - 9-100$ ° с шагом съемки 0,02 °. Режим работы источника рентгеновского излучения: 40 кВ / 30 мА. В исследуемые пробы в процессе размола добавлено примерно 20 мас. % силикагеля для уменьшения преимущественной ориентировки (текстуры) зерен. Определение количественного и качественного составов проб выполнено в программе PDXL (Rigaku).

Содержание углерода и серы в золе определяли на анализаторе CS-600 LECO Corporation, США. Образцы массой 1 г помещали в керамические тигли и устанавливали в индукционную печь. При сжигании образца измеряли содержание углерода и серы в газообразных CO₂ и SO₂ методом инфракрасной абсорбции.

Визуализация поверхности и анализ строения золы с определением элементного состава в произвольно выбранном участке выполнена методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью микроскопа Vega II, Tescan, Чехия и микроскопа LEO 1420, Carl Zeiss, Германия.

Химический анализ твердых и жидких образцов осуществляли атомноэмиссионной спектрометрией на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICAP 6300 DUO, Thermo, США.

Для разделения магнитной и немагнитной фракций золы использовался электромагнитный сепаратор валкового типа марки «МБС» 150 х 125 («Эрга», Россия). Исходную золу массой 500 г смешивали с водой и подавали в сепаратор. Напряженность магнитного поля составляла 110 мТл.

В экспериментах по флотации углерода в качестве собирателя был использован керосин марки «КО-25». Эксперименты проводили во флотомашине 189ФЛ (Механобр-Техника, Санкт-Петербург, Россия). Масса золы составляла 20 г. Объем добавляемой воды составил 100 мл. В качестве вспенивателя использовали метилизобутилкарбинол (МИБК). На флотацию подавался материал крупностью 40-71 мкм. Для измельчения крупной фракции золы использовали планетарную мельницу Pulverisette 7 (Fritsch, Германия). Для приготовления водной эмульсии собирателя 6,4 мл керосина плотностью 0,781 г/см³ помещали в колбу на 50 мл и добавляли дистиллированную воду до метки, затем эмульсию перемешивали с использованием ультразвука в УЗ-ванне (Sonorex Digitec, Bandelin Electronic, Германия) в течение 5 мин. Концентрация керосина составила 100 г/л. Объем добавляемой эмульсии в пульпу — 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 5; 7,5 мл. Для приготовления раствора пенообразователя 0,93 мл МИБК плотностью 0,806 г/см³ помещали в колбу на 50 мл и добавляли дистиллированную воду до метки. Объем добавляемого раствора в пульпу — 1.8 мл. Концентрация МИБК при флотации составила 0,33 г/л воды. Схема проведения опытов включала загрузку воды и золы в камеру, их перемешивание в течение трех минут, перемешивание с раствором гидроксида кальция в течение двух минут для создания pH = 11, затем перемешивание с собирателем две минуты, с пенообразователем одну минуту и флотацию до истощения минерализации пены (~ 1,5 мин). Золу и углеродный концентрат высушивали при температуре 60 °C в течение 24 ч. Далее образцы взвешивали для определения выхода продукта и анализировали содержание углерода и серы.

В качестве критерия эффективности использовали индекс эффективности обогатительных процессов:

$$E = [(\varepsilon - \gamma) / (100 - \alpha)] \times 100 \%,$$
 (1)

где ε — извлечение углерода в концентрат, %; γ — выход концентрата, %; α — содержание углерода в золе.

Выщелачивание алюминия из золы соляной кислотой проводили на самодельной автоклавной установке с использованием ампул из нержавеющей стали с тефлоновыми стаканами объемом 50 мл (Deschem, Китай). Температура в термостате поддерживалась ПИД-регулятором с точностью ± 1 °C. Продолжительность нагрева до заданной температуры составляла 1 ч.

Продолжительность выдержки при температурах 170, 180, 190, 200 °С составляла 1, 2, 3, 4 ч. Концентрация HCl составляла 345 г/л (30 %), соотношение T : Ж = 1 : 5. Степень извлечения алюминия в раствор рассчитывалась по:

$$\eta = [Al_1 / Al_2] \times 100 \%, \tag{2}$$

где Al₁ — содержание алюминия в золе после выщелачивания; Al₂ — содержание алюминия в исходной золе.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 показаны дифрактограммы образцов исходной золы, а также магнитной и немагнитной фракции после мокрой магнитной сепарации. Основными минералами золы являются муллит, кварц и магнетит.



Рис. 1. Дифрактограммы исходной золы и фракций после мокрой магнитной сепарации Fig. 1. XRD patterns of the initial ash and fractions after wet magnetic separation

Выход магнитного продукта составляет 10 % от исходной массы золы. Содержание магнетита в магнитной фракции после сепарации увеличилось с 5 до 20 мас. %. В немагнитной фракции содержание оксида железа не превышало 1 %, при этом наблюдалось увеличение содержания оксида алюминия с 24 до 27 мас. % (табл. 2). Примесные элементы Ca, Mg, Mn, P концентрировались в магнитной фракции. В немагнитной повысилось содержание Ti и C относительно исходного содержания в золе.

Таблица 2

Состав магнитной (I) и немагнитной фракций (II) золы после мокрой магнитной сепарации

Table 2

The composition of the magnetic (I) and non-magnetic ash fractions (II) after wet magnetic separation

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	P_2O_5	п. п. п. *
I, %	55,94	14,73	20,2	0,75	0,4	1,28	0,66	0,67	0,28	0,64	4,45
II, %	62,89	27,01	0,63	1,33	0,35	0,09	0,14	0,18	0,32	0,42	6,77

* Потери при прокаливании при 1000 °С.

Методом СЭМ была изучена форма частиц магнитной и немагнитной фракций золы (рис. 2). Магнитная часть представлена в основном частицами шарообразной формы в 30–60 мкм, на поверхности которых концентрируются частицы магнетита в виде кубических кристаллов размером 1–2 мкм (рис. 2, *a*). Количество магнетита на поверхности сферы незначительно по сравнению с алюмосиликатной составляющей. Таким образом, произвести концентрирование магнетита до показателя в 50–75 % не представляется возможным. Немагнитная фракция состоит из агломератов неправильной формы от 20 до 80 мкм (рис. 2, *б*).



Рис. 2. Микрофотографии (СЭМ) частиц магнитной (*a*) и немагнитной (б) фракций золы Fig. 2. Particles micrographs (SEM) of magnetic (*a*) and non-magnetic (*b*) ash fractions

Для успешного проведения флотации размер частиц должен лежать в интервале 40–71 мкм. Результаты экспериментов представлены на рис. 3. При использовании собирателя в количестве от 0,5 до 1,5 мл коэффициент эффективности флотации углерода в концентрат составил ~ 67,8 %. Дальнейшее увеличение количества собирателя до 2 мл снижало этот показатель до 51 % (рис. 3, *a*). В случае исследования флотации серы наблюдается такая же зависимость, как и для углерода, однако лучшие показатели эффективности флотации меньше, чем в случае с углеродом, и составляют 54 % (рис. 3, *b*).



Рис. 3. Влияние количества собирателя (мл) на эффективность флотации для углерода (*a*) и серы (*b*) Fig. 3. The effect of the collector amount (ml) on the flotation efficiency for carbon (*a*) and sulfur (*b*)

После магнитной сепарации и флотации в немагнитной фракции присутствует всего два минерала — муллит и кварц. Поэтому процесс выщелачивания алюминия из немагнитной фракции может быть описан по реакции муллита с соляной кислотой:

$$3 \operatorname{Al}_{2}O_{3} \cdot 2 \operatorname{SiO}_{2(\text{TB})} + 18 \operatorname{HCl}_{(\text{\tiny \ensuremath{\mathcal{K}})}} = 6 \operatorname{AlCl}_{3(\text{\tiny \ensuremath{\mathcal{K}})}} + 2 \operatorname{SiO}_{2(\text{TB})} + 9 \operatorname{H}_{2}O_{(\text{\tiny \ensuremath{\mathcal{K}})}}.$$
 (3)

В данной статье было изучено влияние температуры и продолжительности выщелачивания на извлечение алюминия (рис. 4). Увеличение температуры на каждые 10 °C приводит к 20 %-му увеличению степени извлечения алюминия. Наилучшие показатели наблюдались при температурах 190–200 °C и продолжительности выщелачивания 2–3 ч. Степень извлечения алюминия достигала 90–95 %. Состав раствора при T = 200 °C и $\tau = 3$ ч, г/л: Al — 23,6, Fe — 2,1, K — 0,9, Mg — 0,3, Na — 0,6, Ti — 0,6, Sc — 0,002.



Рис. 4. Влияние температуры и продолжительности выщелачивания на показатель степень извлечения алюминия в раствор Fig. 4. The effect of temperature and leaching duration on the rate of extraction of aluminum in solution

Заключение

Проведены исследования по обогащению золы ТЭС-4 г. Омска с получением магнитного, немагнитного и углеродного концентратов. Доля магнетита в магнитной фракции после мокрой магнитной сепарации увеличилась с 5,3 до 20,2 мас. %, доля оксида алюминия в немагнитной фракции возросла с 24,5 до 27 мас. %. Исследования по флотации немагнитной фракции с использованием керосина в качестве собирателя позволило получить концентрат с содержанием углерода ~ 30 мас. %.

Изучено влияние температуры и продолжительности автоклавного выщелачивания немагнитной фракции золы соляной кислотой. При оптимальных технологических параметрах T = 200 °C, $C_{HCl} = 345$ г/л, $\tau = 3$ ч, $T : \mathcal{K} = 1 : 5$ степень извлечения алюминия в раствор составляет ~ 95 %.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-00305).

Литература

- 1. Sirotyuk V. V., Lunev A. A. Strength and deformation characteristics of ash and slag mixture // Mag. Civ. Eng. 2017. Vol. 74. P. 1–14.
- 2. Research and industrialization progress of recovering alumina from fly ash: A concise review / J. Ding et al. // Waste Manag. 2017. Vol. 60. P. 375–387.
- 3. High-efficiency extraction of Al from coal-series kaolinite and its kinetics by calcination and pressure acid leaching / M. Lin et al. // Appl. Clay Sci. 2018. Vol. 161. P. 215–224.

Сведения об авторах

Валеев Дмитрий Вадимович

кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, dvaleev@imet.ac.ru Варнавская Алика Дмитриевна

РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва, alika.varnavskaya@mail.ru

Valeev Dmitry Vadimovich

PhD (Eng.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, dvaleev@imet.ac.ru Varnavskaya Alika Dmitrievna

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, alika.varnavskaya@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.44-51 УДК 669.054.83

Д. В. Валеев¹, Д. В. Зиновеев¹, А. Д. Варнавская²

¹Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия ²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва. Россия

ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ПЛАВКА ОБЕСЩЕЛОЧЕННОГО КРАСНОГО ШЛАМА С ПОЛУЧЕНИЕМ МЕТАЛЛА И АЛЮМОСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАКА

Аннотация. Исследован процесс восстановительной плавки нейтрализованного красного шлама в интервале температур 1650–1750 °С для максимального извлечения железа и отделения его от шлака. Проведен термодинамический расчет проекций линий ликвидуса системы $Al_2O_3 - CaO - SiO_2 - TiO_2 - FeO$ в интервале температур 1300–1800 °С с помощью программы FactStage (версия 7.1). Методами РФА и СЭМ изучен химический и фазовый состав полученных шлаков и металла. При *T* = 1750 °С степень извлечения железа в чугун составила 98 %.

Ключевые слова: красный шлам, восстановительная плавка, термодинамическое моделирование, шлак, чугун.

D. V. Valeev¹, D. V. Zinoveev¹, A. V. Varnavskaya²

¹Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

REDUCTIVE SMELTING OF NEUTRALIZED RED MUD FOR IRON AND ALUMINUM-CONTAINING SLAG PRODUCTION

Abstract. The process of reductive smelting of neutralized red mud in the range of temperature 1650–1750 °C to maximize iron extraction and it's separation from the slag were investigated. A thermodynamic calculation of the projections of the liquidus lines of the Al₂O₃ — CaO — SiO₂ — TiO₂ — FeO system in the range of temperature 1300–1800 °C was carried out using the FactStage program (version 7.1). The XRD and SEM methods are used to study the chemical and phase composition of the slags and metal. At T = 1750 °C, the recovery degree of iron was 98 %.

Keywords: red mud, reductive smelting, thermodynamic modeling, slag, pig iron.

Накопление отходов производства глинозема — красных шламов (КШ) является важной экологической проблемой алюминиевой промышленности. В зависимости от состава исходного боксита и технологии его переработки при получении 1 т глинозема образуется от 1 до 1,4 т КШ [1]. В России на данный момент красные шламы практически не перерабатываются, а складируются в шламохранилищах. На уральских заводах накоплено уже более 100 млн т отходов глиноземного производства. Обустройство И эксплуатация шламохранилищ требуют значительных затрат, что обусловливает увеличение себестоимости глинозема, а следовательно, и металлического алюминия. Высокий риск экологических бедствий, прорывы дамб и выветривание красного шлама, делают эту проблему еще более острой [2].

В красных шламах содержатся до 60 % соединений железа [3], что обуславливает целесообразность их переработки методом восстановительной плавки с извлечением железа в отдельную фазу и получением шлака пригодного для извлечения Al, Ti и P3M гидрометаллургическими методами [4].

В данном исследовании была изучена первая стадия переработки восстановительная плавка обесщелоченного красного шлама Уральского алюминиевого завода с целью получения максимального количества чугуна и полного разделения металла и шлака.

Методика эксперимента

Химический состав исходного и нейтрализованного красного шлама (КШ) Уральского алюминиевого завода (УАЗ) представлен в табл. 1. Нейтрализация красного шлама осуществлялась реакцией с известковым молоком в стеклянном реакторе при температуре 90 °С и продолжительности обработки 3 ч.

Таблица 1

Химический состав (%) основных компонентов красного шлама Уральского алюминиевого завода

Table 1

Chemical composition (%) of the Ural Aluminum Plant red mud main components

	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	P_2O_5	S
Исходный КШ	50,0	10,4	12,07	4,05	11,5	0,91	0,49	4,1	0,76	0,93
Обесщелоченный	36,9	8,71	11,8	3,54	23,8	1,01	0,95	0,27	0,42	0,14
КШ										

Изотермические кривые ликвидуса были рассчитаны с помощью FactSage software v.7.1. Количество восстановителя, необходимого для полного восстановления железосодержащих фаз, рассчитывали методом минимизации энергии Гиббса в программе HSC Chemistry v.6.1.

Эксперименты по восстановительной плавке красного шлама проводили в вертикальной трубчатой печи сопротивления (печь Таммана). Схема установки представлена на рис. 1. В качестве восстановителя использовали графит в количестве, необходимом для полного восстановления железосодержащих фаз.

Шихту (5) насыпали в графитовые тигли (4) и помещали в печь сопротивления Таммана (1) с графитовым нагревателем (2) на подставку из графита (3). Размеры печи: высота — 360 мм, диаметр — 300 мм, диаметр нагревателя — 74 мм. Температуру задавали с помощью автоматического ПИДрегулятора (8) и W-Re-термопары (7), опущенной в графитовый тигель (5) в корундовом чехле (6). Для снижения окислительного потенциала газовой фазы и предотвращения выгорания нагревателя (2) во время нагрева в печь подавали Ar с расходом 0,5 л/мин через подводку (9) в нижней части печи.

Печь разогревали до температуры 1300 °C с максимальной скоростью в течение 1 ч, затем со скоростью 10 °C/мин достигали необходимой температуры в интервале 1650–1750 °C и выдерживали 10 мин. После выдержки тигли охлаждали вместе с печью.



Рис. 1. Схема экспериментальной установки на базе печи сопротивления Таммана: *1* — корпус печи; 2 — графитовый нагреватель; 3 — графитовая подставка; *4* — тигель; 5 — шихта; 6 — чехол для термопары; 7 — термопара;
8 — автоматический температурный регулятор; 9 — подводка для защитного газа
Fig. 1. The scheme of the experimental installation based on Tamman resistance furnace: *1* — furnace body; 2 — graphite heater; 3 — graphite stand; 4 — crucible;
5 — charge; 6 — case for thermocouple; 7 — thermocouple; 8 — automatic temperature controller; 9 — supply for protective gas

Химический состав шлака, полученного путем восстановительной плавки, анализировали методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии на установке ZXS Primus II (Rigaku, Japan). Минералогический состав образцов определяли рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku, Japan). Количественный расчет соотношения фаз выполнен методом Ритвельда в программе PDXL-2 (Rigaku). Элементный состав металла определяли на атомноэмиссионном спектрометре LECO GDS-850A, а содержание С и S на анализаторе LECO CS-600.

Визуализацию поверхности и анализ распределения химических элементов в произвольно выбранных участках в образцах шлака и металла выполняли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью микроскопа Vega II (Tescan, Чехия).

Результаты и их обсуждение

По данным РФА обесщелоченный КШ состоит в основном из гематита Fe_2O_3 , катоита $Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$, кальцита $CaCO_3$ и кварца SiO_2 . В небольшом количестве представлены портландит $Ca(OH)_2$ и гетит FeOOH. Титан распределен между титанитом CaTiSiO₅ и титанатом железа (III) Fe₂TiO₅ (рис. 2). Ранее были проведены исследования распределения железа по железосодержащих фазам методом мессбауэровской спектроскопии. Основная часть железа, ~ 73 %, входит в состав гематита, 6 % — гётита, 19 % — в состав других соединений. Оставшееся 19 % железа находится в неопределяемой фазе, однако, учитывая данные РФА, можно предположить, что оно представлено в виде титана железа (III).



Рис. 2. Дифрактограмма обесщелоченного красного шлама Уральского алюминиевого завода Fig. 2. XRD pattern of decalcified red mud from the Ural Aluminum Plant

Результаты расчета проекций изотермических кривых ликвидуса системы $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2$ в интервале температур 1300–1800 °C представлены на рис. 3. Состав шлака был пересчитан на четыре компонента, %: 26,04 Al₂O₃, 20,46 SiO₂, 45,21 CaO, 8,29 TiO₂ (рис. 3, *a*). Было принято допущение, что все железосодержащие фазы полностью восстанавливаются до железа и содержание в шлаке FeO = 0. Учитывая, что реальный процесс протекает в неравновесных условиях, в шлаке всегда остается некоторое количество недовосстановленного железа в видео FeO, поэтому для второго расчета (рис. 3, *б*) в систему было добавлено 2,5 % FeO.



Рис. 3. Изотермические кривые ликвидуса: *a* — система CaO — Al₂O₃ — SiO₂ — 7,21 мас. % TiO₂; *б* — CaO — Al₂O₃ — SiO₂ — 7,5 мас. % TiO₂ — 2,5 мас. % FeO (черной точкой показан химический состав шлака) Fig. 3. Isothermal curves of the liquidus:

a — system CaO — Al₂O₃ — SiO₂ — 7,21 wt. % TiO₂; δ — CaO — Al₂O₃ — SiO₂ — 7,5 wt. % TiO₂ — 2,5 wt. % FeO (black dot shows the chemical composition of the slag)

Из рисунка 3 видно, что образующийся в результате восстановительной плавки шлак находится в жидком состоянии при температурах ниже 1600 °С. При этих температурах практически все железо должно быть восстановлено до металла, при этом в чугун будут частично переходить кремний, фосфор и титан. При добавлении в систему оксидов железа ликвидус смещается в сторону более низких температур (рис. 3, δ).

Расчет количества углерода, необходимого для полного восстановления соединений железа, с учетом восстановления оксидов кремния и титана проводили путем расчета равновесных состояний методом минимизации энергии Гиббса в программе HSC Chemistry. (рис. 4). Для расчётов использовали нормализованный состав нейтрализованного красного шлама, представленный в табл. 1. Расчет проводили на 100 кг красного шлама. Из рис. 4 видно, что с повышением количества углерода в системе растет содержание чистого железа, а содержания других железосодержащих фаз снижается. При недостатке углерода, наряду с образованием вюстита FeO, вероятно образование герцинита FeAl₂O₄. Для полного восстановления соединений железа необходимо не менее 10 кг углерода на 100 кг красного шлама.

С целью изучения влияния температуры и содержания углерода на процесс разделения металла и шлака провели ряд экспериментов в интервале температур 1650–1750 °C. На рис. 5 показано изменение содержания железа в шлаке в зависимости от температуры. При 1650 °C в шлаке содержится ~ 8,09 мас. % железа, которое не скоагулировало в слиток. При повышении температуры до 1700 °C на дне тигля образовался металлический слиток, однако часть железа осталась в шлаке. Увеличение температуры еще на 50 °C приводит практически к полному извлечению железа в металл и образованию больших слитков металла на дне тигля.





Рис. 4. Изменение равновесного состава железосодержащих фаз при изменении содержания в системе углерода при 1600 °C Fig. 4. The change in the equilibrium composition of the iron-containing phases at the change of carbon content in the system at 1600 °C

Рис. 5. Изменение содержания железа в шлаке в зависимости от температуры плавки
Fig. 5. The change in the iron content in the slag, depending on the melting temperature

С увеличением температуры с 1650 до 1750 °C растет содержание оксидов кальция и алюминия в шлаке (табл. 2). При этом происходит снижение содержания оксида кремния, который переходит в металл. В интервале температур 1650–1700 °C содержание оксида титана в шлаке увеличивается, что свидетельствует о том, что образование карбида титана не происходит. С увеличением температуры до 1750 °C оксид титана восстанавливается до карбида титана, который в дальнейшем растворяется в металле.

Таблица 2

Химический состав шлака после восстановительной плавки обесщелоченного красного шлама (мас. %)

Table 2

The slag chemical composition after reduction smelting of the alkalized red mud (wt. %)

Температура, °С	Fe _{общ.}	CaO	Al_2O_3	SiO ₂	TiO ₂	MgO	MnO	P_2O_5	S
1650	8,06	43,34	18,18	22,23	3,75	1,53	0,31	0,084	0,31
1700	2,82	50,41	21,46	14,46	6,64	1,71	0,13	0,032	0,33
1750	0,16	61,79	24,37	11,47	0,2	0,57	0,02	0,03	0,29

Основной фазой шлака, полученного путем восстановительной плавки при 1650 °С, является геленит. При 1700 °С за счет восстановления кремния в металл снижается содержание оксида кремния в шлаке, а фигуративная точка состава шлака на диаграмме CaO — Al_2O_3 — SiO₂ смещается от области первичной кристаллизации геленита ближе к области первичной кристаллизации ларнита, что приводит к росту его содержания в шлаке. При температуре плавки 1750 °С в шлаке отсутствует геленит и перовскит, основной фазой шлака является двухкальцевый силикат γ -Ca₂SiO₄. Это можно объяснить смещением фигуративной точки состава шлака в область первичной кристаллизации ларнита.

Химический и фазовый составы образцов металла, полученные в результате восстановительной плавки нейтрализованного КШ, представлены в табл. 3 и на рис. 6 соответственно. По химическому составу полученный металл можно отнести к передельно-литейному чугуну с повышенным содержанием титана, фосфора, марганца и низким содержанием серы. Фазовый анализ показал, что графит находится в чугуне как в свободном, так и в связанном виде, а титан в виде карбида титана.

Таблица 3

Химический состав чугуна (мас. %)

Table 3

The chemical composition of cast iron (wt. %)

Температура, °С	Si	Mn	Ti	V	Р	S
1700	0,35	0,45	0,45	0,05	0,32	< 0,005
1750	1,17	1,35	1,12	0,49	0,96	< 0,005



Рис. 6. Дифрактограмма чугуна, полученного после восстановительной плавки обесщелоченного красного шлама при $T = 1750 \ ^{\circ}\text{C}$

Fig. 6. XRD pattern of cast iron obtained after reduction smelting of alkalinized red mud at $T = 1750 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Заключение

Проведенные исследования показали, что путем восстановительной плавки нейтрализованного красного шлама при температуре 1750 °C возможно получение чугуна с высоким содержанием титана, фосфора, марганца и низким содержанием серы, а извлечение железа в металл составляет более 98 %. При этом в шлаке концентрируется Al, а титан переходит в чугун. Снижение температуры плавки приводит к получению шлака с высоким содержанием титана и алюминия, при достаточно высоком извлечении железа и кремния в металл.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума *PAH № 39, №AAAA-A18-118031690039-9.*

Литература

- 1. Evans K. The History, Challenges, and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue // J. Sustain. Metall. 2016. Vol. 2. P. 316-331.
- 2. Tabereaux A. T. Hungarian red mud disaster: Addressing environmental liabilities of alumina residue storage & disposal // Light Metal Age. 2010. Vol. 68 (5). P. 22–24.
- 3. Khairul M. A., Zanganeh J., Moghtaderi B. The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud // Resour. Conserv. Recycl. 2019. Vol. 141. P. 483-498.
- 4. Overview on Extraction and Separation of Rare Earth Elements from Red Mud: Focus on Scandium / A. Akcil et al. // Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 2018. Vol. 39. P. 145-151.

Сведения об авторах

Валеев Дмитрий Вадимович

кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, dvaleev@imet.ac.ru Зиновеев Дмитрий Викторович Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, zinoveevimet@yandex.ru Варнавская Алика Дмитриевна

РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва, alika.varnavskaya@mail.ru

Valeev Dmitry Vadimovich

PhD (Eng.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, dvaleev@imet.ac.ru

Zinoveev Dmitry Viktorovich

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, zinoveevimet@yandex.ru

Varnavskaya Alika Dmitrievna

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, alika.varnavskaya@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.51-56 УДК 541.135

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

ЭЛЕКТРОХИМИЯ РЕДОКС-ПАРЫ Ті (IV) / Ті (III) В РАСПЛАВЕ КСІ — КГ

Аннотация. Изучен редокс-процесс Ti (IV) + $e^- \rightarrow$ Ti (III), определены коэффициенты диффузии комплексов Ti (IV) и стандартные константы скорости переноса заряда (k_s) для редокс-пары Ti (IV) / Ti (III) в расплаве KCI — KF(10 мас. %) — K₂TiF₆.

Ключевые слова: расплавы, редокс-пара, комплексы титана, квазиобратимый процесс, циклическая вольтамперометрия, стандартные константы скорости переноса заряда.

D. A. Vetrova, S. A. Kuznetsov

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

ELECTROCHEMISTRY OF THE TI (IV) / TI (III) REDOX COUPLE IN KCI — KF MELT

Abstract. The process Ti (IV) + $e^- \rightarrow$ Ti (III) was studied, the diffusion coefficients of Ti (IV) complexes and the standard rate constants of charge transfer (k_s) for the redox couple Ti (IV) / Ti (III) in KCl — KF(10 wt. %) — K₂TiF₆ melt were determined.

Keywords: melts, redox couple, titanium complexes, quasi-reversible process, cyclic voltammetry, standard rate constant of charge transfer.

Изучению электрохимического поведения титана в хлоридных и хлориднофторидных расплавах посвящено значительное количество работ [1–9]. В исследованиях [1, 2] было показано, что в расплаве NaCl — KCl — K₂TiF₆ процесс электровосстановления комплексов Ti (IV) до металла является двухстадийным:

$$Ti (IV) + e^{-} \rightarrow Ti (III), \qquad (1)$$

$$\Gamma i (III) + 3e^{-} \rightarrow T i.$$
 (2)

В работах [1, 2] были определены коэффициенты диффузии комплексов Ti (IV) в расплаве (NaCl — KCl)_{экв.} при различных температурах. Механизм и кинетика процессов электровосстановления и электроокисления ионов титана при введении в расплав NaCl — KCl — NaF соли K₂TiF изучены в исследованиях [4, 5, 8, 9]. В работах [8, 9] рассчитаны константы скорости переноса заряда редокс-пары Ti (IV) / Ti (III) в расплаве (NaCl — KCl)_{экв.} — NaF (10 мас. %) — K₂TiF₆ и определена энергия активации процесса переноса заряда. Исследования поведения титана в расплавах состава KCl — KF крайне немногочисленны. Лишь в работах [3, 6, 7] было рассмотрено электрохимическое поведение титана

в эвтектической смеси KCl — KF. Однако данные по коэффициентам диффузии комплексов титана и константам скорости переноса заряда редокс-пары Ti (IV) / Ti (III) в расплаве KCl — KF отсутствуют.

Целью данной работы являлось изучение кинетики переноса заряда редокспары Ti (IV) / Ti (III) в расплаве KCl — KF (10 мас. %) — K₂TiF₆, определение области квазиобратимости процесса (1) и расчет стандартных констант скорости переноса заряда (k_s).

Исследования проводились в диапазоне температур 1073–1173 К методом циклической вольтамперометрии с помощью динамической электрохимической лаборатории VoltaLab 40 с программным обеспечением VoltaMaster 4 (версия 6). Скорость развертки потенциала изменялась в пределах от 0,1 до 2,0 В·с⁻¹. В качестве контейнера для расплава использовался тигель из стеклоуглерода марки «СУ-2000», который одновременно являлся вспомогательным электродом. Вольт-амперные кривые регистрировались на электроде из стеклоуглерода марки «СУ-2000» диаметром 2,0 мм относительно стеклоуглеродного квазиэлектрода сравнения.

Хлорид калия квалификации «ч. д. а.» перекристаллизовывали и прокаливали в муфельной печи при температуре 873 К. В работе использовался безводный фторид калия марки «о. с. ч.» без дополнительной обработки. Гексафторотитанат калия получали с помощью перекристаллизации из растворов плавиковой кислоты исходного продукта марки «ч».

Фоновый солевой электролит KCl — KF (10 мас. %) помещали в тигель из стеклоуглерода и переносили в герметичную реторту из нержавеющей стали (марка «X18H10T»). Реторту вакуумировали до остаточного давления 0,66 Па при комнатной температуре, а затем при постепенном ступенчатом нагревании до 473, 673, 873 К. После этого реторту заполняли очищенным аргоном, пропущенным через титановую губку, нагретую до температуры 1023 К, и расплавляли электролит. Далее в расплав вводился гексафторотитанат калия.

На рисунке 1 представлены типичные вольт-амперные кривые для редокспары Ti (IV) / Ti (III), полученные на стеклоуглеродном электроде в расплаве $KCl - KF (10 \text{ мас. }\%) - K_2 TiF_6.$



Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава KCl — KF (10 мас. %) — K₂TiF₆ при T = 1023 К. Скорости поляризации (B·c⁻¹): 0,75 (внутренняя кривая); 1,0; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0 (наружная). C(K₂TiF₆) = 1,22 · 10⁻⁴ моль·см⁻³ Fig. 1. Cyclic voltammograms of KCl — KF melt (10 wt. %) — K₂TiF₆ at T = 1023 K. Polarization rates (V·s⁻¹): 0,75 (internal curve); 1,0; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0 (external curve). C(K₂TiF₆) = 1,22 · 10⁻⁴ mol·cm⁻³



Рис. 2. Зависимость плотности тока пика (a) и потенциала пика (δ) электровосстановления Ti (IV) до Ti (III) от скорости поляризации при T = 1123 K

Fig. 2. Dependence of peak current density (*a*) and peak potential (*b*) of Ti (IV) to Ti (III) electroreduction on the polarization rate at T = 1123 K

Коэффициенты диффузии Ti (IV) в расплаве KCl — KF (10 мас. %) были рассчитаны при v = 0,1 В·c⁻¹ по уравнению Рэндлса — Шевчика [11]: $I_{\Pi} = 0,4463F^{3/2}R^{-1/2}T^{-1/2}n^{3/2}ACD^{1/2}v^{1/2},$ (3)

где $I_{\rm II}$ — ток катодного пика, А; A — площадь электрода, см²; C — концентрация электроактивных частиц, мол·см⁻³; D — коэффициент диффузии, см²·с⁻¹; υ — скорость поляризации, В·с⁻¹; n — число электронов, участвующих в процессе.

Величины коэффициентов диффузии Ti (IV), полученные по уравнению (3), составили для температуры 1073 К $(1,34 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ см²·c⁻¹, для температуры 1123 К — $(1,72 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ см²·c⁻¹ и $(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ см²·c⁻¹ для температуры 1173 К.

Теория определения стандартных констант скорости переноса заряда для квазиобратимых редокс-процессов, не осложненных образованием нерастворимого продукта, по данным метода циклической вольтамперометрии была разработана Николсоном [12]. В работе [12] установлена зависимость между функцией ψ , связанной с разностью потенциалов катодного и анодного пиков (ΔE_p), и стандартной константой скорости переноса заряда:

$$\psi_T = \frac{k_s (D_{\rm ox} / D_{\rm red})^{\frac{\alpha}{2}}}{\sqrt{(\pi D_{\rm ox} n F \nu) / RT}},\tag{4}$$

где α — коэффициент переноса; *n* — число электронов, участвующих в реакции.

Уравнение (4) может быть упрощено, так как $D_{
m ox}$ / $D_{
m red}$ \approx 1, тогда:

$$\Psi_T = \frac{k_s}{\sqrt{(\pi D n F \nu) / RT}}.$$
(5)

Для расчета стандартной константы скорости переноса заряда необходимо данные ΔE_p и ψ , приведенные в работе [12] для температуры 298 К, пересчитать на рабочую температуру. Пересчет производился по уравнениям [13]:

$$(\Delta E_p)_{298} = \frac{(\Delta E_p)_T 298}{T},$$
 (6)

$$\Psi_T = \Psi_{298} \sqrt{\frac{T}{298}}.$$
 (7)

Расчет величины (ΔE_p)₂₉₈ по уравнению (6) позволял по графической зависимости, приведенной в работе [12], определить значение ψ_{298} , которое использовалось для расчета ψ_T . В свою очередь, значение функции ψ_T , полученное по уравнению (7), позволяло с использованием зависимости (5) и величин коэффициентов диффузии комплексов Ti (IV) рассчитать стандартные константы скорости переноса заряда для редокс-пары Ti (IV) / Ti (III).

Полученные зависимости стандартных констант скорости переноса заряда от температуры, рассчитанные по уравнению (5), при различных скоростях поляризации представлены на рис. 3.



 Рис. 3. Зависимость стандартных констант скорости переноса заряда от температуры при различных скоростях поляризации
 Fig. 3. Dependence of standard rate constants of charge transfer on temperature at different polarization rates

Стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары Ti (IV) / Ti (III) не зависят от скорости поляризации. Увеличение значений k_s с ростом температуры обусловлено возрастанием числа частиц с энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера [14].

Температурная зависимость стандартных констант скорости переноса заряда в логарифмических координатах (рис. 4) описывается следующим эмпирическим уравнением:

lg
$$k_s = (2,01 \pm 0,40) - (4178 \pm 810) / T$$
 (8)
с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.985$.

Из этого уравнения была рассчитана энергия активации переноса заряда, равная (79,8 \pm 15, 1) кДж·моль⁻¹.



Рис. 4. Зависимость lg $k_s(1 / T)$, полученная при скорости поляризации 1,5 В·с⁻¹ Fig. 4. Dependence of lg $k_s(1/T)$, obtained at a polarization rate of 1,5 V·s⁻¹

Японскими исследователями [15] были определены условия, при которых электрохимический процесс является квазиобратимым (критерий Мацуды — Аябе):

$$10^{-2(1+\alpha)} < k_s / (D \, nFv / RT)^{1/2} < 15.$$
(9)

В уравнении (9) принято, что $D_{\text{Ti}(\text{IV})} = D_{\text{Ti}(\text{III})} = D$.

Для расплава KCl — KF (10 мас. %) при температуре 1123 К и скорости поляризации 1,5 В·с⁻¹ неравенство (9) справедливо, если:

$$1,6 \cdot 10^{-5} < k_s < 0,25 \text{ cm} \cdot \text{c}^{-1}. \tag{10}$$

Таким образом, подтверждается сделанный ранее на основании диагностических критериев вывод о квазиобратимости процесса переноса заряда между комплексами Ti (IV) и Ti (III).

Стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары Ti (IV) / Ti (III), полученные для расплава KCl — KF (10 мас. %) — K₂TiF₆, имеют меньшие значения, чем в системе (NaCl — KCl)_{экв.} — NaF (10 мас. %) — K₂TiF₆ [8, 9].

Литература

- 1. Polyakova L. P., Stangrit P. T., Polyakov E. G. Electrochemical study of titanium in chloride-fluoride melts // Electrochim. Acta. 1986. Vol. 31. P. 159–161.
- 2. Sequeira C. A. Chronopotentiometric study of titanium in molten NaCl + KCl + K_2 TiF₆ // J. Electroanal. Chem. 1988. Vol. 239, No. 1–2. P. 203–208.
- 3. Полякова Л. П., Стогова Т. В. Исследование механизма взаимодействия титана с хлоридно-фторидными расплавами // ЖПХ. 1985. № 7. С. 1470–1473.

- 4. Polyakova L. P., Taxil P., Polyakov E. G. Electrochemical behaviour and codeposition of titanium and niobium in chloride–fluoride melts // Alloys and Compd. 2003. Vol. 359. P. 244–255.
- 5. Electroreduction processes involving titanium and boron species in halide melts / V. Malyshev et al. // Revue Roumaine de Chimie. 2009. Vol. 54, No. 1. P. 5–25.
- Norikawa Y., Yasuda K., Nohira T. Electrochemical behavior of Ti (III) ions in KCl — KF eutectic melt // The Electrochem. Soc. of Japan. 2018. Vol. 86, No. 2. P. 99–103.
- Norikawa Y., Yasuda K., Nohira T. Electrodeposition of titanium in a water-soluble KCl — KF molten salt // Materials Transactions. 2017. Vol. 58, No. 3. P. 390–394.
- Ветрова Д. А., Казакова О. С., Кузнецов С. А. Изучение электрохимического поведения редокс-пары Ті (IV) / Ті (III) в расплаве NaCl — KCl — К₂ТіF₆ для оптимизации электрорафинирования титана и синтеза сплавов на его основе. // ЖПХ. 2014. Т. 87, № 4. С. 446–450.
- Ветрова Д. А., Кузнецов С. А. Влияние сильнополяризующих катионов на кинетику переноса заряда редокс-пары Ті (IV) / Ті (III) в хлориднофторидном расплаве // Труды Кольского научного центра РАН. Апатиты, 2015. С. 214–217.
- 10. Nicholson R. S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography // Anal. Chem. 1964. Vol. 36, № 4. P. 706–723.
- 11. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. М.: ИИЛ, 1957. 509 с.
- 12. 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.
- 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.
- 14. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975. 416 с.
- Matsuda H., Ayabe Y. Zur Theorie der Randles-Sevcikschen kathodenstrahlpolarographie // Z. Elektrochem. 1955. Bd. 59. S. 494–503.

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, 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, kuznet@chemy.kolasc.net.ru

Vetrova Daria Arkadievna

MSc, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, vetrova-darja@rambler.ru

Kuznetsov Sergey Aleksandrovich

Dr. Sci. (Chem.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, kuznet@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.57-59 УДК 546.650:546.831.4:54.36:53.091

В. Ю. Виноградов

Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, Россия

СИНТЕЗ Gd₂Zr₂O₇ ИЗ ГИДРОКСИДНОГО ПРЕКУРСОРА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

Аннотация. Описан синтез нанокристаллического цирконата гадолиния Gd₂Zr₂O₇ из гидроксидного прекурсора с применением механоактивации смеси гидроксидов циркония и гадолиния, полученной обратным соосаждением.

Ключевые слова: синтез из гидроксидного прекурсора, цирконат гадолиния, нанокристаллы, механоактивация.

V. Yu. Vinogradov

Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

SYNTHESIS OF Gd₂Zr₂O₇ FROM HYDROXIDE PRECURSOR USING MECHANICAL ACTIVATION

Abstract.The synthesis of nanocrystalline gadolinium zirconate $Gd_2Zr_2O_7$ from a hydroxide precursor using mechanical activation of zirconium and gadolinium hydroxides mixture obtained by reverse precipitation, has been revealed.

Keywords: synthesis from hydroxide precursor, gadolinium zirconate, nanocrystals, mechanical activation.

Цирконат гадолиния Gd₂Zr₂O₇ является перспективным для использования термобарьерных покрытиях, для создания матриц для утилизации в высокорадиоактивных качестве теплоизоляторов, отходов, В ионных проводников и нейтронных поглотителей [1-3]. Изучен процесс синтеза прекурсора цирконата гадолиния Gd₂Zr₂O₇ методом обратного осаждения с последующим прокаливанием. Основными достоинствами метода соосаждения является простота, воспроизводимость результатов, отсутствие необходимости в использовании органических реагентов. Стоит отметить, что данный метод чувствителен к изменению внешних условий (скорость перемешивания, значение рН), вследствие чего при дальнейшем прокаливании не всегда получаются однофазные продукты. По сравнению с керамикой, обладающей микрокристаллической структурой, наноразмерная керамика на основе цирконатов РЗЭ обладает повышенной устойчивостью к радиации, пониженной теплопроводностью и более высокой кислород-ионной проводимостью [4].

Цель работы — изучение влияния предварительной механоактивации (MA) на синтез цирконата гадолиния из гидроксидного прекурсора и получение Gd₂Zr₂O₇ в нанокристаллическом состоянии.

Механоактивация проводилась в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 при центробежном факторе 20 g в барабане, футерованном диоксидом циркония, с использованием 150 г 5 мм шаров из ZrO₂. Соотношение шары : загрузка составило 20 : 1. Прокаливание проводилось на воздухе при различных температурах в диапазоне от 600 до 1200 °С в течение 3 ч. Механоактивированный прекурсор далее будет называться МП, прекурсор без МА — исходный прекурсор (ИП).

Процессы, протекающие при нагревании механоактивированной и исходной смеси оксидов, исследованы с помощью методов рентгенофазового, термического анализов и ИК-спектроскопии.

В соответствии с данными РФА (рис. 1), ИП и МП являются практически аморфными при 600°С. При температурах прокаливания в области 700–1200 °С МП, очевидно, демонстрирует более высокую степень кристалличности по сравнению с ИП, что указывает на то, что МА прекурсора ускоряет кристаллизацию Gd₂Zr₂O₇. Предполагается, что ускоренная кристаллизация Gd₂Zr₂O₇ из МП начинается в области 700–750 °С одновременно с разложением карбонатных групп.



Рис. 1. Рентгенограмма прекурсора без MA (a) и механически активированного прекурсора (δ) после термической обработки при различных температурах Fig. 1. XRD patterns of the precursor without mechanical activation (a) and mechanically activated precursor (δ) after heat treatment at different temperatures

На основании данных рентгеновской дифракции были определены размеры кристаллитов D_{XRD} Gd₂Zr₂O₇, полученных прокаливанием ИП и МП по методу Шеррера (рис. 2). D_{XRD} увеличивается при росте температуры прокаливания в области 900–1200 °C с 10 до 48 нм и с 17 до 56 нм для ИП и МП соответственно, что свидетельствует о нанокристаллическом характере полученных образцов цирконата гадолиния.



Рис. 2. Эффективный размер кристаллитов D_{XRD} Gd₂Zr₂O₇ после прокаливания прекурсора без MA (1) и механически активированного прекурсора (2) при различных температурах Fig. 2. The effective size of the crystallites D_{XRD} Gd₂Zr₂O₇ after precursor calcining without mechanical activation (1) and mechanically activated precursor (2) at different temperatures

Следует отметить, что удельная поверхность порошков $Gd_2Zr_2O_7$, полученных на основе МП, в 4–9 раз превышает таковую для аналогичных образцов цирконата гадолиния, синтезированного из ИП. Это объясняется более

высокой степенью гомогенности МП и, как следствие, более равномерной кристаллицацией $Gd_2Zr_2O_7$ при термической обработке. Повышенная удельная поверхность порошков цирконатов РЗЭ, в частности, способствует получению более устойчивых и долговечных термобарьерных покрытий на их основе [5].

Автор благодарит своего научного руководителя Калинкина А. М. за помощь в обработке и интерпретации данных, а также сотрудников аналитического отдела ИХТРЭМС за проведение анализов образцов.

Литература

- 1. Закономерности образования нанокристаллических структур в системах Ln [2] O [3] — Mo [2] (Ln = Gd, Dy; M = Zr, Hf) / В. В. Попов и др// Журнал неорган. химии. 2011. Т. 56, № 10. С. 1617–1623.
- 2. Севастьянов В. Г., Симоненко Е. П., Игнатов Н. А. и др. // Композиты и наноструктуры. 2009. № 1. С. 50–58.
- 3. Brykała U., Diduszko R., Jach K., Jagielski J. // Ceram. Int. 2015. Vol. 41. P. 2015–2021.
- Zhang J. M., Lian J., Fuentes A. F., Zhang F. X., Lang M., Lu F. Y., Ewing R.C. // Appl. Phys. Lett. 2009. Vol. 94. 243110.
- Zhou H., Yi D., Yu Z., Xiao L. Preparation and thermophysical properties of CeO₂ doped La₂Zr₂O₇ ceramic for thermal barrier coatings // J. Alloys Compd. 2007. Vol. 438. P. 217–221.

Сведения об авторе

Виноградов Владимир Юрьевич

студент, Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, vinogradov-vu@yandex.ru

Vinogradov Vladimir Yurievich

Student, Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, vinogradov-vu@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.59-64 УДК 666.3-127; 546.41

Д. Р. Хайрутдинова, О. С. Антонова, М. А. Гольдберг,

А. А. Ашмарин, С. В. Смирнов, П. А. Крохичева

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУТКУРЫ И СВОЙСТВ КОСТНЫХ ЦЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ ФОСФАТ КАЛЬЦИЯ — ОКСИД КАЛЬЦИЯ

Аннотация. Благодаря формированию смешенного кальциймагниевого фосфата и присутствия оксида магния, затворение цементов происходит с жидкостями, характеризующимися pH 3,5–5,3. Были исследованы фазовый состав, микроструктура и механические свойства цементов в зависимости от pH. Благодаря оптимизации состава цементов, были получены материалы с прочностью до 40 МПа и временем схватывания 10–12 мин. Цементы с жидкостями с pH, близкими к нейтральным, перспективны в качестве носителей лекарственных средств.

Ключевые слова: костные цементы, фосфаты кальция, оксид магния, схватывание и твердение.

D. R. Khairutdinova, O. S. Antonova, M. A. Goldberg, A. A. Ashmarin, S. V. Smirnov, P. A. Kronicheva

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

FORMATION OF MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF BONE CEMENT IN THE CALCIUM PHOSPHATE — CALCIUM OXIDE SYSTEM

Abstract.Due to the formation of mixed calcium-magnesium phosphate and the presence of magnesium oxide, mixing of cements occurs with liquids characterized by a pH of 3,5–5,3. Phase composition, microstructure and mechanical properties of cements depending on pH, were investigated. By optimizing the composition of the cement, materials with a strength of up to 40 MPa and a setting time of 10–12 minutes, were obtained. Cements with liquids with pH close to neutral are promising as carriers of drugs.

Keywords: bone cements, calcium phosphates, magnesium oxide, setting and hardening.

В последние несколько лет магнийфосфатные костные цементы стали рассматриваться как альтернатива кальций-фосфатным цементам (КФЦ) [1]. Они характеризуются биосовместимостью и остеокондуктивностью, обладают более высокой скоростью биорезорбции [2]. При этом к недостаткам таких цементов относится экзотермическая реакция, протекающая в процессе схватывания и твердения [3], которая может привести к некрозу тканей. Для снижения термического эффекта разрабатываются композиционные цементы, содержащие фосфат магния и силикат кальция [4] или сульфат кальция [5]. В нашей работе в качестве дополнительной фазы будут применяться фосфаты кальция. Создание цементов, содержащих как фосфаты кальция, так и фосфаты магния, позволит совместить преимущества обоих компонентов: высокую прочность, нейтральный рH, а также повышенную скорость биорезорбции для фосфата магния и высокие биологические свойства фосфатов кальция.

В настоящей работе был проведен синтез порошковых и цементных кальциймагнийфосфатных материалов и изучены их свойства.

Цементные порошковые материалы получали исходя из реакции:

 $4(1-x)Ca(NO_3)_2 + 4xMg(NO_3)_2 + 4(NH_4)_2HPO_4 + 8NH_4OH \rightarrow (1-x)Ca_4P_2O_9 + xMg_3(PO_4)_2 + 16NH_4NO_3 + 6H_2O, rge x = 0, 2, 0, 4, 0, 6.$ (1)

Синтез проводили методом осаждения из водных растворов. Полученные синтезированные материалы фильтровали, сушили при температуре 100 °С и проводили термообработку при 400 °С для удаления нитрата аммония. Для формирования высокотемпературных фаз проводили термообработку при 1100–1350 °С. После спек измельчали в планетарной мельнице в среде изобутилового спирта.

Цементные жидкости с различным уровнем pH получали из растворов солей Na₂HPO₄ и NaH₂PO₄.

Цементные материалы получали мануальным смешением синтезированных порошков и цементной жидкости на предметном стекле в соотношении жидкость/порошок = ½. Были исследованы фазовый состав, время схватывания, микроструктура и прочность при сжатии. Рентгенонофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 (Япония) с использованием базы данных JCPDS PCPDFWIN. Для исследования прочности при сжатии цементов готовили образцы цилиндрической формы размером 8*4 мм. Для

оценки воспроизводимости значений прочности испытывали от 3 до 5 образцов. Прочность при сжатии измеряли с помощью разрывной машины Instron 5581.

Время схватывания цементных материалов определяли сопротивлением проникновению в материал иглы диаметром 1 мм прибора Вика под воздействием нагрузки 400 г (стандарт ISO 1566). Микроструктуру материалов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Tescan Vega II.

РФА цементных материалов показал, что для 20 мол. % Mg основными фазами является гидроксиапатит и витлокит, а для 40 и 60 мол. % Mg появляется оксид магния и три вида витлокитоподобных кальциймагниевых фосфата с различным соотношением кальция и магния: $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$, $Ca_{2,589}$ $Mg_{0,411}PO_4$ и (CaMg)₃(PO₄)₂ (рис. 1).



- Рис.1 Дифрактограммы цементных кальциймагнийфосфатных материалов с различным соотношением кальция и магния:
- Мg₃Ca₃(PO₄)₄; Δ витлокит; ◆ гидроксиапатит; [∧] оксид магния;
 ∇ Са_{2,589} Mg_{0,411}PO₄; ^о (CaMg)₃(PO₄)₂
- Fig. 1. XRD patterns of cement calcium magnesium phosphate materials with different calcium and magnesium ratios:
- — Mg₃Ca₃(PO₄)₄; Δ vitlocit;, — hydroxyapatite; $^{\Lambda}$ magnesium oxide; ∇ — Ca_{2,589}Mg_{0,411}PO₄; • — (CaMg)₃(PO4)₂

Время схватывания и прочность при сжатии после твердения полученных цементных материалов представлены в таблице.

Состав цементного	Время схватывания цемента, мин / Прочность при сжатии цемента, МПа							
	рН жидкости							
порошка	3,5	4,5	5	5,3				
20 мол. % Mg	10/11	6/16	3/6	1/9				
40 мол. % Mg	6/30	4/32	4/7	7/11				
60 мол. % Mg	3/40	1/30	3/19	3/13				

Свойства цементных материалов Properties of cement materials

По таблице видно, что время схватывания снижается по мере роста pH жидкости для состава 20 мол. % Mg, а также монотонно падает по мере роста содержания Mg для жидкостей с pH 3,5 и 4,5.

Максимальная прочность получена на составе 60 мол. % Mg, она достигает 40 МПа, снижаясь по мере роста pH жидкости до 13 МПа (табл.).

Согласно данным РЭМ установлено, что структура цементных материалов плотная, пористость оставляет около 10 %, размеры пор находятся в диапазоне от 1 до 2 мкм. На микрофотографиях (рис. 2) видны темные участки MgO и однородная матрица фосфатов кальция и магния.



Рис. 2. Микроструктура цементных кальциймагнийфосфатных материалов: a - 20 мол. % Mg; $\delta - 60$ мол. % Mg Fig. 2. Microstructure of cement calcium magnesium phosphate materials: a - 20 mol. % Mg; $\delta - 60$ mol. % Mg

Таким образом, разработаны и исследованы новые кальциймагнийфосфатные костные цементы, способные найти применение в медицине для восстановления и регенерации костной ткани.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-20170.

Литература

 Ferguson J., Diefenbeck M., McNally M. Ceramic Biocomposites as Biodegradable Antibiotic Carriers in the Treatment of Bone Infections // J. Bone Joint Infect. 2017. Vol. 2, No. 1. P. 38–51.

- 2. Bone regeneration capacity of magnesium phosphate cements in a large animal model / B. Kanter et al. //Acta biomaterialia. 2018. Vol. 69. P. 352–361.
- 3. Mestres G., Ginebra M. P. Novel magnesium phosphate cements with high early strength and antibacterial properties //Acta biomaterialia. 2011. Vol. 7, No. 4. P. 1853–1861.
- 4. Novel tricalcium silicate/magnesium phosphate composite bone cement having high compressive strength, in vitro bioactivity and cytocompatibility / W. Liu et al. //Acta biomaterialia. 2015. Vol. 21. P. 217–227.
- 5. Синтез и свойства костных цементных материалов в системе фосфат кальция — сульфат кальция / В. В. Смирнов и др. // Неорганические материалы. 2017. Т. 53, №. 10. С. 1099–1104.

Сведения об авторах

Хайрутдинова Динара Рустамовна

аспирант, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, dvdr@list.ru

Антонова Ольга Станиславовна

младший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, osantonova@yandex.ru,

Гольдберг Маргарита Александровна

кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, naiv.syper@gmail.ru

Смирнов Сергей Валерьевич

младший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, serega_smirnov92@mal.ru

Ашмарин Артем Александрович

кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, ashmarin_artem@list.ru

Крохичева Полина

студентка, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, polinariakroh@gmail.com

Khayrutdinova Dinara Rustamovna

Graduate Student, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, dvdr@list.ru

Antonova Olga Stanislavovna

Junior Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, osantonova@yandex.ru

Golgberg Margarita Alexandrovna

PhD (Eng.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, naiv.syper@gmail.ru

Smirnov Sergei Valer'evich

Junior Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, serega_smirnov92@mal.ru

Ashmarin Artem Alexandrovich

PhD (Eng.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, ashmarin_artem@list.ru

Krokhicheva Polina

Student, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, polinariakroh@gmail.com

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.64-71 УДК 661.152.32:543.573:543.572:544-971.2:544.4.032.7

К. Г. Горбовский¹, А. И. Казаков², А. М. Норов¹, Д. А. Пагалешкин¹, А. И. Михайличенко³

¹АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я. В. Самойлова», г. Череповец, Россия ²Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия ³Россиийский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ NPK-УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ

Аннотация. Методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы термические свойства NPK-удобрений на основе нитрата аммония. С использованием изоконверсионных интегральных методов рассчитана зависимость энергии активации от степени экзотермического разложения. Показано, что процесс экзотермического разложения протекает в несколько стадий. На основании полученных результатов сделан вывод о влиянии степени аммонизации и соотношения компонентов на термическое разложение данных видов удобрений.

Ключевые слова: нитрат аммония, минеральные удобрения, термогравиметрия, дифференциальный термический анализ, термокинетический анализ.

K. G. Gorbovskiy¹, A. I. Kazakov², A. M. Norov¹, D. A. Pagaleshkin¹, A. I. Mikhaylichenko³

¹Research Institute for Fertilizers and Insecto-Fungicides Named after Professor Y. Samoilov, Cherepovets, Russia

²Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

³D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

STUDY OF THERMAL DECOMPOSITION KINETICS OF NITRATE AMMONIUM-BASED NPK-FERTILIZERS

Abstract. Thermogravimetry and differential scanning calorimetry were used to study the thermal properties of ammonium nitrate-based NPK-fertilizers produced. Isoconversion integral methods were used to calculate the dependence of the activation energy on the degree of exothermic decomposition. It was shown that the exothermic decomposition process occurs in several stages. Conclusion was made on the basis of the results obtained that the thermal decomposition of these types of fertilizers is affected by the degree of ammonization and by the component ratio.

Keywords: ammonium nitrate, mineral fertilizers, thermogravimetry, differential thermal analysis, thermokinetic analysis.

Нитрат аммония (НА) и удобрения на его основе — широко распространённые минеральные удобрения. Основным агрохимическим достоинством НА является возможность одновременного внесения в почву азота в аммонийной и нитратной формах. Высокое содержание азота (35 % мас.) позволяет использовать НА в качестве компонента комплексных азотнофосфорных (NP) и азотно-фосфорно-калийных (NPK) минеральных удобрений с возможностью получения широкого ассортимента марок и различным содержанием питательных элементов (азота, фосфора, калия, серы и других). Основной недостаток НА и удобрений на его основе — это склонность к термическому разложению, протекающего с самоукорением, и к детонации при нагревании в определённых условиях в замкнутом пространстве. НА является твёрдым окислителем и поэтому способен поддерживать горение, что приводит к необходимости усиления мер пожаро- и взрывобезопасности. Аварии, связанные с НА и удобрениями на его основе, случаются достаточно регулярно и подробно рассмотрены в научной литературе [1].

Причины аварий, как правило, остаются неизвестны, однако в большинстве случаев они сводятся к грубому нарушению правил обращения с пожаро- и взрывоопасными материалами, к которым относятся НА и удобрения на его основе.

Компоненты, входящие в состав комплексных удобрений и участвующие в технологии их получения, могут оказывать различное влияние на разложение НА [2]. В зависимости от вида выпускаемого удобрения и соотношения в нём питательных элементов содержание компонентов, способных ускорять или замедлять разложение НА, может быть различным, и заранее оценить термические свойства полученного удобрения очень сложно.

Одновременное присутствие компонентов, способных как ускорять, так и замедлять разложение НА, не позволяет заранее оценить склонность хлоридсодержащих NPK-удобрений на основе НА к самоускоряющемуся разложению. Одним из показателей, определяющим технологические особенности получения комплексных удобрений, является степень аммонизации фосфорной кислоты, которую оценивают по значению мольного отношения [NH₃] : [H₃PO₄] (M) в фосфатно-аммиачной пульпе, являющейся связующим веществом в процессе гранулирования. Степень аммонизации определяет технологические особенности гранулирования и сушки продукта и его потребительские свойства.

Таким образом, цель данной работы — это исследование термического разложения хлоридсодержащих NPK-удобрений на основе HA, полученных при различной степени аммонизации фосфорной кислоты М.

Исследование термического разложения проводили на примере NPKудобрения марки N : P_2O_5 : $K_2O = 22$: 11 : 11, для получения которого использовали упаренную экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК), полученную сернокислотным разложением апатитового концентрата полугидратным способом, производства AO «ФосАгро-Череповец», состава, мас. %: P_2O_5 51,72, CaO 0,67, MgO 0,23, F 1,33, SO₃ 4,53, Fe₂O₃ 0,55, Al₂O₃ 0,90, SiO₂ 0,43. Использовали также газообразный аммиак, азотную кислоту (квалификация «х. ч.»), сульфат аммония (квалификация «х.ч.») и хлористый калий, полученный галургическим способом (концентрат минеральный «Сильвин»).

Исходную ЭФК смешивали с азотной кислотой в термостатированном реакторе и аммонизировали газообразным аммиаком до заданного значения М. В полученную нитратно-фосфатно-аммиачную пульпу вводили сульфат аммония и хлористый калий в количестве, необходимом для получения заданной марки, тщательно перемешивали и высушивали при 65 °C. Таким образом, была получена марка 22 : 11 : 11 при М = 1,02 (образец 1) и М = 1,70 (образец 2). Образцы измельчали, просеивали через сита. Для дальнейших исследований использовали фракцию 0÷250 мкм. В таблице представлены результаты анализа полученных образцов.

№ образца	М	Р2О5(общ.)	Р ₂ О ₅ (вод.)	N(амм.)	N(нитр.)	K ₂ O	S	F	Cl
1	1,02	11,04	10,55	13,74	8,14	10,59	3,99	0,076	8,29
2	1,70	11,04	10,63	15,68	6,77	10,86	5,59	0,077	8,57

Результаты анализа образцов марки 22:11:11The results of the analysis of sample marks 22:11:11

Термогравиметрические $(T\Gamma)$ измерения дифференциальную И сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH STA 449 F5 Jupiter в потоке газообразного азота (70 см³·мин⁻¹) при скоростях нагрева β 2, 5, 7, 10 и 15 К·мин⁻¹ в интервале Для 20÷250°C. измерений использовали температур стандартные платинородиевые тигли ($V = 56 \text{ мм}^3$, d = 6 мм), завальцованные крышкой с отверстием.

Исследование фазового состава, проведённое ранее [3], показало наличие в составе обоих образцов твёрдых растворов изоморфно-замещённого типа (NH₄, K)H₂PO₄, (NH₄,K)₂SO₄ и (NH₄, K)NO₃, KCl и NH₄Cl. В образце 2 присутствует также (NH₄)₂HPO₄. На рисунках 1 и 2 представлены кривые TГ и ДСК исследуемых образцов, полученных при $\beta = 5$ К·мин⁻¹ и массе навески около 15,5 мг.

На начальной стадии нагрева происходит удаление гигроскопической влаги. Для образца 1 это осуществляется в интервале температур 84,6÷98,1 °C, для образца 2 — 81,2÷89,4 °С. На следующей стадии происходит полиморфное превращение твёрдого раствора (NH4, K)NO3 в NH4NO3 2KNO3 [4], которое для образца 1 протекает в интервале 128,9÷137,4 °С, а для образца 2 — 121,8÷134,2 °С. Для образца 2 одновременно с полиморфным превращением происходит разложение (NH4)₂HPO₄ с образованием NH4H₂PO₄ и аммиака [5], удаляющегося в газовую фазу, в результате чего наблюдается потеря массы около 2,5 %. При дальнейшем нагревании образцы плавятся. Образец 1 плавится в интервале 152,4÷160,8 °С, образец 2 — 151,3÷165,4 °С. Далее происходит сильное экзотермическое разложение, в результате которого наблюдается значительная потеря массы. Разложение образца 1 начинается при 189,6 °С и завершается при 221,6°С. эндотермические эффекты, наблюдаемые Небольшие на стадии экзотермического разложения, связаны, по всей видимости, с частичным разложением NH₄H₂PO₄ с образованием H₃PO₄ и NH₃, поликонденсацией NH₄H₂PO₄ и H₃PO₄ [6] и частичным испарением NH₄Cl [7]. Площадь пика, измеренная путём построения сигмаидальной базовой линии, составляет 695 Дж·г⁻¹. Образец 2 разлагается в интервале 195,9÷225,1°С с площадью 415,9 Дж г⁻¹. Общая потеря массы после экзотермического разложения составляет: для образца 1 — 61,9 мас. %, для образца 2 — 54,3 мас. %.



Анализ экспериментальных данных проводили с использованием интегрального изоконверсионного метода Киссинджер — Акахире — Суносе (КАС) [8]. На рис. 3 представлены кривые зависимости *E* от а для образцов 1 и 2.



Рис. 3. Зависимость энергии активации (*E*) от степени разложения (α) Fig. 3. The dependence of the activation energy (*E*) on the decomposition degree (α)

Первой стадией разложения НА является равновесная термическая диссоциация исходного НА на аммиак и азотную кислоту, которые равновесно распределяются между газовой и конденсированной фазами:

$$NH_4NO_3 \leftrightarrow NH_3 + HNO_3.$$
 (1)

Механизм разложения НА можно представить в виде следующих реакций [9, 10]:

N

$$HNO_3 + HX \leftrightarrow H_2ONO_2^+ + X, \tag{2}$$

$$H_2ONO_2^+ \to NO_2^+ + H_2O, \qquad (3)$$

$$NH_3 + NO_2^+ \rightarrow NH_3NO_2^+ \rightarrow N_2O + H_3O^+, \qquad (4)$$

где $HX = HNO_3$, NH_4^+ , H_3O^+ , или в общем виде:

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O. \tag{5}$$

В присутствии фосфатов и сульфата происходит нейтрализация азотной кислоты по реакциям:

$$HNO_3 + HPO_4^{2-} \leftrightarrow NO_3^{-} + H_2PO_4^{2-}, \tag{6}$$

$$HNO_3 + H_2PO_4^- \leftrightarrow NO_3^- + H_3PO_4, \qquad (7)$$

$$HNO_3 + SO_4^{2-} \leftrightarrow NO_3^{-} + HSO_4^{-}.$$
 (8)

Лимитирующей стадией разложения является образование NH₃NO₂⁺.

Хлорид-анионы являются катализаторами разложения НА. В присутствии Cl^- изменяются реакционные пути образования $NH_3NO_2^+$, в результате снижается энергия активации процесса разложения. В соответствии с механизмом, предложенным в [11], образование NH₃NO₂⁺ осуществляется в результате протекания реакций:

$$NO_2^+ + Cl^- \to NO_2 + Cl, \tag{9}$$

$$Cl + NH_4^+ \rightarrow NH_3^+ + HCl, \tag{10}$$

$$NH_3^+ + NO_2 \rightarrow NH_3NO_2^+ \rightarrow N_2O + H_3O^+.$$
(11)

Помимо этого, протекают также реакции:

$$Cl + Cl \to Cl_2, \tag{12}$$

$$\begin{array}{ll} 3\text{Cl}_2+2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2+6\text{HCl}, & (13)\\ \text{NO}^++\text{Cl}^- \rightarrow \text{NO}+\text{Cl}, & (14)\\ \text{Cl}+\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2+\text{HCl}, & (15) \end{array}$$

$$NO^{+} + CI^{-} \rightarrow NO + CI, \tag{14}$$

$$Cl + NH_3 \rightarrow NH_2 + HCl, \tag{15}$$

$$NH_2 + NO \rightarrow N_2 + H_2O.$$
 (16)

В открытой системе образующийся в процессе диссоциации НА аммиак может свободно удаляться из зоны реакции. В результате чего разложение НА осуществляется эндотермически и без самоускорения с образованием NH₃ и HNO₃. В присутствии фосфатов и сульфата аммония разложение НА замедляется, так как анионы HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻ и SO₄²⁻снижают содержание молекул азотной кислоты в реакционной системе. Таким образом, разложение смеси таких солей в открытой системе также протекает эндотермически и без самоускорения [12].

В присутствии хлорид-анионов разложение НА в открытой системе может осуществляться экзотермически и с заметным самоускорением. Энергии активации образцов в начальный момент разложения близки к значениям для закрытой системы, полученных ранее в [13] путём определения начальной скорости тепловыделения при различных температурах (183 и 141 кДж·моль-1 для образцов 1 и 2 соответственно). Далее энергия активации начинает стремительно снижаться. Можно предположить, что основными причинами этого являются постепенное накопление азотной кислоты в реакционной системе и низкая скорость образования промежуточного соединения NH₃NO₂⁺. Источником образования HNO₃ является диссоциация НА по схеме (9). Снижение содержания HNO₃ происходит в результате его испарения, обратной ассоциации HNO₃ с NH₃ с образованием НА (реакция (1)), нейтрализации при взаимодействии с $H_2PO_4^-$ и SO_4^{2-} (реакции (6–8)), взаимодействия с NH_4^+ и H_3O^+ и автопротолиза (схема (12)). Более высокая летучесть аммиака по сравнению с азотной кислотой снижает скорость ассоциации и способствует накоплению азотной кислоты в реакционной системе. Очевидно, скорость образования НЮО3 выше скорости её расходования, однако дальнейшее протекание процесса разложения лимитируется скоростью образования промежуточного соединения NH₃NO₂⁺, в результате чего самоускорение протекает медленно, наблюдается небольшое увеличение тепла. При достижении определённого критического значения а, соответствующеего минимуму энергии активации, в системе накапливается такое количество $NH_3NO_2^+$, что его разложение приводит к началу самоускорения и росту энергии активации. После достижения минимума *E* начинает возрастать.

Вследствие высокого содержания НА и низкого СА на начальной стадии разложения кривая $E(\alpha)$ образца 1 снижается значительно стремительнее и имеет более ярко выраженный минимум по сравнению с образцом 2. В результате и начало самоускорения для образца 1 также начинается раньше, чем для образца 2.

Последующий рост кривой $E(\alpha)$ связан с тем, что в результате завершения каталитического цикла хлорид-аниона происходит образование HCl [14], который выделяется в газовую фазу, снижая концентрацию хлора в реакционной системе. Это приводит к снижению роли хлорид-анионов в самоускорении. В то же время в результате разложения NH₃NO₂⁺ происходит образование H₃O⁺, который, в соответствии с реакцией (11), также участвует в самоускорении, но уже с более высоким значением энергии активации. На этом участке разложения кривая $E(\alpha)$ образца 1 располагается выше, чем аналогичная кривая образца 2. Это означает, что концентрация хлорид-анионов в образце 1 снижается быстрее по сравнению с образцом 2.

Постепенно в процессе разложения содержание НА в реакционной системе снижается, что приводит к снижению содержания образующейся HNO_3 . На определённом этапе разложения HNO_3 оказывается практически полностью нейтрализована по реакциям (6–8), а содержание хлорид-анионов оказывается недостаточным для каталитического разложения. В результате *E* системы начинает резко возрастать.

В результате, как видно из полученных данных, процессы самоускорения в образце 1 начинают протекать при разложении 4,3 % материала от его общей массы без учёта потери гигроскопической воды. Аналогичная величина для образца 2 с учётом разложения ДФА составляет 8,7 %. Помимо этого, образец 1 разлагается интенсивнее и с выделением большего количества тепла, чем образец 2, а значит в большей степени склонен к тепловому взрыву.

Таким образом, по результатам проведенной работы, установлено, что соотношение содержания компонентов к НА в хлоридсодержащих NPKудобрениях может оказывать значительное влияние на начало, интенсивность и экзотермичность самоускоряющегося разложения.

Литература

- 1. Lessons to be learned from an analysis of ammonium nitrate disasters in the last 100 years / W. Pittman et al. // Journal of Hazardous Materials. 2014. Vol. 280. P. 472–477.
- 2. Рубцов Ю. И., Казаков А. И., Шведов К. К. Исследование кинетических закономерностей и механизма разложения бинарных смесей на основе нитрата аммония с экзо- и эндотермическими превращениями компонентов // Химическая физика. 2007. № 6. С. 70–77.
- Исследование свойств и фазового состава нитратсодержащих удобрений, полученных с различной степенью аммонизации фосфорной кислоты / К. Г. Горбовский и др. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2015, № 2. С. 31–34.
- Тавровская А. Я., Портнова Н. Л., Абашкина Т. Ф. Термографические исследования нитроаммофоски // Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты. Реферативная информация НИИТЭХИМ. 1976. Вып. 7. С. 10–14.
- 5. Maciejewski M., Rudnicki R. Correlation between isothermal and rising temperature experiments. Thermal decomposition of diammonium hydrophosphate // Thermochimica Acta. 1987. Vol. 113. P. 305–320.

- Abdel-Kader A., Ammar A. A., Saleh S. J. Behavior of ammonium dihydrogen phosphate crystals in the temperature range 25–600 °C // Thermochimica Acta. 1991. Vol. 176. P. 293–304.
- 7. Oszak-Humienik M. On the thermal stability of some ammoniuim salts // Thermochimica Acta. 2001. Vol. 378, Is. 1–2. P. 107–112.
- 8. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations / S. Vyazovkin et al. // Thermochimica Acta. 2014. Vol. 590. P. 1–23.
- 9. Rosser W. A., Inamy S. H., Wise H. The kinetics of decomposition of liquid ammonium nitrate // Journal of Physical Chemistry. 1963. Vol. 67, Is. 9. P. 1753–1757.
- 10. Wood B. J., Wise H. Acid catalysis in the thermal decomposition of ammonium nitrate // Journal of Chemical Physics. 1955. Vol. 23, Is. 4. P. 693–696.
- Keenan A. G., Dimitriades B. Mechanism for the chloride-catalyzed thermal decomposition of ammonium nitrate // Journal of Chemical Physics. 1962. Vol. 37, Is. 8. P. 1583–1586.
- 12. Studies on the thermal behavior of a complex mineral fertilizer of nitrophosphate type / C. Muntean et al. // Thermochimica Acta. 2005. Vol. 439, Is. 1–2. P. 21–26.
- Исследование термического разложения комплексных нитратсодержащих удобрений, полученных с различной степенью нейтрализации фосфорной кислоты / К. Г. Горбовский и др. // Химическая промышленность. 2014. № 3. С. 155–162.
- Izato Y., Miyake A. Thermal decomposition mechanism of ammonium nitrate and potassium chloride mixtures // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2015. Vol. 121, Is. 1. P. 287–294.

Сведения об авторах

Горбовский Константин Геннадиевич

кандидат технических наук, АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я. В. Самойлова», г. Череповец,

KGorbovskiy@phosagro.ru

Казаков Анатолий Иванович

доктор химических наук, Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, AKazakov@icp.ac.ru

Норов Андрей Михайлович

кандидат технических наук, АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я. В. Самойлова», г. Череповец, ANorov@phosagro.ru Пагалешкин Денис Александрович

АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я. В. Самойлова», г. Череповец, DPagaleshkin@phosagro.ru

Михайличенко Анатолий Игнатьевич

доктор химических наук, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, mikhayli@gmail.com

Gorbovskiy Konstantin Gennadievich

PhD (Eng.), Research Institute for Fertilizers and Insecto-Fungicides Named after Professor Y. Samoilov, Cherepovets, KGorbovskiy@phosagro.ru

Kazakov Anatoly Ivanovich

Dr. Sci. (Chem.), Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, AKazakov@icp.ac.ru

Norov Andrey Mikhaylovich

PhD (Eng.), Research Institute for Fertilizers and Insecto-Fungicides Named after Professor Y. Samoilov, Cherepovets, ANorov@phosagro.ru

Pagaleshkin Denis Aleksandrovich

Research Institute for Fertilizers and Insecto-Fungicides Named after Professor Y. Samoilov, Cherepovets, DPagaleshkin@phosagro.ru Anatoly Ignat'evich Mikhaylichenko

Dr. Sci. (Chem.), D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, mikhayli@gmail.com

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.71-78 УДК 661.152.32:544.421:544.461:543.573:543.572.3

К. Г. Горбовский, А. М. Норов, Д. А. Пагалешкин, Ю. Ю. Мараева

АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и и инсектофунгицидам им. проф. Я. В. Самойлова», г. Череповец, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ НА КИНЕТИКУ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ УДОБРИТЕЛЬНОГО ДИАММОНИЙФОСФАТА В СОБСТВЕННОЙ АТМОСФЕРЕ

Аннотация. Исследовано влияние примесей на кинетику термического разложения удобрительного диаммонийфосфата в собственной атмосфере методами термогравиметрии и дифференциального термического анализа. Анализ экспериментальных данных позволил установить реакционные модели разложения и зависимость энергии активации от степени разложения. На основании проведенных исследований сделаны выводы о влиянии примесей на процесс термического разложения удобрительного диаммонийфосфата в собственной атмосфере и причинах отклонения от закона Аррениуса.

Ключевые слова: диаммонийфосфат, минеральные удобрения, термогравиметрия, дифференциальный термический анализ, термокинетический анализ.

K. G. Gorbovskiy, A. M. Norov, D. A. Pagaleshkin, Y. Y. Maraeva

Research Institute for Fertilizers and Insecto-Fungicides Named after Professor Y. Samoilov, Cherepovets, Russia

EFFECT OF IMPURITIES ON THERMAL DECOMPOSITION KINETICS OF FERTILIZER DIAMMONIUM PHOSPHATE IN SELF-GENERATED ATMOSPHERE

Abstract. The effect of impurities on the thermal decomposition kinetics of fertilizer diammonium phosphate in self-generated atmosphere was studied by the methods of thermogravimetry and differential thermal analysis. An analysis of the experimental data made it possible to suggest reaction models of the decomposition and to reveal the dependence of the activation energy on the degree of decomposition. Conclusions were made on the basis of the study about the influence exerted by impurities on the thermal decomposition of fertilizer diammonium phosphate in self-generated atmosphere and as well as about the reasons for the deviation from the Arrhenius law.

Keywords: diammonium phosphate, mineral fertilizers, thermogravimetry, differential thermal analysis, thermokinetic analysis.

Промышленность минеральных удобрений — одна из основных отраслей мирового химического комплекса. Современными производителями минеральных удобрений осуществляется выпуск широкого ассортимента продукции в зависимости от требований рынка. С агрохимической точки зрения наиболее эффективными являются комплексные минеральные удобрения, среди которых стабильно высокий спрос наблюдается для фосфорсодержащих удобрений.
Одним из основных способов переработки фосфатного сырья является его сернокислотное разложение, в результате которого образуется экстракционная фосфорная кислота (ЭФК). Одним из основных способов переработки ЭФК в удобрения является её аммонизация с образованием фосфатов аммония (NH₄H₂PO₄ и (NH₄)₂HPO₄) и введением при необходимости дополнительных компонентов для получения заданного состава питательных элементов. Широкое распространение в промышленности получил диаммофосный режим аммонизации, при котором степень нейтрализации ЭФК аммиаком составляет около 1,7. При таком технологическом режиме получаемый продукт характеризуется достаточно высоким содержанием (NH₄)₂HPO₄, который является малоустойчивым соединением и при относительно низких температурах разлагается с образованием NH₄H₂PO₄ и выделением NH₃.

Исследования термического разложения (NH₄)₂HPO₄ и удобрительного диаммонийфосфата (ДАФ) проводились в открытой системе [1, 2], тогда как в реальных производственных условиях отведение газообразных соединений из реакционной зоны затруднено и образующаяся атмосфера находится в непосредственном контакте с образцом. Такая атмосфера называется собственной. Другим важным с практической точки зрения вопросом является понимание особенностей влияния примесей на термическое разложение (NH₄)₂HPO₄ в удобрительном ДАФ, так как это имеет большое значение для технологических параметров гранулирования и сушки минеральных удобрений.

Цель настоящей работы состоит в исследовании влияния примесей на кинетику термического разложения удобрительного ДАФ в собственной атмосфере.

Для проведения исследований использовали удобрительный ДАФ следующих производителей: образец 1 — Балаковский филиал АО «Апатит», образец 2 — АО «Апатит» (Череповец), образец 3 — АО «Лифоса» (Кедайняй, Литва). Исходные гранулы измельчали в керамической ступке и просеивали через плетённое сито с размером ячейки 250 мкм. Состав образца 1, мас. %: P_2O_5 46,1, N 18,0, F 2,1, SO₃ 8,0, CaO 1,1, MgO 0,1, SiO₂ 1,23, Fe₂O₃ 0,56, Al₂O₃ 1,00, H₂O 0,35. Состав образца 2, мас. %: P_2O_5 46,5, N 17,8, F 1,0, SO₃ 8,7, CaO 0,7, MgO 0,1, SiO₂ 0,48, Fe₂O₃ 0,50, Al₂O₃ 0,87, H₂O 0,90. Состав образца 2, мас. %: P_2O_5 46,4, N 17,8, F 1,6, SO₃ 7,5, CaO 1,2, MgO 0,8, SiO₂ 0,86, Fe₂O₃ 0,23, Al₂O₃ 0,28, H₂O 0,65.

Термогравиметрические (ТГ) измерения и дифференциальный термичсекий анализ (ДТА) проводили на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH STA 449 F5 Jupiter в потоке газообразного азота (70 см³·мин⁻¹). Для измерений использовали стандартные корундовые тигли с крышкой с отверстием (d = 6,8 мм, V = 300 мм³). Для проведения измерений в изотермических условиях при температурах 100–110 °С. Анализ экспериментальных данных проводили с использованием метода подбора модели и изоконверсионного метода.

Кинетическое уравнение разложения исследуемого вещества имеет вид:

$$d\alpha / dt = k_{\text{Ha6.}}(T) f(\alpha), \qquad (1)$$

где а — степень разложения ДАФ; t — время; $k_{\text{наб.}}(T)$ — наблюдаемая константа скорости; T — температура; $f(\alpha)$ — модель реакции.

Зависимость константы скорости от температуры можно выразить уравнением Аррениуса:

$$k_{\text{Ha6.}}(T) = A \exp(-E / RT), \qquad (2)$$

где A — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная.

Подставляя уравнение (2) в (1) и интегрируя по α от 0 до α и по t от 0 до t, получаем:

$$g(\alpha) = A \exp(-E / RT) t, \qquad (3)$$

где $g(\alpha) = \int [f(\alpha)]^{-1} d\alpha$.

Для метода подбора модели рассчитывают $g(\alpha)$ и строят график зависимости $g(\alpha) - t$, который аппроксимируют прямой линией. По тангенсу угла наклона прямой линии рассчитывают значение $k_{\text{наб.}}$. По полученным значениям $k_{\text{наб.}}$ для изотермических данных при различных температурах рассчитывают значения Eи A по линейной форме уравнения (2).

Для изоконверсионного метода уравнение (3) преобразуют:

$$-\ln t\alpha = \ln \left[A / g(\alpha)\right] - E / RT$$

и далее по полученным значениям t_{α} и T строят зависимость E от α .

На рисунке 1 показаны зависимости α от приведенного времени $t / t_{0,9}$ для изотермического разложения исследуемых образцов. Во всех случаях наиболее подходящими моделями реакций являются модель «сжимающегося цилиндра» $g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/2}$, модель «сжимающейся сферы» $g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ и модель степенного закона $g(\alpha) = \alpha^{3/2}$.



Рис. 1. Зависимость степени разложения а от приведённого времени $t / t_{0,9}$ образцов удобрительного ДАФ: $I - g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/2}; 2 - g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}; 3 - g(\alpha) = \alpha^{3/2}; 4 - g(\alpha) = \alpha^2;$ $5 - g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$ Fig. 1. Dependence of the decomposition degree α on the time $t / t_{0,9}$ of the fertilizer DAP samples: $I - g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/2}; 2 - g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}; 3 - g(\alpha) = \alpha^{3/2};$ $4 - g(\alpha) = \alpha^2; 5 - g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$

(4)

На рисунке 2 представлены зависимости $\ln k_{\text{наб.}}$ от 1 / T для трех установленных моделей, а в табл. 1 - результаты расчета E и $\ln A$ и соответствующая величина достоверности аппроксимации R^2 . Из представленных данных видно, что экспериментальные данные отклоняются от закона Аррениуса.



Рис. 2. Зависимости ln $(k_{\text{наб.}}, \text{мин}^{-1})$ от 1 / T (K⁻¹) разложения образцов удобрительного ДАФ, полученных из изотермических данных, для различных реакционных моделей: $1 - g(\alpha) = \alpha^{3/2}; 2 - g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}; 3 - g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/2}$ Fig. 2. Dependences of ln $(k_{\text{obs.}}, \min^{-1})$ on 1 / T (K⁻¹) of decomposition of fertilizer DAP samples obtained from isothermal data for various reaction models: $1 - g(\alpha) = \alpha^{3/2}; 2 - g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}; 3 - g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/2}$

Таблица 1

Параметры E (кДж·моль⁻¹) и ln (A, мин⁻¹) термического разложения образцов удобрительного ДАФ, полученные методом подбора модели из изотермических данных (R^2 — величина достоверности аппроксимации)

Table 1

The parameters E (kJ·mol⁻¹) and ln (A, min⁻¹) of thermal decomposition of fertilizer DAP samples obtained by the method of selection of the model from isothermal data (R^2 — value of the approximation reliability)

Образец	$g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/2}$		$g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$			$g(\alpha) = \alpha^{3/2}$			
	E	$\ln A$	R^2	Ε	$\ln A$	R^2	Ε	$\ln A$	R^2
1	66 ± 16	15 ± 5	0,7678	69 ± 17	16 ± 6	0,7624	65 ± 16	15 ± 5	0,7668
2	109 ± 26	29 ± 8	0,7894	109 ± 24	29 ± 8	0,8023	107 ± 25	28 ± 8	0,7741
3	$79\pm~15$	19 ± 5	0,8509	82 ± 17	20 ± 5	0,8235	79 ± 14	19 ± 5	0,8518

На рисунке 3 представлены зависимости *E* от α для каждого из образцов, полученные изоконверсионным методом из изотермических данных.





Таблица 2

Значения І–III_{1–3} на кривых $E(\alpha)$, представленных на рис. 4

Table 2	2
---------	---

Название	α	E	Название	α	E	Название	α	Е
I_1	0,08	229,3	II_1	0,13	138,0	III_1	0,14	144,0
I_2	0,10	204,7	II_2	0,15	141,0	III_2	0,18	149,6
I_3	0,06	204,7	II_3	0,10	112,4	III3	0,13	135,3

The values of I–III_{1–3} on the $E(\alpha)$ curves presented in the Fig. 4

Основной причиной отличия зависимостей α от t и E от α является различный примесный состав, оказывающий влияние на процесс формирования кристаллической структуры конечного продукта. Наиболее значимыми примесями являются соединения кальция, магния, железа, алюминия, фтора и кремния, которые при аммонизации ЭФК вступают в различные химические реакции [3–5].

Вид соединений и степень их кристалличности зависят не только от концентрации примесей, но и от технологических параметров, таких как температура и период аммонизации. Магний всегда присутствует в виде хорошо кристаллизующегося MgNH₄PO₄·H₂O, а железо и алюминий образуют твердые растворы, которые, как правило, имеют низкую кристалличность и характеризуются относительно небольшим размером кристаллов.

Главным отличием образца 3 от образцов 1 и 2 является более высокое содержание магния (в 8 раз) и более низкое содержание железа (более чем в 2 раза) и алюминия (более чем в 3 раза). Содержание фтора во всех образцах таково, что он может полностью присутствовать в виде (NH₄)₂SiF₆, (Al,Fe)NH₄HF₂PO₄, (Al,Fe)NH₄HF₂PO₄·*x*H₂O и (Fe,Al)(NH₄)₂(HPO₄)₂F, т. е. без образования фторидов кальция и магния.

Удаление воды из пульпы в процессе гранулирования и сушки приводит к срастанию и агломерации кристаллов друг с другом и формированию гранул. Чем меньше размер кристаллов, тем однороднее структура и поверхность гранул и тем ниже удельная поверхность исследуемых частиц. Таким образом, частицы образца 3 являются более однородными и имеют более низкую удельную поверхность по сравнению с образцами 1 и 2.

Первый максимум на кривой $E(\alpha)$ связан с образованием ядер новой фазы на поверхности частиц. Возрастающий участок кривой E(α) указывает на возникновение и рост ядер. Далее ядра сливаются друг с другом, кривая $E(\alpha)$ снижается, а частицы покрываются слоем продукта. Газообразные продукты разложения диффундируют через этот слой от реакционной границы, на которой протекает химическая реакция. Дальнейший процесс может быть описан одной из моделей «сжимающейся геометрии». Таким образом, второй небольшой максимум связан с определяющим влиянием химической реакции, контролируемой площадью поверхности, однако затем продвижение реакционной границы вглубь зерна замедляется и скорость процесса начинает постепенно лимитироваться диффузией газообразных продуктов разложения, что приводит к значительному снижению энергии активации. Такое объяснение процесса разложения подтверждается подбора модели. Обе модели результатами, полученными методом «сжимающейся геометрии» дают хорошие результаты. Модель $g(\alpha) = \alpha^{3/2}$ является эмпирической и не даёт понимания механизма протекающего процесса. Помимо этого, значения Е, полученные методом подбора модели, располагаются в том же порядке, что и кривые $E(\alpha)$ во второй половине графика.

Более однородная поверхность образца 3 приводит к тому, что участки, на которых происходит образование ядер, располагаются относительно близко друг к другу, в результате чего их слияние происходит раньше, чем для образцов 2 и 3, имеющих менее однородную поверхность. Это является причиной появления максимума на кривой $E(\alpha)$ для образца 3 при более низком α , чем для других образцов.

Отклонение экспериментальных точек от линейности $\ln k_{\text{наб.}} - 1 / T$ на рис. 2 можно объяснить с помощью эффекта Топли — Смита. Эффект Топли — Смита заключается в анормальном изменении скорости разложения вещества при увеличении давления газообразного продукта разложения. Наиболее широко распространённым объяснением данного эффекта является перекристаллизация промежуточного аморфного продукта в присутствии газообразного продукта разложения. Согласно данному объяснению при низких парциальных давлениях происходит адсорбция молекул газообразного продукта на стенках капиллярных каналов, в результате чего скорость разложения снижается. При последующем увеличении давления кристалл в результате разложения покидают часть молекул с сохранением остова решётки кристалла. Это приводит к образованию промежуточного аморфного продукта. Остов решётки сохраняется до тех пор, пока не появятся ядра новой стабильной фазы. При увеличении давления понижается поверхностная энергия аморфной фазы за счёт адсорбции, что облегчает образование ядер. Возникновение этих ядер приводит к увеличению энергии активации. Из-за разности плотностей между исходным и конечными соединениями слой аморфного продукта между ними всегда будет частично компенсировать структурные напряжения и обеспечивать структурный переход от исходного к конечному веществу. Кроме того, различие плотностей приводит к деформациям и увеличению реакционной площади поверхности и, как следствие, к увеличению скорости разложения [6, 7].

Можно предположить, что при разложении удобрительного ДАФ в собственной атмосфере при температурах 100–110 °C происходит образование дефектов и возрастание разупорядоченности катионов аммония, что способствует появлению промежуточного аморфного продукта. Для каждого из образцов из-за их различной однородности структуры и поверхности эффект Топли — Смита также проявляется в различной степени. Это приводит к тому, что для каждого образца отклонение от закона Аррениуса также различно. Более однородная поверхность и однородная структура образца 3 способствуют тому, что эффект Топли — Смита оказывает наименьшее влияние на отклонение от закона Аррениуса, однако именно из-за этого эффекта скорость разложения образца 3 при 106 °C оказывается выше, чем образца 2.

Таким образом, по итогам проделанной работы можно сделать следующие выводы.

1. На основании анализа экспериментальных данных, полученных в изотермических условиях в интервале температур 100–110 °C, с помощью метода подбора модели установлено, что наиболее точное разложение удобрительного ДАФ может быть описано моделями степенного закона $g(\alpha) = \alpha^{3/2}$, «сжимающего цилиндра» $g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/2}$ и «сжимающейся сферы» $g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$. Высказано предположение, что отклонение процесса разложения от температурного закона Аррениуса обусловлено эффектом Топли — Смита.

2. Применение изоконверсионного метода к изотермическим данным позволило получить зависимость энергии активации от степени разложения. Установлено, что разложение удобрительного ДАФ на начальной стадии определяется образованием ядер. Далее происходит образование слоя продукта. При этом скорость процесса определяется химической реакцией, контролируемой площадью поверхности. При дальнейшем разложении наблюдается снижение энергии активации, скорость процесса лимитируется диффузией газообразных продуктов разложения.

3. Примеси, присутствующие в удобрительном ДАФ, оказывают значительное влияние на кинетику разложения. Установлено, что в образце с высоким содержанием магния и низким содержанием железа и алюминия скорость разложения снижается, отклонение от температурного закона Аррениуса, вызванное влиянием эффекта Топли — Смита, оказывается ниже, а процесс образования и роста ядер до их сливания друг с другом завершается при более низких степенях разложения. Наблюдаемые явления предположительно обусловлены влиянием соединений магния на формирование более однородной структуры и поверхности конечного продукта при получении удобрительного ДАФ.

Литература

- 1. Maciejewski M., Rudnicki R. Correlation between isothermal and rising temperature experiments. Thermal decomposition of diammonium hydrophosphate // Thermochimica Acta. 1987. Vol. 113. P. 305–320.
- TGA/FTIR study of the pyrolysis of diammonium hydrogen phosphate tobacco mixture / A. Marcilla et al. // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2015. Vol. 112. P. 48–55.
- 3. Akiyama T., Ando J. Constituents and properties of ammoniated slurry from wet-process phosphoric acid // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1972. No. 9. P. 2915–2920.
- 4. Кононов А. В., Стерлин В. Н., Евдокимова Л. И. Основы технологии комплексных удобрений. М.: Химия, 1988. 320 с.
- Precipitated impurities in 18–46–0 fertilizers prepared from wet-process phosphoric acid / E. F. Dillard et al. // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 1982. Vol. 30. P. 382–388.
- 6. Galwey A. K. Structure and order in thermal dehydrations of crystalline solids // Thermochimica Acta. 2000. Vol. 355. P. 181–238.
- 7. Макунин В. Н., Щегров Л. Н. Состояние воды в неорганических кристаллогидратах и особенности реакций их дегидратации //Успехи химии. 1972. № 11. С. 1937–1959.

Сведения об авторах

Горбовский Константин Геннадиевич

кандидат технических наук, АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я. В. Самойлова», г. Череповец, KGorbovskiy@phosagro.ru

Норов Андрей Михайлович

кандидат технических наук, АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я. В. Самойлова», г. Череповец, ANorov@phosagro.ru

Пагалешкин Денис Александрович

AO «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я. В. Самойлова», г. Череповец, DPagaleshkin@phosagro.ru

Мараева Юлия Юрьевна

АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я. В. Самойлова», г. Череповец, YMaraeva@phosagro.ru

Gorbovskiy Konstantin Gennadievich

PhD (Eng.), Research Institute for Fertilizers and Insecto-Fungicides Named after Professor Y. Samoilov, Cherepovets, KGorbovskiy@phosagro.ru

Norov Andrey Mikhaylovich

PhD (Eng.), Research Institute for Fertilizers and Insecto-Fungicides Named after Professor Y. Samoilov, Cherepovets, ANorov@phosagro.ru

Pagaleshkin Denis Aleksandrovich

Research Institute for Fertilizers and Insecto-Fungicides Named after Professor Y. Samoilov, Cherepovets, DPagaleshkin@phosagro.ru

Maraeva Yulia Yur'evna

Research Institute for Fertilizers and Insecto-Fungicides Named after Professor Y. Samoilov, Cherepovets, YMaraeva@phosagro.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.79-86 УДК 661.842.532:544.461:543.573

К. Г. Горбовский, А. М. Норов, Ю. Н. Кульпина

АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я. В. Самойлова», г. Череповец, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ФОСФОГИПСА

Аннотация. Представлены результаты исследования влияния водорастворимых примесей на термическую дегидратацию фосфогипса, полученные с использованием методов термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии в собственной атмосфере. С помощью термокинетических вычислительных методов установлены сведения об изменении энергии активации от степени дегидратации и реакционных механизмах, которые реализуются в зависимости от температуры. По итогам проведённых исследований сделаны выводы о влиянии водорастворимых примесей на кинетику термической дегидратации фосфогипса.

Ключевые слова: фосфогилс, термическая дегидратация, термогравиметрия, дифференциальный термический анализ, термокинетический анализ.

K. G. Gorbovskiy, A. M. Norov, Y. N. Kulpina

Research Institute for Fertilizers and Insecto-Fungicides Named after Professor Y. Samoilov, Cherepovets, Russia

PHOSPHOGYPSUM THERMAL DEHYDRATATION KINETICS STUDY

Abstract. The paper presents the results of a study of the effect of water-soluble impurities on the thermal dehydration of phosphogypsum, obtained using the methods of thermogravimetry and differential scanning calorimetry in self-generated atmosphere. Thermo-kinetic computational methods help to obtain the information on activation energy change due to degree of dehydration as well as on reaction mechanisms, which take place depending on temperature. Conclusions were made about the effect of water-soluble impurities on the thermal dehydration kinetics of phosphogypsum.

Keywords: phosphogypsum, thermal dehydratation, thermogravimetry, differential thermal analysis, thermokinetic analysis.

Одной из основных проблем, стоящей перед промышленностью фосфорных удобрений и сельским хозяйством, является утилизация фосфогипса ($\Phi\Gamma$) крупнотоннажного отхода производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). В настоящее время общим направлением утилизации $\Phi\Gamma$ является его наземное складирование по специальной технологии наращивания отвала с обеспечением механической устойчивости массы $\Phi\Gamma$ и организованным сбором и нейтрализацией дренажных вод. При таком способе хранения $\Phi\Gamma$ подвергается действию атмосферных осадков и может оказывать негативное воздействие на окружающую среду. Только около 15 % образующегося в мире $\Phi\Gamma$ используют в других отраслях промышленности и сельского хозяйства [1–3]. При этом, как показывает мировой опыт, затраты на освоение техногенных отходов для получения, например, строительных материалов в несколько раз меньше затрат на добычу и переработку природных источников сырья.

Для эффективного использования ФГ в различных отраслях промышленности необходимы сведения о его термической дегидратации и влиянии примесей на этот процесс. Одним из наиболее эффективных методов

исследования кинетики термического разложения твердых веществ является термический анализ. В производственных условиях термическая дегидратация материалов, содержащих CaSO₄·2H₂O, всегда осуществляется в присутствии некоторого количества паров воды, т. е. в присутствии собственной атмосферы.

Таким образом, цель данной работы — исследование влияния примесей на кинетику дегидратации ФГ в собственной атмосфере методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Для проведения исследований использовали химически чистый гипс (далее образец 1) и два образца $\Phi\Gamma$, приготовленные из отобранной в промышленных условиях пробы материала при производстве Э Φ К в дигидратном режиме из апатитового концентрата (Кольский полуостров, Россия) на АО «ФосАгро-Череповец» (Россия), подготовленные с использованием различных методов удаления свободной влаги. Влажность исходного $\Phi\Gamma$ составила 39,5 %. Образец 2 готовили путём сушки исходного $\Phi\Gamma$ при температуре 55 °C до прекращения потери массы. Состав образца 2, мас. %: CaO 38,7, SO₃ 56,0, P₂O₅(общ.) 0,87, P₂O₅(вод.) 0,34, F(общ.) 0,25, F(вод.) 0,12, MgO 0,03, SiO₂ 0,47, Fe₂O₃ 0,03, Al₂O₃ 0,13, Na₂O 0,13, K₂O 0,11, SrO₂ 2,10. Образец 3 готовили путём репульпирования 30 г исходного $\Phi\Gamma$ в 60 г ацетона. После тщательного перемешивания в течение нескольких минут суспензию фильтровали под вакуумом. Далее осадок сушили при комнатной температуре до удаления запаха ацетона. Для образца 3 содержание P₂O₅ и F составило, мас. %: P₂O₅(общ.) 0,71, P₂O₅(вод.) 0,15, F(общ.) 0,20, F(вод.) 0,06. Размер зёрен всех порошков составлял менее 250 мкм.

Термогравиметрию $(T\Gamma)$ И дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH STA 449 F5 Jupiter в потоке газообразного азота (70 см³·мин⁻¹) при $\beta = 2, 5, 7, 10$ и 15 К·мин⁻¹ в интервале температур 20–250 °С. Для измерений использовали стандартные платинородиевые тигли ($V = 85 \text{ мм}^3$, d = 6,8 мм), завальцованные крышкой с отверстием. Использование такого тигля приводит к созданию квазизакрытой системы в реакционной зоне, ограничению отвода газообразных продуктов разложения и формированию собственной атмосферы. Для проведения измерений в изотермических условиях при температурах 80, 85, 90, 95, 100, 105 и 110 °С для минимального перегрева образца нагрев до заданной температуры осуществляли со скоростью 2 К мин⁻¹.

Анализ экспериментальных данных, полученных в неизотермических условиях, проводили с использованием метода Озава — Флинна — Уолла (ОФУ) [4], основанного на уравнении:

$$\ln\beta \approx \ln \left(A_{\alpha}R / E_{\alpha}\right) - \ln g(\alpha) - 1,052E_{\alpha} / RT_{\alpha},\tag{1}$$

где β — скорость нагрева; A — предэкспоненциальный множитель; R — универсальная газовая постоянная; E — энергия активации; $g(\alpha)$ — модель реакции; α — степень дегидратации.

В более простом случае можно принять, что степень дегидратации при $\alpha \approx 0.5$, соответствующая отдельным пикам, не зависит от скорости нагрева (метод Озавы). В таком случае уравнение (1) примет вид:

 $\ln \beta \approx \ln (A_{\alpha}R / E_{\alpha}) - \ln g(\alpha) - 1,052_{\alpha} / RT_{\text{пик}},$ (2) где $T_{\text{пик}}$ — температура пика.

Для определения A и $g(\alpha)$ можно воспользоваться методом подбора модели по изотермическим данным. Полученные изотермические данные могут быть также использованы для расчёта E от α изоконверсионным методом по уравнению [4]:

$$\ln t_{\alpha} = \ln[g(\alpha) / A] + E / RT.$$
(3)

Таким образом, используя совокупность представленных выше методов, можно получить достаточно полное представление о кинетике термического разложения твердых веществ.

На рисунке 1 представлены кривые ТГ и ДСК исследуемых образцов при скорости нагрева 2 К · мин⁻¹.



Рис. 1. Кривые ДСК (Вт·г⁻¹) и ТГ (мас. %) исследуемых образцов при скорости нагрева 2 К·мин⁻¹: *T* — температура, °C
Fig. 1. The curves of DSC (W·g⁻¹) and TG (% wt.) of the studied samples at a heating rate of 2 K·min⁻¹: *T* — temperature, °C

В таблице приведены результаты расчёта энергии активации с использованием метода Озавы для реакций:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \leftrightarrow CaSO_4 \cdot 0,5H_2O + 1,5H_2O, \tag{4}$$

$$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O \leftrightarrow CaSO_4 + 0,5H_2O. \tag{5}$$

Значения энергии активации (кДж·моль⁻¹), полученные методом Озавы The values of activation energy $(kJ \cdot mol^{-1})$ obtained by the Ozawa method

Образец	$CaSO_4 \cdot 2H_2O \leftrightarrow CaSO_4 \cdot 0,5H_2O + 1,5H_2O$	$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O \leftrightarrow CaSO_4 + 0,5H_2O$
1	78,3	75,5
2	79,6	76,8
3	78,4	75,9

Как видно из представленных данных, величины Е для реакции (2) немного выше, чем для реакции (3) для всех образцов. Величины Е каждой из реакций для каждого из образцов практически равны.

Построение экспериментальных данных в координатах $g(\alpha) - t$ позволило установить, какие модели наиболее точно описывают процесс дегидратации образцов при различных температурах. При температурах 80, 85, 90 и 95 °C дегидратация образца 1 наиболее точно описывается уравнением Аврами — Ерофеева, при температурах 100 и 105 °C — моделью «сжимающегося цилиндра», а при 110 °C — моделью «сжимающейся сферы». Дегидратация образца 2 при температурах 80, 85 и 90 °C также описывается уравнением Аврами — Ерофеева, при 95 и 100 °C — моделью «сжимающегося цилиндра», при 105 °C — моделью «сжимающегося цилиндра», при 105 °C — моделью «сжимающегося цилиндра», а при 110 °C — моделью «сжимающегося цилиндра», при 105 °C — моделью «сжимающейся сферы», а при 110 °C — уравнением реакции первого порядка. Дегидратация образца 3 в исследованном температурном диапазоне описывается только двумя моделями: при 80, 85, 90, 95 и 100 °C — уравнением Аврами — Ерофеева, при 105 и 110 °C — уравнением «сжимающегося цилиндра».

На рисунке 2 показаны графики зависимости времени, необходимого для достижения $\alpha = 0,9 t_{0,9}$, от температуры при изотермических измерениях. Для образца 2 $t_{0,9}$ постоянно снижается при увеличении температуры. Кривая $t_{0,9}(T)$ образца 3 при температурах 80 и 85 °C располагается под кривой образца 2, но при температуре более 90 °C пересекает её и в дальнейшем также снижается, располагаясь над кривой образца 2. Кривая $t_{0,9}(T)$ для образца 1 показывает два экстремума: минимум при 85 °C и максимум при 90 °C. Далее кривая снижается, практически совпадая с кривой образца 3.



Рис. 2. Зависимость $t_{0,9}$ дегидратации исследуемых образцов от температуры T (°C) при изотермических измерениях Fig. 2. Dependence of $t_{0,9}$ dehydration of the studied samples on temperature T (°C) during isothermal measurements

На рисунках 3 и 4 показаны зависимости E от α , полученные с использованием метода ОФУ для неизотермических данных и с использованием изотермических данных.



Рис. 3. Зависимости энергии активации $E_{O\Phi Y}$ (кДж·моль⁻¹) от степени дегидратации α Fig. 3. The dependences of the activation energy of E_{OFW} (kJ·mol⁻¹) on the dehydration degree α





Форма и размер образующихся кристаллов кристаллогидратов сульфата кальция в процессе производства ЭФК зависят от технологических параметров и содержания примесей в жидкой фазе реакционной системы [5].

Многочисленные исследования указывают на то, что кристаллы гипса должны быть классифицированы как мозаичные, поэтому размер, количество и разброс ориентационных блоков во многом зависит от условий кристаллизации. Структурные дефекты, возникающие при добавлении примесных ионов, являются энергетически выгодными [6].

Примеси оказывают значительное влияние на нуклеацию, рост и морфологическое развитие кристаллов преимущественно через адсорбцию на специальных гранях растущего кристалла путём замещения ионов в кристаллической решётке и изменений свойств раствора. Морфология кристаллов гипса зависит от сокристаллизованных фосфатов, с увеличением содержания которых размер кристаллов снижается. Анионы HPO₄^{2–} и H₂PO₄[–] замедляют рост кристаллов за счёт увеличения степени пересыщения раствора через образование соединений с Ca²⁺. При этом наличие катионов металлов в присутствии HPO₄^{2–} и H₂PO₄[–] изменяет скорость роста кристаллов [7]. Наиболее значительное влияние оказывают K⁺, Na⁺, Mg²⁺ [8], Fe³⁺ [8-10], Al³⁺ [11], а также F[–] и SiF₆^{2–} в присутствии Al³⁺ [8–11].

Данные изотермических измерений при низких температурах показывают, что для всех трёх исследуемых образцов лимитирующей стадией является нуклеация с образованием двухмерных ядер. Предполагается, что молекулы воды, испаряясь с поверхности в местах, где они наименее прочно связаны с кристаллом (точечные дефекты, примеси, дислокации и так далее), образуют вакансии. Образование ядер в этих условиях будет происходить в результате миграции молекул воды по поверхности и испарении их в тех местах, где на более ранних стадиях сформировались вакансии. В то же время пары воды, находящиеся в реакционной зоне, могут адсорбироваться на гидрофильных участках поверхности и приводить к снижению общей скорости дегидратации. Далее происходит перекристаллизация продукционной фазы с образованием трещин и последующий рост ядер.

Вид кривых, описывающих функциональные зависимости $t_{0,9}(T)$ и $E_{O\Phi y}(\alpha)$ для образца 1, выражающийся в наличии локальных минимума и максимума, можно объяснить эффектом Топли — Смита — аномальным изменением скорости дегидратации кристаллогидратов с увеличением давления паров воды.

В таком случае возникновение локального минимума для $t_{0,9}(T)$ является результатом увеличения удельной поверхности, а локального минимума для $E_{O\Phi Y}(\alpha)$ — возникновением новых ядер на вновь образованной поверхности. В дальнейшем новые ядра начинают сливаться, что приводит к появлению локальных максимумов на кривых $t_{0,9}(T)$ и $E_{O\Phi Y}(\alpha)$. Так, в частности, в работе [12] отмечалось, что удаление 0,5 моль H₂O из β-CaSO₄ · 0,5H₂O приводит к сильному распаду структуры, а в работе [13] было установлено, что при увеличении температуры удельная площадь поверхности при переходе гипса к CaSO₄ проходит последовательно через локальные максимум и минимум.

Отсутствие локальных экстремумов для образца 1 для $E_{\rm UT}(\alpha)$ можно объяснить очень медленным образованием новых ядер на вновь образованной поверхности. Это связано с низкой температурой и относительно низким давлением паров воды над образцом. В изотермических условиях дегидратация происходит значительно медленнее, чем в неизотермических, поэтому накопление паров воды в реакционной системе также будет происходить медленнее и в меньшем количестве.

Отсутствие аномального поведения для образца 2 связано с присутствием остаточных кислот. Как известно, в растворах фосфорной кислоты растворимость $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ повышается [14]. Водорастворимый фтор в основном находится в форме H_2SiF_6 , который в смеси с фосфорной кислотой также увеличивает растворимость $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Небольшое снижение растворимости будет наблюдаться при добавлении к фосфорной кислоте серной кислоты, которая может образоваться в результате протекания реакций [15]:

$$H_2SiF_6 + 2H_2O \leftrightarrow SiO_2 + 6HF, \tag{6}$$

 $CaSO_4 mH_2O + 2HF \rightarrow H_2SO_4 + CaF_2 + mH_2O.$ (7)

Во всех случаях увеличение температуры повышает растворимость CaSO₄ · 2H₂O. Таким образом, в присутствии остаточных кислот в результате увеличения растворимости CaSO₄ · 2H₂O перекристаллизация на поверхности кристаллов протекает без каких-либо скачкообразных изменений удельной поверхности. В образце 3 содержание примесных кислот значительно ниже, чем в образце 2. В результате перекристаллизация CaSO₄ · 2H₂O происходит только частично. Это проявляется в образовании небольшого «плато» для $E_{O\Phi Y}(\alpha)$ в интервале α , в котором для гипса наблюдается локальный максимум, и небольшом изменении хода кривой $t_{0.9}(T)$.

При дальнейшей дегидратации ядра начинают сливаться и полностью покрывают поверхность кристалла. Процесс подчиняется моделям «сжимающегося цилиндра» и «сжимающейся сферы», в соответствии с которыми происходит постепенное образование продукта реакции за счёт продвижения реакционной границы вглубь кристалла, при этом скорость процесса определяется химической реакцией и контролируется поверхностью [16]. При температуре 110 °С для образца 2 изотермическая дегидратация описывается реакцией первого порядка. На кривых $E_{0ФУ}(\alpha)$ и $E_{ИТ}(\alpha)$ эти стадии проявляются в снижении.

При более высоких α дегидратация будет описываться уже диффузионными механизмами. Об этом говорит резкое снижение $E_{\rm UT}(\alpha)$ для образцов 1 и 2. Для образца 3, напротив, наблюдается небольшое увеличение энергии активации, что, вероятно, связано с «задержкой» в последовательности лимитирующих дегидратацию механизмов.

Совершенно другая закономерность наблюдается для $E_{O\Phi y}(\alpha)$. В неизотермических условиях температуры для этих же значений α выше по сравнению с изотермическими. Это приводит к тому, что дегидратация протекает в кинетической области с более высокой энергией активации.

Таким образом, в данном исследовании показано, что вид кривых зависимости $E(\alpha)$ объясняется механизмами дегидратации, которые реализуются на поверхности кристаллов и зависят от содержания и формы примесей.

Литература

- 1. Environmental impact and management of phosphogypsum / H. Tayibi et al. Journal of Environmental Management. 2009. Vol. 90. P. 2377–2386.
- 2. Valorization of phosphogypsum as hydraulic binder / T. Kuryatnyk et al. // Journal of Hazardous Materials. 2008. Vol. 160. P. 681–687.
- 3. Valorization of phosphogypsum waste as asphaltic bitumen modifier / A. A. Cuadri et al. // Journal of Hazardous Materials. 2014. Vol. 279. P. 11–16.
- 4. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations / S. Vyazovkin et al. // Thermochimica Acta. 2014. Vol. 590. P. 1–23.
- 5. Технология фосфорных и комплексных удобрений / М. В. Андреев и др. М.: Химия, 1987. 464 с.
- 6. On the real structure of gypsum crystals / S. Follner et al. // Crystal Research and Technology. 2002. Vol. 37, Issue 2–3. P. 207–218.
- Lü P., Fei D., Dang Y. Effects of calcium monohydrogenphosphate on the morphology of calcium sulfate whisker by hydrothermal synthesis // The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2014. Vol. 92. P. 1709–1713.
- 8. Effect of ionic impurities on the crystallization of gypsum in wet-process phosphoric acid / A. Kruger et al. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2001. Vol. 40. P. 1364–1369.
- 9. Hasson D., Addai-Mensah J., Metcalfe J. Filterability of gypsum crystallized in phosphoric acid solution in the presence of ionic impurities // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1990. Vol. 29. P. 867–875.
- 10. Kruger A., Focke W. W., Kwela Z. Effect of ferrous and ferric iron impurities on the crystallization of gypsum and sludge formation in wet-process phosphoric acid // Chemical Engineering Communication. 2002. Vol. 189. P. 684–694.
- Effects of the impurities on the habit of gypsum in wet-process phosphoric acid / L. Jun et al. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1997. Vol. 36. P. 2657–2661.
- 12. Mandal P. K., Mandal T. K. Anion water in gypsum (CaSO₄ \cdot 2H₂O) and hemihydrate (CaSO₄ \cdot 1/2H₂O) // Cement and Concrete Research. 2002. Vol. 32. P. 313–316.
- 13. Okazaki S., Yamazaki M. The character of acid sites on the gypsum surface // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1981. Vol. 54, No. 2. P. 436–440.
- 14. Gypsum crystallization during phosphoric acid production: modeling and experiments using the mixed-solvent-electrolyte thermodynamic model / Y. Peng et al. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2015. Vol. 54. P. 7914–7924.
- Куртева О. И., Бруцкус Е. Б. О растворимости сульфата кальция в смеси кислот H₃PO₄ + H₂SO₄ и H₃PO₄ + H₂SiF₆ // Журнал прикладной химии. 1961. № 8. С. 1714–1722.
- 16. Шестак Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твёрдых неорганических веществ. М.: Мир, 1987. 456 с.

Сведения об авторах

Горбовский Константин Геннадиевич

кандидат технических наук, АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я. В. Самойлова», г. Череповец,

KGorbovskiy@phosagro.ru Норов Андрей Михайлович

кандидат технических наук, АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я. В. Самойлова», г. Череповец, ANorov@phosagro.ru Кульпина Юлия Николаевна

АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я. В. Самойлова», г. Череповец, YKulpina@phosagro.ru

Gorbovskiy Konstantin Gennadievich

PhD (Eng.), Research Institute for Fertilizers and Insecto-Fungicides Named after Professor Y. Samoilov, Cherepovets, KGorbovskiy@phosagro.ru

Norov Andrey Mikhaylovich

PhD (Eng.), Research Institute for Fertilizers and Insecto-Fungicides Named after Professor Y. Samoilov, Cherepovets, ANorov@phosagro.ru

Kulpina Yulia Nikolaevna

Research Institute for Fertilizers and Insecto-Fungicides Named after Professor Y. Samoilov, Cherepovets, YKulpina@phosagro.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.86-93 УДК 661.882.668.816

П. Е. Евстропова¹, М. В. Маслова²

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, Россия ²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья

им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

СИНТЕЗ ФОСФАТА ТИТАНА ИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПРЕКУРСОРА

Аннотация. Разработан метод синтеза слоистого фосфата титана состава Ті(HPO₄)₂ · H₂O из кристаллической титановой соли TiOSO₄ · H₂O. Синтез основан на гетерогенном взаимодействии кристаллического прекурсора с фосфорной кислотой. Найдены оптимальные условия, обеспечивающие получение чистой фазы слоевого фосфата титана.

Ключевые слова: титановая соль, фосфат титана, синтез, поверхностные свойства.

P. E. Evstropova¹, M. V. Maslova²

¹Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia ²Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

SYNTHESIS OF TITANIUM PHOSPHATE USING SOLID PRECURSOR

Abstract. A new method of preparation of layered titanium phosphate $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ composition from solid titanium precursor — titanyl sulfate monohydrate, has been developed. The route of synthesis is based on the reaction of heterogeneous interaction between solid precursor and phosphoric acid. The optimal synthesis conditions providing preparation of a pure titanium phosphate phase, have been found.

Keywords: titanium salt, titanium phosphate, synthesis, surface properties.

В последнее время возрос интерес к фосфатам титана (TiP) как к ионообменным материалам, способным эффективно очищать водные растворы от радионуклидов, катионов цветных тяжёлых металлов. Структура фосфатов титана и, соответственно, его функциональные свойства, в частности сорбционная способность, зависят от условий синтеза фосфатного прекурсора: исходного соотношения реагентов, состояния ионов в исходных растворах этих реагентов, способов и условий их осаждения, продолжительности созревания геля, условий его промывания и высушивания [1–3]. Температура, кислотность среды, время синтеза являются главными факторами, определяющими структуру и свойства фосфатов титана. На сегодняшний день известно более 30 видов фосфата титана различных химических составов и структуры, но наиболее изученным является α-TiP — Ti(HPO₄)₂ · H₂O слоистой структуры. Детальное изучение структуры α-TiP показало [4], что атомы титана координируют атомы кислорода, расположенные в вершинах тетраэдров РО₄. Три атома кислорода фосфатной группы связаны с тремя различными атомами металла, а оставшийся кислород фосфатной группы связан с протоном и размещается в межслоевом пространстве. Слои удерживаются между собой силами Ван-дер-Ваальса и располагаются в шахматном порядке, образуя сетку с гексогональными полостями. В центре этих полостей находятся молекулы воды, связанные водородными связями с фосфатными группами (рис. 1). Слабость этих связей обеспечивает подвижность слоев, которые могут расширяться при вхождении крупных катионов [5, 6]. Возможность замещения водорода фосфатных групп или внедрения органических молекул в межслоевое пространство ведет к получению новых композиций фосфатов титана с различными свойствами [7, 8].



Рис. 1. Идеализированная структура фосфата титана [4] Fig. 1. Idealized structure of titanium phosphate [4]

Аморфные а-ТіР получают при быстром осаждении из кислых растворов титана (IV) разбавленной фосфорной кислотой [9]. Независимо от расхода фосфорной кислоты в конечных продуктах отношение P : Ti < 2 [10]. Такие гели могут быть представлены общей формулой Ti(OH)_{4–2x}(HPO₄)_x · yH₂O. Они имеют развитую удельную поверхность и неупорядоченную структуру, что позволяет им проявлять ионообменную способность к катионам больших размеров. К недостаткам аморфных TiP следует отнести трудность получения продуктов с воспроизводимыми свойствами и их низкую гидротермическую стабильность по сравнению с кристаллическими материалами [11]. Последующее нагревание синтезированного аморфного геля в среде разбавленной или концентрированной

фосфорной кислоты позволяет перевести гель в кристаллическое состояние. При использовании 1 М Н₃РО₄ образуются кристаллические фазы с межслоевым расстоянием 7,6, 10,1 Å — ТіР — и 11,6 Å — Ті(H₂PO₄)(PO₄) · *x*H₂O v-TiP. Увеличение реакционного времени до 7 дней ведет к полному исчезновению у-фазы, а увеличение отношения Р : Ті до четырех ведет к формированию чистой фазы α-TiP с межслоевым расстоянием 10,1 Å. Эта фаза осаждается и при обработке гелей 10 М фосфорной кислотой в течение 50 ч [12]. При использовании 15,5-17 М Н₃РО₄ конечный продукт представляет собой композицию состава $Ti(H_2PO_4)(PO_4) \cdot xH_2O_5$, которая фактически является смесью двух фаз: $Ti(H_2PO_4)(PO_4) \cdot 2H_2O - \beta - TiP - и Ti(H_2PO_4)(PO_4) \cdot xH_2O - y - TiP.$ α-TiP-фаза термодинамически устойчивее, чем γ-TiP. Это объясняет переход γ-фазы в α-TiP при длительном контакте с раствором H₃PO₄ при низких температурах синтеза. Трансформация проходит через растворение у-фазы и последующее осаждение α-фазы. Кристаллический α-ТіР может быть получен при медленном разложении фторида титана в присутствии H₃PO₄. Главный недостаток этого синтеза — низкая скорость процесса, обусловленная стабильностью титанофторидного комплекса и трудностью удаления HF [13]. Известны методы прямого осаждения кристаллического а-ТіР из растворов, полученных растворением металлического титана в H₃PO₄. В этом случае образуется водорастворимый фосфат Ті (III), который превращается в фосфат Ті (IV) окислением на воздухе. Этот метод требует больших излишков H₃PO₄, а процесс растворения металлического титана протекает очень медленно [14]. Литературный обзор получения кристаллического α-TiP показывает, что процессы синтеза достаточно сложны и требуют большого расхода реагентов или специального оборудования, характеризуются низкой скоростью проведения практически всех операций, при которых образуется большой объем жидких стоков, требующих утилизации.

Известны всего несколько работ, где для синтеза фосфата титана используют кристаллический прекурсор в виде TiO₂ [15]. Синтез проходит в гидротермальных условиях при повышенной температуре в течение нескольких дней.

В рамках данных исследований показана возможность получения кристаллического фосфата титана а-модификации с использованием в качестве прекурсора титановой соли CTM-TiOSO₄ · H₂O. Поскольку в таком соединении связь между сульфатными группами и татанил-ионом достаточно прочная, то в процессе гетерогенного синтеза фосфата титана лигандное замещение $-SO_4^{2-}$ групп на -PO₄³⁻ в твердом прекурсоре происходит очень медленно, так как требуется значительная энергии для разрыва химических связей. Поэтому предварительно проводилась механоактивация прекурсора в вибрационной мельнице. В ходе механоактивации выделяется тепло, возникают сдвиговые напряжения и разрушение кристаллов, обычно сопровождаемые локальным подъемом температуры и давления, разрыв химических связей на вновь образованных поверхностях и формирование вследствие этого центров с повышенной активностью. Именно образование дефектов и связанное с ними образование новой поверхности является главным фактором, вызывающим повышение реакционной способности твердых веществ. Оптимальное время механоактивации подобрано после ряда экспериментов. Согласно данным РФА после 4 ч обработки на фоне кристаллических рефлексов появляются аморфные гало, свидетельствующие о частичном разрушении кристаллической структуры.

Синтез сорбента проводили следующим образом: заданное количество титановой соли загружали в раствор фосфорной кислоты, нагретый до 60 °С, и при постоянном перемешивании выдерживали в течение 3–5 ч. В качестве фосфорсодержащего компонента использовали ортофосфорную кислоту концентрации 10–50 % H₃PO₄. Предварительные исследования показали, что при мольном расходе P_2O_5 : TiO₂ = 1 : 1 степень превращения CTM в фосфат титана не превышает 50 %. Поэтому для дальнейших исследований был выбран расход P_2O_5 : TiO₂ = 1 : 2. Сформировавшийся осадок отделяли фильтрованием и промывали водой до pH = 3,0. Для перевода продуктов в солевую форму использовали щелочные агенты, а именно 0,1 М растворы Na₂CO₃ и (NH₄)₂CO₃. Навеску TiP заливали расчетным количеством щелочного раствора, исходя из содержания обменного катиона 5 ммоль/г сорбента, и выдерживали при перемешивании до равновесного значения pH. Осадки промывали водой для удаления маточного раствора и сушили при 60 °C. Данные химического состава полученных продуктов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав продуктов, полученных при взаимодействии СТМ с фосфорной кислотой

Table 1

The chemical composition of the products obtained by the interaction	
of STM with phosphoric acid	

	C			
П3РО4, %	P_2O_5	TiO ₂	S	110_2 : P ₂ O ₅ , MOJIE
10	44,66	43,59	0,055	1:0,58
30	48,55	42,08	0,016	1:0,65
50	49,71	28,06	0,002	1:1

Примечание. Мольное отношение $TiO_2 : P_2O_5 = 1 : 2$. Время синтеза 8 ч.

Согласно данным рентгенофазового анализа кристаллический фосфат титана состава $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ образуется лишь при использовании 50 %-й фосфорной кислоты. Снижение кислотности в реакционной системе ведет к образованию полукристаллических продуктов, представляющих собой смесь фаз, одна из которых является фосфатом титана состава $TiO(OH)(H_2PO_4) \cdot H_2O$ (TiOP), а другая α -TiP. Чем выше концентрация фосфорной кислоты используется на синтез, тем больше доля α -фосфата титана в составе конечного продукта.

Изучение поверхностных свойств образцов показало (табл. 2), что для исходных образцов в H^+ -форме с повышением кристалличности образцов уменьшаются удельная поверхность, объем и средний диаметр пор. При переводе в солевую форму (Na⁺ или NH4⁺) текстурные свойства продуктов значительно меняются. Для продуктов, полученных с использованием 10–30 %-й фосфорной кислоты наблюдается значительная аморфизация осадков, обусловленная как слоевым разупорядочиванием структуры при замещении водорода на щелочной агент, так и гидролитическим разрушением материала. Перевод их в солевую форму кристаллического продукта, полученного с использованием 50 %-й H₃PO₄, влечет за собой незначительные структурные изменения. Наблюдается снижение

интенсивности основных рефлексов и расширение дифракционных максимумов при сохранении кристаллической структуры (рис. 2), что значительно облегчает внедрение обменивающихся ионов в решетку материала.

Таблица 2

Поверхностные свойства синтезированных образцов

Table 2

H ₃ PO ₄ , %	$S_{ m yд.},{ m m}^2/{ m r}$			$V_{ m пор},{ m cm}^3/{ m r}$			$D_{\rm cp.},$ нм		
	H^{+}	Na ⁺	NH_4^+	H^{+}	Na ⁺	$\mathrm{NH_{4}^{+}}$	H^+	Na ⁺	$\mathrm{NH_{4}^{+}}$
10	86,64	112,67	112,67	0,188	0,179	0,168	9,8	10,1	10,8
30	78,67	87,13	87,02	0,168	0,295	0,295	7,6	11,2	11,2
50	10,76	17,84	18,16	0,014	0,035	0,036	5,1	5,8	5,8

Surface properties of the synthesized samples



Рис. 2. РФА-анализ кристаллического фосфата титана (1) и обработанного Na₂CO₃ (2), (NH₄)₂CO₃ (3)

Fig. 2. XRD analysis of crystalline titanium phosphate (1) and treated Na₂CO₃ (2), (NH₄)₂CO₃ (3)

Для полукристаллических продуктов перевод в солевую форму ведет к значительной разупорядочности структуры, что находит отражение в увеличении удельной поверхности и среднего диаметра пор. С повышением кристалличности материалов, ионообменная способность к крупным катионам снижается и в зависимости от состава конечного продукта составляет 2,8–1,7 и 3,4–2,3 мг-экв/г для натрия и аммония соответственно.

Изучение кинетики синтеза показало, что в случае использования 10 %-й H_3PO_4 через 5 ч от начала синтеза осаждается чистая фаза TiO(OH)(H_2PO_4) · H_2O (табл. 3). Дальнейшее повышение времени синтеза ведет к взаимодействию TiOP с фосфорной кислотой, результатом которого является образование α -TiP согласно уравнению:

 $TiO(OH)(H_2PO_4) \cdot H_2O + H_3PO_4 = Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O + H_2O.$

Таблица 3

Химический состав твердой фазы, полученной при взаимодействии СТМ с 10 %-й H₃PO₄ при различном времени синтеза

Table 3

The chemical composition of the solid phase obtained by the interaction of STM with 10 $\%~H_3PO_4$ at different times of synthesis

Время синтеза, ч	C	одержание, %	TODED	
	P_2O_5	TiO ₂	S	110_2 · P_20_5 , MOJIE
1	39,16	36,07	0,53	1:0,61
3	41,22	37,91	0,22	1:0,61
5	38,70	42,75	0,055	1 : 0,5 TiOP
8	44,66	43,59	0,055	1:0,58

При изучении кинетики осаждения фосфата титана с использованием 50 %-й H₃PO₄ было обнаружено, что чистая фазу α-фосфата титана образуется за 3 ч от начала синтеза (табл.4).

Таблица 4

Химический состав твердой фазы, полученной при взаимодействии СТМ с 50 %й H₃PO₄ при различном времени синтеза

Table 4

The chemical composition of the solid phase obtained by the interaction of STM with 50 % H₃PO₄ at different times of synthesis

Время синтеза, ч	C	TiO ₂ : P ₂ O ₅ , моль		
	P_2O_5	TiO ₂	S	
1	47,63	32,23	0,21	1:0,84
2	49,74	29,58	0,081	1:0,95
3	49,70	28,06	0,055	1 : 1 α-TiP
4	49,42	27,86	0,055	1:1

Выводы

Впервые синтезирован слоистый фосфат титана а-модификации при взаимодействии кристаллической титановой соли с 50 %-й фосфорной кислотой. Процесс протекает в течение 3 ч при температуре 60 °С без использования автоклава и дополнительных реагентов. Использование кристаллического прекурсора позволяет значительно сократить объем жидких стоков, требующих утилизации, и получать фосфат титана заданного структурного типа по экологически и экономически привлекательной технологии.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта № 17-19-01522.

Литература

- 1. Serre C., Taulelle F., Ferey G. Rational design of porous titanophosphates // Chem. Commun. 2003. Vol. 5. P. 2755–2765.
- Clearfield A. Role of ion-exchange in solid-state chemistry // Chem. Rev. 1988. Vol. 88. P. 125–148.
- 3. Maheria K., Chudasama U. Synthesis and characterization of a new phases of titanium phosphate and its application in separation of metal // Ind. J. Chem. Tech. 2007. Vol. 14. P. 423–426.
- 4. Clearfield A. Inorganic Ion Exchangers: A technology ripe for development // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. Vol. 34. P. 2865–2872.
- 5. Clearfield A. Inorganic ion exchangers with layered structures // Annual Review of Materials Science Ann. Rev. Mater. Sci. 1984. Vol. 14. P. 205–229.
- 6. Clearfield A. Inorganic ion exchange materials // Boca raton. Fla.: CRC Press. 1982. P. 290.
- Titanium phosphate surfactants intercalation compounds: Thermal and structural characterization / C. Ferragina et al. // Materials Research Bulletin. 2007. Vol. 42. P. 1422–1431.
- 8. Synthesis of mesoporous titanium phosphate with high surface area using long-chain alkylamine / C. L. Pan et al. // Materials Letters. 2003. Vol. 57. P. 3815–3819.
- Амфотерные свойства ионитов на основе фосфатов титана и циркония с малым содержанием фосфора / А. И. Бортун и др. // Укр. хим. журн. 1990. Т. 59, № 1. С. 7–10.
- Clearfield A., Nancollas G.H., Blessing R. H. Ion-exchange and solvent extraction. N. Y., 1973. 354 p.
- 11. Димова Л. М. Неорганические ионообменники. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2012. 62 с.
- 12. Formation of crystalline titanium (IV) phosphates from titanium (III) solutions / A. Bortun et al. // Mater. Res. Bull. 1995. Vol. 30, No. 4. P. 413–420.
- Alberty G., Costantino U., Giovagnotti M. L. L. Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals. 28. Synthesis of crystalline Ti(HPO₄)₂ · 2H₂O by the HF procedure and some comments on its formation and structure // J. Inorg. Nucl. Chem. 1979. Vol. 41. P. 643–647.
- 14. Tegehall P.-E. Synthesis of crystalline titanium (IV) phosphates by direct precipitation from titanium (III) solutions and ion exchange properties of some of the prepared phases //Acta Chem. Scand. 1986. Vol. 40. P. 507–514.
- 15. Nanostructured titanium phosphates prepared via hydrothermal reaction and their electrochemical Li- and Na-ion intercalation properties / Y. Zhu et al. // CrystEngComm. 2017. Vol. 19, No. 31. P. 4561–4570.

Сведения об авторах

Евстропова Полина Евгеньевна

студентка, Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, polinaevstropova@yandex.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, maslova@chemy.kolasc.net.ru

Evstropova Polina Evgenievna

Student, Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, polinaevstropova@yandex.ru

Maslova Marina Valentinovna

Dr. Sci. (Eng.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, maslova@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.93-98 УДК 539.231

Ю. С. Жидик^{1, 2}, П. Е. Троян¹, А. В. Заболотская³,

С. А. Кузнецова³, В. В. Козик³

¹Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, г. Томск, Россия

²Институт оптики атмосферы им. В. Е. Зуева Сибирского отделения РАН, г. Томск. Россия

г. ТОМСК, РОССИЯ

³Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ Sn, In, Zn МЕТОДОМ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО РАСПЫЛЕНИЯ И ИХ СВОЙСТВА

Аннотация. Рассматриваются вопросы нанесения ТСО-пленок методом реактивного ионноплазменного распыления металлических мишений на подложки без предварительного нагрева и последующего отжига. Показано, что точный подбор состава рабочей атмосферы позволяет действитально получить оптимальное сочетание оптических и электрических свойств. Из исследуемых пленок In₂O₃, ZnO и SnO₂ лучшие характеристики показали пленки In₂O₃, поверхностное сопротивление которых составило 280 Ом/□. Так же в статье даются рекомендаци, способствующие снижению поверхностного сопротивления пленок TCO, напыленных при рассматриваемых условиях.

Ключевые слова: прозрачные проводящие пленки (TCO), реактивное магнетронное распыление, ионное ассистирование, напыление на полимерные подложки.

Yu. S. Zhidik^{1, 2}, P. E. Troyan¹, A. V. Zabolotskaya³,

S. A. Kuznetsova³, V. V. Kozik³

¹Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, Russia ²Zuev Institute of Atmospheric Optics of SB RAS, Tomsk, Russia ³National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

SYNTHESIS OF Sn, In, Zn METALS OXIDE FILMS BY THE METHOD OF ION-PLASMA SPUTTERING AND THEIR PROPERTIES

Abstract. The article deals with the application of TCO films by the method of reactive ionplasma sputtering of metal targets on substrates without preheating and subsequent annealing. It has been shown that the exact selection of the composition of the working atmosphere really allows you to get the optimal combination of optical and electrical properties. Of the ln_2O_3 , ZnO and SnO₂ films studied, ln_2O_3 films showed the best characteristics, with their surface resistance 280 Ohm/ \Box . The article also provides recommendations that help reduce the surface resistance of TCO films deposited under the conditions considered.

Keywords: transparent conductive films (TCO), reactive magnetron sputtering, ion aspiration, deposition on polymer substrates.

Все большую значимость приобретает новое направление развития электроники на основе оксидных полупроводниковых материалов (transparent conductive oxide — TCO) — прозрачная электроника. Основными сферами применения прозрачной электроники являются: сенсорные и гибкие дисплеи, плоские приборные дисплеи, телевизионные экраны на основе органических светодиодов, электролюминисцентные излучатели, тонкопленочная фотовольтаика, различные электронные и оптические покрытия, в том числе smart-окна.

В настоящее время значительное количество работ посвящено исследованиям оксидов In_2O_3 , ZnO, SnO₂, CdO, Ga₂O₃, TiO₂ и более сложных двойных и тройных оксидов [1–3]. Для увеличения проводимости эти оксиды обычно легируют атомами Sb, In, Sn, Ti, F, Al, Ga.

работа направлена на установление Данная закономерностей низкотемпературного формирования пленок оксидов In₂O₃, ZnO, SnO₂. Следует отметить, что получение тонких пленок оксидов переходных металлов с заданными структурой и физическими свойствами (удельное сопротивление и коэффициент пропускания получаемых слоев), а также однородностью по толщине является сложной технологической задачей, поскольку структура и свойства сильно зависят от условий нанесения. Значимым фактором в процессе напыления, влияющим на структуру и электрофизические свойства пленок ТСО, является температура подложки. Поликристаллические пленки начинают формироваться при температуре 150 °С. Повышение температуры подложки до 200 °С способствует повышению интенсивности дифракционных пиков и снижению их ширины, что характерно для кристаллических пленок [4]. Это позволяет заключить, что при температуре подложки 200 °C уже формируются поликристаллические пленки, степень совершенства которых зависит также от режима работы магнетрона. Ранее нами в работе [5] были получены оптически прозрачные пленки с рекордными на сегодняшний день для металлической мишени характеристиками: поверхностным сопротивлением $R = 10 \text{ Om/}\square$ при толщине 100 нм. Температура подложки в процессе напыления достигала 300 °С, суммарное рабочее давление газовой смеси кислород — аргон составляло 0,1 Па. Такой результат был достигнут за счет того, что при температуре подложки 300 °С ІТО переходит из аморфного состояния в кристаллическое.

Следует отметить, что до сих пор низкотемпературное получение низкоомных пленок TCO с высокой прозрачностью без нагрева подложек до температур более 100 °C является задачей важной и нетривиальной. Получение пленок TCO без высокотемпературного нагрева подложек позволит напылять их на полимерные материалы.

Наиболее значимое и детальное иследование процесса нанесения оптически прозрачных низкоомных пленок ITO методом рективного магнетронного распыления металлической мишени In/Sn проведены Л. П. Амосовой [6, 7]. Так, в работе [7] приводятся фазовые диаграммы существования прозрачной проводящей фазы ITO (рис. 1). Каждая точка на кривой (рис. 1) соответствует соотношению давления кислорода и скорости напыления, при которых получаются оптимальные слои, обладающие заявленными характеристиками. Парциальное давление кислорода в составе рабочей смеси изменялось в диапазоне от 20 до 50 %. Это обусловлено тем, что при парциальном давлении кислорода менее 20 % не удавалось удержать стабильное горение газового

разряда. При парциальном давлении кислорода более 50 % получаемые пленки были оптически прозрачными, одноко обладали высоким удельным сопротивлением. Область *I* (выше кривой, рис. 1) соответствует темным высокоомным слоям нестехиометрических оксидов, область *II* (ниже кривой) соответствует прозрачным высокоомным слоям стехиометрических оксидов.





Зависимость сопротивления получаемых пленок ITO от скорости напыления для фиксированного парциального давления кислорода (содержание кислорода в составе газовой смеси 25 %, толщина пленок 100 нм) и суммарного давления смеси кислород — аргон, полученная Л. П. Амосовой, имеет минимум (рис. 2, *a*). Однако автор отмечает, что если полученные пленки ITO подвергнуть отжигу при температуре 350–450 °C в присутствии кислорода, то правая ветвь кривой опускается и становится параллельной оси абсцисс. Подобным образом ведет себя и зависимостью сопротивления от парциального давления кислорода при фиксированной скорости напыления (рис. 2, *б*).

По результатам эксперимента [7] автор делает вывод, что слои ITO, напыленные магнетронным реактивным распылением металлической мишени на холодную подложку, обладают одновременно высокой проводимостью и прозрачностью только в том случае, когда заданному парциальному давлению кислорода в составе газовой смеси кислород — аргон соответствует строго определенная скорость напыления. При этом важно не только соотношение числа конденсирующихся на подложку атомов In и Sn при росте пленки ITO, но и то, в каком состоянии эти атомы находятся в момент конденсации.



Рис.2. Зависимость сопротивления слоев ITO от скорости напыления при постоянном парциальном давлении кислорода и постоянном суммарном давлении (*a*); зависимость сопротивления слоев ITO от парциального давления кислорода при постоянной скорости напыления (δ) [7] Fig. 2. The dependence of the resistance of ITO layers on the deposition rate at constant partial pressure of oxygen and constant total pressure (*a*); dependence of the resistance of ITO layers on the partial pressure of oxygen at constant deposition rate (δ) [7]

Распыление металлической мишени в чистом аргоне без добавления кислорода способствует формированию непрозрачных металлических пленок хорошей проводимостью. Если кислород присутствует, с очень но в недостаточном для данной скорости напылении количестве, то на подложке формируются пленки из нестехиометрических по составу оксидов, обладающие низкой прозрачностью в видимой области и высоким сопротивлением (область I, рис. 1). Если же скорость напыления слишком мала для заданного давления кислорода, то получаются аморфные прозрачные пленки, обладающие высоким сопротивлением (область *II*, рис. 1). Проводимость и прозрачность пленок могут быть значительно повышены посредством отжига в атмосфере кислорода, в процессе которого происходит доокисление оксидов до стехиометрического состава. Для напыления низкоомных пленок ТСО на полимерные подложки, не допускающие их нагрева до температур выше 100 °C, возможно применение ионного ассестирования роста пленки [8]. Электронно-ионная бомбардировка пленок в процессе их роста приводит к удалению с поверхности осаждаемой плёнки примесей и получению более плотных пленок.

Приняв во внимание приведенные выше исследования, мы подобрали технологические режимы получения пленок In2O3, SnO2, ZnO методом реактивного магнетронного распыления без высокотемпературного нагрева и отжига подложек и в последовательном подборе технологических режимов реактивного магнетронного распыления мишений Sn, In, Zn в кислородосодержащей атмосфере. На первом этапе при распылении металлических мишеней Sn, In, Zn в атмосфере смеси газов Ar (80 %) / $O_2(20 \%)$ была определена номинальная мощность газового разряда, позволяющая достичь оптимальной скорости роста пленок 2-3,5 Å/с. Оптимальный режим напыления пленок был достигнут при мощности разряда 100 Вт, время напыления пленок толщиной 130 нм составило 12 мин. Следующий этап заключался в подборе

оптимального соотношения газов Ar / O₂ в составе рабочей смеси. Подобранные соотношения рабочей смеси газов Ar / O₂, дающие наилучший результат параметров получаемых пленок толщиной 130 нм, приведены в таблице.

Параметры полученных пленок ТСО
The parameters of the obtained TCO films

Состав	Рабочая смесь	Поверхностное	Интегральный коэффициент		
	газов	сопротивление, КОм/п	пропускания в диапазоне 300-600 нм		
In ₂ O ₃	Ar (84%) / O ₂ (16%)	0,28	0,82		
ZnO	Ar $(90\%) / O_2(10\%)$	4,3	0,87		
SnO ₂	Ar (92 %) / O ₂ (8 %)	100	0,76		

Полученные результаты показывают, что даже при очень тщательном подборе состава рабочей атмосферы при реактивном ионно-плазменном распылении мишеней Sn, In и Zn без проведения высокотемпературного отжига получаемое сопротивление пленок TCO выше, нежели при их синтезе на нагретые подложки или с проведением последующего отжига полученных, например, в [5].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11037.

Литература

- 1. Kuznetsova S. A., Pichugina A. A., Kozik V. V. Microwave Synthesis of Photocatalytically active SnO-Based Material // Inorganic Materials. 2014. Vol. 50, No. 4. P. 387–391.
- 2. Семикина Т. В., Комащенко В. Н., Шмырева Л. Н. Оксидная электроника как одно из направлений прозрачной электроники // Электроника и связь. Киев, 2010. №3. С. 20–28.
- 3. Исследование влияния материала электродов сенсибилизированных солнечных элементов на емкостные и электрические характеристики / П. Лазаренко и др. // Известия вузов. Физика. 2018. Т. 61, № 1. С. 171–176.
- 4. Влияние режима магнетронного распыления и состава реакционного газа на структуру и свойства пленок ITO / А. И. Бажин и др. // Физическая инженерия поверхности. 2012. Т. 10, № 4. С. 342–349.
- 5. Жидик Ю. С., Троян П. Е. Технология получения электропроводящих пленок ITO высокой оптической прозрачности с низким значением величины удельного поверхностного сопротивления // Доклады ТУСУР. 2012. № 2 (26), ч. 2. С. 169–171.
- Амосова Л. П. Электрооптические свойства и структурные особенности аморфного ITO // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49, вып. 3. С. 426–430.
- Амосова Л. П., Исаев М. В. Магнетронное напыление прозрачных электродов ITO из металлической мишени на холодную подложку // Журнал технической физики. 2014. Т. 84, вып. 10. С. 127–132.
- Крылов П. Н., Закирова Р. М., Федотова И. В. Влияние ионно-лучевой обработки в процессе реактивного высокочастотного магнетронного распыления на макронапряжения ITO-пленок // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48, вып. 6. С. 763–767.

Сведения об авторах

Жидик Юрий Сергеевич

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, г. Томск; Институт оптики атмосферы им. В. Е. Зуева СО РАН, г. Томск, Zhidikyur@mail.ru **Троян Павел Ефимович**

доктор технических наук, Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, г. Томск, P.E.Troyan@mail.ru

Заболотская Анастасия Владимировна

кандидат технических наук, Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, salon7878@mail.ru

Кузнецова Светлана Анатольевна

кандидат химических наук, Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, onm@chem.tsu.ru

Козик Владимир Васильевич

доктор технических наук, Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, vkozik@mail.ru

Zhidik Yury Sergeevich

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk; Zuev Institute of Atmospheric Optics of SB RAS, Tomsk, Zhidikyur@mail.ru

Troyan Pavel Efimovich

Dr. Sci. (Eng.), Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, P.E.Troyan@mail.ru

Zabolotskaya Anastasia Vladimirovna

PhD (Eng.), National Research Tomsk State University, Tomsk, salon7878@mail.ru Kuznetsova Svetlana Anatolyevna

PhD (Chem.), National Research Tomsk State University, Tomsk, onm@chem.tsu.ru Kozik Vladimir Vasilyevich

Dr. Sci. (Eng.), National Research Tomsk State University, Tomsk, vkozik@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.98-102 УДК 621.039.7

П. Г. Зеленин, В. В. Милютин, Н. А. Некрасова

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

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ¹³⁷Cs ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ АЭС

Аннотация. Исследованы сорбционные характеристики нескольких мелкодисперсных ферроцианидных сорбентов. Показана зависимость сорбционных характеристик от состава ферроцианидной фазы и природы носителя. Оценено влияние органических примесей на коэффициент распределения цезия на ферроцианидных сорбентах. Приведено сравнение сорбционных характеристик рассматриваемых сорбентов с Термоксидом-35.

Ключевые слова: сорбция, ферроцианидные сорбенты, цезий, мелкодисперсные собренты.

P. G. Zelenin, V. V. Milyutin, N. A. Nekrasova

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russia

REMOVING ¹³⁷Cs FROM THE NPP EVAPORATOR BOTTOMS SIMULATED SOLUTIONS

Abstract. The sorption characteristics of a few highly dispersed ferrocyanide sorbents were researched. The sorption characteristics dependence on composition of ferrocyanide phase and nature of carrier, was shown. The adverse effect of organic substances on distribution coefficient of cesium on ferrocyanide sorbents, was evaluated. Comparison of the sorption characteristics between synthesized sorbents and Termoksid-35 was presented.

Keywords: sorption, ferrocyanide sorbents, cesium, highly dispersed sorbents.

Отсутствие организованного и комплексного подхода к переработке жидких радиоактивных отходов (ЖРО) атомных электростанций (АЭС) привело к тому, что пристанционные хранилища ЖРО действующих АЭС практически заполнены. Таким образом, возникает проблема переработки и утилизации этих отходов [1].

Жидкие радиоактивные отходы АЭС в основном представлены кубовыми остатками выпарных аппаратов установок спецводоочистки — это растворы с общим солесодержанием до 350 г/дм³, рН до 13, солевой фон которых обусловлен нитратами щелочных и щелочноземельных металлов, а суммарная активность — в среднем на 95 % долгоживущими радионуклидами цезия [2]. Таким образом, главной задачей является извлечение радионуклидов цезия для снятия основной дозовой нагрузки на последующих стадиях переработки.

Для проведения испытаний были синтезированы несколько мелкодисперсных сорбентов на основе различных форм (калиевая, рубидиевая и цезиевая) ферроцианида никеля (ФН) и диатомита или мела в качестве носителей. Содержание ФН фазы в композите — 20 %. Для получения сравнительных характеристик использовали сорбент марки «Термоксид-35», представляющий собой сферогранулированный композиционный сорбент на основе ферроцианида никеля и гидроксидов циркония и титана в качестве носителя, выпускающийся в опытно-промышленном масштабе НПФ «Термоксид» в г. Заречном.

Извлечение цезия проводили в статическом режиме путем непрерывного перемешивания навески воздушно-сухого сорбента с аликвотой жидкой фазы в течение суток. Затем разделяли жидкую и твердую фазы на бумажном фильтре и анализировали фильтрат на содержание ¹³⁷Cs прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М.

По результатам анализов рассчитывали значение коэффициента распределения (*K*_d) ¹³⁷Cs по следующей формуле:

$$K_d = \frac{A_o - A_p}{A_p} \cdot \frac{V_p}{m_c},$$

где, A_o , A_p — соответственно исходная и равновесная удельная активность радионуклида ¹³⁷Cs, Бк/дм³; V_p — объем жидкой фазы, см³; m_c — масса сорбента, г.

На рисунке 1 приведена зависимость K_d ¹³⁷Cs от концентрации NaOH на различных образцах мелкодисперсных ферроцианидных сорбентов и на сорбенте Термоксид-35 из раствора с постоянной суммарной концентрацией нитрата натрия и гидроксида натрия, равной 3,5 моль/дм³.



Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения (*K_d*) ¹³⁷Cs
от концентрации NaOH на различных образцах мелкодисперсных ферроцианидных сорбентов и сорбенте Термоксид-35: *I* — ФНД-Ц; *2* — ФНД-Р; *3* — ФНД-К; *4* — Термоксид-35
Fig. 1. The dependence of the distribution coefficient (*K_d*) of ¹³⁷Cs on the concentration of NaOH on various samples of fine ferrocyanide sorbents and on sorbent Termoksid-35: *I* — cesium form of nickel ferrocyanide; *2* — rubidium form of nickel ferrocyanide; *3* — potassium form of nickel ferrocyanide; *4* — Termoksid-35

Как видно из представленных данных, в случае с рубидиевой и калиевой формами ФН (ФНД-Р и ФНД-К соответственно) происходит резкое снижение коэффициента распределения на всём исследуемом интервале концентраций NaOH. В случае с цезиевой формой (ФНД-Ц) влияние концентрации щёлочи в значительной степени меньше. При использовании сорбента Термоксид-35 резкое снижение K_d ¹³⁷Cs происходит при концентрации гидроксида натрия свыше 0,1 моль/дм³.

Из полученных результатов видно, что сорбент ФНД-Ц обладает большей химической стойкостью в щелочных средах по сравнению с сорбентами ФНД-К, ФНД-Р и Термоксид-35.

Для проверки влияния носителя ФН на извлечение ¹³⁷Сs в аналогичных условиях проводили сорбцию ¹³⁷Сs на цезиевой форме ФН при использовании в качестве носителя диатомита и мела — сорбенты ФНД-Ц и ФНМ-Ц соответственно — и без носителя — сорбент ФН-Ц. Результаты представлены на рис. 2.



Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения (*K_d*) ¹³⁷Cs от концентрации NaOH на мелкодисперсных ферроцианидных сорбентах с различными носителями:

 $1 - \Phi$ H-Ц; $2 - \Phi$ HM-Ц; $3 - \Phi$ HД-Ц Fig. 2. The dependence of the distribution coefficient (K_d) of ¹³⁷Cs on the concentration of NaOH on fine ferrocyanide sorbents with different carriers: $1 - \Phi$ H-Ц; $2 - \Phi$ HM-Ц; $3 - \Phi$ HД-Ц

100

По представленным результатам можно отметить, что, хотя в сорбенте ФН-Ц содержится 100 % ферроцианидной фазы, а в композиционных сорбентах всего 20 %, разница в сорбционной способности невелика, что говорит о большей сорбционной активности ферроцианидной фазы, находящейся в составе композиционного сорбента.

Мел проявляет большую устойчивость в сильнощелочной среде, поэтому сорбент ФНМ-Ц показывает более высокие значения K_d по сравнению с ФНД-Ц. Однако для использования на практике более предпочтительным является композиционный сорбент с диатомитом в связи с меньшей вязкостью суспензии и лучшей фильтрацией осадка, что делает процессы получения и использования такого сорбента более технологичными.

Помимо сложного солевого состава и высокого значения pH, кубовые остатки АЭС характеризуются наличием большого количества органических комплексообразующих и поверхностно-активных веществ, которые негативно влияют на процесс сорбции цезия. Для исследования влияния органических примесей в качестве жидкой фазы использовали раствор с постоянной концентрацией нитрата натрия и гидроксида натрия (3,4 и 0,1 моль/дм³ соответственно), содержащих переменные количества оксалат- и ЭДТА-ионов.

На рисунке 3 представлена зависимость коэффициента распределения (K_d) ¹³⁷Cs на различных сорбентах от концентрации оксалат-ионов и ЭДТА-ионов в растворе.



Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения $(K_d)^{137}$ Сs от концентрации оксалат-ионов (a) и ЭДТА-ионов (δ) на различных образцах сорбентов: $1 - \Phi$ НД-Ц; $2 - \Phi$ НД-К; 3 -Термоксид-35 Fig. 3. The dependence of the distribution coefficient (K_d) of ¹³⁷Cs on the concentration of oxalate ions (a) and EDTA ions (δ) on various sorbent samples: 1 -cesium form of nickel ferrocyanide; 2 - potassium form of nickel ferrocyanide; 3 - Termoksid-35

Представленные на рис. 3 данные показывают, что сорбенты типа ФНД значительно лучше сорбируют радионуклиды цезия из растворов, содержащих оксалат-ионы, по сравнению с сорбентом Термоксид-35. При концентрации оксалат-ионов 1000 мг/дм³ коэффициент распределения на сорбенте ФНД-Ц достигает 3,3 · 10⁵, в то время как на T-35 — менее 10⁴ см³/г.

Мелкодисперсные ферроцианидные сорбенты марки «ФНД» извлекают ¹³⁷Cs из растворов, содержащих ЭДТА-ионы, несколько лучше по сравнению с сорбентом Термоксид-35. При этом значения коэффициентов распределения на сорбенте ФНД-Ц на 40–50 % выше, чем на сорбенте ФНД-К, что обусловлено большей химической устойчивостью ФН-фазы, модифицированной стабильным цезием.

Выводы

1. Введение стабильного цезия в состав мелкодисперсных ферроцианидных сорбентов резко увеличивает их сорбционную способность по отношению к ¹³⁷Cs в сильнощелочных средах.

2. Модифицированный мелкодисперсный ферроцианидный сорбент на основе ферроцианида никеля в цезиевой форме и диатомита марки «ФНД-Ц» обладает высокой устойчивостью в растворах, содержащих органические комплексообразующие вещества, что обеспечивает лучшие сорбционные характеристики по сравнению с сорбентом марки «Термоксид-35».

Литература

- 1. Разработка технологии переработки кубовых остатков на Кольской АЭС / В. В. Омельчук и др. // Безопасность окружающей среды. 2007. № 3. С. 34–37.
- 2. Обращение с кубовыми остатками АЭС / С. А. Дмитриев и др. // Атомная энергия. 2000. Т. 89, вып. 5. С. 365–372.
- 3. Сорбция цезия на мелкодисперсных композиционных ферроцианидных сорбентах / В. В. Милютин и др. // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 3. С. 258–260.

Сведения об авторах

Зеленин Петр Григорьевич

стажёр-исследователь, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, p.zelenin@outlook.com

Милютин Виталий Витальевич

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

Zelenin Petr Grigorevich

Research Assistant, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, p.zelenin@outlook.com

Milyutin Vitaly Vitalevich

Dr. Sci. (Chem.), Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, vmilyutin@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.103-105 УДК 621.039.7

П. Г. Зеленин, В. В. Милютин, В. О. Каптаков

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

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ¹³⁷Cs ИЗ РЕАЛЬНЫХ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ АЭС

Аннотация. Проведено исследование зависимости сорбционных характеристик ферроцианидных сорбентов от концентрации окисляющего агента. Было достигнуто пятикратное увеличение значения коэффициента распределения ¹³⁷Cs на сорбенте ФНД-М. Показано увеличение коэффициента очистки более чем на порядок и ресурса колонки как минимум в 1,5 раза при очистке в динамическом режиме на сорбенте Термоксид-35.

Ключевые слова: сорбция, ферроцианидные сорбенты, цезий, кубовые остатки АЭС.

P. G. Zelenin, V. V. Milyutin, V. O. Kaptakov

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russia

REMOVING ¹³⁷Cs FROM THE ACTUAL NPP EVAPORATOR BOTTOMS

Abstract. The dependence of the sorption characteristics of ferrocyanide sorbents on the concentration of the oxidizing agent, has been studied. A fivefold increase in the values of ¹³⁷Cs distribution coefficients was achieved on the FND-M sorbent. The rate of increase in the cleaning ratio is more than 1,5 times when cleaning in dynamic mode on the Termoxid-35 sorbent. Keywords: sorption, ferrocyanide sorbents, cesium, NPP evaporator bottoms.

Большую проблему на пути развития атомной отрасли создает образование большого количества радиоактивных отходов (РАО), при этом их основную часть составляют жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), представленные кубовыми остатками выпарных аппаратов системы спецводоочистки атомных электростанций (АЭС). Поскольку пристанционные хранилища ЖРО на действующих российских АЭС практически заполнены, возникла срочная необходимость в утилизации этих отходов [1].

Кубовые остатки представляют собой высокосолевые (около 350 г/дм³) сильнощелочные (pH = 11-13) растворы, в составе которых присутствуют большие количества органических комплексообразующих и поверхностноактивных веществ, а суммарная активность в среднем на 95 % обусловлена долгоживущим радионуклидом ¹³⁷Cs. [2]. Следовательно, для упрощения дальнейших стадий утилизации кубовых остатков, в первую очередь, необходимо извлечь радионуклиды цезия.

Для проведения испытаний использовали реальные кубовые остатки с Белоярской АЭС (табл.). В качестве сорбентов были взяты следующие образцы: ФНД-М — мелкодисперсный ферроцианидный сорбент производства ИФХЭ РАН; Термоксид-35 — гранулированный ферроцианидный сорбент (ТУ 6200-305-12342266-98) производства АО «Термоксид».

> Состав кубовых остатков Белоярской АЭС Composition of vat residues of Beloyarsk NPP

Плотность,	Сухой ост.,	pН	ХПК,	А _{уд.} ¹³⁷ Сs,	А _{уд.} ¹³⁴ Cs,	А _{уд.} ⁶⁰ Со,
г/см ³	г/дм ³		г/дм ³	Бк∕кг	Бк∕кг	Бк/кг
1,18	262	12,4	12,1	4,3E+07	2,6E + 04	4,9E + 04

Извлечение цезия на мелкодисперсном сорбенте ФНД-М проводили в статическом режиме в течение 2 ч. Сорбцию на гранулированном сорбенте Т-35 проводили в динамическом режиме при скорости пропускания жидкой фазы 3,5 колоночных объемов в час (к. о/ч). Содержание ¹³⁷Cs определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М.

По результатам анализов рассчитывали значения коэффициентов распределения (K_d) ¹³⁷Cs и очистки ($K_{ou.}$) по следующей формуле:

$$K_d = \frac{A_o - A_p}{A_p} \cdot \frac{V_p}{m_c}; \quad K_{oy.} = \frac{A_o}{A_p},$$

где A_o , A_p — соответственно исходная и равновесная удельная активность радионуклида ¹³⁷Cs, Бк/дм³; V_p — объем жидкой фазы, см³; m_c — масса сорбента, г.

Органические вещества, содержащиеся в кубовых остатках, негативно влияют на сорбцию цезия ферроцианидными сорбентами вследствие химического разрушения матрицы сорбента. Для удаления органических веществ было проведено предварительное окисление перманганатом калия при температуре 80 °C в течение 1 ч. Как видно на рис. 1, предварительно окисление перманганатом калия с дозировкой 1,5 г/дм³ позволило увеличить коэффициент распределения ¹³⁷Cs на сорбенте ФНД-М в 5 раз. При извлечении ¹³⁷Cs из предварительно окисленных перманганатом калия кубовых остатков (3 г/дм³ КМпО₄) на сорбенте Т-35 в динамическом режиме коэффициент очистки возрос более чем на порядок, а также увеличился ресурс сорбента (рис. 2).



Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения (K_d) ¹³⁷Cs от концентрации перманганата калия на сорбенте ФНД-М Fig. 1. The dependence of the distribution coefficient (K_d) of ¹³⁷Cs on the concentration of potassium permanganate on the sorbent ФНД-М



Рис. 2. Кривая сорбции при извлечении ¹³⁷Сѕ из окисленных (1) и неокисленных (2) кубовых остатков Белоярской АЭС сорбентом Термоксид-35
 Fig. 2. Sorption curve of extracting ¹³⁷Cs from oxidized (1) and non-oxidized (2) vat residues of the Beloyarsk NPP by Termoksid-35 sorbent

Выводы

Для очистки кубовых остатков АЭС от радионуклидов цезия могут быть использованы ферроцианидные сорбенты, однако для их более эффективного применения необходимо проводить предварительное окисление. На практике окисление может быть проведено любым известным способом в зависимости от конкретных технологических задач. Так, в лабораторных условиях было достигнуто значение коэффициента распределения (K_d)¹³⁷Cs на сорбенте ФНД-М 5,6 · 10⁴, а при очистке сорбентом Термоксид-35 был получен коэффициент очистки 500–700 при пропускании 250 колоночных объемов жидкой фазы.

Литература

- 1. Разработка технологии переработки кубовых остатков на Кольской АЭС / В. В. Омельчук и др. // Безопасность окружающей среды. 2007. № 3. С. 34–37.
- 2. Обращение с кубовыми остатками АЭС / С. А. Дмитриев и др. // Атомная энергия. 2000. Т. 89, вып. 5. С. 365–372.
- 3. Сорбция цезия на мелкодисперсных композиционных ферроцианидных сорбентах / В. В. Милютин и др. // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 3. С. 258–260.

Сведения об авторах

Зеленин Петр Григорьевич

стажёр-исследователь, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, p.zelenin@outlook.com

Милютин Виталий Витальевич

доктор химических наук, Институт физической химии и электрохимии

им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, vmilyutin@mail.ru

Каптаков Виктор Олегович

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

Zelenin Petr Grigorevich

Research Assistant, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, p.zelenin@outlook.com

Milyutin Vitaly Vitalevich

Dr. Sci. (Chem.), Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, vmilyutin@mail.ru

Kaptakov Victor Olegovich

Ingeneer, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow v.kapt@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.106-112 УДК 66

В. В. Игин¹, М. А. Зеленова^{1, 2}, К. В. Аксенчик²

¹АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я. В. Самойлова», г. Череповец, Россия ²Череповецкий государственный университет, г.Череповец, Россия

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ЖИДКОГО СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА НА ОСНОВЕ СЕРЫ И КИСЛОРОДА

Аннотация. Рассматривается способ производства жидкого сернистого ангидрида на основе серы и кислорода. Потребность в жидком сернистом ангидриде в Российской Федерации в настоящее время находится на уровне 18 000 т/г, однако потребности в данном продукте полностью удовлетворяются за счет импорта. Сведения о технологиях, использующихся за рубежом, в РФ не публикуются. В работе приводится описание известных схем производства: поглощение газообразного SO₂ из газовой смеси раствором сульфит-бисульфит аммония с последующим выделением из него 100 %-го газообразного SO₂ за счёт нагревания или вытеснения серной кислотой и дальнейшим его сжижением; сжигание серы в воздухе с получением диоксида серы с концентрацией от 14 до 18 % об. с последующим его охлаждением и сжижением.

Эти методы взяты за основу разрабатываемой схемы производства жидкого сернистого ангидрида путём окисления серы кислородом при его недостатке в условиях непосредственного пропускания кислорода через слой жидкой серы в реакторе. Также приводится сравнительная характеристика известных схем производства и намечен план работ по монтажу лабораторной установки для исследования физико-химических данных процесса, достаточных для проектирования и строительства промышленной установки.

Ключевые слова: жидкий сернистый ангидрид, сера, кислород, конденсация, сжигание.

V. V. Igin¹, M. A. Zelenova¹, K. V. Aksenchik²

¹Research Institute for Fertilizers and Insecto-Fungicides Named after Professor Y. Samoilov, Cherepovets, Russia ²Cherepovets State University, Cherepovets, Russia

TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF LIQUID SULPHUR DIOXIDE BASED ON SULFUR AND OXYGEN

Abstract. The paper considers technology for production of liquid sulphur dioxide based on sulfur and oxygen. The need for liquid sulphur dioxide in the Russian Federation currently levels at 18,000 TPA, and this need is now covered by import. Information on the technologies applied abroad, is not published in the Russian Federation. The article discusses the known schemes of production, as follows: absorption of gaseous SO₂ from gas mix by ammonium sulfitebisulphite solution followed by extraction from it of 100 % gaseous SO₂ by heating or replacement with sulfuric acid and its further liquefaction; combustion of sulfur in the air resulting in sulfur dioxide with concentration of 14–18 % vol. followed by its further cooling and liquefaction.

These methods are taken as a basis for the developed scheme of liquid sulphur dioxide production by oxidation of sulfur by oxygen under condition of its shortage when oxygen passes through a layer of liquid sulphur in the reactor. The comparative analysis of the known production schemes is also given. The installation plan of the laboratory plant to research the physical and chemical characteristics of the process, sufficient for engineering and construction of a production unit, is given.

Keywords: liquid sulphur dioxide, sulfur, oxygen, combustion, condensation.

Потребность в жидком сернистом ангидриде в Российской Федерации в настоящее время находится на уровне 18 000 т/г. Его основными потребителями в РФ и за рубежом являются целлюлозно-бумажные производства. Небольшое количество жидкого сернистого ангидрида используется в винодельческой промышленности в качестве консерванта и в качестве реагента — для производства хлорсульфированного полиэтилена.

Производство жидкого сернистого ангидрида (SO₂^{**}) в Российской Федерации в настоящее время полностью отсутствует, а потребности в данном продукте полностью удовлетворяются за счет импорта. Средняя импортная цена одной тонны SO₂^{**} достаточно высока и составляет от 305 до 345 долл. США с колебаниями в этом диапазоне в зависимости от конъюнктуры рынка. Целесообразно возобновление в РФ производства жидкого сернистого ангидрида в необходимом количестве с освобождением от его импорта.

Существует несколько способов получения SO₂^{**}, выбор которых зависит от условий и специфики работы действующих производств серной кислоты на предприятиях, где предполагается её строительство.

Наиболее отработанным в РФ промышленным способом получения данного продукта является метод поглощения газообразного SO_2 из газовой смеси действующих сернокислотных систем раствором сульфит-бисульфит аммония с последующим выделением из него 100 %-го газообразного SO_2 за счёт нагревания или его вытеснения серной кислотой и дальнейшим его сжижением. Установка, работающая по этому методу, до 2015 г. эксплуатировалась на волгоградском ОАО «Химпром». Данная технология к настоящему времени является морально устаревшей и достаточно сложной в аппаратурном оформлении и управлении. Существенным недостатком данной технологии является то, что установка может быть размещена только на предприятиях, имеющих в своём составе сернокислотное производство, так как получаемый 100 %-й SO_2 требует осушки концентрированной серной кислотой. Дополнительным недостатком данного метода является необходимость утилизации возникающих жидких отходов от этой установки в виде растворов сульфита и сульфата аммония.

На рисунке 1 представлена подобная технологическая схема [1]. Видно, что она достаточно сложна в аппаратурном оформлении и тесно завязана на действующую сернокислотную систему. Примерные показатели расхода материалов и энергоресурсов на 1 т 100 %-го SO₂ по данному методу представлены в табл. 1.

Еще один промышленный способ получения SO_2^* — установка криогенной конденсации SO_2 из газового потока, интегрированная с установкой производства серной кислоты [2]. Ее принципиальная схема представлена на рис. 2. Технологическая схема предусматривает сжигание серы в воздухе с получением диоксида серы с концентрацией 14–18 % об. с последующим его охлаждением и сжижением. Для этого требуются установка компрессоров для создания повышенного давления газовой смеси и монтаж энергоёмкой холодильной установки для получения хладагента с глубокой минусовой температурой, необходимого для сжижения диоксида серы, что существенно повышает энергозатраты по этому способу.


Рис. 1. Установка извлечения SO₂ из газов по аммиачному циклическому методу:
1 — поглотительная башня; 2 — циркуляционные сборники; 3 — сборник насыщенного раствора; 4 — фильтр; 5 — конденсатор; 6 — подогреватель;
7 — отгонная колонна; 8 — кипятильник; 9 — холодильная башня;
10, 12 — холодильники; 11 — сушильная башня; 13 — выпарной аппарат;
14 — солеотделитель; 15 — центрифуга; 16 — напорный бак для раствора сернокислотного аммония

Fig. 1. Installation of SO₂ extraction from gases using the ammonia cyclic method:
1 — absorption tower; 2 — circulation collections; 3 — saturated solution collector; 4 — filter; 5 — capacitor; 6 — heater; 7 — distant column; 8 — boiler;
9 — refrigeration tower; 10, 12 — refrigerators; 11 — drying tower; 13 — evaporator; 14 — salt separator; 15 — centrifuge; 16 — pressure tank for a solution of sulfuric ammonium

Таблица 1

Расходные нормы материалов и энергоресурсов

Table 1

Поромотр	Поглощение из се	росодержащих газов
Параметр	3–4 %-го SO ₂	0,3 %-го SO ₂
Производительность, кг/сут	300–400	40–50
Расход		
пара; т	3–4	7–8
воды, т	125	~ 300
электроэнергии, кВт-ч	100-120	700–1000
Потери		
SO ₂ с побочными прод., кг	100-150	250-300
NH ₃ с побочными прод., кг	50-80	120–150
NH3, КГ	1–3	До 40

Consumable standards of materials and energy



Рис. 2. Установка криогенной конденсации SO₂ из газового потока:
1 — узел плавления и фильтрации; 2 — серный насос; 3 — серная печь;
4 — котёл-утилизатор; 5 — барабан котла; 6 — сушильная башня;
7 — циркуляционный сборник сушильной башни; 8 — сернокислотный насос;
9 — конденсатор диоксида серы; 10 — холодильная установка;
11 — компрессор; 12 — насос жидкого диоксида серы;
13–15 — теплообменники
Fig. 2. Installation of SO₂ cryogenic condensation from the gas stream:
1 — knot of melting and filtration; 2 — sulfur pump; 3 — sulfur oven; 4 — heat recovery boiler; 5 — boiler drum; 6 — drying tower; 7 — circulation collector of drying tower; 8 — sulfuric acid pump; 9 — sulfur dioxide condenser;
10 — refrigeration unit; 11 — compressor; 12 — liquid sulfur dioxide pump;

13–15 — heat exchangers

Работа установки заключается в следующем. Жидкая сера из узла плавления и фильтрации *1* центробежным насосом 2 подаётся на сжигание в серную печь *3*. В неё подается осушенный воздух из сернокислотной установки для сжигания серы. В серной печи сера сгорает. Концентрация диоксида серы в обжиговом газе после серной печи составляет 12–14 % об., температурный диапазон от 1200 до 1300 °C. После серной печи обжиговый газ охлаждается в котле-утилизаторе до температуры 390–420 °C, после которого часть обжигового газа в необходимом количестве направляется на получение жидкого диоксида серы, а остальная, большая, часть обжигового газа, направляется на получение серной кислоты.

Отобранная часть обжигового газа охлаждается в теплообменнике 13 до температуры 60–70 °С и направляется в сушильную башню 6 на осушку и удаление влаги и триоксида серы из обжигового газа. Сушильная башня снабжена циркуляционным сборником 7 и орошается концентрированной серной кислотой, направляемой из установки получения серной кислоты. Серная кислота в сушильной башне циркулирует с помощью кислотного насоса 8. Избыток серной кислоты из цикла сушильной башни возвращается в сернокислотную установку.

После сушильной башни осушенный и очищенный от SO₃ газ сжимается компрессором до 6–8 атм., охлаждается в теплообменнике 15 охлаждённым газом-сдувкой, выходящим из конденсатора диоксида серы, после чего поступает

в конденсатор диоксида серы 9, охлаждаемый хладагентом с температурой -45... -65 °C. Хладагент охлаждается в холодильной установке 10. Из конденсатора диоксида серы жидкий сернистый ангидрид забирается насосом и подаётся потребителю. Сдувка газа из конденсатора, содержащая от 3,0 до 4,0 % об. SO₂, направляется в сернокислотную установку на переработку в серную кислоту, предварительно нагреваясь в теплообменниках 15 и 13 соответственно.

Недостатками данной схемы получения жидкого сернистого ангидрида являются: установка тесно интегрирована с сернокислотной установкой и не сможет функционировать без неё; производительность установки сжижения диоксида серы ограничена рамками установленной производительности сернокислотной установки; большие затраты энергии на получение продукции, так как использование диоксида серы с концентрацией от 12 до 14 % об. для сжижения требует применения энергозатратной холодильной установки для получения хладагента с температурой от -45 до -65 °C и компрессорного агрегата для сдавливания газа до 6–8 атм. Ниже дана оценка расхода материалов и энергоресурсов на одну тонну продукции по данной технологической схеме (табл. 2). Из представленных данных видно, что расход электроэнергии на получение 1 т жидкого SO₂ достигает 950 кВт-ч.

Таблица 2

Расходные нормы материалов и энергоресурсов

Table 2

Материалы и энергоресурсы	Расход
Сырье	
сера техническая, т	0,650
осушенный воздух, м ³	1670,0
Энергоресурсы	
природный газ ($Q = 7800$ ккал/нм ³) для пуска сернокислотной	0,01
системы, тут	
Сжатый воздух, осушенный (давление 0,6 Мпа), для работы	1,0
КИПиА, нм ³	
Электроэнергия, кВт ч	950,0
Вода питательная на подпитку в котел-утилизатор, м ³	3,90
Антифриз с температурой -65 °С для охлаждения и конденсации SO ₂ , т	0,75
Пар (давление 0,6 МПа (абс.), температура 151 °C) для плавления	0,03
серы, Гкал	
Вспомогательные материалы	
сода кальцинированная для нейтрализации проливов H ₂ SO ₄ , кг	0,02

Consumable standards of materials and energy

В литературных источниках есть краткие упоминания о способе производства жидкого сернистого ангидрида путём окисления серы кислородом при его стехиометрическом недостатке в условиях непосредственного пропускания кислорода через слой жидкой серы в реакторе [3]. Производительность установки в данном случае определяется скоростью подачи в реактор кислорода. Убывающий уровень жидкой серы в реакторе поддерживается подачей в него расплавленной серы из плавильного узла. В нашей стране этот метод не изучен. Публикаций на эту тему в российских журналах не обнаружено. В настоящее время в НИУИФ ведется литературная проработка этого вопроса с поиском зарубежных литературных источников.

Поверхностное описание работы способа получения жидкого сернистого ангидрида из серы опубликовано в журнале "Sulphur 348/September-Oktober 2013", s. 1–3, "SO₂ and SO₃ Generation" (рис. 3) [3].



Рис. 3. Установка производства жидкого сернистого ангидрида Fig. 3. Liquid sulfurous anhydride production installation

Установка включает: реактор, конденсатор паров серы, емкость для жидкой серы, конденсатор сернистого ангидрида, хранилище жидкого сернистого ангидрида. Кислород подаётся в реактор, заполненный слоем кипящей жидкой серы, где происходит её горение с недостатком кислорода. После реактора газообразный диоксид серы и пары серы поступают в конденсатор паров серы. После конденсатора газообразный диоксид серы и жидкий конденсат серы поступают в сборник жидкой серы, где происходит их разделение. В сборник осуществляется подпитка жидкой серы. Из сборника жидкая сера перетекает в реактор. Далее газообразный диоксид серы поступает в конденсатор сернистого ангидрида, где происходит его конденсация. После конденсатора жидкий сернистого ангидрида, где происходит его конденсация.

Анализ работы установки по данной схеме получения жидкого диоксида серы показал, что основной недостаток, затрудняющий её промышленную эксплуатацию, — пониженная надёжность работы установки из-за усложнённой схемы осуществления процесса конденсации паров серы и возврата её в жидком виде в реактор.

Требуются дополнительные усложняющие мероприятия (подогрев) по предотвращению кристаллизации жидкой серы в трубопроводах обвязки реактора, конденсатора и сборника жидкой серы. Кристаллизация жидкой серы в трубопроводах может приводить к периодическим аварийным остановкам работы промышленной схемы.

На основе этого способа получения жидкого сернистого ангидрида в НИУИФ была разработана усовершенствованная технологическая схема, которая в настоящее время проходит процедуру патентования. Она имеет существенные отличия от исходной схемы [3] и включает в себя узел плавления и фильтрации серы, серный насос, реактор, конденсатор паров серы, конденсатор диоксида серы, холодильную установку, насос жидкого диоксида серы и холодильники. Предложенное решение исключает возможность кристаллизации жидкой серы в оборудовании и этим самым повышает надежность работы установки (рис. 4).



Рис. 4. Разработанная установка получения жидкого сернистого ангидрида:
1 — узел плавления и фильтрации серы; 2 — серный насос; 3 — реактор;
4 — барабан-сепаратор; 5 — конденсатор паров серы; 6 — конденсатор диоксида серы; 7 — холодильная установка; 8 — санитарный абсорбер;
9 — насос для транспортировки жидкого SO₂; 10 — холодильники Fig. 4. The developed installation for the production of liquid sulfur dioxide:
1 — melting and filtering unit for sulfur; 2 — sulfur pump; 3 — reactor; 4 — drum separator; 5 — sulfur vapor condenser; 6 — sulfur dioxide capacitor;
7 — refrigeration unit; 8 — sanitary absorber; 9 — pump for transporting liquid SO₂; 10 — refrigerators

Этот способ имеет преимущества перед вышеописанными схемами, так как на производство продукции требуются существенно меньшие энергозатраты. Установка может быть реализована на любой производственной площадке без привязки к сернокислотному производству. Отходом производства здесь является небольшое количество образующегося при чистках плавилки и реактора серного кека, вывозимого в отвал.

В настоящее время в НИУИФ ведутся работы по монтажу лабораторной установки получения жидкого диоксида серы, предназначенной для изучения физико-химических особенностей различных стадий процесса получения продукционного диоксида серы.

Конечной целью планируемых исследований является наработка физикохимических данных процесса, достаточных для проектирования, строительства с последующим пуском в эксплуатацию промышленной установки получения жидкого диоксида серы.

Литература

- 1. Розенкноп 3. П. Извлечение двуокиси серы из газов / ГНТИ химической литературы. М.; Л., 1952. С. 192 (схема на С. 140).
- 2. Technical Preprints, Sulphur 2018 + Sulphuric Asid, CRU, Shweden, Geteborg, 2018. S. 267–277.
- 3. Sulphur 348/September-Oktober 2013, s. 1–3, "SO₂ and SO₃ Generation".

Сведения об авторах

Игин Владимир Васильевич

начальник отдела серной кислоты, кандидат технических наук, AO «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я. В. Самойлова», г. Череповец, VIgin@phoasgro.ru

Зеленова Марина Александровна

аспирант, Череповецкий государственный университет, г. Череповец; младший научный сотрудник отдела серной кислоты, АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я. В. Самойлова»,

г. Череповец, MZelenova@phoasgro.ru

Аксенчик Константин Васильевич

кандидат технических наук, Череповецкий государственный университет, г. Череповец, akskos@mail.ru

Igin Vladimi Vasilevich

Head of Sulfuric Acid Department, PhD (Eng.), Research Institute for Fertilizers and Insecto-Fungicides Named after Professor Y. Samoilov, Cherepovets, VIgin@phoasgro.ru

Zelenova Marina Alexandrovna

Postgraduate, Cherepovets State University, Cherepovets; Junior Researcher, Sulfuric Acid Department, Research Institute for Fertilizers and Insecto-Fungicides Named after Professor Y. Samoilov, Cherepovets, MZelenova@phoasgro.ru

Aksenchik Konstantin Vasilevich

PhD (Eng.), Cherepovets State University, Cherepovets, akskos@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.113-118 УДК 666.9

Т. К. Иванова

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

ВЯЖУЩИЕ СВОЙСТВА ХРИЗОТИЛА

Аннотация. Исследованы прочностные характеристики композиции на основе хризотила и воды. Образцы были получены двумя способами – формованием цементного теста и методом полусухого прессования. Изучено влияние продолжительности и условий твердения материала на прочность при сжатии.

Ключевые слова: хризотил, вяжущие свойства, условия хранения, прочность при сжатии.

T. K. Ivanova

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

ASTRINGENT PROPERTIES OF CHRYSOTILE

Abstract. We investigated the strength characteristics of the composition on the basis of chrysotile and water. The samples were obtained by two methods — molding the cement paste and the dry pressing method. The influence of the duration and conditions of material hardening on the compressive strength was studied.

Keywords: chrysotile, astringent properties, storage conditions, compression strength.

В настоящее время актуальной задачей в области экологии промышленного производства является минимизация загрязнения окружающей среды. Так, например, сточные воды, образующиеся на разных этапах производства, сбрасываются в водные объекты, вследствие чего происходит загрязнение водоемов, в том числе тяжелыми металлами (TM). Таким образом, возникает необходимость в разработке эффективных, дешевых и экологически безопасных способов очистки сточных и подотвальных вод от TM. Ранее установлено, что термоактивированные серпентиновые минералы являются перспективным материалом для использования в технологиях очистки воды от TM [1]. Для очистки водных объектов с высоким уровнем загрязнения целесообразно использовать фильтр с загрузкой из гранулированного реагента.

Цель данной работы исследовать вяжущие свойства термоактивированного хризотила, произведенного «Оренбургские AO минералы», Оренбургская обл., г. Ясный, изучить влияние способа изготовления (формование и прессование) и среды твердения на свойства серпентинового вяжущего. Известно, что влажные условия являются наиболее благоприятными для процесса твердения, причем во влажных условиях с увеличением продолжительности хранения образцы упрочняются, в то время как на воздухе их прочность снижается [2]. В соответствии с областью применения материала гранулированного магнезиально-силикатного реагента — помимо влажных и воздушных условий твердения применяли выдерживание образцов в воде и в растворе ТМ.

Исходный материал представляет собой бело-серый тонкоизмельченный пухоподобный порошок. Массовая доля остатков волокна на ситах контрольного аппарата 1,35 мм составляет 2,9 %, массовая доля фракции менее 0,4 мм — 46,4 %. Насыпная плотность 288 г/дм³. Химический состав хризотила приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав хризотила, мас. %

Table 1

The chemical composition of chrysotile, wt. %

SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	NiO	Cr ₂ O ₃	S	K ₂ O	CO ₂	H ₂ O	Σ
37,28	34,80	1,10	11,55	0,23	0,19	0,32	0,30	0,04	0,08	0,63	13,46	99,97

Для обжига хризотила использовали муфельную печь Nobertherm. Серпентинит рассыпали тонким слоем на металлический противень и помещали в нагретую до 700 °С печь. Продолжительность обжига составила 20 мин. Активность (*B*) термоактивированного хризотила определяли по методике, описанной в работе [1], она составила 22,96 мг-экв/г.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что в составе исходного материала присутствуют хризотил и брусит. На рентгенограмме образца, обожженного при 700 °C, наблюдается значительное снижение интенсивности рефлексов, что говорит о разрушении кристаллической решетки и переходе серпентина в активное метасостояние.

На ДСК исходного хризотила (рис. 1, кривая *a*) наблюдаются два эндоэффекта. При 340 °С происходит дегидратация магнезиального компонента гидроксида магния Mg(OH)₂ (первый эндоэффект). Второй эндоэффект, в области

600-800 °C, соответствует удалению кристаллизационной воды с аморфизацией исходной структуры серпентина. Экзоэффект при 800-820 °C связан с образованием из продуктов распада новой минеральной фазы — форстерита. По данным термического анализа термообработанного образца (рис. 1, кривая δ) можно диагностировать только образование вторичной минеральной фазы форстерита, что говорит о разрушении минерала при термической активации в выбранных условиях. Термоактивированные серпентиновые минералы содержат активные оксид магния и кремнезем, гомогенизированные на уровне атомов. При смешении термообработанного серпентинита с водой указанные выше компоненты образуют продукты гидратации — гидроксид магния и/или гидросиликаты магния нерегулярного состава. Как было установлено ранее и описано, в частности, в монографии [3], прочность серпентиновых цементов обуславливают гидросиликаты магния. У образца, гидратированного после обжига, на кривой ДСК (рис. 1, кривая в) отмечается два эндоэффекта: первый при температуре 100 °C — удаление физически связанной воды, второй в интервале температур 320-600 °C, широкий размытый пик эндотермического эффекта удаления воды, который можно отнести к процессу дегидратации как брусита Mg(OH)₂, так и силикатов магния переменного состава. Образование новых фаз подтверждают данные микроморфологического исследования.



Рис. 1. Дифференциальнотермический анализ поверхности частиц хризотила из исходного (a), обожженного (δ) и гидратированного после обжига (e) образцов Fig. 1. Differential thermal analysis of the hrysotile particles surface from the original (a), baked (δ) and hydrated after baking (e) samples

На микроизображении поверхности исходных частиц хризотила видна их волокнистая текстура (рис. 2, *a*). Можно наблюдать отдельные пушистые волокна хризотила. Обжиг материала способствует уплотнению, волокна выглядят обезвоженными, спекшимися (рис. 2, *б*). После гидратации частицы серпентина покрыты большим количеством плотных новообразований (рис. 2, *в*). Поверхность скола гранулы однородна, на микроизображении видно, что на волокнах хризотила появились конгломераты новообразований.

Серпентиновые минералы после термообработки обладают вяжущими свойствами [4]. Прочностные характеристики композиции на основе магнезиально-силикатного реагента и воды определяли двумя способами — формованием цементного теста (соотношение B / T = 0,67) и методом полусухого прессования (соотношение B / T = 0,30, давление 20 МПа). В обоих случаях были получены образцы малых размеров кубической формы с ребром 1,41 см.

Изучено влияние продолжительности и условий твердения материала на прочность при сжатии. В течение первых семи суток образцы твердели на воздухе при температуре 20 ± 2 °C и относительной влажности 90-95 %. Далее образцы делили на четыре серии. Часть образцов оставляли в тех же условиях (серия K-31, K-35), другую часть помещали в воду (серия K-32, K-36), третью часть — в раствор ТМ (серия K-33, K-37), образцы четвертой серии твердели на воздухе при относительной влажности 60-70 % и температуре 20 ± 2 °C (K-34, K-38). Условия твердения выбраны исходя из возможных вариантов осуществления процесса очистки воды с применением гранулированного реагента. В качестве раствора ТМ использовали раствор, моделирующий сточную воду комбината «Североникель», концентрация меди 24,0 мг/л, концентрация никеля 25,4 мг/л. Результаты испытаний представлены в табл. 2.



Рис. 2. Микротекстура поверхности частиц хризотил-асбеста: a — исходный; δ — обожженный; s — гидратированный Fig. 2. Microtexture of chrysotile asbestos particles surface: a — source; δ — burned; s — hydrated

Таблица 2

Характеристики образцов гранулированного хризотила

Table 2

Маркировка	Способ	Условия	Предел прочности при сжатии, МПа, через, сут						
	изготовления	хранения	7	14	28	60			
К-31		Влажная	1,36	1,50	1,58	2,43			
		среда							
К-32	Формование	Вода	_	1,31	1,44	1,60			
К-33	_	Раствор	-	1,29	1,36	1,60			
К-34		Воздух	_	2,66	2,48	2,79			
К-35		Влажная	2,89	4,15	4,17	7,59			
		среда							
К-36	Прессование	Вода	_	6,65	7,15	7,40			
К-37		Раствор	_	6,60	7,10	7,39			
К-38		Воздух	_	9,95	8,85	10,24			

Characteristics of granulated chrysotile samples

Результаты механических испытаний показали, что метод получения и среда хранения оказывают заметное влияние на прочность полученных образцов. Прочность отпрессованных кубиков в 3–4 раза выше, чем отформованных. Полученные результаты объясняются тем, что в процессе изготовления методом прессования происходит сближение и уплотнение частиц материала за счет их смещения относительно друг друга и заполнения пустот. Это способствует более компактной упаковке частиц порошкообразного материала.

Следует отметить, что прочность кубиков нарастает с увеличением продолжительности хранения, при этом на процесс твердения оказывает влияние не только способ изготовления, но и среда хранения. Наиболее прочные образцы получены в результате твердения на воздухе (влажность 60–70 %). При хранении в воздушной атмосфере наблюдается быстрый набор прочностных характеристик образцов, происходит ускоренное образование цементирующего вещества. Однако через 28 сут выдерживания образцов в воздушной среде наблюдается снижение прочности, что вызвано испарением воды с поверхности гранулы, приводящее к появлению усадочных трещин, обезвоживанию и прекращению набора прочности в условиях дефицита воды. Дальнейшее хранение образцов приводит к нарастанию прочности. Можно предположить, что влага из воздуха проникает через появившиеся в образцах трещины и служит источником для образования связующего.

Процесс твердения гранул изменяется при увеличении влажности среды до 100 %. В таких условиях происходит медленная гидратация, которая обуславливает постепенное нарастание прочности, процесс формирования новой цементирующей фазы будет происходить в течение длительного периода времени. Через два месяца хранения отформованных кубиков во влажной среде их прочность увеличивается в два раза по сравнению с 7-суточными образцами и составляет величину 2,43 МПа. Для гранул, полученных методом прессования, этот показатель почти в 4 раза больше и составляет 7,59 МПа. При хранении в водной среде и растворе ТМ для образцов, полученных методом формования, отмечается снижение прочности по сравнению с описанными выше условиями, что можно объяснить выщелачиванием компонентов хризотила [5]. Следует отметить, что для кубиков, полученных методом прессования, данный процесс не наблюдается. Вероятно, из-за плотной упаковки в образце жидкость не может проникнуть в глубь материала и вымыть из него связующее. Происходит интенсивный рост прочности, уже через месяц хранения она составляет для обоих образцов 7,1 МПа.

Таким образом, в настоящей работе представлены данные о влиянии условий хранения на свойства гранулированного хризотила. Кроме того, показано влияние способа формирования образцов на прочность при сжатии. Установлено, что общей тенденцией для всех экспериментальных вариантов является увеличение прочности в течение исследованной продолжительности твердения. Для данной разновидности серпентинового минерала хризотила допустимо хранение гранулированного материала на воздухе, в указанных условиях прочность материала оказалась самой высокой. Что касается разных способов изготовления образцов, то метод прессования оказался эффективнее, здесь прочность полученных кубиков гораздо выше, чем у образцов, полученных методом формования.

Литература

- 1. Кременецкая И. П., Корытная О. П., Васильева Т. Н. Реагент для иммобилизации тяжелых металлов из серпентинсодержащих вскрышных пород // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2008. № 4. С. 33–40.
- Гуревич Б. И. Вяжущее из хвостов обогатительной фабрики комбината «Печенганикель» // Химия и технология переработки силикатного сырья. Л.: Наука, 1975. С. 43–45.
- 3. Бутт Ю. М., Рашкович Л. Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. М.: Стройиздат, 1965. 222 с.
- 4. Кременецкая И. П., Гуревич Б. И., Иванова Т. К. Влияние условий твердения на прочность гранулированного магнезиально-силикатного реагента // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 2. Химия и технология материалов, включая наноматериалы: тез. докл. Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. 374 с.
- Исследование процесса гидратации метасерпентина / И. П. Кременецкая и др. // Труды VIII Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии, посвященной 135-летию со дня рождения акад. Д. С. Белянкина «Минералогия, петрология и полезные ископаемые Кольского региона» (Апатиты, 18–19 апреля 2011 г.). Апатиты: КНЦ РАН, 2011. С. 254–259.

Сведения об авторе

Иванова Татьяна Константиновна

младший научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, ivanovatk@chemy.kolasc.net.ru

Ivanova Tatyana Konstantinovna

Junior Reseacher, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, ivanovatk@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.119-126 УДК 548.736.442, 620.179.152.1

М. Н. Палатников¹, А. В. Кадетова¹, Л. А. Алёшина²,

О. В. Сидорова², И. Е. Жилин²

¹ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия ²Петрозаводский государственный университет. г. Петрозаводск. Россия

ХАРАКТЕР ДЕФЕКТОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ

Аннотация. Рентгенографическими методами исследовались изменения структурного состояния кристаллов ниобата лития вследствие легирования их тербием и эрбием. Были установлены модели внедрения и характер распределения примесных и собственных дефектов. Показано, что плавный характер изменений периодов решетки нарушается при концентрациях примесей, близких к 3 мол. %. Во всех рассмотренных случаях примеси занимают вакантные позиции лития. При максимальных концентрациях происходит внедрение примесей в пустые октаэдры.

Ключевые слова: ниобат лития, рентгеноструктурный анализ, дефекты, структурные характеристики.

M. N. Palatnikov¹, A. V. Kadetova¹, L. A. Aleshina², O. V. Sidorova², I. E. Zhilin² ¹Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia ²Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

CHARACTER OF DEFECTS IN DOPED LITHIUM NIOBATE CRYSTALS

Abstract. Changes in a structural state of lithium niobate crystals doped with terbium and erbium, were studied by X-ray diffraction methods. We established models of the introduction and distribution character of impurity and intrinsic defects. It was shown that the smooth changes of the unit cell parameters are disturbed at impurity concentrations close to 3 mol. %. In all cases, the impurities occupy the vacant positions of lithium. At maximum concentrations, the impurities infiltrate the empty octahedra.

Keywords: lithium niobate, X-ray diffraction study, defect structure, structural characteristics.

Легирование нелинейно-оптических кристаллов LiNbO₃ различными примесями (Zn, Mg, Er) позволяет улучшать их оптические свойства и расширять область применения.

Структурные исследования кристаллов ниобата лития проводятся уже давно [1]. Было обнаружено, что оптические свойства легированных кристаллов сильно зависят не только от вида примеси, но и от ее концентрации: в зависимости от концентрации примеси изменяется количество собственных дефектов и механизм вхождения примеси в решётку кристалла [2].

Особенности кристаллов, легированных редкоземельными элементами, состоят в том, что они могут осуществлять самопреобразование частоты лазерной генерации, иначе говоря, данные кристаллы генерируют излучение на определенной частоте, а затем происходят нелинейно-оптические преобразования данной частоты [3, 4]. Встает вопрос: какие изменения при этом имеют место в структуре кристаллов?

Чтобы получить ответ на этот вопрос, в данной работе проводились рентгенографические исследования структурных изменений (характер

разупорядочения катионной подрешётки, расположение легирующей примеси, распределение собственных дефектов) в решётке кристаллов ниобата лития при легировании их редкоземельными элементами (Er, Tb) в диапазоне массовых концентраций от 0,08 до 3 мол. %.

Исследуемые в работе кристаллы LiNbO₃ выращивались методом Чохральского из расплава конгруэнтного состава с использованием метода прямого легирования [5, 6]. Монокристалл состава, близкого к стехиометрическому (LiNbO_{3crex.}), выращивался из конгруэнтного расплава с добавлением флюса K₂O 5,5 мас. %.

Рентгенограммы регистрировались в интервале углов рассеяния 2 θ от 5 до 145 ° на дифрактометре ДРОН-6 в СиКα-излучении, монохроматор из пиролитического графита был установлен в первичных лучах. Рентгенограммы всех исследуемых образцов подобны и соответствуют рентгенограмме ниобата лития с пространственной группой симметрии *R3c*.

Уточненные методом полнопрофильного анализа значения периодов элементарной ячейки исследованных образцов приведены в табл. 1. Здесь же указаны концентрации примеси в кристаллах (*C*_в).

Таблица 1

Периоды элементарной ячейки исследованных образцов ниобата лития *Table 1*

		№ образца								
		1	2	3	4	5	6			
	$C_{\scriptscriptstyle \rm B}$, мол. %	0,08	0,8	2,19	2,48	2,66	2,67			
LiNbO ₃ : Er	a, Å	5,145(8)	5,151(5)	5,157(6)	5,163(1)	5,159(2)	5,162(0)			
	<i>c</i> , Å	13,852(6)	13,848(8)	13,837(6)	13,838(7)	13,829(2)	13,836(4)			
	$C_{\scriptscriptstyle \rm B}$, мол. %	0,1	0,5	1	2,7	3				
LiNbO ₃ : Tb	a, Å	5,145(0)	5,146(6)	5,146(3)	5,158(7)	5,154(3)				
	<i>c</i> , Å	13,846(0)	13,844(8)	13,842(0)	13,828(9)	13,839(6)				
Кристал	іл состава, (близкого к	стехиометр	ическому	: <i>a</i> = 5,142	28, <i>c</i> = 13,84	43 Å			

The unit cell periods of the studied lithium niobate samples

Для кристаллов, легированных тербием (при концентрациях примеси в кристаллах 0,1, 0,5, 1 мол. %) и эрбием с концентрацией легирующей примеси, равной 0,08 мол. %, значения обоих периодов близки к таковым для стехиометрического кристалла.

В обоих вариантах легирования с возрастанием концентрации примеси период *a* возрастает, а период *c* уменьшается, однако есть области аномальных изменений (рис. 1): в образцах, легированных тербием, при достижении концентрации 3 мол. % период *a* падает, а период *c* растет; в образцах, легированных эрбием, при концентрации 2,48 мол. % на плавных кривых зависимости периодов *a* и *c* от концентрации наблюдаются максимумы, за которыми при концентрации 2,66 мол. % имеет место минимум, после чего оба периода возрастают (рис. 1).

Следует отметить также, что в кристаллах, легированных тербием, оба периода элементарной ячейки меньше, чем соответствующие данные для

кристаллов, легированных эрбием, за исключением образцов, концентрация примеси в которых ~ 2,7 мол. %. При данной концентрации периоды элементарной ячейки кристаллов, легированных эрбием и тербием равны, (рис. 1).



Концентрационные зависимости периодов элементарной ячейки исследуемых кристаллов ниобата лития, легированных редкоземельными элементами The concentration dependences of the unit cell periods of the investigated lithium niobate crystals doped with rare-earth elements

Таким образом, легирование указанными выше редкоземельными элементами приводит к возрастанию периода *a* и уменьшению периода *c* элементарной ячейки кристалла ниобата лития по сравнению с соответствующими значениями для кристалла, состав которого близок к стехиометрическому. При высоких концентрациях на плавных зависимостях периодов от концентрации тербия наблюдаются аномалии.

После уточнения профильных параметров рентгенограммы, к которым относятся и периоды ячейки, уточнялись структурные характеристики кристаллов: координаты атомов, коэффициенты заполнения позиций. В процессе уточнения были рассмотрены все известные из литературных данных модели собственных дефектов конгруэнтных кристаллов ниобата лития и модели размещения атомов примеси при легировании. Критериями выбора той или иной модели служили значения факторов недостоверности, а также устойчивость параметров модели в ходе уточнения. Результаты уточнения структурных характеристик исследованных кристаллов ниобата лития, легированных эрбием, приведены в табл. 2, тербием — в табл. 3.

Таблица 2

Уточнённые значения координат атомов (*x/a*, *y/b*, *z/c*) и коэффициентов заполнения позиций *G* в кристаллах LiNbO₃ : Er

Table 2

	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
O	бразец (б: С _в = 2,67	′ мол. % (Н	$R_{wp}(\%) =$	Образец 5: $C_{\rm B}$ = 2,66 мол. % ($R_{\rm wp}$ (%) = 5,65,						
		5,59, R _p (%	(b) = 5,16)		$R_p(\%) = 5,93)$						
Nb	0,97	0	0	0	Nb	0,967	0	0	0		
0	1,00	0,0521	0,3493	0,0647	0	1,00	0,0500	0,3529	0,0644		
Li	0,9	0	0	0,2805	Li	0,96	0	0	0,2802		

Refined values of atomic coordinates (x/a, y/b, z/c)and filling factors of *G* positions in LiNbO₃: Er crystals

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Nb_{Li}	0,01	0	0	0,2665	Nb _{Li}	0,0125	0	0	0,2798		
Er _{Li}	0,02	0	0	0,2702	Er _{Li}	0,025	0	0	0,2650		
Erokt	0,011	0	0	0,1270	Erokt	0,006	0	0	0,1405		
Образ	ец 4: Св=	2,48 мол.	% (R _{wp} (%	6) = 11,30,	Образец 3: $C_{\rm B} = 2,19$ мол. % ($R_{\rm wp}$ (%) = 7,51,						
		$\mathbf{R}_{\mathbf{p}}(\%) = 7$	7,86)		$R_p(\%) = 6,59$						
Nb	0,931	0	0	0	Nb	0	0				
0	1,00	0,0481	0,3371	0,0653	0	1,00	0,0622	0,3452	0,0652		
Li	0,97	0	0	0,2737	Li	0,89	0	0	0,2816		
Er _{Li}	0,01	0	0	0,2680	Nb _{Li}	0,01	0	0	0,2733		
Er _{okt}	0,017	0	0	0,1392	Nb _{okt}	0,02	0	0	0,124		
					Er _{Li}	0,021	0	0	0,281		
Образ	ец 2: С _в =	= 0,8 мол.	% (R _{wp} (9	%) = 7,08,	Образе	ец 1: C _в =0),08 мол. 9	$% (R_{wp}(\%))$) = 6,30,		
]	$R_{p}(\%) = 5$	5,30)			R	p(%) = 6,9	94)			
Nb	0,924	0	0	0	Nb	0,957	0	0	0		
0	1,00	0,0580	0,3421	0,064	0	1,00	0,0484	0,351	0,0644		
Li	0,98	0	0	0,2799	Li	0,99	0	0	0,2805		
Nb _{okt}	0,016	0	0	0,125	Nb _{okt}	0,018	0	0	0,158		
Er _{Li}	0,0134	0	0	0,2895	Er _{Li}	0,001	0	0	0,2710		

Таблица 3

Уточнённые значения координат атомов (*x/a, y/b, z/c*) и коэффициентов заполнения позиций *G* в кристаллах LiNbO₃ : Tb *Table 3*

Refined values of atomic coordinates (x/a, y/b, z/c)and filling factors of *G* positions in LiNbO₃: Tb crystals

	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c		
Образ	ец 5: С _в =	3 мол. %	$(R_{wp}(\%))$	$= 5,63, R_p$	Образе	ец 4: Св	= 2,7 мс	л. % (<i>R</i> и	$_{p}(\%) =$		
		(%) = 5,3	31)			7,46,	$R_{p}(\%) =$	= 6,74)			
Nb	0,97	0	0	0	Nb	0,946	0	0	0		
0	1,00	0,0536	0,3496	0,0648	0	1,00	0,061	0,348	0,065		
Li	0,95	0	0	0,2802	Li	0,97	0	0	0,2805		
Nb _{Li}	0,014	0	0	0,2658	Nb _{okt}	0,022	0	0	0,125		
Tb _{Li}	0,01	0	0	0,265	Tb _{Li}	0,029	0	0	0,265		
Tb _{okt}	0,015	0	0	0,125							
Образо	ец 3: С _в =	1 мол. %	$(R_{wp}(\%))$	$= 6,93, R_{p}$	Образец 2: C _в = 0,5 мол. % (R _{wp} (%) =						
(%) = 4,68)					_	6,84,	$R_{p}(\%) =$	= 4,75)			
Nb	0,965	0	0	0	Nb	0,964	0	0	0		
0	1,00	0,051	0,350	0,063	0	1,00	0,051	0,350	0,063		
Li	0,98	0	0	0,2805	Li	0,98	0	0	0,2804		
Nb _{okt}	0,013	0	0	0,122	Nb _{okt}	0,013	0	0	0,12		
Tb _{Li}	0,01	0	0	0,2868	Tb _{Li}	0,006	0	0	0,289		
	0	бразец 1:	$C_{\rm B} = 0,1$	мол. % (R _{wp}	(%) = 8,0	$4, R_{p}(\%)$) = 8,61)			
Nb		C),93	0			0 0				
0		1	,00	0,0569		0,3	349 0,0)66			
Li		C),96	0			0 0,2	2819			
Nb _{okt}		0,	022	0	0 0,158						
Tb _{Li}		0,	004	0			0 0,2	29			

Анализ данных, представленных в табл. 3 для кристаллов, легированных эрбием, позволяет отметить следующее: 1) во всех исследованных кристаллах эрбий занимает вакантные позиции лития, однако при высоких концентрациях (2,48, 2,66, 2,67 мол. %) часть атомов эрбия занимает пустой октаэдр. В образцах 5, 6 с максимальными концентрациями эрбия заселённость эрбием вакантных литиевых позиций выше, чем заселённость пустых октаэдров. В образце 4 (2,48 мол. %) — наоборот. Однако следует отметить, что в образце 4, в отличие от образцов 5 и 6, нет антиструктурных дефектов ниобия в позиции лития; 2) во всех исследованных образцах присутствуют вакансии ниобия; 3) в образцах 1–3 часть атомов ниобия (заселённость около 0,02) занимает пустые октаэдры. При дальнейшем увеличении концентрации (образцы 4–6) часть пустых октаэдров заселяется эрбием, атомов ниобия в пустых октаэдрах нет; 4) антиструктурный дефект, атомы ниобия в вакантных позициях лития, наблюдается в образцах 3, 5, 6 с коэффициентом заселённости $G \sim 0,01$.

В кристаллах LiNbO₃: Тb наблюдается следующее: 1) во всех образцах атомы тербия входят в вакантные позиции лития; 2) только в образце 5 (концентрация Tb 3 мол. %) часть тербия занимает пустые октаэдры; 3) ниобий в позициях лития наблюдается только в образце 5 с концентрацией тербия 3 мол. %; 4) в остальных образцах (1–4) ниобий занимает пустые октаэдры; 5) вакансии по ниобию наблюдаются во всех легированных тербием образцах (табл. 4).

Таблица 4

Рассчитанные межатомные расстояния для исследованных в данной работе кристаллов LiNbO₃, легированных тербием, эрбием

и данные для кристалла LiNbO₃ состава, близкого к стехиометрическому *Table 4*

The calculated interatomic distances for the LiNbO₃ crystals doped with terbium and erbium studied in this work and data for a LiNbO₃ crystal with a composition close to stoichiometric

Порт	Блионай					Ho	мера об	разцов				
пары	ДЛИЗКИИ	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
атомов	K Clex.	ŀ	Концен	траци	яErв	кристал	ле	Кон	центрац	ия Tb	в крист	галле
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Св, м	ол. %	0,08	0,8	2,19	2,48	2,66	2,67	0,1	0,5	1	2,7	3
Расстояния Nb-O в октаэдрах NbO6 основного мотива												
Nb-O	2,093	2,101	2,111	2,087	2,127	2,095	2,098	2,077	2,112	2,111	2,084	2,093
Nb-O	1,842	1,916	1,859	1,875	1,864	1,925	1,908	1,902	1,898	1,898	1,888	1,905
		Pacci	гояния	Li-O I	в октаз	драх Li	О6 осно	вного м	отива			
Li-O	2,246	2,246	2,254	2,237	2,355	2,243	2,249	2,239	2,230	2,229	2,241	2,249
Li-O	2,146	2,039	2,107	2,125	2,043	2,045	2,065	2,083	2,060	2,060	2,108	2,067
			Pa	сстоян	ия R _{Li} -	О в окт	аэдрах I	$R_{Li}O_6$				
R _{Li} -O	-	2,343	2,160	2,243	2,414	2,400	2,354	2,159	2,146	2,167	2,401	2,406
R _{Li} -O	-	1,999	2,154	2,122	2,022	1,985	2,022	2,123	2,103	2,092	2,050	2,008
			Pace	тояни	я Nb _{Li} -	О в окт	аэдрах I	Nb _{Li} O ₆				
Nb _{Li} -O	2,263(3)	_	_	2,321	_	2,247	2,393	_	_	_	_	2,397
Nb _{Li} -O	2,076(7)	_	_	2,090	_	2,044	2,009	_	_	_	_	2,011

Окончание таблицы 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	Pacer	гояния	межд	у атом	ами ме	талла в	области	и основ	ного мо	тива		
			BД	юль по	олярно	й оси N	b-Li, Li	-Nb'				
Nb-Li	3,869(7)	3,885	3,876	3,896	3,787	3,875	3,881	3,903	3,882	3,883	3,897	3,878
Li-Nb'	3,065(7)	3,041	3,048	3,022	3,132	3,040	3,037	3,020	3,040	3,038	3,035	3,042
Расстояния между атомами металла в области дефекта по примеси легирующей												
вдоль полярной оси Nb-R _{Li} , R _{Li} -Nb'												
Nb-R _{Li}	_	3,754	4,009	3,888	3,709	3,665	3,738	4,015	4,001	3,970	3,664	3,667
R _{Li} -Nb'	_	3,172	2,915	3,030	3,210	3,250	3,180	2,908	2,921	2,951	3,250	3,252
Расстоя	Расстояния между атомами металла в области дефекта по ниобию вдоль полярной оси											
Nb-	Nb _{Li} , Nb _{Li} -	Nb' и	в диаг	ональ	ном н	аправл	ении в	ячейке	Nb'-Nb	_{Li"} , Nb	Li"-Nb	"
Nb-Nb _{Li}	3,883(1)	-	-	3,782		3,869	3,687			-	-	3,678
Nb _{Li} -Nb'	3,051(1)	-	-	3,147	-	3,045	3,231	_	_	-	-	3,241
	Расстояни	я меж,	ду ато	MOM BH	недрен	ия (<i>R_p</i>) і	и кислор	одом в	пустом	октаэд	цре	
R _p	_	Nb	Nb	Nb	Er	Er	Er	Nb	Nb	Nb	Nb	Tb
R _p -O	-	2,134	1,839	1,834	1,925	2,005	1,892	2,090	1,861	1,873	1,856	1,876
R _p -O	_	2,171	2,473	2,500	2,343	2,300	2,426	2,240	2,461	2,443	2,483	2,447
			В	доль п	олярно	ой оси N	√b-R _p , R	_p -Li				
Nb-R _p	_	2,189	1,731	1,716	1,926	1,943	1,757	2,188	1,661	1,689	1,729	1,730
R _p -Li	_	1,697	2,145	2,181	1,861	1,932	2,124	1,828	2,221	2,194	2,150	2,152

При концентрации 3 мол. % тербия в кристалле расположение собственных и примесных дефектов такое же, как и в образцах, легированных эрбием, с концентрациями эрбия 2,66 и 2,67 мол. %.

Следует отметить, что при внедрении атомов в изначально пустой октаэдр могут образовываться комплексные дефекты: так как расстояние между ионами металлов должно быть больше суммы атомных радиусов, то вероятно возникновение рядом вакансии ниобия или лития.

Из уточнённых значений координат атомов и периодов элементарной ячейки рассчитывались расстояния металл — кислород в октаэдрах, а также расстояния металл — металл вдоль полярной оси в решетке. Расчеты выполнены как для ниобия и лития в основных позициях, так и для случая дефектов: примесь (R) и ниобий в позиции лития: R_{Li} и Nb_{Li} соответственно. Кроме того, рассчитаны длины связей металл — кислород для случаев расположения ниобия, эрбия или тербия в пустом октаэдре (R_p) (табл. 4).

В целом значения длинных и коротких связей в октаэдрах LiO_6 основного мотива легированных эрбием и тербием образцов незначительно отличаются от таковых в кристалле, состав которого близок к стехиометрическому. Однако в образце, легированном эрбием, с концентрацией примеси в кристалле 2,48 мол. % значения длинных расстояний кислород — металл в октаэдрах NbO₆ и LiO₆ выше, чем соответствующие расстояния в остальных исследованных легированных кристаллах, а также в кристалле с составом, близким к стехиометрическому.

При внедрении Тb в вакантную позицию лития при малых концентрациях форма октаэдров стремится к правильной, тогда как при высоких концентрациях происходят заметные изменения в длинах связей в октаэдре Tb_{Li}O₆: значения коротких расстояний кислород — металл в октаэдрах уменьшаются, а длинных, наоборот, увеличиваются.

Таким образом, легирование ниобата лития тербием и эрбием приводит к размещению примесей в вакантных позициях лития при всех концентрациях. При концентрациях эрбия 2,48 мол. % и выше эрбий размещается дополнительно еще и в пустых октаэдрах. Тербий в пустых октаэдрах появляется только при концентрации 3 мол. %.

В процессе расчетов было обнаружено, что на рентгенограммах всех исследованных образцов ниобата лития наблюдаются дополнительные слабые отражения в области углов рассеяния 11–22 ° и 25,3–31 °. Положения и интенсивности дополнительных отражений практически не изменялись при увеличении концентрации легирующей примеси, а также не зависели от ее типа.

Выполненный качественный фазовый анализ показал, что слабые дополнительные отражения не являются отражениями второй фазы. Рентгенограммы с учетом всех линий, включая слабые дополнительные, были проиндицированы в гексагональной сингонии с вдвое увеличенным периодом a элементарной ячейки: a' = 2a, c' = c. Критерий достоверности де Вольфа равнялся 30. Было установлено, что слабые отражения — это сверхструктурные линии, запрещённые пространственной группой симметрии R3c, соответствующей бездефектной структуре ниобата лития. Удвоение периода a может быть связано с небольшими смещениями атомов ниобия, находящимися в узлах [[100]] и [[010]] основной решётки, обусловленными дефектами структуры.

Литература

- 1. Abrahams S. C., Marsh P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate // Acta. Cryst. 1986. B. 42. P. 61–68.
- 2. Optical-damage-resistant impurities (Mg, Zn, In, Sc) in lithium niobate / T. Volk et al. // Ferroelectrics. 1996. Vol. 138. P. 291–300.
- 3. Дмитриев В. Г., Тарасова Л. В. Прикладная нелинейная оптика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. 512 с.
- 4. Ахматова С. А., Никитин С. Ю. Физическая оптика. М.: МГУ, 2004. 656 с.
- Palatnikov M. N., Sidorov N. V. Some fundamental points of technology of lithium niobate and lithium tantalite single crystals // Oxide Electronics and Functional Properties of Transition Metal Oxides: Chapter II. NOVA SiencePublichers. USA, 2014. P. 31–168.
- 6. Growth and concentration dependencies of rare-earth doped lithium niobate single crystals / M. N. Palatnikov et al. // J. Cryst. Growth. 2006. Vol. 291. P. 390–397.

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, palat mn@chemy.kolasc.net.ru

parat_mm@cnemy.korasc.net.ru

Кадетова Александра Владимировна

аспирант, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, ttyc9@mail.ru

Алёшина Людмила Александровна

Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, alkftt@mail.ru Сидорова Ольга Владимировна кандидат физиуо-математических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, solvak@yandex.ru

Жилин Илья Евгеньевич

студент, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, zhilinilya13@gmail.com

Palatnikov Mikhail Nikolaevich

Dr. Sci. (Eng.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Kadetova Alexandra Vladimirovna

Postgraduate, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, ttyc9@mail.ru

Aleshina Ludmila Aleksandrovna

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, alkftt@mail.ru

Sidorova Olga Vladimirovna

Dr. Sci. (Phys. & Math.), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, solvak@yandex.ru Zhilin Ilya Evgenievich

Student, Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, zhilinilya13@gmail.com

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.126-133 УДК 549.057; 546.05; 54-44

Г. О. Калашникова¹, Е. С. Житова², А. В. Цырятьева³, Ю. В. Курченко⁴

¹Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия ²Санкт-Петербургский государственный технический университет, г. Санкт-Петербург, Россия

³ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

⁴Новосибиркий государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия

ПЕРСПЕКТИВЫ СИНТЕЗА КАРКАСНОГО ТИТАНОСИЛИКАТА АМ-4 ДЛЯ ЦЕЛЕЙ СОВРЕМЕННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Аннотация. Титаносиликаты группы линтисита и их единственный синтетический аналог AM-4 (Aveiro-Manchester-4), Na₃(Na,H)Ti₂O₂[Si₂O₆]₂·2H₂O, представляют особый интерес для целей современного материаловедения ввиду наличия у них сорбционных свойств подобных цеолитам, а также способности их кристаллической структуры трансформироваться в кислых средах по схеме «монокристалл в монокристалл». Это открывает новые пути синтеза на основе декатионизированного AM-4 материалов с заранее заданными свойствами. В работе дан обзор перспективных областей применения данных титаносиликатов, предложенных как авторами статьи, так и рядом зарубежных исследователей. Показана важность синтеза AM-4 для промышленности. Выявлена основная проблема общепринятой схемы синтеза AM-4. Предложены рекомендации по её решению, а также применению побочных продуктов синтеза с целью улучшения полноты использования (утилизации) таковых.

Ключевые слова: титаносиликат, АМ-4, линтисит, гидротермальный синтез, 1,5бензодиазепин, цементная композиция.

G. O. Kalashnikova¹, E. S. Zhitova², A. V. Tsyryatyeva³, Yu. V. Kyrchenko⁴

¹Nanomaterials Research Centre of FRC KSC RAS, Apatity, Russia ²St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia ³Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia ⁴Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia

THE PROSPECTS OF AM-4 FRAME TITANOSILICATE SYNTHESIS FOR MODERN MATERIALS SCIENCE

Abstract. The titanosilicates of the lintisite group and their only synthetic analogue AM-4 (Aveiro-Manchester-4), Na3(Na, H)Ti₂O₂[Si₂O₆] 2·2H₂O, are of particular interest for the purposes of modern materials science because of their sorption properties similar to those of zeolites, and also the ability of their crystal structure to transform in acidic media according to the "single crystal in single crystal" scheme. This opens up new ways of synthesis based on decationized AM-4 materials with predetermined properties. The paper provides an overview of the promising areas of application of these titanosilicates, proposed by both the authors of the article and a number of foreign researchers. The importance of AM-4 synthesis for industry has been shown. The main problem of the conventional AM-4 synthesis scheme has been revealed. Recommendations on its solution, as well as on the use of synthesis of by-products in order to improve their utilization, have been proposed.

Keywords: titanosilicate, AM-4, lintisite, hydrothermal synthesis, 1,5-benzodiazepine, cement composition.

AM-4 Каркасный титаносиликат (Aveiro-Manchester-4), Na₃(Na,H)Ti₂O₂[Si₂O₆]₂·2H₂O, впервые получен М. С. Дадачовым и его коллегами в 1997 г. [1]. Он является единственным на сегодняшний день известным синтетическим аналогом группы минералов линтисита, включающей в себя пять каркасных титаносиликатов, открытых в пегматитах Хибинского и/или массивов: $Na_3Zn_{0.5}[Ti_2Si_4O_{14}]\cdot 2H_2O$ Ловозёрского кукисвумит [2], $Na_3Mn_{0.5}[Ti_2Si_4O_{14}] \cdot 2H_2O$ — манганокукисвумит [3], $Na_3LiTi_2[Si_4O_{14}] \cdot 2H_2O$ линтисит [4], Na_{1.5}LiTi₂[Si₄O_{12.5}(OH)_{1.5}]²H₂O — елисеевит [5], Li[Ti₂Si₄O₁₁(OH)₃]²H₂O — пункаруайвит [6].

Кристаллическая структура AM-4 (рис. 1, δ) подобна структурам минералов группы линтисита и имеет схожие с ними значения параметров элементарной ячейки [1, 7]: a = 5,2012(8), b = 8,573(2), c = 29,300(6) Å, $\beta = 89,26(1)$ °, V = 1306,4(4) Å³, Z = 4 при R(F²) = 4,5 %. В её основе лежат характерные для всех природных представителей группы линтисита двумерные титаносиликатные блоки (рис. 1, δ), объединённые в единый каркас посредством атомов натрия (Na₃) [7], занимающих позицию сшивающих катионов лития, марганца и цинка в структуре линтисита и (мангано)кукисвумита [3, 4]. Позиции Na₁ и Na₂ также заняты катионами натрия и молекулами воды.

Первоначально в ряде зарубежных работ АМ-4 рассматривался как цеолитоподобный материал. Исследования по извлечению из разбавленных нейтральных или щелочных водных растворов катионов Sr, Ba [7], Am, U и Pu [9–11] показали, что АМ-4 не уступает в этом плане таким титаносиликатам, как ETS-4 (аналог зорита) и ETS-10 (рис. 2).



а б Рис. 1. Чешуйки АМ-4 (*a*) [8] и его кристаллическая структура (б) [7] Fig. 1. AM-4 scales (*a*) [8] and its crystal structure (б) [7]





Тем не менее, в кислых средах по способности извлекать радионуклиды из реальных жидких радиоактивных отходов (ЖРО) как сорбент АМ-4 явно проигрывает таким широко известным титаносиликатам, как ETS-4, ETS-10 и CST (аналог ситинакита), и не может рассматриваться в качестве подходящего материала для подобных целей. Такое поведение АМ-4 также характерно и для природного минерала линтисита [12].

В результате детального изучения сорбционных свойств АМ-4 и ряда минералов группы линтисита сотрудниками Центра наноматериаловедения КНЦ РАН было установлено, что такое поведение титаносиликатов обусловлено трансформацией их кристаллической структуры в кислых средах по схеме «монокристалл в монокристалл» [12, 13].

В результате такого фазового перехода как линтисит, так и его синтетический аналог теряют не только внекаркасные катионы Na и молекулы воды, но и «спивающие» катионы Li (в случае линтисита) и Na (в случае AM-4), переходя в близкие по составу и структуре соединения L3 (lintisite) и SL3 (synthesis lintisite). Названия L3 и SL3 обозначают природный минерал и его синтетический аналог соответственно, подвергшиеся трансформации, и время их обработки 0,5 M соляной кислотой. Таким образом, L3 — это результат воздействия на линтисит соляной кислоты в течение 3 ч, а SL3 — это результат воздействия на синтетический аналог линтисита (AM-4) соляной кислоты в течение того же времени.

Новые полиморфные соединения L3 и SL3 представляют собой титаносиликатную матрицу состава $Ti_2Si_4O_{10}(OH)_4$, состоящую из удерживаемых водородными связями электронейтральных титаносиликатных наноблоков [12], которая в свою очередь может быть рассмотрена в качестве прекурсора для создания новых линтиситоподобных каркасных титаносиликатов путем интеркаляции тех или иных катионов в межблоковое пространство по принципу «наноконструктора». Таким образом, в работе [12] нами было показано, что на основе SL3 можно получить материал, допированный ионами серебра, который, в свою очередь, является сорбентом для ионов иода из водных растворов.

Титаносиликат SL3 особенно интересен с практической точки зрения также благодаря исключительной стабильности его $Ti_2Si_4(O_{10}, OH)_{14}$ -нанослоев и возможности осуществления многократной обратимой трансформация SL3-модификаций. Это было практически подтверждено нами в исследованиях по оценке применения SL3 в качестве гетерогенного катализатора для синтеза 1,5-бензадиазепина (противосудорожного лекарственного препарата). По результатам, приведенным в работе [14], данный титаносиликат можно использовать как минимум в трех каталитических циклах без существенной потери конверсии и селективности по основным продуктам реакции (II) и (III) (рис. 3).



Рис. 3. Реакция циклоконденсации 1,2-фенилендиамина (I) с ацетоном Fig. 3. The reaction of cyclocondensation of 1,2-phenylenediamine (I) with acetone

Помимо переработки ЖРО, АМ-4, как и SL3, может быть использован для получения различных функциональных материалов. Так, в работе зарубежных исследователей [15] продемонстрирована возможность применения его Адзамещённой формы в качестве биоцидного средства, причём АМ-4 : Ад обладает наилучшей антимикробной активностью по сравнению с другими титаносиликатами. Интересен АМ-4 и для целей получения композитных материалов: выращенные на его чешуйках кристаллы алюмосиликатов типа MFI (рис. 4) являются исходными материалами для создания новых каталитических систем, применяемых в процессах переработки углеводородного сырья [16, 17]. Кроме того, в ряде работ АМ-4 рассматривали в качестве перспективной основы для получения мезопористых мезоструктурированных титаносиликатных материалов (MMM) [17], хитозана [18], а также для сепарации H₂/ CH₄ [19] и даже очистки питьевой воды от ртути [20].



Рис. 4. Изображения в обратно-рассеянных электронах отдельных кристаллов MFI, выращенных на пластинках AM-4 [17] Fig. 4. Images in backscattered electrons of individual MFI crystals grown on AM-4 plates [17]

Из вышеприведенных сведений видно, что АМ-4 является исходным материалом для получения титаносиликатного «наноконструктора» SL3. И, поскольку каждый титаносиликат в отдельности обладает большими перспективами для создания функциональных материалов, синтез АМ-4 крайне необходим.

В большинстве зарубежных работ синтез АМ-4 осуществляется в гидротермальных условиях по методу М. С. Дадачова [1]. Однако в ходе многократной постановки экспериментов нами было установлено, что продукты синтеза, полученные по этой методике с использованием разных источников титана (TiCl₃, TiCl₄, соль ACOT (NH₄)₂TiO(SO₄)₂ · H₂O (твердый полупродукт сернокислотной переработки хибинского титанита)), практически всегда являются полифазными, а монофазный продукт непредсказуемо образуется в крайне редких случаях. Часто кристаллизуется смесь титаносиликатов: зорита (ETS-4), натисита, ситинакита (IONSIV IE-911), иванюкита и AM-4, объёмное соотношение которых может варьировать во всём возможном интервале значений (от 0 до 100 об. % каждой фазы).

Для решения этой проблемы в настоящей работе были также поставлены и успешно выполнены две задачи: 1) поиск условий и разработка метода стабильного синтеза монофазы AM-4, подробное описание условий которого приведено в работе [12]; 2) поиск практического применения полифазных продуктов, образующихся на стадии отработки методики стабильного синтеза AM-4.

Решением первой задачи является разработанный нами метод, при котором задается дополнительный перепад температур. Так, синтез М. С. Дадачова, обычно проходящий при 230 °C, рекомендуется прерывать двумя стадиями охлаждения до 150 и 100 °C. На первой ступени синтеза доминирует натисит (паранатисит), Na₂TiSiO₅, на второй — ситинакит, Na₃Ti₄Si₂O₁₃(OH) · 2H₂O, который на заключительной стадии полностью переходит в AM-4.

Решением второй задачи является возможность применения смеси побочных продуктов синтеза AM-4 в качестве добавки в цементные композиции по аналогии с титаносиликатом ETS-4 [21]. Добавка смеси титаносиликатов (с преобладающими компонентами натисит + ситинакит) способствует ускорению процессов гидратации цемента, повышению его прочности и, что немаловажно, приданию фотокаталитических свойств, необходимых для осуществления процессов разложения органических веществ, таких как NO_x, SO_x, NH₃, CO, бензола, толуола, органических хлоридов, альдегидов, аммиака, загрязнителей (сажа, масло, органические частицы), выхлопных газов автомобилей.

Авторский коллектив выражает глубокую признательность А. И. Николаеву, В. В. Тюкавкиной (ИХТРЭМС КНЦ РАН), М. Н. Тимофеевой (НГТУ, г. Новосибирск), В. Н. Яковенчуку, Г. Ю. Иванюку за бесценные консультации и общее руководство работой. Я. А. Пахомовскому, А. В. Базай, Е. А. Селивановой, Л. Г. Герасимовой (ЦНМ КНЦ РАН), В. Н. Коровину, И. Р. Елизаровой и С. В. Дрогобужской, Ю. Г. Киселеву (ИХТРЭМС КНЦ РАН) за помощь в исследованиях. Работа выполнена при финансовой поддержке НИР 0226-2019-009 и ПРАН 0226-2018-0002 ЦНМ ФИЦ КНЦ РАН.

Литература

- Ab initio structure determination of layered sodium titanium silicate containing edge-sharing titanate chains (AM-4) Na₃(Na, H)Ti₂O₂[Si₂O₆]·2,2H₂O / M. S. Dadachov et al. // Chem. Commun. 1997. P. 2371–2372.
- Яковенчук В. Н., Пахомовский Я. А., Богданова А. Н. Кукисвумит новый минерал из щелочных пегматитов Хибинского массива (Кольский полуостров) // Минералогический журнал. 1991. № 13. С. 63–67.
- Manganokukisvumite, a new mineral species from Mont Saint-Hilaire, Quebec / R. A. Gault et al. // Can Miner. 2001. Vol. 42. P. 781–785.
- 4. Линтисит Na₃LiTi₂Si₄O₁₄·H₂O новый минерал / А. П. Хомяков и др. // Записки ВМО. 1990. № 3. С. 76–79.
- Eliseevite, Na_{1,5}Li[Ti₂Si₄O_{12,5}(OH)_{1,5}]·2H₂O, a new microporous titanosilicate from the Lovozero massif (Kola Peninsula, Russia) / V. N. Yakovenchuk et al. // American Mineralogist. 2011. Vol. 96. P. 1624–1629.
- Punkaruaivite, LiTi₂[Si₄O₁₁(OH)](OH)₂ · H₂O, a new mineral species from hydrothermal assemblages, Khibiny and Lovozero alkaline massifs, Kola peninsula, Russia / V. N. Yakovenchuk et al. // Can. Mineral. 2010. Vol. 48. P. 41–50.
- Decaillon J. G., Andres Y., Mokili B. M. Study of the ion exchange selectivity of layered titanosilicate Na₃(Na, H)Ti₂O₂[Si₂O₆] · 2H₂O, AM-4, for strontium // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2002. Vol. 20. P. 273–291.
- 8. Synthesis and Structural Characterization of Microporous Umbite, Penkvilksite, and Other Titanosilicates / Zh. Lin et al. // J. Phys. Chem. 1997. Vol. 101. P. 7114–7120.
- 9. Al-Attar L., Dyer A., Harjulab R. Uptake of radionuclides on microporous and layered ion exchange materials // J. Mater. Chem. 2003. Vol. 13. P. 2963–2968.
- Purification of nuclear wastes by novel inorganic ion exchangers / L. Al-Attar et al. // J. Mater. Chem. 2003. Vol. 13. P. 2969–2974.

- 11. Al-Attar L., Dyer A., Harjulab R. Sorption of uranium onto titanosilicate materials // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2001. Vol. 247, No. 1. P. 121–128.
- 12. Получение новых функциональных материалов методом самосборки титаносиликатных наноблоков Ti₂Si₄O₁₀(OH)₄ / Γ. О. Калашникова и др. // Перспективные материалы. 2015. № 10. С. 64–72.
- Microporous titanosilicates of the lintisite-kukisvumite group and their transformation in acidic solutions / V. N. Yakovenchuk et al. // Minerals as Advanced Materials II (Ed. S. V. Krivovichev). Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2012. P. 229–238.
- 14. Синтез 1,5-бензодиазепина из о-фенилендиамина и ацетона в присутствии титаносиликата АМ-4, модифицированного HNO₃ / Ю. В. Курченко и др. // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2018. № 12. С. 6–16.
- 15. Layered titanosilicates JDF-L1 and AM-4 for biocide applications / J. Pérez-Carvajal et al. // Applied Clay Science. 2012. Vol. 56. P. 30–35.
- Федорова М. П. Высокодисперсные бикомпонентные фотокатализаторы на основе диоксида титана: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2009.
- Baker R. T. K., Murrell L. L. Novel materials in heterogeneous catalysis // ACS Symposium Series. American Chemical Society. Washington. 1990. Vol. 437. P. 361.
- Preparation and characterization of novel chitosan-based mixed matrix membranes resistant in alkaline media / L. Garcia-Cruz et al. // Journal of Applied Polymer Science. 2015. Vol. 132. P. 42240–42250.
- Melt compounding of swollen titanosilicate JDF-L1 with polysulfone to obtain mixed matrix membranes for H₂/CH₄ separation / S. Castarlenas et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. 52. P. 1901–1907.
- 20. Removal of low concentration Hg²⁺ from natural waters by microporous and layered titanosilicates / C. B. Lopes et al. // Microporous and Mesoporous Materials. 2007. Vol. 103. P. 325–332.
- 21. Тюкавкина В. В., Герасимова Л. Г., Цырятьева А. В. Синтетические титаносиликатные добавки для специальных цементных композитов // Перспективные материалы. 2019. № 4. С. 40–48.
- 22. Холдеева О. А., Трухан Н. Н. Мезопористые титаносиликаты как катализаторы процессов жидкофазного селективного окисления органических соединений // Успехи химии. 2006. № 75 (5). С. 460–483.

Сведения об авторах

Калашникова Галина Олеговна

кандидат технических наук, научный сотрудник, Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, galka27_89@mail.ru

Житова Елена Сергеевна

кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Санкт-Петербургский государственный технический университет, г. Санкт-Петербург, zhitova_es@mail.ru

Цырятьева Анна Васильевна

инженер, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, tsyryateva@chemy.kolasc.net.ru Курченко Юлия Васильевна

магистрант, Новосибиркий государственный технический университет, г. Новосибирск, JulyaKurchenko@mail.ru

Kalashnikova Galina Olegovna
PhD (Eng.), Senior Researcher, Nanomaterials Research Centre of FRC KSC RAS, Apatity, galka27_89@mail.ru
Zhitova Elena Sergeevna
PhD (Geology & Mineralogy), Senior Researcher, St. Petersburg State University, St. Petersburg, zhitova_es@mail.ru
Tsyryatyeva Anna Vasil'evna
Ingineer, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, tsyryateva@chemy.kolasc.net.ru
Kurchenko Julya Vasil'evna
Undergraduate, Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, JulyaKurchenko@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.133-136 УДК 669-1:620.172

М. А. Каплан, А. А. Кирсанкин, М. А. Смирнов, Т. А. Калайда, М. А. Севостьянов

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва. Россия

ФРАКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ 304L И 310

Аннотация. Методами сканирующей электронной микроскопии, лазерной дифрактометрии, рентгеноструктурного анализа и восстановительного плавления были определены морфология, гранулометрический, примесный и фазовый составы сферических порошков коррозионностойких сталей 304L, 310.

Ключевые слова: селективное лазерное плавление, СЛП, сферический порошок, коррозионностойкие стали.

M. A. Kaplan, A. A. Kirsankin, M. A. Smirnov, T. A. Kalaida, M. A. Sevostyanov *Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

FRACTIONAL ANALYSIS OF SPHERICAL POWDERS OF CORROSION-RESISTANT STEELS 304L AND 310

Abstract. The properties of spherical powders including 304L and 310 grade were determined using scanning electron microscopy, laser diffraction particle size analysis, reductive melting method and X-ray analysis.

Keywords: selective laser melting, SLP, spherical powder, stainless steel.

Селективное лазерное плавление является одной из самых быстрых технологий производства, которая позволяет изготавливать детали сложной формы с высокими механическими свойствами. Тем не менее современный уровень развития данной технологии и относительно высокая стоимость делают данный метод малоэффективным для серийного производства [1, 2]. Для получения качественных изделий необходим сферический порошок, обладающий однородностью гранулометрического состава. Сферическая форма порошка

обеспечивает компактную укладку частиц в объеме и текучесть, которая необходима для подачи порошка [3, 4].

Сегодня многие биомедицинские имплантаты сложной формы, к примеру стенты, требующие единичного производства, изготавливаются по сложным технологическим схемам, которые увеличивают цену конечного продукта [5, 6]. Селективное лазерное плавление способно упростить изготовление изделия и сделать его доступным для простого обывателя, при том что свойства изделия, изготовленного данным методом, уже сейчас не уступают по своим свойствам перед традиционными методами изготовления.

Сферические порошки коррозионностойких сталей 304L и 310 были получены методом газовой атомизации. Фракционный состав порошков был определен с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц Analysette 22 NanoTec производителя Fritsch. Принцип работы лазерного дифрактометра основан на измерении углового распределения интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через диспергированный образец. Крупные частицы преимущественно рассеивают свет под малыми углами к лазерному пучку, тогда как мелкие частицы — под большими углами. С использованием теории светорассеяния Ми определяют размеры частиц, формирующих индикатрису рассеяния, совпадающую с измеренными данными об угловой зависимости интенсивности рассеянного света. Размер частиц выражается в виде диаметра сферы эквивалентного объема. Исследование морфологии частиц порошков проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II SBU, а фазовый состав определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Ultima IV фирмы «Ригаку».

Рентгенофазовый анализ показал, что основной объём порошка стали 304L является двухфазным и состоит из аустенита и феррита, а порошок стали 310 является однофазным и состоит только из аустенита.

На рисунке 1 представлен гранулометрический состав порошков коррозионностойких сталей 304L и 310. Как можно видеть из диаграмм, в порошке стали 304L преобладают частицы размером 20 мкм. В порошке стали 310 преобладают частицы размером 23 мкм.



На рисунке 2 представлены СЭМ-изображения частиц порошков. Как видно, большинство частиц имеет правильную сферическую форму. Однако на поверхности некоторых частиц встречаются дефекты в виде сателлитов. Сателлиты являются наиболее характерным и неизбежным дефектом частиц порошков, полученных методом газовой атомизации. На выходе из потока частицы сталкиваются между собой и оставляют следы ударов (рис. 2, *a*) при полной кристаллизации либо происходит слипание частиц (рис. 2) при разнице температур.



Рис. 2. СЭМ-изображения частиц порошков: *a*, *e* — сталь 304L; *б*, *e* — сталь 310 Fig 2. SEM images of powder particles: *a*, *e* — steel 304L; *б*, *e* — steel 310

В заключение хочется отметить, что порошок коррозионностойкой стали 304L получился с крупным фракционным составом и имел большой разброс размера частиц, обе стали 304L и 310 имели множество сателлитов, поэтому для использования их в селективном лазерном плавлении необходима дополнительная обработка порошка.

Литература

- 1. Review of selective laser melting. Materials and applications. / C. Y. Yap et al. // Appl. Phys. Rev. 2015. Vol. 2, Is. 041101. P. 21.
- 2. Individualized production by means of high power Selective Laser Melting / H. Schleifenbaum et al. // CIRP-JMST. 2010. Vol. 2, Is. 3. P. 161–169.
- 3. Wohlers T. Wohlers Report 2014: Additive Manufacturing and 3D Printing State of the Industry. Annual Worldwide Progress Report. Wohlers Associates Inc. 2014. 275 p.
- 4. Smirnov M. A., Kaplan M. A., Sevostyanov M. A. Receiving finely divided metal powder by inert gas atomization // IOP Conf Ser Mater. Sci. Eng. 2018. Vol. 347. P. 1–5.
- Influence of the Surface Modification on the Mechanical Properties of NiTi (55,8 wt % Ni) Alloy Wire for Medical Purposes / M. A. Kaplan et al. // Inorganic Materials: Applied Research. 2018. Vol. 9, No. 4. P. 751–756.
- Formation and Investigation of Composite Material Silver-Nitinol for Medical Purposes / E. O. Nasakina et al. // Inorganic Materials: Applied Research. 2017. Vol. 8, No. 1. P. 112–117.

Сведения об авторах

Каплан Михаил Александрович

младший научный сотрудник., аспирант, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, mishakaplan@yandex.ru

Кирсанкин Андрей Александрович

кандидат физико-математичесикх наук, старший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, kirsankin@mail.ru Смирнов Максим Александрович

Смирнов максим Александрович

младший научный сотрудник, аспирант, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, mexfexpex@gmail.com

Калайда Тамара Андреевна

инженер-исследователь, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, kalayda_tamara@mail.ru

Севостьянов Михаил Анатольевич

кандидат технических наук, заведующий лабораторией, старший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, cmakp@mail.ru

Kaplan Mikhail Alexandrovich

Junior Researcher, Graduate Student, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, mishakaplan@yandex.ru

Kirsankin Andrei Alexandrovich

PhD (Phys. & Math.), Senior Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, kirsankin@mail.ru

Smirnov Maksim Aleksandrovich

Junior Researcher, Graduate Student, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, mexfexpex@gmail.com

Kalayda Tamara Andreevna

Research Engineer, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, kalayda_tamara@mail.ru

Sevostyanov Mikhail Anatolyevich,

PhD (Eng.), Head of Laboratory, Senior Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, cmakp@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.137-141 УДК 66.081 + 544.58

В. О. Каптаков, В. В. Милютин, Н. А. Некрасова

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

ПОВЕДЕНИЕ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ НАНОФИЛЬТРАЦИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Аннотация. Работа посвящена исследованию поведения солей (хлоридов, нитратов и сульфатов) различных щелочноземельных металлов (магния, кальция, стронция и бария) при нанофильтрации (НФ) из водных растворов в зависимости от их исходной концентрации. На примере различных солей магния определялось влияние заряда аниона на задерживающую способность НФ-мембраны. Также в работе определяли влияние концентрации нитрата натрия при извлечении нитрата магния.

Ключевые слова: нанофильтрация, полимерная мембрана, соли щелочноземельных металлов, извлечение.

V. O. Kaptakov, V. V. Milyutin, N. A. Nekrasova

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, Russia

BEHAVIOR OF SALTS OF ALKALINE EARTH METALS AT NANOFILTRATION FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Abstract. The work is devoted to the study of the behavior of salts (chlorides, nitrates and sulfates) of various alkaline earth metals (magnesium, calcium, strontium and barium) at nanofiltration (NF) from aqueous solutions, depending on their initial concentration. Using as example of various magnesium salts, the effect of the anion charge on the retention capacity of the membrane was determined. The influence of sodium nitrate concentration on recovery of magnesium nitrate was also determined.

Keywords: nanofiltration, polymer membrane, alkaline earth metal salts, recovery.

В настоящее время мембранные процессы очистки (обратный осмос, ультра-, микро-, нанофильтрация) все шире применяются в процессах водоподготовки и очистки сточных вод от токсичных примесей [1].

Метод нанофильтрации (НФ), в отличие от других баромембранных процессов, включает в себя, помимо диффузионного и конвективного механизма разделения, также и электростатический, обусловленный наличием на поверхности НФ-мембраны активных заряженных функциональных групп, диссоциирующих при контакте с разделяемым раствором. В связи с данным явлением в процессе нанофильтрации появляется возможность более эффективного задержания многозарядных ионов по сравнению с однозарядными [2–4].

Настоящая работа посвящена более детальному исследованию задерживающей способности НФ мембраны по различным солям щелочноземельных металлов.

Для изучения извлечения ионов из растворов методом нанофильтрации НФ использовали нанофильтрационную полимерную мембрану производства компании «РМ Нанотех», г. Владимир, Россия. Мембрана имеет многослойную структуру: нижний слой (подложка) изготовлен из нетканого полиэфира (лавсана); второй (промежуточный) слой из полисульфонамида; третий (селективный) слой из полипиперазинамида. Основные характеристики НФ-

мембраны: размер пор 1–2 нм; рабочий диапазон pH 1–12 (при 20–25 °C); максимальная рабочая температура — 45 °C.

НФ-мембрану испытывали в составе лабораторной установки, состоящей из НФ-модуля типа NanoNF-1812 с полезной площадью фильтрации 0,3 м²; циркуляционного насоса и манометров на входе и выходе модуля.

Эксперименты проводили по следующей методике: модельный раствор помещали в исходную емкость и при помощи насоса пропускали через НФ-модуль в режиме циркуляции, давление на мембране составляло 6,5–7,0 атм.

Периодически отбирали пробы фильтрата после прохождения НФ-мембраны и исходного раствора, в которых измеряли концентрацию извлекаемого компонента. По полученным результатам рассчитывали значение задерживающей способности (*R*) НФ-мембраны по соответствующему элементу по формуле:

$$R = (1 - C_{\phi} / C_0) \times 100 \%,$$

где C_{ϕ} , C_0 — концентрация компонента в фильтрате после мембраны и в исходном растворе соответственно [5].

В работе изучали задерживающую способность $H\Phi$ -мембраны в водных растворах следующих солей: MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂, MgSO₄, Mg(NO₃)₂. pH раствора находилось в диапазоне от 6,5 до 7,0.

В процессе экспериментов изучали зависимость величины R (%) НФмембраны от концентрации солей в исходном растворе. Концентрацию варьировали путем разбавления исходного раствора дистиллированной водой с pH~ 6.

Концентрацию Mg, Ca, Sr и Ba определяли методом объемного комплексонометрического титрования. Для приготовления модельных растворов использовали дистиллированную воду и реагенты квалификации «ч. д. а» или «х. ч.».

В первую очередь определяли задерживающую способность НФ-мембраны по различным хлоридам щелочноземельных металлов, результаты представлены на рис. 1.



Рис. 1. Зависимость задерживающей способности (*R*) НФ-мембраны по хлоридам различных щелочноземельных металлов: *1* — BaCl₂; *2* — SrCl₂; *3* — MgCl₂; *4* — CaCl₂ Fig. 1. Dependence of the retention capacity (*R*) of the nanofiltration membrane for chlorides of various alkaline earth metals: *1* — BaCl₂; *2* — SrCl₂; *3* — MgCl₂; *4* — CaCl₂

Из рис. 1 видно небольшое увеличение задерживающей способности по всем представленным солям в области концентраций менее 1 г/дм³. Данное явление связано, по всей видимости, с недостатком молекул исследуемого вещества для формирования двойного электрического слоя, обуславливающего наличие электростатического механизма задержания. Дальнейшее падение задерживающей способности в области более высоких концентраций связано с увеличением диффузионного процесса

переноса массы, а также с уменьшением степени гидратации ионов при увеличении исходной концентрации. Различие задерживающей способности в области концентраций более 5 г/дм³ соответствует соотношению размеров ионов (Ba~0,135 нм, Sr~0,113 нм, Ca~0,099 нм, Mg~0,065 нм) [6].

Для более подробного изучения задержания солей щелочноземельных металлов при концентрации менее 4 г/дм³ был построен рис. 2.





$$1 -$$
SrCl₂; $2 -$ BaCl₂; $3 -$ CaCl₂; $4 -$ MgCl₂

Fig. 2. Dependence of the retention capacity (*R*) of the nanofiltration membrane for chlorides of various alkaline earth metals in the low concentration range: 1 — SrCl₂; 2 — BaCl₂; 3 — CaCl₂; 4 — MgCl₂

На рисунке 2 для хлоридов кальция и магния наблюдается падение задерживающей способности с увеличением их концентрации, тогда как для стронция и бария она находится на постоянном уровне. Такое различие связанно, по всей видимости, с более крупным размером ионов исследуемых солей и, соответственно, с менее существенным влиянием степени их гидратации.

С целью демонстрации влияния заряда аниона на задерживающую способность НФ-мембраны по различным солям магния был построен график на рис. 3.



Рис. 3. Зависимость задерживающей способности (*R*) НФ-мембраны по различным солям магния:

 $1 - MgSO_4; 2 - MgCl_2; 3 - Mg(NO_3)_2$

Fig. 3. Dependence of the retention capacity (*R*) of the nanofiltration membrane for various magnesium salts: 1 — MgSO₄; 2 — MgCl₂; 3 — Mg(NO₃)₂ Из рисунка 3 заметна более высокая задерживающая способность по двухзарядным анионам по сравнению с однозарядными, что связано с возрастанием влияния электростатического механизма задержания при увеличении заряда аниона.

Известно, что основной солевой фон жидких радиоактивных отходов (ЖРО) составляет нитрат натрия, поэтому весьма интересно было также определить задерживающую способность НФ-мембраны по щелочноземельным металлам в зависимости от концентрации электролита. Полученная зависимость представлена на рис. 4.



Рис. 4. Зависимость задерживающей способности (*R*) НФ-мембраны по Mg(NO₃)₂ (1 г/ дм³) от концентрации NaNO₃, pH = 3 Fig. 4. Dependence of the retention capacity (*R*) of the nanofiltration membrane for Mg(NO₃)₂ (1 g/dm³) on NaNO₃ concentration, pH = 3

Из рисунка 4 видно небольшое уменьшение задерживающей способности НФ-мембраны при увеличении концентрации нитрата натрия, что связанно, по всей видимости, с увеличением влияния диффузии в более концентрированных растворах. Такое несущественное влияние концентрации электролита обусловлено низкой задерживающей способностью мембраны по нитрату натрия (< 30 %) [5].

По результатам работы определена высокая задерживающая способность НФ-мембраны по различным солям щелочноземельных металлов, причем с увеличением заряда аниона степень задержания существенно возрастает, что говорит о более эффективном извлечении НФ-мембраной многозарядных ионов по сравнению с однозарядными. Свой вклад в задерживающую способность вносит процесс формирования двойного электрического слоя, эффективный размер ионов, на который существенное влияние оказывает степень их гидратации, и диффузионные процессы переноса массы через поверхность НФмембраны и двойной электрический слой.

Наиболее эффективно НФ-мембрана задерживает все исследуемые соли при значении их концентраций в растворе не более 1 г/дм³. С увеличением концентрации нитрата натрия задерживающая способность по щелочноземельным металлам практически не изменяется, что связанно с высокой пропускной способностью НФ-мембраны по однозарядным ионам.

Таким образом, процесс нанофильтрации может быть использован для эффективного удаления из растворов солей щелочноземельных металлов на фоне преобладающих количеств соединений однозарядных ионов.

Литература

- 1. Рябчиков Б. Е. Современная водоподготовка. М.: ДеЛи плюс, 2013. 680 с.
- 2. Брык М. Т., Нигматулин Р. Р. Нанофильтрация и нанофильтрационные мембраны // Химия и технология воды. 1995. Т. 17, № 4. С. 375–396.
- 3. Al-Rashdi B. A. M., Johnson D. J., Hilal N. // Desalination. 2013. No. 315. P. 2–17.
- Pérez-González A., Ibáñez R., Gómez P., Urtiaga A. M., Ortiz I., Irabien J. A. // Journal of Membrane Science. 2015. Vol. 473. P. 16–27.
- 5. Милютин В. В., Некрасова Н. А., Каптаков В. О. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 6. С. 552–555.
- 6. Фримантл М. Химия в действии. В 2 ч. Ч. 2: пер. с англ. М.: Мир, 1998. 620 с.

Сведения об авторах

Каптаков Виктор Олегович

инженер первой категории, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, V.Kapt@yandex.ru

Милютин Виталий Витальевич

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

Некрасова Наталья Анатольевна

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

Kaptakov Victor Olegovich

Engineer of First Category, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, V.Kapt@yandex.ru

Milyutin Vitaly Vitalevich

Dr. Sci. (Chem.), Head of Laboratory, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, vmilyutin@mail.ru

Nekrasova Natalia Anatolievna

PhD (Chem.), Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, nnekrassova@gmail.com

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.141-145 УДК 66.081 + 544.58

В. О. Каптаков, В. В. Милютин, П. Г. Зеленин

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

НАНОФИЛЬТРАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Аннотация. Работа посвящена исследованию нанофильтрации (НФ) органических соединений, в том числе поверхностно-активных веществ из водных растворов. Определено влияние концентрации электролита и значения pH раствора на задерживающую способность нанофильтрационной мембраны по оксалат- и ЭДТА-ионам. Ключевые слова: нанофильтрация, полимерная мембрана, органические соединения,

поверхностно-активные вещества, извлечение.

V. O. Kaptakov, V. V. Milyutin, P. G. Zelenin

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, Russia

NANOFILTRATION EXTRACTION OF ORGANIC COMPOUNDS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Abstract. The work is devoted to the study of nanofiltration (NF) of organic compounds, including surface-active substances from aqueous solutions. The effect of electrolyte concentration and pH of the solution on the retention capacity of the nanofiltration membrane in oxalate and EDTA ions, was determined.

Keywords: nanofiltration, polymer membrane, organic compounds, surfactants, recovery.

В составе жидких радиоактивных отходов (ЖРО), как правило, присутствуют различные комплексообразующие соединения (ЭДТА, щавелевая кислота и др.), а также поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые негативно влияют на процессы очистки ЖРО [1]. В связи с этим задача извлечения органических соединений из растворов является весьма важной и актуальной. В настоящей работе для ее решения использовали метод нанофильтрации (НФ). В ходе проведения экспериментов изучали влияние рН раствора и концентрации фонового электролита на задерживающую способность НФ-мембраны

Для изучения извлечения компонентов из растворов методом НФ использовали нанофильтрационную полимерную мембрану производства компании «РМ Нанотех», г. Владимир, Россия. Мембрану испытывали в составе лабораторной установки, состоящей из НФ-модуля типа NanoNF-1812 с полезной площадью фильтрации 0,3 м²; циркуляционного насоса и манометров на входе и выходе модуля. По результатам периодически отбираемых при проведении экспериментов проб рассчитывали значение задерживающей способности (R) НФ-мембраны по соответствующему компоненту по формуле:

$$R = (1 - C_{\oplus} / C_0) \times 100 \%$$
,

где C_{ϕ} , C_0 — концентрация компонента в фильтрате после мембраны и в исходном растворе соответственно.

Концентрации по ЭДТА- и оксалат-ионам при высоком содержании их в исходном растворе определяли методом объемного титрования, при более низких концентрациях — фотометрическим методом. Для определения концентрации ПАВ применяли фотометрический метод.

Измерения pH растворов проводили с использованием иономера марки «Экотест 2000». Для приготовления модельных растворов использовали дистиллированную воду и реагенты квалификации «ч. д. а» или «х. ч.».

В первую очередь, в ходе проведения экспериментов определили зависимость задерживающей способности (R) НФ-мембраны от исходной концентрации различных органических соединений (рис. 1).



Рис. 1. Зависимость задерживающей способности (*R*) НФ-мембраны от исходной концентрации по органическим соединениям: *1* — ОП-10; 2 — ЭДТА; 3 — С₂О₄; 4 — АПАВ
Fig. 1. Dependence of the retention capacity (*R*) of the nanofiltration membrane on the initial concentration for organic compounds: *1* — ОП-10; 2 — ЕDTА; 3 — С₂О₄; 4 — anionic surfactants

Полученные результаты показывают стабильно высокую задерживающую способность НФ-мембраны по ОП-10 и ЭДТА-ионам, более 97 % при их исходной концентрации менее 1,2 г/дм³. Задерживающая способность по АПАВ и оксалатионам несколько ниже, однако также находится на постоянном уровне, более 81 %, в диапазоне концентраций менее 1 г/дм³. Падение задерживающей способности по АПАВ в области более высоких концентраций обусловлено увеличением влияния процесса массопереноса через поверхность НФ-мембраны в более концентрированных растворах.

При исследовании влияния pH раствора на задерживающую способность НФ-мембраны по оксалат- и ЭДТА-ионам были получены результаты, представленные на рис. 2.



Рис. 2. Зависимость задерживающей способности (*R*) НФ-мембраны от pH раствора по органическим соединениям:

$$1 - ЭДТА (C = 0,8 г/дм^3); 2 - C_2O_4 (C = 0,9 г/дм^3)$$

Fig. 2. Dependence of the retention capacity (*R*) of the nanofiltration membrane on solution pH for organic compounds: $1 - EDTA (C = 0.8 \text{ g/dm}^3); 2 - C_2O_4 (C = 0.9 \text{ g/dm}^3)$
На приведенных графиках видно, что задерживающая способность по ЭДТА-ионам практически не меняется с увеличением значения pH раствора, тогда как для оксалат-ионов в диапазоне pH 2–8 задерживающая способность интенсивно увеличивается. Наблюдаемое явление, по всей видимости, связанно с переходом щавелевой кислоты (H₂C₂O₄, pH ~ 2,3) в гидрооксалат натрия (NaHC₂O₄, pH ~ 3,5) и дальнейшим образованием оксалата натрия (Na₂C₂O₄, pH \geq 11,5). Полученные результаты говорят о более высокой эффективности применения НФ-мембран для очистки растворов от оксалат-ионов в щелочной среде.

Была получена зависимость задерживающей способности НФ-мембраны по исследуемым органическим соединениям в зависимости от концентрации в растворе нитрата натрия. Полученные результаты представлены на рис. 3.



Рис. 3. Зависимость задерживающей способности (*R*) НФ-мембраны от концентрации NaNO₃ по органическим соединениям: $1 - C_2O_4$ ($C = 1 \text{ г/дм}^3$); $2 - \Im ДTA$ ($C = 0.5 \text{ г/дм}^3$) Fig. 3. Dependence of the retention capacity (*R*) of the nanofiltration membrane on NaNO₃ concentration for organic compounds:

 $1 - C_2O_4$ (C = 1 g/dm³); 2 - EDTA (C = 0.5 g/dm³)

По полученным результатам видно возрастание задерживающей способности по оксалат- и ЭДТА-ионам с увеличением концентрации нитрата натрия в растворе до 10–20 г/дм³, что связанно, по всей видимости, с увеличением влияния диффузионного механизма задержания. Представленные данные говорят о возможности эффективного извлечения органических соединений из растворов с высоким солевым фоном.

По результатам данной работы показана высокая эффективность применения процесса НФ для извлечения органических соединений, в том числе и поверхностно-активных веществ, из водных растворов. Наибольшая задерживающая способность по оксалат-ионам наблюдается в щелочных средах, как и для ЭДТА-ионов. Задерживающая способность по оксалатам возрастает с увеличением общего солевого фона более 10 г/дм³, что соответствует составу высокосолевых ЖРО.

Литература

1. Милютин В. В., Рябчиков Б. Е., Козлов П. В. Современные методы переработки жидких радиоактивных отходов. Озёрск, 2015. 126 с.

Сведения об авторах

Каптаков Виктор Олегович

инженер первой категории, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, V.Kapt@yandex.ru **Милютин Виталий Витальевич** доктор химических наук, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, vmilyutin@mail.ru **Зеленин Петр Григорьевич** стажёр-исследователь, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, p.zelenin@outlook.com

Kaptakov Victor Olegovich

First Category Engineer, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, V.Kapt@yandex.ru

Milyutin Vitaly Vitalevich

Dr. Sci. (Chem.), Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, vmilyutin@mail.ru

Zelenin Petr Grigorevich

Research Assistant, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, p.zelenin@outlook.com

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.145-151 УДК 661.882:668.816

Е.С. Щукина, Ю.Г.Киселев

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

ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНОСИЛИКАТНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ

Аннотация. Для развития современных отраслей техники требуются новые материалы функционального назначения. Так, при изготовлении материалов с герметизирующими и защитными свойствами в их состав вводятся различные наполнители, каждый из которых выполняет определенную роль. Показана возможность получения композиционного наполнителя, который может значительно повысить качество материалов при эксплуатации, в том числе в экстремальных условиях Арктики.

Ключевые слова: титанит, титаносиликатный наполнитель, рутил, кремнезем, клеи и герметики.

E. S. Shchukina, Yu. G. Kiselev

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

OBTAINING A TITANOSILICATE FILLER FOR FUNCTIONAL MATERIALS

Abstract. The development of modern branches of technology requires new functional materials. Production of the materials with sealing and protective properties tends to use various fillers in their composition, each of which performs a specific role. The possibility of obtaining composite filler, which can significantly improve the quality of a material during operation, including extreme conditions of the Arctic, is shown.

Keywords: titanite, titanosilicate filler, rutile, silica, glues and sealants.

широко используются различных областях Наполнители В промышленности — производстве лакокрасочных и строительных материалов, пластмасс, резины, бумаги и т. д. Производство таких материалов относится к разряду малотоннажных, а специфические свойства гарантируют высокое качество продукции, выпускаемой с их участием. В частности, при изготовлении материалов с герметизирующими и защитными свойствами в их состав вводятся различные наполнительные добавки, каждая ИЗ которых выполняет определенную роль, что в совокупности значительно повышает их качество при эксплуатации материалов в экстремальных условиях, в том числе и в условиях Арктической зоны. Наиболее распространенными наполнителями, которые используются в технологии получения покрывных, клеевых и герметизирующих составов, являются диоксид титана и кремнезем [1]. Как правило, они вводятся в виде индивидуальных добавок. Получение таких добавок-наполнителей осуществляется по достаточно сложным и затратным технологическим схемам [2], что повышает их стоимость. С другой стороны, отсутствие специальных марок наполнителей со свойствами, придающими изделиям функциональный характер, не позволяет обеспечить их высокое качество.

На наш взгляд, большой интерес представляют не индивидуальные соединения, а композиции, содержащие оксиды титана и кремния, полученные при их совместном осаждении. При использовании таких композиций за счет синергетического эффекта совместное действие полезных факторов существенно превосходит простую сумму действий каждого из них. Решающую роль в повышении функциональных свойств защитных и герметизирующих материалов играют структура наполнителя, дисперсность и пористость его частиц, определяющие степень его связи с органическим связующим (масленое число), содержание водорастворимых соединений и др. [3].

В статье приведены результаты исследований получения композиционного титаносиликатного наполнителя, изучения физико-химических и технических свойств.

Объекты и методики исследования

При выполнении работы использовали реальное титановое сырьё — минеральный концентрат сфена (титанит), который выделяется при комплексной переработке апатитонефелиновых руд Хибинского месторождения [4]. Титанит — титаносиликат кальция (CaTiSiO₅) — содержит, мас. %: 31,5 TiO₂, 28,9 CaO, 29,0 SiO₂, а также примесные минералы — эгирин и полевые шпаты до 3 мас. %. Методика приготовления из него композиционного осадка заключается в следующем. Титанит измельчали в шаровой мельнице, после чего отсеивали на сите фракцию менее 40 мкм. Навеску измельченного титанита загружали в нагретую до 90 °C соляную кислоту концентрации 30 % HCl до соотношения T : $V_{\pi} = 1 : 3$, выдерживали при перемешивании в режиме кипения (102–104 °C) в течение 10 ч [5]. В указанных условиях наблюдается формирование композиционного титаносиликатного осадка (TCO). Осадок отделяли и промывали водой от маточного раствора. TCO сушили в течение 24 ч на воздухе, после чего прокаливали при 850 °C в муфельной печи и измельчали прокаленный продукт с помощью лабораторной вибрационной мельницы типа KM-1.

Для изучения фазового состава полученных продуктов использовали дифрактометр Shimadzu XRD-6000, растровый электронный микроскоп LEO 420 фирмы ZEISS. Также использовали методы ИК-спектрометрии — спектрофотометр UR-20 "Karl Zeiss", Yena. Поверхностные свойства устанавливали по результатам «сорбции — десорбции» азота (метод БЭТ) на приборе Tristar 3020 V1.03. Размерность частиц определяли на лазерном анализаторе SHIMADZU SALD-201V. Химический состав пролуктов MAKC-G-V. устанавливали с помощью спектроскана Технические характеристики продукта определяли по методикам, приведенным в ТУ 2311-001-04694196-2016 «Диоксид титана марки ТРК».

Обсуждение результатов

Механизм формирования твердых фаз в исследуемых сильно кислотных средах у кремния и титана (IV) примерно одинаковый: образование полимерных цепочек посредством мостиковых связей Ме-О-Ме- — укрупнение полимерных частиц с образованием коллоидных частиц — формирование крупнодисперсного гидратированного осадка $MeO_2 \cdot nH_2O$. Отличие состоит в кинетике фазообразования. Из-за более низкой растворимости кремний по скорости формирования осадка опережает титан (IV). Однако их совместное присутствие в системе вызывает взаимное влияние на процесс фазообразования, в частности, снижается устойчивость титан (IV), что сопровождается формированием титановой кристаллической фазы диоксида титана в виде рутила или его смеси с анатазом [6].

По данным рентгенофазового анализа исследуемый воздушно-сухой порошок ТСО состоит из двух фаз, одна из которых соответствует рутилу (угол 2 Θ , град — 27,58, 36,34, 54,44), а вторая — рентгеноаморфная фаза кремнезема (рис. 1). Присутствие примесных минеральных фаз не обнаружено изза их низкого содержания в образце.



Рис. 1. Рентгенограмма воздушно-сухого TCO Fig. 1. XRD pattern of dry air titanosilicate precipitate

Проведен термолиз ТСО (рис. 2) и установлены потери массы образца. Эндотермический пик на термограмме обусловлен удалением физически адсорбированной и координационно-связанной воды. Потери массы 4,21 мас. % в интервале температуры от 52,2 до 129,7 °С. Другой широкий экзотермический пик при температуре 500–600 °С свидетельствует о постепенном уплотнении структуры рутила. Общие потери массы в интервале изменения температуры от 200 до 900 °С 4,68 мас. %. Полученные данные свидетельствуют, что выделенный в процессе взаимодействия титанита с соляной кислотой осадок представляет собой мало

гидратированный продукт состава (моль) TiO₂· 1,1SiO₂· 0,8H₂O. Удельная поверхность свежеосажденного образца равна 31,7 м²/г.

Для проведения дальнейших исследований порошки TCO прокалили при 850 °C в течение 2 ч. Отмечено, что спекание частиц не наблюдается. За счет примеси железа (III) цвет порошка изменился от белого до слегка кремового. Химический состав TCO в расчете на оксиды приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав фракций ТСО

Table 1

Chemical composition of titanosilicate sediment fractions

Компонент	TiO ₂	SiO ₂	Al_2O_3	P_2O_5	Fe ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	CaO
Содержание, мас. %	54,19	44,11	0,47	0,23	0,16	0,34	0,08

Примечание. Пробы прокалены при 850 °С.

На ИК-спектрах (рис. 3) в области 3497 и 1642 см⁻¹ отмечаются рефлексы, которые относятся к валентным и деформационным колебаниям молекул воды и ОН-групп. Все остальные значимые рефлексы относятся к аморфному соединению — опалу. Незначительные по интенсивности эндоэффекты в области 537–472 см⁻¹ относятся к мостиковой связи Ті-О. Низкая интенсивность, по всей вероятности, связана с наличием плотного оболочкового аморфного покрытия на мелких кристалликах рутила.



Для определения морфологии частиц композиции и её технических характеристик образец измельчали в течение 2 ч, масса образца 1,5 г. Судя по микрофотографии (рис. 4), частицы представляют собой агломераты из фрагментов достаточно правильной формы, что характерно для кристаллических веществ, в данном случае для частиц рутила. При этом на их поверхности сформировано оболочковое покрытие аморфного кремнезема. Средний размер моночастиц не превышает 1 мкм.



Рис. 4. SEM-изображение частиц образца титаносиликатной композиции (1) Fig. 4. SEM image of the particles of the titanosilicate composition (1) sample

Данные, полученные на сканирующем микроскопе, подтверждаются результатами лазерного анализа образцов на приборе SHIMADZU SALD-201V (рис. 5), на основании которых можно констатировать, что образец композиции более чем на 90 % представлен достаточно узкой фракцией размером 0,4–1 мкм.



Рис. 5. Распределение частиц композиции по размерам Fig. 5. The distribution of the composition particles according to size

Определялась также удельная поверхность образцов ($S_{yg.}$) и показатели поровой системы — общий объем пор (V) и средний диаметр пор (D). Полученные результаты представлены в табл. 2. Поскольку у рутила $S_{yg.}$ не превышает 2 м²/г, то основной вклад в этот показатель вносят частицы аморфной фазы кремнезема. Основываясь на данных, приведенных на рис. 6 (показатель D частиц по результатам адсорбции и десорбции азота), можно констатировать, что на поверхности частиц композиции превалируют мезопоры с перетяжкой. Вклад микропор в показатель удельной поверхности $S_{Mикр.}$ примерно равен 1,30 м²/г.

Таблица 2

Поверхностные свойства титаносиликатных композиций

Table 2

Surface properties of titanosilicate compositions

Образец	<i>S</i> _{уд.} , м ² /г	<i>V</i> , см ³ /г (общий) <i>V</i> , см ³ /г (общий)		<i>D</i> , нм	<i>D</i> , нм
	-	по адсорбции	по десорбции	по адсорбции	по десорбции
TCO [*] _{исх.}	31,7	0,045	0,044	21,31	20,92
1	17,75	0,068	0,069	16,48	14,34

ТСО^{*}исх. — титаносиликатный осадок без термообработки.



Распределение пор приведено на рис. 7. Пик при 4 nm (артефакт) подтверждает наличие в форме мезопор перетяжки. Основное количество пор имеют размер, изменяющийся в пределах 10-35 nm. Определены основные титаносиликатных композиций свойства (табл. 3) применительно к использованию его в качестве композиционного наполнителя для клеев и герметиков. Регламентируемые показатели свойств (ВРВ, рН и МЧ) наполнителя находятся на уровне требуемых значений.

Таблица 3

Свойства полученных титаносиликатных композиций

Table 3

число

34,5

25-35

№ образца	Рутил, мас. %	SiO _{2,} мас. %	Nb ₂ O ₅ / TiO ₂ , мас. %	Водорастворимые вещества (ВРВ), мас. %	pН	Масляное числ (МЧ) г/100 г образца

0.63

_

0.30

Не более 0,5

6,60

6,5–7

44,11

непрозрачных функциональных материалов.

54,19

98

Properties of the obtained titanosilicate compositions

марки трк								
Дополн	ительно	опред	целены	пигментные	характе	еристи	ки і	композиции
(укрывастость	и разбел	ивающа	ая спос	обность — разбе	ел) по ме	тодика	мГО	CT 9808-84.
Приведенные	ниже	велич	ины с	свидетельствую	т о т	ом, ч	то і	полученные
наполнители	могут	играть	роль	матирующего	компон	нента	при	получении

1

ТУ TiO₂

№ образца	Укрывистость, г/м ²	Разбел, усл. ед.
1	88,5	400

Для определения возможности использования полученной композиции в качестве наполнителя, в частности, непрозрачных клеев и герметиков наработана лабораторная партия продукта, которая предназначена для проведения испытаний в ОАО «Композит». При разработке рецептуры клеевых и герметизирующих составов следует учитывать содержание в композиции оксидных компонентов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и правительства Мурманской области в рамках научного проекта № 17-43-510977.

Литература

- 1. Сборник трудов международной научно-практической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии» / под редакцией О. В. Гладковой. Нижний Новгород, 2013. 227 с.
- 2. Матвеев В. А., Кременецкая И. П., Майоров Д. В. Об использовании аморфного кремнезема продукта кислотной переработки нефелина в производстве строительных и технических материалов // Депонированная рукопись. № 260-В2012. 04.06.2012.
- Чуппина С. В. Физико-химические закономерности формирования и деградации органосиликатных покрытий в системе полиорганосилоксан силикат — оксид: дис. ... д-ра хим. наук. СПб.: ИХС РАН, 2009. 300 с.
- 4. Изучение взаимодействия сфена с соляной кислотой / Л. Г. Герасимова и др. // Химическая технология. 2005. № 9. С. 26.
- 5. Локшин Е. П., Седнева Т. А. Особенности перехода анатаза в рутил // Журнал общей химии. 2011. Т. 81, № 9. С. 1409–1414.
- Titanium-containing fillers. Production and properties / L. G. Gerasimova et al. // International Scientific Publications. Materials, Methods, Technologies. 2016. No. 10. P. 104–111.

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, shuki_es@chemy.kolasc.net.ru

Киселев Юрий Геннадьевич

инженер, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, kiselev_yg@chemy.kolasc.net.ru

Shchukina Ekaterina Sergeevna

PhD (Eng.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, shuki_es@chemy.kolasc.net.ru

Kiselev Yuri Gennadievich

Engineer, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, kiselev_yg@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.152-158 УДК 66.091:546.34'73

Р. И. Корнейков, В. В. Ефремов

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

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО КОБАЛЬТАТА ЛИТИЯ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА

Аннотация. Синтезирован наноразмерный кобальтат лития стехиометрического состава комбинированным способом, основанный на использовании золь-гель метода с твердофазным окончанием. Определены основные параметры (средний размер частиц, удельная площадь, удельная статическая электропроводность, наиболее вероятные времена релаксации). Определены температурные режимы обработки, обеспечивающие сохранение высокоразвитой удельной поверхности, наноразмерности и сопоставимость значений теоретической и экспериментальной плотностей. Изучены электрофизические свойства синтезированного кобальтата лития. Установлено, что в электропроводность дают свой вклад три механизма проводимости: частотно-независимая σ_0 , ионный транспорт по межзеренным границам σ_b .

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, катодные материалы, кобальтат лития, импеданс-спектроскопия.

R. I. Korneikov, V. V. Efremov

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NANOSIZED LITHIUM COBALTATE OF STOICHIOMETRIC COMPOSITION

Abstract. We have synthesized nano-sized lithium cobaltate of stoichiometric composition by combined method, based on the use of the sol-gel method with a solid-phase finish. The main parameters (average particle size, specific area, specific static conductivity, most probable relaxation times) were determined. The temperature regimes of processing, which ensure the preservation of a highly developed specific surface area, nanoscale size, and comparability of the values of theoretical and experimental densities, were determined. The electrophysical properties of the synthesized lithium cobaltate, were studied. It was found that three conduction mechanisms contribute to the electrical conductivity: frequency-independent σ_0 , ion transport of grain volume σ_g and ion transport along grain boundaries σ_b .

Keywords: Li-ion battery, cathode materials, lithium cobaltate, impedance spectroscopy.

Литий-ионные аккумуляторы, обладая высокими удельными емкостными и мощностными характеристиками, занимают одно из лидирующих мест среди источников тока для устройств портативной техники [1–3]. Важной задачей при синтезе кобальтатов лития стехиометрического состава является перевод кобальта в наивысшую степень окисления. Так, согласно [4] LiCoO₂ получают твердофазным синтезом путем обжига смеси оксида кобальта с литийсодержащими соединениями, например гидроксида или карбоната лития, в течение длительного времени при 600-900 °С. Такие подходы получения кобальтата лития, используемого в качестве катодного материала в литий-ионных аккумуляторах, достаточно сложны и энергетически затратны и не обеспечивают необходимой дисперсности конечного продукта [5]. Способом получения кобальтата лития, который устраняет недостатки твердофазного синтеза, является золь-гель технология. Этот процесс сокращает время тепловой обработки и требует более низких температур. Однако метод предусматривает использование дорогостоящих сильных окислителей [6, 7]. Поэтому цель работы заключалась в синтезе монофазного наноразмерного кобальтата лития стехиометрического состава (соотношение Li^+ : $Co^{+3} = 1$) более простым способом, основанным на использовании золь-гель метода с твердофазным окончанием, и исследовании физических и электро-химических свойств синтезированных соединений.

Синтез кобальтата лития стехиометрического состава проводили предварительным переводом кобальта в высшую степень окисления кислородом воздуха в щелочной среде гидроксида лития (Li : Co = 10 : 1) при температуре 90 °C, непрерывном перемешивании и барботировании и образованием высокогидратированного гидрокида кобальта с последующим формированием в результате частичной потери воды прекурсора оксогидроксида кобальта [8]. После чего осуществляли замещение протонов гидроксогрупп прекурсора на катионы лития. Дальнейшие стадии упаривания, прокаливания при 500 °C и отмывки от маточного электролита приводили к образованию целевого продукта.

Исследования фазового состава синтезированных соединений проводили на дифрактометре ДРОН-2 и ДРОН-3 с СиК_α-излучением и графитовым монохроматором, скорость движения счетчика составляла 2 град·мин⁻¹. Идентификацию фаз проводили с использованием банка данных JCPDS. При химическом анализе использовали масс-спектрометрическую систему с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) с динамической реакционной системой ELAN 9000 DRC-е фирмы PerkinElmer, а также плазменный эмиссионный спектрометр ICPS-9000 фирмы Shimadzu, Япония.

Согласно результатам рентгенофазового анализа конечный продукт соответсвеут монофазному кобальтату лития стехиометрическому состава LiCoO₂ (рис. 1). Это также подтверждается результатами химического анализа: Li₂O — 15,24 %, Co₂O₃ — 84,72 %.



Рис. 1. Дифрактограмма кобальтата лития стехиометрического состава Fig. 1 XRD powder pattern of lithium cobalt oxide of stoichiometric composition

Изучение морфологии и гранулометрического состава частиц синтезированного порошкового материала осуществляли на цифровом сканирующем электронном микроскопе SEM LEO-420 (Германия). Полученные изображения свидетельствуют о том, что размерность частиц кобальтата лития неоднородна и четко выражена агломеция (рис. 2).



Рис. 2. SEM-изображение LiCoO₂ при разном увеличении Fig. 2. SEM images of LiCoO₂

Удельную поверхность порошков определяли методом термической десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности FlowSorb II 2300 фирмы Micrometritics (США). Средний размер частиц вычисляли по формуле прокаленных при различной температуре образцов:

 $d = \mathbf{K} / S D_x,$

где d — средний диаметр частиц; К — коэффициент формы частиц, равный 6 для сферических и кубических частиц; S — величина удельной поверхности; D_x — рентгеновская плотность соединения. Таблетирование синтезированных образцов осуществляли в пресс-формах при давлении 1 т⁻см⁻². Расчет геометрической плотности таблетированных и прокаленных образцов осуществляли по формуле:

$$\rho_{e} = m / \pi R^{2} h,$$

где ρ_{ϵ} — геометрическая плотность; *m* — масса; *R* — радиус; *h* — высота таблетированного образца.

В таблице 1 представлены некоторые физические характеристики образцов кобальтата лития. Порошкообразный образец, прокаленный при 500 °С в течение 1,5 ч обладает высокими значениями удельной поверхности в отличие от образца, прокаленного при 800 °С. Значительное снижение удельной поверхности связано с существенным увеличением среднего размера частиц кобальтата лития (табл. 1). Далее прокаленные при различных температурах образцы таблетировали, подвергали термообработке для спекания при 800 °С в течение 1 ч и рассчитывали их геометрическую плотность.

Таблица 1

Физические характеристики образцов кобальтата лития

Table 1

	Характеристика LiCoO2						
Tenucophotorico °C	порошкооб	таблетированный					
Термооораоотка, С	удельная поверхность,	средний размер	геометрическая				
	м ² ·г ⁻¹	частиц, нм	плотность, $\Gamma \cdot (cM^3)^{-1}$				
	Образе	ц 1					
500	22,09	54	4,90				
Образец 2							
800	1,97	602	2,72				

The physical parameters of the samples of lithium cobalt oxide

Установлено, что величина плотности таблетированного образца, полученного из прокаленного при 500 °С порошка кобальтата лития, практически близка к рентгеновской (5,057) и составляет 97 % от ее значения (образец 1). Величина плотности у таблетированного образца, полученного из прокаленного при 800 °С порошка LiCoO₂, существенно ниже и составляет 54 % от теоретического значения (образец 2). Исходя из предположения, что существенное расхождение значений экспериментальной (геометрической) и теоретической (рентгеновской) плотностей образца будет приводить к снижению электрохимических свойств, измерение электропроводности проводили на таблетированном образце 1.

Для изучения электропроводности исследована дисперсия комплексного импеданса $Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega)$ LiCoO₂, синтезированного золь-гель методом с твердофазным окончанием, в диапазоне частот 1–10⁷ Гц в режиме ступенчатого нагрева с помощью импедансметра Solartron-1260.

На рисунке 3 представлен годограф импеданса керамического LiCoO₂. На комплексной Z''-Z'-диаграмме импеданса у образца 1 обнаруживается два релаксационных процесса (высокочастотный и низкочастотный) Дебаевского типа в виде дуг полуокружности. Кроме того, на диаграмме видно, что высокочастотная часть дуги берет свое начало не в нуле. Это свидетельствует о том, что данный образец обладает частотно-независимой проводимостью.

Анализ диаграмм импеданса в рамках теории электрических цепей показал, что экспериментальная зависимость $Z^*(\omega)$ хорошо аппроксимируется эквивалентной схемой замещения с двумя последовательно соединенными ячейками, содержащими параллельно включенное сопротивление R и элемент постоянной фазы СРЕ, и последовательно включенным сопротивление R_0 (рис. 4). Дуги окружностей образуют параллельные цепочки R — СРЕ, сопротивление R_0 характеризует частотно-независимую проводимость. Использование в эквивалентной схеме элемента постоянной фазы СРЕ вместо конденсатора необходимо для достижения наилучшего согласия между расчетными и экспериментальными зависимостями.





Рис. 4. Эквивалентная схема замещения. Fig. 4. Equivalent circuit of the substitution

полученная при 25 °C Fig. 3 The complex impedance diagram of LiCoO₂ obtained at 25°C

Рис. 3. Диаграмма комплексного импеданса LiCoO₂,

Наблюдаемый высокочастотный релаксационный процесс Дебаевского типа характеризует ионная проводимость в объеме зерна, тогда как низкочастотный релаксационный процесс связан с ионной проводимостью по границам зерен. Сопротивления *R* отражают процессы зарядового транспорта, а CPE – емкостные вклады зерен и межзеренных границ. То есть объект, который характеризует представленная эквивалентная схема замещения (рис. 4), обладает вкладом трех механизмов проводимости в общую электропроводность.

1. Частотно-независимая проводимость. Это транспорт таких носителей заряда, которые не поляризуют электроды и для которых сформированный ионами двойной электрический слой полностью проницаем. Вероятнее всего, такими носителями являются свободные электроны, которые в той или иной концентрации, присутствуют в любом реальном объекте. Вклад этого механизма в адмиттанс есть $G_0 = 1 / R_0$.

2. Ионный транспорт объема зерна, статический объёмный вклад которого в адмиттанс $G_g = 1 / R_1$.

3. Ионный транспорт по межзеренным границам, статический объёмный вклад которого в адмиттанс $G_b = 1 / R_2$.

При экстраполяции дуги полуокружностей до пересечения с осью абсцисс (в $\omega \to 0$ приближении) были определены значения сопротивлений, а значения емкостей — из уравнения $\omega_{max}RC = 1$. Частоту ω_{max} , соответствующую максимуму на дугах окружностей, связывают с наиболее вероятным временем релаксации т соотношением $\omega_{max}\tau = 1$. Тем самым, из анализа диаграммы импеданса, полученной при комнатной температуре, были рассчитаны значения удельных статических проводимостей σ_{sv} (табл. 2), характеризующие процесс ионного транспорта в объеме керамического LiCoO₂.

Таблица 2

Электрофизические характеристики образца LiCoO₂, синтезированного при 500 °C *Table 2*

The electrophysical characteristics of the lithium cobalt oxide synthesized at 500 °C

	<i>R</i> ₀ , Ом	<i>R</i> ₁ , Ом	<i>R</i> ₂ , Ом	σ ₀ , См/м	σ_g , См/м	σ _b , См/м	τ_1, c	τ_2, c
25 °C	130	1900	3670	1,74	0,12	0,062	2,1E-7	4E-5
25 °C	130	1830	3040	1,74	0,124	0,075	7,96E-8	1,61E-5
вакуум								
150 °C	60	460	2000	3,78	0,49	0,114	2,61E-8	3,18E-7

Кроме того, для исследуемого образца LiCoO₂, синтезированного при 500 °C, проводились измерения комплексного импеданса в условиях вакуума. Результаты измерений представлены на Z''-Z'-диаграмме (рис. 5), полученной при комнатной температуре. Результаты анализа диаграммы импеданса приведены в табл. 2. Сравнивая рисунки 3 и 5 можно видеть, что диаграммы комплексного импеданса качественно подобны. При выдержке LiCoO₂ в условиях вакуума в течении 1 ч произошли незначительные уменьшения сопротивлений R₁ и R₂ (см. табл. 2), но в целом величины импеданса практически идентичны. Небольшой рост может свидетельствовать, что в данном электропроводности образце электропроводимости может осуществляться незначительная часть по кислородным вакансиям. Создав вакуум, мы увеличили их количество, таким образом, и электропроводность незначительно подросла.



Рис. 5. Диаграмма комплексного импеданса LiCoO₂, полученная при 25 °C в условиях вакуума при выдержке в течение 1 ч Fig. 5. Complex impedance diagram of LiCoO₂ obtained at 25 °C and holding in vacuum for 1 hour

С повышением температуры на Z''-Z'-диаграмме высокочастотная и низкочастотная дуги становятся хуже разрешены в связи с близостью их наиболее вероятных времен релаксации. Тем не менее, сравнивая рисунки 3 и 5 исследуемого образца, видно, что диаграммы комплексного импеданса попрежнему качественно подобны. При этом полуокружности «сужаются», что свидетельствует об увеличении электропроводности LiCoO₂. Если посмотреть на величину Z_0 , то видно, что импеданс снизился со ~ 130 до ~ 60 Ом (при увеличении температуры на 135 °C (рис. 6)). Статическая объемная ионная электропроводность зерна увеличилась в 4 раза. А статическая ионная электропроводность по межзеренным границам выросла незначительно, меньше чем в 2 раза. Это вполне соотносится с нашим предположением. Поскольку межзеренные границы, по своей сути, представляют из себя макродефект, имеющий большое количество точечных дефектов (вакансий, обрывов связей и пр.), следовательно, изменение температуры должно слабо отразиться на ионной электропроводности по межзеренным границам.



Рис. 6. Диаграмма комплексного импеданса LiCoO₂, полученная при 150 °C Fig. 6. The complex impedance diagram of LiCoO₂ obtained at 150 °C

Таким образом, синтезированы образцы кобальтата лития стехиометрического состава комбинированным способом, основанным на использовании золь-гель метода с твердофазным окончанием. Определены и рассчитаны физические параметры полученных соединений, определены температурные режимы обработки, обеспечивающие сохранение высокоразвитой удельной поверхности, наноразмерности частиц и сопоставимость значений теоретической и экспериментальной плотностей. Проведены электрофизические измерения с помощью импеданс-спектроскопии LiCoO₂. Установлено, что в электропроводность дают свой вклад три механизма проводимости: частотнонезависимая σ_0 , ионный транспорт объема зерна σ_g , ионный транспорт по межзеренным границам σ_b . Установлены основные электрофизические характеристики LiCoO₂.

Литература

- 1. Кулова Т. Л. Необратимые процессы на электродах литий-ионного аккумулятора: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М., 2011. 47 с.
- РЖХ 12.03-19В.37. Синтез кобальтата лития методом сжигания. Combustion synthesis of lithium cobaltate / M. A. Hobosyan et al. // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2011. 20, No. 2. P. 107-112.
- РЖХ 12.03-19Л.306. Высокая характеристика ультратонких и слоистых порошков LiCoO₂ для литиевых батарей с помощью нового процесса зольгель. High performances of ultrafine and layered LiCoO₂ powders for lithium batteries by a novel sol-gel process / Zhu Chongqiang et al. // J. Alloys and Compounds. 2010. 496, No. 1–2. P. 703–709.
- 4. Литиевые источники тока / Л. С. Каневский и др. // Материалы VI междунар. конф. Новочеркасск: Набла, 2000. С. 94–95.
- 5. Махонина Е. В., Первов В. С., Дубасова В. С. Оксидные материалы положительного электрода литий-ионных аккумуляторов // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 10. С. 1075–1087.
- 6. Porthault H., Le Cras F., Franger S. Synthesis of LiCoO₂ thin films by sol/gel process // Journal of Power Sources. 2010. No. 195. P. 6262–6267.
- High performances of ultrafine and layered LiCoO₂ powders for lithium batteries by a novel sol–gel process / Z. Chongqiang et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2010. No. 496. P. 703–709.
- 8. Неорганическая химия / Ю. Д. Третьяков и др. М.: Химия, 2001. Т. 1. 472 с.

Сведения об авторах

Корнейков Роман Иванович

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

Ефремов Вадим 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, efremov@chemy.kolasc.net.ru

Korneikov Roman Ivanovich

PhD (Eng.), Senior Researcher, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, korneikov@chemy.kolasc.net.ru **Efremov Vadim Viktorovich**

PhD (Eng.), Senior Researcher, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, efremov@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.159-164 УДК 621.039.734'735.14:546.73-128.4

Р. И. Корнейков

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

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ АЭС, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОНЫ

Аннотация. Предложен эффективный и менее затратный подход дезактивации кубовых остатков — многокомпонентных высокосолевых жидких радиоактивных отходов, содержащих радионуклиды кобальта, связанные с остатками органических кислот, основанный на процессах ионного замещения железом кобальта и выделением последнего из раствора осаждением на носителе.

Ключевые слова: кубовые остатки, жидкие радиоактивные отходы, радионуклиды кобальта, комплексоны, дезактивация, ионный обмен, осаждение.

R. I. Korneikov

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

METHOD FOR PROCESSING OF VAT RESIDUES OF NUCLEAR POWER PLANTS CONTAINING COMPLEXONS

Abstract. We have proposed an effective and economical approach to deactivate highsalt liquid radioactive wastes containing cobalt radionuclide, which associated organic ligands. This approach consists in process of ion displacement of cobalt for iron followed by in recovery cobalt from solution by precipitating.

Keywords: vat residues, liquid radioactive waste, cobalt radionuclides, complexons, deactivation, ionic exchange, precipitating.

эксплуатации ядерных энергетических установок При атомных электростанций (АЭС) образуются технологические растворы — кубовые остатки, представляющие, как правило, многокомпонентные высокосолевые жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), общее солесодержание которых может достигать нескольких сотен грамм на литр [1]. Преимущественно это нитраты натрия и калия, так как азотная кислота и гидроксиды соответствующих щелочных металлов используются в технологических процессах. Основная активность таких растворов определяется присутствием продуктов ядерного деления урана — радионуклидов ^{134, 137}Сs и ⁹⁰Sr [2], периоды полураспада которых составляют 2,06, 30 и 29,1 лет соответственно [1, 3-5]. В меньшей степени вклад в общую активность вносят радионуклиды, образующиеся при активации продуктов коррозии, а именно радионуклиды ⁶⁰Со, периоды полураспада которых составляют 5,27 лет [1]. Сложность переработки таких жидких радиоактивных отходов обусловлена наличием высоких концентраций близких по химическим свойствам к радионуклидам катионов металлов и органические лиганды (остатки уксусной, лимонной, этилендиаминтутрауксусной кислот и т. д.), образующие с двух- и более зарядными катионами металлов устойчивые в широком диапазоне значений pH соединения [6]. Для извлечения радионуклидов ^{134, 137}Cs и ⁹⁰Sr перспективны сорбционные методы. В качестве ионитов представляют интерес соединения на основе феррацианидов переходных металлов, которые избирательны к радионуклидам цезия, на основе диоксида марганца (III, IV) — избирательны к радионуклидам стронция [7]. Наибольший интерес представляют ионообменные материалы на основе гидрофосфатов титана (IV) с мольным соотношением фосфора к титану ≤ 1 , способные эффективно извлекать ^{134, 137}Cs и ⁹⁰Sr из сложных систем и обеспечивать надежную иммобилизацию высокотоксичного сорбата [7–9]. Кроме того, фосфатотитановые иониты перспективны и для извлечения радионуклидов кобальта, не связанных с остатками органических кислот [10]. Для переработки растворов, в которых ⁶⁰Co «закомплексован» с органическими лигандами, предложено проводить окислительное разрушение содержащихся в ЖРО органических соединений, после чего удаление кобальта известными методами становится возможным [11, 12]. В качестве окислителей предлагаются перманганат калия, пероксид водорода, озон [1, 12, 13]. Такие методы либо энергетически затратны, например окисление озоном, либо достаточно опасны и создают вероятность возникновения чрезвычайной ситуации, например гидротермальное окисление и т. д.

Цель работы заключалась в разработке безопасного, простого в организации и эффективного способа дезактивации от радионуклидов кобальта жидких радиоактивных отходов, содержащих остатки органических кислот.

Предлагаемый подход основан на использовании ионообменных методов, сущность которого заключается в замещении кобальта в органическом комплексе на катион металла, образующий с ацидолигандом более прочный комплекс. Сопоставление констант устойчивости комплексов катионов различных металлов, например, с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) показывает (табл. 1), что комплекс, образуемый катионом Fe³⁺, значительно устойчивее, чем комплекс, образуемый Со²⁺.

Таблица 1

Значения логарифма константы устойчивости (lgK) комплексов катионов некоторых металлов с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) [6] *Table 1*

Катион	lg <i>K</i>	Катион	lg <i>K</i>
Co ²⁺	16,31	Fe ³⁺	25,10
Ni ²⁺	18,62	Y ³⁺	15,50
Cu ²⁺	18,80	La ³⁺	18,09
Fe ²⁺	14,33	Sc ³⁺	23,10
Pb^{2+}	18,04	In ³⁺	24,90
Al^{3+}	16,13	Th^{4+}	23,20

Values of lgK of complexes of the metals cations and ethylenediaminetetraacetic acid [6]

Аналогичная тенденция по устойчивости комплексов сохраняется и для других ацидолигандов, однако они менее устойчивы. Например, для монооксалатных комплексов Со (II) и Fe (III) значение $\lg K$ равно 4,7 и 9,4 соответственно [6, 14].

Замещение в органическом комплексе, например, с этилендиаминтетраацетатионом происходит согласно реакции [HEdta]Co + Fe³⁺ \leftrightarrow [Edta]Fe + Co²⁺ + H⁺. Причем концентрации железа должны превышать концентрации органических соединений. Далее незакомпдексованный с органическим лигандом катион может быть выделен из раствора на гидроксиде железа (в качестве осадителя предложено использовать гидроксид натрия). В работе проведены исследования по извлечению Co²⁺ из растворов, содержащих ЭДТА (табл. 2).

Таблица 2

Степень извлечения кобальта (II) (%) при осаждении железом (III) из модельного раствора состава (мг·л⁻¹): Со (II) — 4,9, трилон Б* — 28,9, Fe (III) — 4700 *Table 2*

The level of recovery of cobalt (II) (%) when the iron (III) is precipitated from the model solution with the composition (mg·l⁻¹): Co (II) — 4,9, trilon B^{*} — 28,9, Fe (III) — 4700

Длительность выдерживания,	Температура, ℃	Время термо-	рН осаждения	Оста концел м	точная нтрация, г [.] л ⁻¹	Степ извлеч %	ень ения,
Cyr	ут	оораоотки, ч		Co ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Fe ³⁺
3	20	-	12,00	2,14	< 0,003	56,3	100
10	20	-	5	3,59	< 10 ⁻³	26,8	100
10	90	3	12,00	1,43	0,056	70,8	100
10	20	_	12,60	1,39	< 10-3	71,6	100
10	90	8	12,60	0,04	< 10-3	99,2	100

* Трилон Б — динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты.

* Trilon B is disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid.

Несмотря на существенное различие в константах устойчивости Fe³⁺ и Co²⁺ с ЭДТА (табл. 1) замещение Co²⁺ на Fe³⁺ протекает крайне медленно. Термообработка процесса катионного замещения в комплексе кобальта на железо способствует существенному ускорению реакции (табл. 2). Из табл. 1 видно, что наиболее эффективное извлечение кобальта наблюдается в щелочной среде, поскольку в близко к нейтральной области значений рН кобальт находится в растворимой форме [15], что осложняет его выделение из системы.

Поскольку ЖРО могут содержать высокие концентрации борной кислоты (например, при эксплуатации водо-водяных энергетических реакторов, где борная кислота используется в качестве «поглотителя» нейтронов) в работе проведены исследования по извлечению кобальта из борсодержащих растворов (табл. 3, рис. [1]).

Таблица 3

Степень извлечения кобальта при осаждении железом при pH 12,5 и 20 °C из модельного раствора состава

Table 3

The level of recovery of cobalt (II) (%) when the iron (III) is precipitated at pH 12,5 and 20 °C from the model solution

рН исходного	Остаточная концентрация, мг·л ⁻¹				
раствора	Co ²⁺	Fe ³⁺			
7	3,25	< 0,001			
3	1,01	0,42			
2	0,55	0,42			

Прмечание. Состав модельного раствора (мг·л⁻¹): Со²⁺ — 10,2; трилон Б — 57,5; Н₃ВО₃ — 200 · 10³; NaOH — 32 · 10³; Fe³⁺ — 500 · 10³.

Note. The model solution composition (mg·l⁻¹): Co (II) — 10,2; trilon B — 57,5, H₃BO₃ — 200 \cdot 10³; NaOH — 32 \cdot 10³; Fe³⁺ — 500 \cdot 10³.



Степень извлечения катионов кобальта в зависимости от pH исходного pacтвора The level of recovery of cobalt depending on pH of the initial solution

Видно, что при исходном значении pH раствора, равном 7, извлечение кобальта составляет не более 70 %, в то время как при исходном значении pH = 2 из раствора в твердую фазу переходит свыше 90 % катионов кобальта. Это связано с тем, что в нейтральной области соединения железа достаточно быстро подвергаются гидролизу, в результате чего появляются ограничения при замещении катионов кобальта в органическом комплексе на железо. В кислой же области такие ограничения отсутствуют. Более того, в кислой области устойчивость комплексных соединений трилона Б и железа выше, чем в нейтральной среде [6]. При подкислении борсодержащего раствора до pH ~ 2 в виде твердой фазы выделяется около 75 % борной кислоты, которая может быть использована повторно в технологических процессах при условии сохранения необходимого изотопного состава бора.

При использовании в качестве носителя гидроксида железа необходимо продвижение в более щелочную область pH для эффективного выделения кобальта из раствора (табл. 2, 3). Можно предположить, что при использовании в качестве носителя сульфида железа отпадет необходимость использования сильнощелочной среды для выделения кобальта, поскольку сульфид железа полностью формируется уже в слабокислой среде.

При образовании с органическим лигандом более устойчивого комплекса, в котором центральным ионом является Со (III), восстановление последнего до Со (II) предложено проводить введением в раствор водорастворимых соединений Fe (II) с последующим замещением в органическом комплексе катионов кобальта (II) на железо (III).

Таким образом, предложен эффективный и менее затратный подход дезактивации ЖРО, содержащих радионуклиды кобальта, связанные с лигандами органических кислот, основанный на процессах ионного замещения железа на кобальт и выделении последнего осаждением на носителе.

Литература

- 1. Рябчиков. Б. Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи принт, 2008. 516 с.
- Василенко И. Я., Василенко О. И. Продукты ядерного деления урана и плутония [Электронный ресурс] // Ядерная физика в Интернете: сайт. URL: http://nuclphys.sinp.msu.ru/ecology/Uranium%26PlutoniumFissionProducts.pdf (дата обращения: 29.08.2019).
- Indonesia's Local Material Effect in Clay-Based Ceramic Filter Fabrication as an Alternative for Liquid Radioactive Waste Processing Material / R. Widya et al. // Materials Sciences and Applications. 2016. No. 7. P. 371379.
- 4. Hee-Man Y., Chan W. P., Kune-Woo L. Polymeric coatings for surface decontamination and ecofriendly volume reduction of radioactive waste after use // Progress in Nuclear Energy. 2017. Vol. XXX. P. 1–8.
- 5. Decontamination of radioactive liquid waste with hexacyanoferrate (II) / T. Youko et al. // Procedia Chemistry. 2012. No. 7. P. 610–615.
- 6. Шварценбах Г. Комплексометрическое титрование // Комплексометрия. Теоретические основы и практическое применение: пер. с нем. М.: Гос. науч.техн. изд. хим. литературы, 1958. С. 4–155.
- Милютин В. В., Некрасова Н. А., Козлитин Е. А. Селективные неорганические сорбенты в современной прикладной радиохимии // Материалы II Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов». Спецвыпуск отделения «Химия и материаловедение». Апатиты: КНЦ РАН, 2015. С. 418–421.
- 8. Ion-exchange properties of hydrated titanium (IV) phosphates / V. I. Ivanenko et al. // Butlerov Communications. 2015. Vol. 41, No. 3. P. 1–10.
- 9. Иваненко В. И., Корнейков Р. И., Локшин Э. П. Иммобилизация катионов металлов титанофосфатными сорбентами // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 2. С. 140–146.
- 10. Корнейков Р. И. Синтез и свойства сорбционных материалов на основе оксогидроксофосфатов титана (IV): автореф. дис. ... канд. тех. наук. Апатиты, 2009. 23 с.
- 11. Окислительное разложение ЭДТА в водных растворах при действии УФизлучения / А. Ф. Селиверстов и др. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 1. С. 62–65.
- 12. Применение проточной гидротермальной технологии переработки концентрированных жидких радиоактивных отходов атомных станций / В. А. Авраменко и др. // Химическая технология. 2009. Т. 10, № 5. С. 307–314.
- Разработка технологии и переработка кубовых остатков на Кольской АЭС / В. В. Омельчук и др. // Безопасность окружающей среды. 2007. № 3. С. 34–37.
- 14. Получение титанофосфатных сорбентов из продуктов переработки сфенового концентрата и исследование их свойств / В. И. Иваненко и др. // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78, № 1. С. 66–72.
- Краткий справочник по химии / под ред. Куриленко О. Д. Изд. 3-е, испр. и доп. Киев: Наукова думка, 1965. 835 с.

Сведения об авторе

Корнейков Роман Иванович

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

Korneikov Roman Ivanovich

PhD (Eng.), Senior Researcher, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, korneikov@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.164-168 УДК 628.3

Е. Н. Кузин

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия

КОМПЛЕКСНЫЕ КОАГУЛЯНТЫ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Аннотация. Данная статья посвящена вопросам очистки сточных вод различного происхождения от взвешенных частиц. Для интенсификации процессов осаждения взвешенных частиц был применен комплексный реагент. В его состав входили соединения алюминия или железа, а также продукты гидролиза соединений титана. Установлено, что комплексные реагенты обладают повышенной коагуляционной эффективностью по сравнению с традиционными реагентами, а также позволяют значительно интенсифицировать процессы фильтрации образующихся осадков.

Ключевые слова: комплексные коагулянты, водоочистка, взвешенные вещества.

E. N. Kuzin

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

COMPLEX COAGULANTS IN THE PROCESS OF SEWAGE PURIFICATION FROM WEIGHTED SUBSTANCES

Abstract. This article is devoted to the issues of wastewater treatment of various origins from suspended particles. A complex reagent were used to intensify the suspended particles deposition process. The composition of the complex coagulant included aluminum or iron compounds, as well as the products of hydrolysis of titanium compounds. It has been established that complex reagents have increased coagulation efficiency as compared with traditional reagents, and also allow to significantly intensify the filtration processes of the precipitates formed. *Keywords: complex coagulant, water treatment, suspended solids.*

Очистка сточных вод — сложная и актуальная задача. Наиболее распространенным видом загрязняющих веществ, встречающимся практически во всех без исключения водах, являются взвешенные вещества. В процессах очистки сточных вод от взвешенных веществ применяют разнообразные физикохимические и механические методы очистки. Взвешенные частицы большого размера выделяются в простейших песколовках горизонтального или радиального устройства. Большая часть взвешенных веществ эффективно удаляется в разнообразных отстойниках. Для интенсификации процессов отстаивания систем, обладающих агрегативной или седиментативной устойчивостью, применяют коагуляцию или ее частный случай — флокуляцию [1].

Обычно, в качестве коагулянтов применяют соединения железа или алюминия, а в качестве флокулянтов — полимерные органические соединения (полиакриламид). Данные реагенты хорошо зарекомендовали себя, однако они не лишены ряда серьезных недостатков. Так, например, соединения алюминия неэффективны в холодной воде или при pH обрабатываемой воды ниже 6, а при pH более 8,0 начинается образование растворимых комплексов алюминия и существенно снижается эффективность очистки, возрастает содержание растворенного алюминия [2]. Соединения железа, в свою очередь, могут образовывать комплексы с рядом органических веществ. Помимо этого, в процессе применения железосодержащих реагентов возникают технологические трудности, связанные с сильной коррозионной активностью растворов коагулянтов и значительными количествами образующегося труднофильтруемого осадка [3].

Все чаще встречаются данные о перспективности использования комплексных реагентов, превосходящих по эффективности и лишенных недостатков традиционных реагентов. Примером таких реагентов может служить алюмокремниевый коагулянт-флокулянт, обладающий двойными свойствами: соединения алюминия — коагулянт, а активная кремниевая кислота — флокулянт [4]. В последнее время появляется информация о перспективности использования титансодержащих коагулянтов в процессах очистки сточных вод различного происхождения [5]. Данные реагенты показали свою высокую эффективность при очистке сточных вод сложного состава, например фильтрата полигонов твердых коммунальных отходов [6].

Основной задачей данной работы является оценка возможности использования комплексных титансодержащих коагулянтов (далее КК) в процессах очистки сточных вод ливневой канализации города Москвы, а также сточных вод снегоплавильного пункта Московской области.

В качестве контрольных образцов коагулянтов были взяты традиционные сульфат алюминия и сульфат железа (III). В качестве образцов КК были взяты аналогичные реагенты, модифицированные путем введения продуктов гидролиза соединений титана, содержание которых в образцах КК составляло 15 мас. % [7]. Соединения титана были получены в процессе сернокислотной обработки сфенового концентрата с отделением солей кальция (гипса), нейтрализацией избыточной кислоты NaOH и частичным гидролизом титансодержащих растворов. Определение содержания титана в растворе проводили на атомно-эмиссионом спектрометре с CBЧ-связанной плазмой «Спектро-Скай».

Эффективность очистки оценивали по изменению содержания взвешенных веществ. Содержание взвешенных веществ определяли на портативном турбидиметре-мутномере HANNA HI 98307 с пересчетом полученных значений мутности (NTU) в содержание взвешенных веществ по каолину (коэффициент пересчета 0,58) [8]. Процесс пробной коагуляции проводили на лабораторном флокуляторе фирмы VELP. Время быстрого перемешивания составляло 2 мин, медленного — 8 мин, а время отстаивания — 30 мин. Исходное содержание взвешенных веществ составляло 89 мг/л, рН обрабатываемой воды — 6,97. Данные по эффективности очистки ливневого стока представлены на диаграмме (рис. 1).



Рис. 1. Остаточные концентрации загрязняющих веществ после коагуляционной очистки Fig. 1. Residual concentrations of pollutants after coagulation purification

Из рисунка 1 видно, что КК могут быть эффективно использованы в процессах очистки сточных вод ливневого происхождения. Степень очистки с использованием КК была примерно на 10–15 % выше, чем при использовании чистых реагентов, что может полностью нивелировать увеличение стоимости коагулянта за счет введения в его состав дополнительного количества продуктов гидролиза соединений титана. Помимо этого, эффективная доза КК была примерно на 10 % ниже, чем при использовании чистых соединений железа и алюминия. Остаточное содержание соединений титана в очищенной воде удовлетворяло требованиям норматива (ПДК 0,1 мг/л).

В процессе экспериментов было отмечено, что при использовании КК скорость фильтрации образующихся осадков значительно превосходила чистые реагенты, что, вероятно, объясняется явлениями поликонденсации продуктов гидролиза соединений титана, а также явлениями зародышеобразования [9].

Для оценки влияния соединений титана на скорость фильтрации была проведена серия дополнительных экспериментов. В образцы сточной воды вносили оптимальные дозировки коагулянтов, а образовавшийся осадок фильтровали через бумажный фильтр «красная лента». В качестве количественного показателя измерялся объем пробы, фильтруемый в течение 60 с. Данные по результатам эксперимента представлены на графике (рис. 2).



Рис. 2. Скорость фильтрации полученных осадков: *I* — сульфат алюминия; 2 — сульфат железа (III); *3* — сульфат алюминия + ПГСТ; *4* — сульфат железа (III) + ПГСТ Fig. 2. Filtering rate of obtained precipitations: *I* — aluminum sulphate; 2 — ferric (III) sulfate; *3* — aluminum sulphate + ПГСТ; *4* — iron (III) sulfate + ПГСТ

Из рисунка 2 видно, что добавка продуктов гидролиза соединений титана в образцы традиционных реагентов позволяют интенсифицировать процесс фильтрации осадка на 15–25 %. Данное явление обусловлено образованием легких, объемных осадков, хорошо отдающих влагу, при этом имеющих достаточно большой размер, не позволяющий частицам осадка забивать поры фильтрующего материала.

На заключительном этапе образцы КК были апробированы на сточной воде снегоплавильного пункта Московской области. Исходное содержание взвешенных веществ составляло 179 мг/л, pH – 7,12, а содержание нефтепродуктов — 5,6 мг/л. Содержание нефтепродуктов определяли на ИК-концентратомере Кн-2М с экстракцией на четыреххлористом углероде. Данные по эффективности очистки воды и скорости фильтрации осадков, полученных при оптимальной дозировке реагентов, представлены в таблице.

	Доза	Эффективн	Скорость	
Реагент	коагулянта, мг/л	взвешенные	uebrenzowaru	фильтрации,
	(сумм. окс.)	вещества	нефтепродукты	мл/мин
Сульфат алюминия	25,0	98,8	42,1	75
Сульфат железа	25,0	99,1	46,3	62
Сульфат алюминия + ПГСТ	25,0	99,9	65,7	101
Сульфат железа + ПГСТ	25,0	99,9	67,9	107

Эффективность очистки сточных вод снегоплавильного пункта Efficiency of snow melting station wastewater treatment

Из данных таблицы 1 можно сделать вывод, что КК эффективны в процессах очистки сточных вод не только от взвешенных веществ, но и от нефтепродуктов. Повышенная эффективность КК по отношению к нефтепродуктам обусловлена явлениями зародышеобразования (увеличение размера хлопьев), протекающими на поверхности образующихся хлопьев гидроксида титана.

Заключение

Ha основании полученных данных можно сделать вывод, что коагулянтов эффективной использование комплексных может стать альтернативой традиционным реагентам. Производство КК из крупнотоннажного сырья (сфеновый концентрат) положительно сказывается на стоимости реагента и позволяет решать задачи разработки новых продуктов и повышения качества очистки воды. Повышенная эффективность очистки, а также увеличение скорости фильтрации образующихся осадков делают КК более привлекательными реагентами. Обнаруженные преимущества позволяют значительно снизить капитальные затраты на оборудование, а также увеличить эффективность работы действующего фильтрующего оборудования.

Литература

- 1. Гетманцев С. В., Нечаев И. А., Гандурина Л. В. Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами. М.: ACB, 2008. 271 с.
- 2. Бабенков Е. Д. Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1997. 347 с.
- 3. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Глобус, 2002. 352 с.
- 4. Веляев Ю. О., Майоров Д. В., Захаров К. В. Исследование и разработка усовершенствованной технологии получения алюмокремниевого коагулянтафлокулянта на основе сернокислотного вскрытия нефелина // Химическая технология. 2011. № 10. С. 614–620.
- Измайлова Н. Л. Исследование коагулирующей способности композиционных коагулянтов на основе солей титана и алюминия по отношению к компонентам бумажной массы // Тезисы конференции XVII МЭСК — 2012 «Экология России и сопредельных территорий». Т. 1. Новосибирск, 2012. С. 109–110.
- 6. Кручинина Н. Е., Кузин Е. Н., Азопков С. В. Использование коагулянтов на основе хлоридов титана и кремния в процессах очистки фильтрата полигона твердых коммунальных отходов // Химическая промышленность сегодня. М.: Химпром сегодня, 2017. № 8. С. 36–40.
- Preparation and characterization of titanium dioxide (TiO₂) from sludge produced by TiCl₄ flocculation with FeCl₃, Al₂(SO₄)₃ and Ca(OH)₂ coagulantaids in wastewater / H. Shon et al. // Sep. Sci. Technol. 2009. 44. P. 1525–1543.
- 8. ГОСТ 3351-74. Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности (с изм. № 1).
- 9. Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов: учеб. пособие. М.: Академкнига, 2007. 309 с.

Сведения об авторе

Кузин Евгений Николаевич

кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, e.n.kuzin@mail.ru

Kuzin Evgenii Nikolaevich

PhD (Eng.), Associate Professor of Department of Environmental Engineering, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, e.n.kuzin@mail.ru DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.169-175 УДК 546.05

В. Е. Кутузова, Л. И. Подзорова, А. А. Ильичева,

О. И. Пенькова, А. А. Коновалов

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРИРОВАННОСТИ НАНОПОРОШКОВ Т — ZrO₂ В ПРОЦЕССЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА

Аннотация. Рассматривается формирование различной структурированности порошков системы Yb — TZP в процессе золь-гель синтеза, а также подбор условий, позволяющих получить высокодисперсные гомогенные порошки. Определены оптимальные продолжительность выдержки и концентрация растворов исходных солей. Показано, что структурированность ксерогелей наследует структурированность гидрогелей, которая формируется в зависимости от механизма воздействия ПАВ на стадиях гидролиза, нуклеации или роста частиц.

Ключевые слова: диоксид циркония, золь-гель синтез, поверхностно-активные вещества.

V. E. Kutuzova, L. I. Podzorova, A. A. Ilicheva, O. I. Penkova, A. A. Konovalov Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

THE STRUCTURING FORMATION OF T — ZrO_2 NANOPOWDERS IN THE PROCESS OF SOL-GEL SYNTHESIS

Abstract. The paper discusses the formation of various structurization of powders based on Yb — TZP system in the process of sol-gel synthesis, as well as the selection of conditions for obtaining highly dispersed homogeneous powders. The optimal mixing time and concentration of the initial crystallohydrate solutions were determined. It has been shown that the structure of xerogels inherits the structure of hydrogels, which is formed depending on the mechanism of action of surfactants at the stages of hydrolysis, nucleation or growth of particles.

Keywords: zirconia, sol-gel synthesis, surfactants.

Благодаря оптическим, электрическим, термическим и прочностным свойствам диоксид циркония получил широкое распространение во многих отраслях промышленности. Он является основным материалом технической керамики и высокотемпературных огнеупоров, а в последние годы благодаря доказанной биоинертности и биосовместимости используется в медицине.

Использование исходных порошков с высокой дисперсностью, контролируемой морфологией и низким уровнем агломерации определяет создание новых керамических материалов с улучшенными свойствами. Однако высокодисперсные порошки, обладая высокой свободной поверхностной самопроизвольному проявляют значительную склонность энергией. к агломерированию, что вызывает их преобразование в сложные иерархические системы, которые теряют реакционные преимущества размерного фактора. Наиболее развиваемой технологией получения наноразмерных оксидных порошков является жидкофазный синтез с использованием водных растворов, в частности золь-гель синтез, в котором можно осуществлять контроль процесса агломерирования с первых этапов. Разработка простого и воспроизводимого подхода для получения наноструктурированного диоксида циркония имеет

большое значение для расширения границ его применимости. Известно, что размер частиц и их форма оказывают большое влияние на конечные характеристики материалов. Равновесие в растворах солей Zr устанавливается крайне медленно, в ряде случаев pH раствора некоторых солей циркония становится постоянным только через сутки после растворения, что зависит от анионов и концентрации растворов. При растворении солей циркония наряду с гидролизом протекают процессы полимеризации. При этом наиболее вероятно существование ди-, три- и тетрамерных ионов определенной структуры, хотя возможно и присутствие ионов цепочечного строения с молекулярной массой вплоть до нескольких тысяч. Эффективным способом уменьшения агломерации прекурсоров в процессе золь-гель синтеза является создание пространственных ограничений для конденсации частиц путем введения поверхностно-активных веществ (ПАВ) — соединений, которые снижают поверхностное натяжение между жидкостью и твердым веществом.

Целью данной работы является изучение формирования различной структурированности порошков системы ZrO₂ — Yb₂O₃ (Yb — TZP) в процессе золь-гель синтеза в зависимости от продолжительности выдержки и концентрации растворов исходных солей, а также типа применяемых структурообразущих добавок (ПАВ).

Элементный состав нанопорошков, полученных после термообработки ксерогелей, определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивносвязанной плазмой. Термогравиметрический анализ выполнялся на приборе Netzsch STA 409 PC/PG, совмещенном с масс-спектроскопическим анализатором Aeolos (Германия). Визуализацию морфологии порошков проводили сканирующей микроскопией на растровом электронном микроскопе LEO 1420 фирмыCarl Zeiss».

Определение равновесного состояния в исходных растворах компонентов исследуемых систем является необходимым условием оптимизации синтеза, способствующим получению в дальнейшем воспроизводимых характеристик синтезируемых порошков заданного состава.

Постоянное значение pH раствора исходной смеси солей ZrOCl₂ и Yb(NO₃)₃ было определено экспериментально. Исследованы растворы исходных солей с добавкой ПАВ – поливинилпирролидона (ПВП), а также без добавки ПАВ. На рис. 1 представлена зависимость значений pH от длительности старения растворов.



Рис. 1. Изменение pH растворов исходных солей в зависимости от длительности старенияFig. 1. The change in pH of the original salts solutions depending on the duration of aging

Из полученных данных следует, что равновесное состояние в растворах наступает в течение 90 мин и сохраняется длительное время, вследствие чего данное время выдерживалось при получении всех последующих прекурсоров порошков. При этом установлено, что ПВП не оказывает существенного влияния на скорость установления равновесия или значение равновесного рН.

Осаждение проводили из 0,5 - ZrYb(1) и 1 М — ZrYb (2) растворов солей при комнатной температуре в режиме постоянного перемешивания при pH = 9,8. В качестве осадителя использовали 6N-й раствор аммиака. По окончании осадок промывали дистиллированной водой и частично обезвоживали этанолом. Путем прокалки осадка на воздухе при температуре 180 °С получали смесь сложных гидроксидов. Для удаления всех органических соединений и структурирования системы в соответствии со стабилизирующими добавками порошок прокаливали.

Результаты анализа ДСК близки для всех полученных образцов. В качестве примера на рис. 2 представлены зависимости ДСК для образца ZrYb (2). На кривых нагревания всех образцов присутствуют три термоэффекта. Термические эффекты при температурах до 350 °C обусловлены соответственно процессами дегидратации и началом перехода из аморфного состояния в кристаллическое. Ярко выраженный экзотермический эффект № 2, наблюдаемый в интервале температур от 450 до 650 °C, отвечает образованию твердого раствора на основе ZrO₂, включающего катионы Yb⁺³ и модифицирующих добавок.



Рис. 2. Результаты исследования ксерогелей образца ZrYb (2) методом ДСК Fig. 2. The results of the ZrYb (2) sample xerogels study by DSC method

Экзотермический эффект № 3 отвечает завершению процессов кристаллизации в порошковых системах.

Качественно фазовые преобразования при термообработке ксерогелей близки для всех образцов и происходят по следующей схеме: при 400 °С на дифрактограммах образцов фиксируется гало, при 750 °С идентифицируются твердые растворы на основе ZrO₂, соответствующие псевдокубической и тетрагональной структурам.

Порошки, синтезированные из 0,5 М и 1 М растворов имеют различную структурированность, что иллюстрирует рис. 3. Образцы обозначили следующим образом: 0,5 — ZrYb (1) и 1 М — ZrYb (2).

С увеличением концентрации растворов исходных солей получаются менее плотные агломераты, причем рыхлая структура сохраняется после термообработки при 950 °С и способствует предотвращению вторичной

агрегации частиц при термообработке, происходящей за счет химических взаимодействий. Морфология порошков, полученных из 0,5 М растворов кристаллогидратов исходных солей, представлена более плотными агломератами.



Рис. 3. Морфология порошков: *a* — ZrYb (1) при 450 °C; *б* — ZrYb (2) при 450 °C; *в* — ZrYb (1) при 950 °C; *г* — ZrYb (2) при 950 °C Fig. 3. Powder morphology: *a* — ZrYb (1) at 450 °C; *б* — ZrYb (2) at 450 °C; *в* — ZrYb (1) at 950 °C; *г* — ZrYb (2) at 950°C

С увеличением температуры общая пористость в образцах снижается от ~ 0,3 см³/г (при 180 °C) к ~ 0,2 см³/г (при 450 °C) и до ~ 0,1 см³/г (при 950 °C). Также с увеличением температуры увеличивается вклад крупных пор в общую пористость, причем в образцах, полученных из 1 М растворов исходных солей, значителен вклад мелких (до 10 нм) пор.

В таблице 1 представлены результаты измерения удельной поверхности порошков.

Таблица 1

Удельная поверхность образцов, полученных из растворов исходных солей разной концентрации

Table 1

The specific surface of the samples obtained from solutions of the original salts with different concentrations.

05	180	°C	450	0°C	950 °C		
Ооразец	$S_{ m yg.},{ m M}^2/{ m \Gamma}\pm 1$	$\Pi_{\text{общ.}}, \text{см}^{3/\Gamma}$	$S_{\rm yд.}, {\rm M}^2/{\rm fr} \pm 1$	$\Pi_{\text{общ.}}, \text{см}^{3/\Gamma}$	$S_{\rm yg}, {\rm M}^2/{\rm f} \pm 1$	$\Pi_{\text{общ.}}, \text{см}^{3/\Gamma}$	
1 M p-p	270	0,29	61	0,21	20	0,13	
0,5 M p-p	272	0,23	85	0,19	22	0,12	

Порошки, полученные из 0,5 М растворов после термообработки при 950 °С представлены более плотными агломератами при близости значений удельной поверхности и общей пористости к значениям для образцов, полученных из 1 М растворов. Это коррелирует с распределением вклада пор разного размера в общую пористость системы. Для получения последующих образцов был выбран способ получения прекурсоров из 1 М растворов исходных солей, который, обеспечивая высокую дисперсность и гомогенность, является, что немаловажно, и экономически выгодным.

Изучено влияние структурообразующих добавок (ПАВ) — триацетата глицерина (ТАГ), гидроксида тетраметиламмония (ТМАН), полиакриловой кислоты (ПАК) и ПВП на дисперсность и иерархию агломератов порошков Yb — TZP. Перечисленные ПАВ обладают ярко выраженными поверхностноактивными свойствами, стабилизируют частицы от коалесценции и флокуляции, позволяя при этом получать порошки с развитой поверхностью. При этом обладают существенно отличающейся молекулярной массой, а также химической природой, определяющей принцип воздействия на коллоидную систему.

Обозначение экспериментальных образцов: 1 — ТАГ в раствор осадителя; 2 — ТМАН в раствор осадителя; 3 — ПАК в раствор солей; 4 — ПВП в раствор осадителя; 5 — контрольный состав без ПАВ. Полнота осаждения подтверждена методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Элементный состав нанопорошков, полученных после термообработки ксерогелей *Table 2*

The elemental composition of nanopowders obtained after heat treatment of xerogels

Образец	Обозначение партии	Содержание, мас. %		
		Yb ₂ O ₃	$ZrO_2 + HfO_2$	
	Заданное	9,0	Остальное до 100 %	
1	ТАГ	7,71		
2	ТМАН	7,73		
3	ПАК	7,81		
4	ПВП	7,74		
5	0	7,75		

Размерные характеристики полученных порошков представлены в табл. 3.

Таблица 3

Размерные характеристики порошков

Table 3

Dimensional characteristics of powders

Образец	$S_{ m yg.},{ m m}^2/{ m r}$		$D_{ m cp.}$, нм	
	450 °C	750 °C	450 °C	750 °C
1	123	38	8	25
2	121	43	8	22
3	96	32	10	30
4	123	28	8	34
5	90	25	11	38

На рисунке 4 представлены результаты визуализации морфологии порошков после термообработки при 750 °С.



Рис. 4. Морфология порошков, полученных после термообработки при 750 °C. Цифры — номер образца Fig. 4. The morphology of the powders obtained after heat treatment at 750 °C

(1-5 are sample numbers)

По электронным снимкам видно, что исследуемые ПАВ позволили сформировать порошки различной структурированности, состоящие из агломератов различной формы и имеющие сложную размерную иерархию. Размеры преобладающих в порошках агломератов находятся в интервале 0,5–70 мкм.

Структурированность кристаллических твердых растворов наследует структурированность предшественников, которая формируется в зависимости от механизма воздействия ПАВ на стадиях гидролиза, нуклеации или роста частиц. Удельная поверхность в порошках 1–4 после термообработки при 750 °С варьируется от 28 м²/г (ПВП) до 50 м²/г (ТМАН). Процесс увеличения с температурой термообработки как средних размеров агломератов, так и кристаллитов в них происходит постепенно и непрерывно. Порошки, полученные без добавки ПАВ, имеют максимальные размеры агломератов. При этом наиболее широкое распределение мелких агломератов достигается в образцах, модифицированных добавками ПВП и ПАК.

В объёме работы были подобраны условия проведения золь-гель синтеза порошков системы Yb — TZP. Определена оптимальная продолжительность перемешивания исходных растворов компонентов исследуемой системы до установления равновесного состояния, достижение которого обеспечит воспроизводимость характеристик порошков; подобрана оптимальная концентрация растворов исходных солей для системы 1 М. Изучено влияние структурообразующих ПАВ различной химической природы. Установлено, что введение ПАВ эффективно влияет на структурообразование ксерогелей и порошков системы ZrO₂ — Yb₂O₃, позволяет снизить размеры агломератов и составляющих их индивидуальных частиц.

Сведения об авторах

Кутузова Валерия Евгеньевна аспирант, младший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, vkutuzova@imet.ac.ru Подзорова Людмила Ивановна кандидат химических наук. Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, ludpodzorova@gmail.com Ильичева Алла Александровна Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва Пенькова Ольга Ивановна Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва Коновалов Анатолий Анатольевич кандидат химических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва Kutuzova Valeria Evgenevna Postgraduate, Junior Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, vkutuzova@imet.ac.ru Podzorova Ludmila Ivanovna PhD (Chem.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, ludpodzorova@gmail.com Ilicheva Alla Aleksandrovna Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow Penkova Olga Ivanovna Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow **Konovalov Anatoly Anatolevich**

PhD (Chem.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.175-181 УДК 620.193.4

Ю. О. Леонова, М. И. Баскакова, М. А. Сударчикова, Е. О. Насакина, О. Г. Кузнецова, А. М. Левин, К. В. Сергиенко, С. В. Конушкин, А. В. Леонов, Ю. Н. Устинова, М. А. Севостьянов, А. Г. Колмаков Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,

г. Москва, Россия

КОРРОЗИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БЕЗНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ПАМЯТИ ФОРМЫ

Аннотация. Ti — Nb — Ta — Zr нескольких составов был приготовлен в виде тонкой проволоки и исследован на коррозионную стойкость: электрохимические параметры и растворение сплава в физиологических модельных средах. Структура и состав материалов были определены с помощью СЭМ, атомно-эмиссионной спектрометрии и Ожеэлектронной спектрометрии. Было показано, что сплавы достаточно устойчивы к коррозии: отсутствие растворения и высокий потенциал Ebd.

Ключевые слова: титановые сплавы, эффект памяти формы, коррозионная стойкость, биоматериалы.

Yu. O. Leonova, M. I. Baskakova, M. A. Sudarchikova, E. O. Nasakina, O. G. Kuznetsova, A. M. Levin, K. V. Sergiyenko, S. V. Konushkin, A. V. Leonov, Yu. N. Ustinova, M. A. Sevost'yanov, A. G. Kolmakov

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

CORROSIVE RESEARCH OF NON-NICKEL SHAPE MEMORY ALLOY

Abstract. Ti — Nb — Ta — Zr of several compositions were prepared in the form of thin wire and investigated for its corrosion resistance: electro-chemical parameters and alloy dissolution in physiological modeling media. The structure and composition of the materials were determined using SEM, atomic emission spectrometry and Auger electron spectrometry. Electro-chemical parameters and alloy dissolution in physiological modeling media, were investigated. It has been shown that the alloys are quite corrosion-resistant: no dissolution and high Ebd potential.

Keywords: titanium alloys, shape memory effect, corrosion resistance, biomaterials.

Материалы с эффектом памяти формы (ЭПФ) находят широкое применение в современном мире, в том числе считаются наилучшими кандидатами для создания медицинских имплантатов, применяемых в малоинвазивной эндоскопической хирургии, за счет пластичного деформирования в охлажденном состоянии до крайне компактного вида, способствующего более легкой и менее травматичной доставке до необходимого участка организма без полостного хирургического вмешательства, и самостоятельного принятия функциональной формы в заданных эксплуатационных условиях без дополнительного воздействия [1, 2]. Наиболее известным медицинским материалом из этого класса является никелид титана, наделенный механическими характеристиками, подобными поведению живых тканей, что помогает ему подстраиваться под физиологические нагрузки [1-4]. Однако помимо положительных механических характеристик этот сплав наделен и рядом недостатков: трудностью обработки при производстве изделий, содержанием токсичного элемента [5-8], спорным уровнем высоким биосовместимости и коррозионной стойкости [2, 9-20], что ограничивает возможность его применения.

В то же время ЭПФ и сверхэластичность обнаруживают и у других материалов — сплавов и полимеров. К ним относятся и титановые безникелевые сплавы, по коррозионным и биологическим свойствам своих элементов идеально удовлетворяющие медицинским требованиям. К сожалению, на данный момент эти сплавы уступают никелиду титана в проявлении обозначенных уникальных механических характеристик. Кроме того, еще не отработана технология получения из них тонкой проволоки или иных геометрических объектов, должным образом пригодных для производства малоинвазивных имплантатов, тогда как конфигурация и состояние поверхности объекта, задаваемое производственным процессом, сильно влияют на проявление всех свойств материала.

Были получены и исследованы на коррозионную стойкость образцы Ti — Nb — Ta — Zr нескольких составов в виде тонких проволок: определяли электрохимические показатели и характеристики растворения сплава в модельных физиологических средах.

Объектом исследований служили проволоки диаметром 280 мкм и длиной 80 мм из Ti — 20Nb — 10Ta — 5Zr; Ti — 20Nb — 13Ta — 5Zr; Ti — 25Nb — 10Ta — 5Zr; Ti — 25Nb — 13Ta — 5Zr; Ti — 30Nb — 10Ta — 5Zr, Ti — 30Nb — 13Ta — 5Zr в исходном состоянии (после волочения), после шлифовки поверхности и отжига для конечной стабилизации структуры и придания формы проволоки. Проволоки в исходном состоянии для повышения качества поверхности подвергали последовательной шлифовке поверхности наждачной бумагой зернистостью от 180 до 1000 grit и конечной обработке пастой ГОИ до зеркальной поверхности.

Морфологию и послойный элементный состав (в том числе с использованием поперечных шлифов) поверхности материалов исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy, на котором также проводили фрактографические исследования образцов, и электронном Ожеспектрометре JAMP-9500F фирмы JEOL в сочетании с ионным травлением при бомбардировке аргоном под углом 30 °.

Коррозионное растворение материала изучали в статических условиях методом погружения в растворы различной кислотности и состава, так как в человеческом организме pH меняется почти от 1 до 9. Были использованы нейтральный 0,9 мас. % раствор хлорида натрия (NaCl, pH 6,31), искусственные плазма (NaCl (92,3 мM), NaHCO₃ (26,3 мM), K₂HPO₄ (0,9 мM), KCl (2,7 мM), NaH₂PO₄ (0,22 мM), CaCl₂ (2,5 мM), MgSO₄ · 7H₂O (0,82 мM), Na₂SO₄ (1,48 мM), D-глюкоза C₆H₁₂O₆ (1 г/л, pH 7,36) и стандартный буферный раствор для воспроизведения на заданном уровне кислой среды, приготовленный из соответствующего фиксанала фирмы Merk (калия тетраоксалат KH₃C₄O₈x2H₂O, 0,05 M, pH 1,68) [9–13].

Образцы каждого типа в виде отрезка проволоки массой 32,6 г помещали в полипропиленовые плоскодонные колбы, наполненные 100 мл выбранного раствора, и выдерживали в течение 30 дней при 37 °C, делая отборы проб через 6, 13, 21 и 30 дней соответственно.

Для экспериментов использовались проволоки сплава Ti — Nb — Ta — Zr шести составов в двух состояниях: после поставки (после волочения, образец 1), после шлифовки (образец 2). По истечении выбранного срока из растворов производили отбор проб для анализа. Анализ проводился на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индукционной плазмой с целью использования метода АЭС с ИНП (атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой) для прямого одновременного определения титана, ниобия, циркония и тантала в буферных растворах.

Электрохимические коррозионные показатели были исследованы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в стандартной электрохимической ячейке с помощью универсального потенциостата IPC-Pro. Скорость развертки потенциала составляла 10 мВ/с. Электролитом служил физиологический раствор 0,9 % NaCl, температура 20 °C. Определение параметров коррозии (стационарный потенциал Ест, потенциалы пробоя Еп и репасивации Ере) проводили по методикам [12]. Рабочими электродами служили исследуемые образцы в виде проволоки диаметром 0,028 см. В качестве вспомогательного применяли стеклографитовый кольцевой противоэлектрод, электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод. Поверхность образцов перед проведением экспериментов обрабатывали этиловым спиртом и промывали дистиллированной водой. Исследовали образцы только после шлифовки поверхности в связи с необходимостью гомогенности поверхности для анализа.



Циклические вольтамперограммы сплавов TiNi (1) и Ti — Nb — Ta — Zr (2) в 0,9 %-м растворе NaCl при температуре 20 °C Cyclic voltammograms of TiNi (1) and Ti — Nb — Ta — Zr (2) alloys in 0,9

% NaCl solution at temperature of 20 °C

Сканирование ЦВА начинали с потенциала -1,40 В и проводили до достижения силы тока не более 5 мА/см², основываясь на рекомендациях стандарта [12]. Сканирование в обратном направлении вели до величины потенциала репассивации. Плотность тока измерялась в мА/см².

В течение иммерсионных тестов выход металлов в использованные нейтральные среды отсутствовал или находился ниже предела обнаружения прибора (0,01 мг/л). Не наблюдали значительных отличий в поведении сплавов в зависимости от состава.

Было показано, что потенциал репассивации поверхности находится в пределах 1400 В для всех изученных образцов, отсутствует гистерезисная зависимость, что является показателем высокой коррозионной стойкости материалов. Потенциал разрушения пассивной пленки для всех составов был от 500 В и выше, причем очевидно можно отметить, что увеличение концентрации ниобия и тантала сдвигает эту характеристику в более электроположительную область.

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00746-19-00.

Литература

- 1. Лихачев В. А. Эффект памяти формы. Л.: ЛГУ, 1987. 218 с.
- 2. Эффекты памяти формы и их применение в медицине / В. Э. Гюнтер и др. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. 742 с.
- 3. Корнилов И. И., Белоусов О. К., Качур Е. В. Никелид титана и другие сплавы с эффектом памяти. М.: Наука, 1977. 178 с.
- 4. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения / В. О. Гюнтер и др. Томск: МИЦ, 2006. 296 с.
- 5. Mechanisms of cytotoxicity of nickel ions based on gene expression profiles / Xiaoying Lu et al. // Biomater. 2009. Vol. 30. P. 141–148.
- 6. Лазарев Н. В., Гадаскина И. Д. Вредные вещества в промышленности: справочник. Л.: Химия, 1977. Т. 3. 608 с.
- Dissolution of nickel and tissue response observed by X-ray scanning analytical microscopy / M. Uo et al. // Biomater. 1999. Vol. 20. P. 747–755.

- 8. Relating nickel-induced tissue inflammation to Ni release in vivo / J. Wataha et al. // J. Biomed. Mater. Res. 2001. Vol. 58. P. 537–544.
- 9. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Исследование коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола / Е. О. Насакина и др. // Перспективные материалы. 2014. № 7. С. 37–49.
- 10.Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Способы изменения коррозионной стойкости нитинола / Е. О. Насакина и др. // Перспективные материалы. 2014. № 9. С. 19–33.
- 11.Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni 55,91 % (мас.), Ti 44,03 % (мас.)) в статических условиях. Состав и структура до и после коррозии / Е. О. Насакина и др. // Материаловедение. 2014. № 8. С.40–46.
- 12. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni 55,91 % (мас.), Ti 44,03 % (мас.)) в статических условиях. Выход ионов / Е. О. Насакина и др. // Материаловедение. 2014. № 9. С. 30–37.
- 13.Properties of nanostructured titanium nickelide and composite based on it / E. O. Nasakina et al. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2014. Vol. 48, No. 4. P. 477–486.
- 14. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций / В. Т. Заболотный и др. // Интеграл. 2013. № 4 (72). С. 42–45.
- 15. Получение наноструктурного композиционного материала с эффектом памяти формы для биомедицинских изделий / Е. О. Насакина и др. // Неорган. материалы. 2015. Т. 51, № 4. С. 453–457.
- Response of monocyte-derived dendritic cells to rapidly solidified nickel-titanium ribbons with shape memory properties / S. Tomić et al. // Eur. Cell. Mater. 2012. Vol. 23. P. 58–81.
- 17. The cytotoxicity of corrosion products of nitinol stent wire on cultured smooth muscle cells / Chun-Che Shih et al. // J. Biomed. Mater. Res. 2000. Vol. 52. P. 395–403.
- 18. Лих И. А., Кашников В. В. Применение имплантата для расширения и поддержания объема шлеммова канала в хирургии глаукомы (экспериментальное исследование) // Сибирский научный медицинский журнал. 2015. Т. 35, № 2. С. 60–63.
- 19. Реконструкция грудной стенки с использованием никелида титана у онкологических больных / А. А. Жеравин и др. // Сибирский онкологический журнал. 2015. № 3. С. 31–37.
- 20. Экспериментальная оценка морфологических изменений стенки толстой кишки после установки металлического саморасширяющегося стента из никелида титана / В. Л. Денисенко и др. // Медицинский журнал. 2015. № 1 (51). С. 77–81.

Сведения об авторах

Леонова Юлия Олеговна

младший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва Баскакова Мария Игоревна инженер-исследователь, студентка, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва
Сударчикова Мария Андреевна инженер-исследователь, студентка, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва Насакина Елена Олеговна кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва Кузнецова Ольга Генналиевна кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва Левин Александр Михайлович кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва Сергиенко Константин Владимирович младший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва Конушкин Сергей Викторович младший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия Леонов Александр Владимирович младший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва Устинова Юлия Николаевна инженер-исследователь, студентка, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва Севостьянов Михаил Анатольевич кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва Колмаков Алексей Георгиевич член-корреспондент РАН, доктор технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва Leonova Yulia Olegovna Junior Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow Baskakova Maria Igorevna Research Engineer, Student, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow Sudarchikova Maria Andreevna Research Engineer, Student, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow Nasakina Elena Olegovna PhD (Eng.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow Kuznetsova Olga Gennadievna PhD (Eng.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow Levin Alexander Mikhailovich PhD (Eng.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow Sergienko Konstantin Vladimirovich Junior Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow Konushkin Sergey Viktorovich

Junior Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow

Leonov Alexander Vladimirovich

Junior Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow

Ustinova Yulia Nikolaevna

Research Engineer, Student, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow

Sevostyanov Mikhail Anatolyevich

PhD (Eng.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow

Kolmakov Alexey Georgievich

Corresponding Member of RAS, Dr. Sci. (Eng.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.181-190 УДК 669.849

К. А. Линник, А. С. Шарипова, А. Н. Загородняя,

Л. У. Аманжолова, С. Т. Акчулакова

АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан

СОСТАВ ШЛАМА СЕРНОКИСЛОТНОГО ЦЕХА БАЛХАШСКОГО МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ЗАВОДА

Аннотация. Представлены результаты изучения составов шлама, выделенного из пульпы сернокислотного цеха Балхашского медеплавильного завода, рентгенофлуоресцентным, химическим, ренгенофазовым, инфракрасной спектроскопией и ситовым методами анализа. В шламе обнаружено 18 элементов (Pb, Se, Re, Al, Si, S, Ca, Fe, Cu, Zn, Sr, Cd, I, Hg, Ni, Br, Bi, As), содержание которых колеблется в широком диапазоне; соединения PbSO₄, PbSeO₄, Se трех модификаций, соединения с SeO₃²⁻ и алифатических кислот неустановленного состава. Шлам на 48,4 % представлен частицами класса крупности -0,4 + 0 мм.

Ключевые слова: пульпа, шлам, составы: элементный, количественный, вещественный, гранулометрический.

X. A. Linnik, A. S. Sharipova, A. N. Zagorodnyaya, L. U. Amanzholova, S. T. Akchulakova

Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, Kazakhstan

COMPOSITION OF SULFURIC ACID WORKSHOP'S SLIME OF BALKHASH COPPER-SMELTING PLANT

Abstract. The article presents the results of a study of the compositions of the slime extracted from the pulp of the sulfuric acid workshop of the Balkhash copper-smelting plant. X-ray fluorescent, chemical, X-ray phase diffraction, infrared spectroscopy and sieve analysis methods have been used. In the slime we found 18 elements (Pb, Se, Re, Al, Si, S, Ca, Fe, Cu, Zn, Sr, Cd, I, Hg, Ni, Br, Bi, As) and their content varies in a wide range, as well as PbSO₄, PbSeO₄ compounds, three modifications of Se, compounds with SeO3²⁻ and aliphatic acids of unknown composition. 48,4% of the slime are the particles of -0,4 + 0 mm size.

Keywords: pulp, slime, composition: elemental, quantitative, substantial and granulometric.

На Балхашском и Жезказганском медных заводах (БМЗ, ЖМЗ) перерабатываются руды различных месторождений Казахстана, содержащие, наряду с медью, рений, изотоп осмий-187, селен, золото, серебро, цинк, кадмий, таллий и другие элементы. При пирометаллургической переработке медной шихты и штейна, электролитическом рафинировании черновой меди, сера и некоторые металлы концентрируются в разных техногенных образованиях: в растворах от промывки металлургических газов (производственная терминология: промывная серная кислота — ПСК), пылях, шламах медеэлектролитных и сернокислотных цехов (СКЦ). В частности, рений и изотоп осмий-187 концентрируется в основном в промывных растворах, селен, золото, серебро — в медеэлектролитных шламах. В настоящее время из этих техногенных образований на заводах получают NH4ReO4, Os-187, H₂SO4 (ЖМЗ); Au, Se, Ag и H₂SO4 (БМЗ). Из пылей и шламов сернокислотных цехов никакие металлы не извлекают: шламы сбрасывают в отвал, пыли отправляют за рубеж.

Переработка медной шихты на целевой металл и промывка металлургических газов БМЗ существенно отличаются от ЖМЗ технологическими операциями и оборудованием (рис. 1, 2). Во-первых, шихта плавится в печах Ванюкова. Во-вторых, подготовка металлургических газов для получения из них серной кислоты ведется без циркуляции промывных сернокислых растворов и их отстаивания от шлама (технология канадской фирмы «Комитекс», цех пущен в эксплуатацию в 2008 г.). Поэтому объем сбрасываемых техногенных образований (пульпа) в отвал на БМЗ в 7–14 раз выше, чем на ЖМЗ (раствор ПСК после извлечения из неё рения и осмия).



Рис. 1. Технологические схемы переделов плавки медной шихты, конвертирования штейна и очистки металлургических газов, поступающих на получение серной кислоты БМЗ (*a*) и ЖМЗ (*б*): ПВ — печь Ванюкова; РТП — рудотермическая печь Fig. 1. Technological schemes of converting the copper charge melting, converting matte and purifying metallurgical gases entering the production of sulfuric acid of Balkhash (*a*) and Zhezkazgan (*б*)copper plants: ПВ — Vanyukov furnace; РТП — ore-thermal furnace



- газрово ПСК, со пульпа, шлам
- Рис. 2. Аппаратурные схемы промывки металлургических газов, поступающих на получение серной кислоты на БМЗ (*a*) и ЖМЗ (*б*)
- Fig. 2. Instrumental diagrams of washing of metallurgical gases entering to produce sulfuric acid at Balkhash (*a*) and Zhezkazgan (*δ*) copper plants

Визуально пульпа СКЦ БМЗ отличается от пульпы ЖМЗ. Она мутная, без запаха, окрашена в бело-розовый цвет, содержит обильную взвесь красного цвета. Из неё со временем выпадают осадки шлама, представленные двумя слоями различных цветов. Нижний — белый, есть вкрапления и черного цвета, плотный. Верхний — красного цвета, рыхлый. Отстоявшийся раствор — бесцветный, прозрачный, но со временем из него вновь выпадает осадок в основном красного цвета — элементный селен красной модификации (далее — аморфный селен).

Впервые полный химический анализ ПСК и шлама выполнен АО «Институт металлургии и обогащения» (ИМиО) [1, 2]. В шламе СКЦ БМЗ обнаружено 18 элементов. Из них внимания заслуживали селен, рений, йод и ртуть. С целью уточнения содержания элементов в шламе были проанализированы имеющиеся заводские данные и данные проб, отобранных и проанализированных ИМиО (табл. 1) в разные годы.

Химический состав проб шлама СКЦ БМЗ, отобранных в разные годы

Table 1

The chemical composition of the samples of the sludge from the sulfuric acid manufactory of Balkhash Copper Plant taken in different years

	Содержание, мас. %															
	Pb	Se	Si	S	Zn	Cd	Re	Ca	Fe	Cu	Sr	Ι	Hg	Ni	Br	Bi
Анализы БМЗ. Среднемесячные пробы, отобранные из скруббера Вентури, август — ноябрь 2010 г.																
Авг.	63,8	2,04	0,14	9,76	0,32	0,15	Не анализировали									
Сент.	63,3	2,11	0,47	9,72	0,33	0,15	То же	Тоже								
Окт.	54,3	8,36	0,27	9,08	0,27	0,12	»									
Нояб.	45,0	17,5	0,68	7,05	0,11	0,06	»									
AH	Анализы ИМиО: .№ 1 — из десорбера, среднедекадная, 2011 г.; № 2 — из бака сборника, 2012 г. [3]; № 3 — среднемесячная,															
	из десорбера, 2015 [2], № 4 — среднедекадная, из скруббера Вентури, 2018 г.															
Nº 1	25,0	32,3	H	Не анали	ізировал	И	0,003 Не анализировали									
№ 2	46,2	11,4	0,27	15,4	0,11	0,41	_	_	0,07	0,12	0,04	0,44	3,05	0,03	0,06	0,24
<u>№</u> 3	56,4	4,60	0,23	7,78	0,35	0,15	0,14	0,34	0,08	0,28	0,08	0,33	0,57	0,02	0,01	0,32
<u>№</u> 4	60,7	1,03	0,16	7,24	0,12	0,15	_	_	0,07	0,14	0,04	0,77	0,77	0,02	0,02	0,74

Из таблицы 1 видно, что содержание селена в шламе колеблется в широком диапазоне: 1,03–32,3 мас. %. Максимальное его значение обнаружено в пробе шлама, отобранного из десорбера, что обусловлено разностью удельных весов веществ, содержащихся в шламе. Поэтому какое-то количество соединений свинца и частично захваченного ими аморфного селена оседает в скруббере Вентури, а более тонкая фракция их вместе с аморфным селеном выносится из десорбера. Непостоянство содержания селена в шламе, по нашему мнению, зависит от нескольких факторов: от состава сырья шихты; работы пылеуловительной системы; от условий промывки металлургических газов, в частности, от скорости и объема промывного раствора серной кислоты; от времени выдержки пульпы и корректности подготовки шлама для анализа. О неудовлетворительной работе уловительной системы свидетельствуют данные, приведенные в табл. 2, из которых видна существенная разница содержаний шлама в пульпе. Так, за период с 2014 по 2018 гг. его содержание менялось, г/дм3: максимальное — от 14,34 до 3,44, минимальное — от 1,17 до 0,034, среднее — от 3,51 до 2,62. Учитывая средние численные значения сбрасываемой пульпы, содержания в ней шлама и в нем селена, рения, йода и ртути, рассчитаны количества теряемых металлов, причем уже извлеченных из минерального сырья. При этом их содержания в шламе намного выше, чем в рудах и даже в концентрате. Например, селена в рудах выше на 2-3 порядка [5], рения в медной руде ≥ 3, в концентрате ≥ 2 [6]. Предварительные расчеты показали, что со шламом в год БМЗ теряет до 40 % селена от производимого из медеэлектролитных шламов, а также промышленно значимые количества рения, йода и ртути [4].

Таблица 2

Содержание шлама в пульпе

Table 2

Содержание шлама в пульпе, г/дм ³										
максимальное	минимальное	среднее								
2014 г										
14,35	0,034	2,72								
2017 г										
8,35	0,78	3,51								
2018 г.										
3,44 1,17 2,62										

Sludge content in the pulp

При выделении шлама из пульпы традиционным методом (фильтрация под вакуумом) столкнулись с трудностью количественного перевода аморфного селена в осадок: распределялся между осадком и фильтратом. В связи с этим были апробированы различные методы: экспозиция, фильтрация под вакуумом через различные типы фильтроткани, осаждения коагулянтами и центрифугирования [7]. По результатам экспериментов выбран метод нагревания пульпы при 80 °C с перемешиванием, с последующей фильтрацией под вакуумом (условно назван нагревание — фильтрация).

На примере пробы шлама № 3 (табл. 1), выделенного из 40 м³ пульпы методом нагревание — фильтрация, изучен химический (табл. 1), гранулометрический и вещественный составы.

Гранулометрический состав шлама определяли согласно ГОСТ 12536-2014 методом сухого ситового анализа [8]. Все классы шлама анализировали на свинец, селен, рений (рис. 3, табл. 3).



Рис. 3. Частная характеристика выхода классов крупности Fig. 3. Characteristic of the output of size classes

Таблица 3

Содержание свинца, селена, рения и их распределение по классам крупности шлама

Table 3

The content of lead, selenium, rhenium and their distribution by sludge size class

Класс	Co	цержание, м	1ac. %	Распределение по классам, %				
крупности, мм	Pb	Se	Re	Pb	Se	Re		
+1,6	57,40	4,30	0,14	6,20	5,84	6,25		
-1,6 + 1,25	58,10	4,11	0,10	12,59	11,20	8,96		
-1,25 + 1	57,50	4,15	0,14	7,43	6,75	7,48		
-1 + 0,8	57,70	4,00	0,14	5,12	4,47	5,14		
-0,8 + 0,63	57,40	4,05	0,15	8,06	7,16	8,71		
-0,63 + 0,4	56,70	4,09	0,14	11,82	10,72	12,06		
-0,4 + 0	57,20	4,51	0,16	47,84	47,45	55,31		
	Итог	98,76	93,59	103,91				

Примечание. Содержание в исходном шламе, мас. %: 57,87 Pb, 4,6 Se, 0,14 Re. *Note*. Content in the original sludge, wt. %: 57,87 Pb, 4,6 Se, 0,14 Re.

Гранулометрический состав шлама представлен частицами от +0,16 до -0,4 + 0 мм. Но превалируют в основном частицы с размером -0,4 + 0 мм (48,4 %) (рис. 3).

При этом содержание контролируемых элементов в классах различной крупности практически идентично: Pb (56,7–58,1 мас. %), Se (4,00–4,51 мас. %), Re (0,10–0,16 мас. %) (табл. 3). В самом мелком классе крупности аккумулируется 47,84 % Pb, 47,45 % Se, 55,31 % Re от количества, содержащегося в шламе [9].

Вещественный состав шлама изучали методами рентгенофазового анализа (РФА) и инфракрасной спектроскопии (ИКС). Дифрактограммы снимали на дифрактометре D8 Advance (BRUKER),спектограммы — на ИК-Фурье спектрометре Thtrmo Nicolet Avatar 370 FTIR Spectrometer. Идентификацию соединений и их группировок проводили по справочникам и книгам [10–15].

Согласно данным РФА (рис. 4) в шламе содержатся два соединения свинца: PbSO₄ (92,8 %), PbSeO₄ (4,8 %); три модификации селена неустановленной структуры, причем в очень незначительных количествах (0,9, 1,1, 0,4 %). Необходимо отметить, что при расшифровке дифрактограмм специалисты столкнулись с трудностью установления фазового состава шлама из-за наложения рефлексов соединений дифракционных с низкой интенсивностью с дифракционными рефлексами сульфата свинца сильной интенсивности. Поэтому вещественный состав остальных элементов, представляющих интерес, установить на сегодняшний день не представилось возможным из-за низких содержаний в шламе. Исследования касательно вещественного состава шлама продолжаются. Предложена методика вывода свинца из шлама.



Рис. 4. Дифрактограмма шлама Fig. 4. Sludge XRD pattern

Метод ИКС (рис. 5) подтвердил наличие в шламе PbSO₄ (1175, 1057, 968, 632, 599 см⁻¹) [12]; PbSeO₄ (колебания v_3 910–805 см⁻¹) [13]; выявил наличие группы SeO₃²⁻ (801 см⁻¹, колебания v_1 и v_3 близки и проявляются одной полосой) [12]; групп алифатических углеводородов: валентные колебания (v CH₂, CH₃ — 2954, 2924, 2854 см⁻¹), деформационные колебания (δ CH₂·CH₃ — 1456 см⁻¹) [11]; C=O (1732 см⁻¹). Полоса карбонильной группы попадает в диапазон поглощения ди- α -галогензамещённых алифатических кислот, насыщенных алифатических альдегидов, кетонов [14, 15], β –лактамов моноциклических, γ -лактамов циклических конденсированных [14]. Возможно присутствие карбонильного комплекса с мостиковыми карбонильными группами, связанными одновременно с двумя атомами металла.

Так как в шламе есть и йод, то можно предположить, что в шламе есть йодзамещённые алифатические кислоты. Аналогичные группировки соединений алифатических углеводородов обнаружены и в осадке, выделенном из шлама при промывке его спиртом. Промывка вынужденная операция. Так, при растирании шлама для анализа рентгенофлуоресцентным методом консистенция осадка изменилась: стал вязким. Что не позволяло осуществить анализ. Поэтому его сначала промыли спиртом, затем водой и снова высушили при 105 °C. Цвет спиртового фильтрата — темно-коричневый, промводы бесцветный. После удаления спирта из фильтрата, выпаренного на водяной бане, образовались капли вязкой жидкости коричневого цвета, которые после охлаждения до комнатной температуры трансформировалась в гудроноподобную массу (рис. 6). Попытка определить её фазовый состав ИКС оказалась безуспешной: в электронных библиотеках спектров аналогичного соединения не найдено.



Рис. 5. ИКС шлама Fig. 5. IR spectrum of the sludge



Рис. 6. Фаза после удаления спирта из фильтрата от промывки шлама Fig. 6. The phase after the removal of alcohol from the filtrate from washing the sludge

Таким образом, в шламе СКЦ БМЗ обнаружено 18 элементов (Pb, Se, Re, Al, Si, S, Ca, Fe, Cu, Zn, Sr, Cd, I, Hg, Ni, Br, Bi, As), содержание которых колеблется в широком диапазоне. Шламообразующим элементом является Pb (57,87 мас. %), содержание других элементов, представляющих интерес с точки зрения их возможного извлечения, составляет, мас. %: 4,6 Se, 0,14 Re, 0,33 I, 0,57 Hg. Шлам на 48,4 % представлен частицами класса крупности -0,4 + 0 мм, в которых аккумулируются 47,84 % Pb, 47,45 % Se, 55,31 % Re. Методами РФА и ИКС установлено наличие в шламе двух соединений свинца: PbSO4 (92,8 %) и PbSeO4 (4,8 %). Селен в шламе находится и в элементном состоянии различных модификаций, но в незначительных количествах (0,4, 0,9 и 1,1 %,), и в виде соединения, в составе которого есть SeO3²⁻. В шламе обнаружены и органические соединения класса алифатических кислот.

Литература

- Качественный и вещественный составы осадков, содержащихся в растворах от промывки металлургических газов медного производства / З. С. Абишева и др. // Материалы II Междунар. казахстанско-российской конф. по химии и химической технологии. Караганда, 2012. Т. 1. С. 30–33.
- 2. Линник К. А., Шарипова А. С., Загородняя А. Н. Выделение шлама центрифугированием из пульпы, образующейся при промывке металлургических газов Балхашского медеплавильного завода // Комплексное использование минерального сырья. 2019. № 2. (В печати).

- 3. Извлечение селена из шламов сернокислотного производства вакуумным методом / В. Е. Храпунов и др. // Комплексное использование минерального сырья. 2014. № 4. С. 42–48.
- 4. Кудрявцев А. А. Химия и технология селена и теллура. М.: Металлургия, 1967. 340 с.
- 5. Технология рения / А. А. Палант и др. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015. 329 с.
- 6. Загородняя А. Н. Шлам сернокислотного цеха Балхашского медеплавильного завода альтернативный источник получения селена на предприятии // Комплексное использование минерального сырья. 2018. № 4. С. 46–55.
- 7. Подготовка растворов от промывки металлургических газов медного производства для сорбционного извлечения из них рения / А. Н. Загородняя и др. // Материалы II Междунар. казахстанско-российской конф. по химии и химической технологии. Караганда, 2012. Т. 1. С. 138–142.
- 8. ГОСТ 12536-2014. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. М.: Стандартинформ, 2015. 22 с.
- Balkhash copper-smelting plant sulfuric acid workshop's slime composition / X. A. Linnik et al. // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo syr'â. 2017. No. 4. P. 42–48.
- 10. Powder diffraction file-2, release 2009. International centre for diffraction date.
- 11. Сильверстейн Р., Басслер Т, Моррил Г. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 592 с.
- 12. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: М.: Мир, 1966. 412 с.
- 13. Farmer V. C. TheInfrared spectra of minerals / Mineralogical Society, 41 Queen's Gate. London, 1974. 539 p.
- 14. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМРспектроскопии в органической химии, М.: Высшая школа, 1971. 264 с.
- 15. Большаков Г. Ф., Глебовская Е. А., Каплан З. Г. Инфракрасные спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений. Л.: Химия, 1967. С. 168.

Сведения об авторах

Линник Ксения Александровна

АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, xenija_linnik@mail.ru

Шарипова Айнаш Сугурбековна

кандидат технических наук, АО «Институт металлургии и обогащения»,

г. Алматы, a_sharipova@mail.ru

Загородняя Алина Николаевна

доктор технических наук, профессор, АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, alinazag39@mail.ru

Аманжолова Лейла Ураловна

кандидат технических наук, АО «Институт металлургии и обогащения»,

г. Алматы

Акчулакова Сайран Тулетаевна

кандидат технических наук, АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы

Linnik Xeniya Alexandrovna
Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, xenija_linnik@mail.ru
Sharipova Ainash Sugerbekovna
PhD (Eng.), Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, a_sharipova@mail.ru
Zagorodnyaya Alina Nikolaevna
Dr. Sci. (Eng.), Professor, Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, alinazag39@mail.ru
Amanzholova Leyla Uralovna
PhD (Eng.), Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty
Akchulakova Sairan Tuleutaevna
PhD (Eng.), Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.190-169 УДК 548.4, 54.03

М. Н. Палатников, Д. В. Мануковская, Н. В. Сидоров, О. В. Макарова, В. В. Ефремов

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

ФОРМИРОВАНИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ ДЕФЕКТНЫХ СТРУКТУР В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Аннотация. В кристаллах ниобата лития при неравновесных процессах различной природы обнаружено возникновение упорядоченных дефектных структур, вид которых зависит от природы и энергии воздействия, а также от состава монокристалла. Образование упорядоченной дефектной структуры происходит не только в месте непосредственного воздействия (лазерного излучения, механического напряжения и т. п.), но и в некоторой пространственной области вокруг него.

Ключевые слова: ниобат лития, неравновесные процессы, диссипация.

M. N. Palatnikov, D. V. Manukovskaya, N. V. Sidorov, O. V. Makarova, V. V. Efremov

Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences», Apatity, Russia

FORMATION OF ORDERED STRUCTURES OF DEFECTS IN LITHIUM NIOBATE CRYSTALS OF DIFFERENT COMPOSITION AT NON-EQUILIBRIUM PROCESSES OF DIFFERENT NATURE

Abstract. In lithium niobate crystals of different composition at non-equilibrium processes of different nature, we have detected appearance of ordered structures of defects, the shape of which depends on nature and energy of the action and the crystal composition. Formation of ordered system of defects occurs not only in the point of the outer force action, but also in some area around it.

Keywords: lithium niobate, non-equilibrium processes, dissipation.

Введение

В нелинейно-оптическом монокристалле ниобата лития (LiNbO₃) под воздействием, например, импульсного лазерного излучения в процессе абляции или при снятии механических напряжений путем трещинообразования возможно возникновении в структуре кристалла необратимых изменений. Особенности возникновения и поведения подобных систем обратимых и необратимых дефектов в кристаллах LiNbO₃ чрезвычайно актуально поскольку непосредственно влияет на возможность их использования для практических приложений.

В данной работе выполнены сравнительные исследования формирования систем обратимых и необратимых упорядоченных дефектов в кристаллах ниобата лития как проявления принципов термодинамики неравновесных процессов в конденсированном веществе, происходящих в кристаллах LiNbO₃ различного химического состава под воздействием энергии лазерного излучения различной длины волны и механических напряжений. Показано, что в кристаллах ниобата лития диссипация энергии воздействия сопровождается формированием тем или иным образом упорядоченной системы дефектов. В работе исследовано влияние эффекта фоторефракции на образование лазерно-индуцированных дефектов в стехиометрическом кристалле LiNbO₃_{стех}, формирование упорядоченных дефектных структур при лазерной абляции в кристаллах LiNbO₃ : Cu (0,57) : Gd (0,07 мас. %) и LiNbO₃ : Mg (0,69 мас. %), дефектообразования при диссипации механических напряжений в кристалле LiNbO₃ : Zn (2 мас. % в кристалле), B (0,1 мас. % в расплаве). Причем кристаллы двойного легирования LiNbO₃ : Zn (2 мас. % в кристалле), B (0,1 мас. % в кристалле), в (0,1 мас. % в кристалле).

Методика эксперимента

Кристаллы LiNbO_{3стех.} были выращены методом Чохральского из расплава с 58,6 мол. % Li₂O. Кристаллы LiNbO₃ : Cu (0,57) : Gd (0,07 мас. %), LiNbO₃ : Mg (0,69 мас. %) были выращены из расплава конгруэнтного состава. Особенности выращивания монокристаллов подробно описаны в работах [1, 2]. Кристалл LiNbO₃ : Zn (2 мас. % в кристалле) : B (0,1 мас. % в расплаве) был также выращен из расплава конгруэнтного состава, содержащего 0,1 мас. % бора. При этом концентрация бора в кристалле LiNbO₃ : В составляла ~ 10⁻⁴ мас. % [3]. Образцы для исследований имели вид параллелепипедов 7 х 6 х 5 мм. Эффект фоторефракции возбуждался линией 532 нм лазера MLL-100 на Y : Al-гранате. Изображение регистрировалось цифровой фотокамерой SONY NEX-F3 непосредственно на выходной грани кристалла. Цветное изображение статического кругового рассеяния в программе Gimp 2.7 было переведено в режим оттенков серого для унификации освещенности каждого кадра.

Лазерная абляция монокристаллов LiNbO₃: Cu (0,57) : Gd (0,07 мас. %) и LiNbO₃: Mg (0,69 мас. %) осуществлялась в результате испарения части вещества с поверхности объемных образцов лазерной системой вскрытия UP-266 MACRO (New Wave, CША) с помощью излучения одной из мод Nd : YAG лазера (λ_0 = 266 нм). При лазерной абляции кристалла LiNbO₃ : Cu (0,57) : Gd (0,07 мас. %) частота генерирования излучения составляла 10 Гц, длительность импульса 4 нс, диаметр лазерного луча контролировался и имел строго ограниченные размеры (~ 20 µм) при 100 % используемой мощности, что соответствовало плотности энергии ~ 6,1 Дж/см². При лазерной абляции кристалла LiNbO₃ : Mg (0,69 мас. %) в кристалле) параметры лазерного излучения были следующие: частота

генерирования излучения составляла 10 Гц, длительность импульса 4 нс, диаметр лазерного луча ~ 100 µм при 60 % используемой мощности, что соответствовало плотности энергии ~ 180 Дж/см². Лазерная абляция осуществлялась в атмосфере высокочистого аргона (не менее 99,95 %). После лазерной абляции для выявления подробностей рельефа поверхность кристалла LiNbO₃ : Cu (0,57) : Gd (0,07 мас. %) и LiNbO₃ : Mg (0,69 мас. %) дважды травилась смесью кислот HNO₃ : HF = 3 : 1: первый раз в течение 18 ч, второй раз в течение 24 ч. В кристалле LiNbO3: В (2 мас. % в кристалле), В (0,1 мас. % в расплаве) сильные механические напряжения возникли вследствие высокой конечной концентрации цинка в кристалле и присутствием сильного комплексообразователя (бора) в расплаве. Исследование поверхности кристаллических образцов проводили с помощью системы анализа изображения Thixomet, включающей оптический микроскоп Axio Observer.D1m фирмы Carl Zeiss и программного обеспечения Thixomet[®] Standard в светлом и темном полях. Исследование микроструктуры поверхности кристалла LiNbO₃: Cu (0,57) : Gd (0,07 мас. %) проводилось также с помощью атомно-силового микроскопа ACM Nano-R2 Pacific Nanotechnology.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведены кристаллы, на поверхности которых возникли упорядоченные системы дефектов в результате воздействия лазерным излучением. Из рисунка 1, *1* отчетливо видно, что лазерно-индуцированные дефекты образуют сплошное кольцо вокруг лазерного луча в кристалле LiNbO_{3стех.} и располагаются либо как одиночные микрообласти с измененным показателем преломления, либо как группы «слипшихся» микрообластей. При этом плотность распределения лазерно-индуцированных дефектов уменьшается по мере их удаления от центра сечения лазерного луча волнообразно.

На рисунках 1, 1-3 показаны изображения аблируемой поверхности кристалла LiNbO₃ : Cu (0,57), Gd (0,07 мас. %) после воздействия излучением импульсного лазера (λ_0 =266 нм) в процессе лазерной абляции. После первого травления на поверхности кристалла в общей матрице отрицательного домена проявились положительные микродомены в виде отдельных выступов (рис. 1, *1*, *2*). Максимальный перепад высот от поверхности отрицательного макродомена составлял порядка 30 нм. При этом домены имеют полигональную форму с треугольным или шестиугольным сечением. После повторного травления, которое привело к увеличению максимального перепада высот до 90 нм, выявилось, что в глубине кристалла также располагаются домены полигональной (треугольной и шестиугольной) формы, образовавшиеся в процессе локальной переполяризации в результате воздействия высокоэнергетических импульсов лазерного излучения (рис. 1, *3*). Причем форма микродоменов проявилась более четко.

Результаты воздействия лазерных импульсов ($\lambda_0 = 266$ нм) на поверхность кристалла LiNbO₃ : Mg (0,69 мас. %) при лазерной абляции четко связаны с симметрией кристалла LiNbO₃. Так, помимо основного кратера в кристалле LiNbO₃ : Mg (0,69 мас. %) возникла упорядоченная дефектная структура в виде шестиугольной «звезды» (рис. 1, 5), т. е. в процессе диссипации энергии лазерного излучения дефекты возникают преимущественно вдоль выделенных кристаллографических направлений на расстоянии до ~ 1,5 мм от центрального кратера. Большая площадь поверхности с измененной структурой в кристалле LiNbO₃ : Mg (0,69 мас. %) по сравнению с кристаллом LiNbO₃ : Cu (0,57) : Gd (0,07 мас. %), по

видимому, обусловлена гораздо более высокой плотностью энергии лазерного излучения. Также стоит отметить, что вокруг центрального кратера в кристалле LiNbO₃: Mg (0,69 мас. %) наблюдаются концентрические структуры, состоящие из темных и светлых полос (рис. 1, 6).



Рис. 1. Картина лазерно-индуцированных дефектов при эффекте фоторефракции в кристалле LiNbO_{3стех}. (1). Сечение лазерного луча закрыто черным светонепроницаемым экраном. Фотография сделана через 60 с после начала облучения кристалла лазерным излучением. P = 160 мВт, λ₀ = 532,0 нм. Лазерный луч и кристаллографическая ось Z направлены перпендикулярно плоскости рисунка. Поверхность травления кристалла LiNbO₃: Cu (0,57) : Gd (0,07 мас. %) с кратером лазерной абляции (λ₀ = 266 нм) (2). Изображение

получено в темном поле. Группы микродоменов на поверхности травления кристалла LiNbO₃: Cu (0,57): Gd (0,07 мас. %): 3 — после первого травления, 4 — после второго травления. Поверхность кристалла LiNbO₃: Mg (0,69 мас. %) после воздействия лазерного излучения (λ₀ = 266 нм) в результате лазерной абляции: 5 — кратер и зона термического влияния (диаметром ~ 3 мм), 6 — кратер диаметром ~ 100 мкм

Fig. 1. Picture of laser-induced defects during photorefraction in a LiNbO_{3stoich} crystal (1). The cross section of the laser beam is closed by a black opaque screen. The photo was taken 60 s after the beginning of the irradiation of the crystal by laser radiation. P = 160 mW, $\lambda_0 = 532,0 \text{ nm}$. The laser beam and the crystallographic axis Z are directed perpendicular to the plane of the figure. LiNbO₃: Cu (0,57) : Gd crystal etching surface (0,07 mass %) with a laser ablation crater ($\lambda_0 = 266 \text{ nm}$) (2).The image is taken in a dark field. Groups of microdomains on the etching surface of a crystal LiNbO₃ : Cu (0,57) : Gd (0,07 wt. %): 3 — after the first etching, 4 — after the second etching. The surface of the crystal LiNbO₃ : Mg (0,69 wt. %) after exposure to laser radiation ($\lambda_0 = 266 \text{ nm}$) as a result of laser ablation: 5 — crater and heat-affected zone (diameter ~ 3 mm), 6 — crater ~ 100 microns in diameter

В кристалле LiNbO₃: Zn (2 мас. % в кристалле), В (0,1 мас. % в расплаве) при снятии механических напряжений возникла макротрещина (рис. 2). При этом в приповерхностной области кристалла LiNbO₃ : Zn (2 мас. % в кристалле), В (0,1 мас. % в расплаве) в области сжатия возникли система упорядоченных протяженных дефектов в виде микротрещин. Периодически расположенные микротрещины удалены от макротрещины на расстояние ~ 2,7 µм. Период дефектной структуры микротрещин составляет ~ 2 µм. Микротрещины



Рис. 2. Макротрещина и система микротрещин в кристалле LiNbO₃: Zn (2) : B (0,1 мас. %). Выше макротрещины расположена область растяжения, а ниже макротрещины — сжатия Fig. 2. Macrocrack and system of microcracks in an LiNbO₃: Zn (2) : B (0,1 мас. %). The stretching area is located above the macrocrack and the compression area is below the macrocrack наклонены по отношению к макротрещине на ~ 112 градусов. Возникновение в кристалле LiNbO₃: Zn (2 мас. % в кристалле), В (0,1 мас. % в расплаве) механических напряжений вследствие наличия в нем фазового напряжения привело к нарушению целостности кристалла в виде макротрещины. При разрыве химических связей в близлежащем объеме кристалла LiNbO₃: Zn (2 мас. % в кристалле), В (0,1 мас. % в расплаве) выделилось некоторое количество энергии, диссипация которой вызвала генерацию системы периодически упорядоченных дефектов фрактального типа с одной стороны макротрещины, в области сжатия. При этом сравнительно низкая энергия механических напряжений вызывает возникновение упорядоченных дефектов на небольшом расстоянии от места выделения энергии в кристалле ~ 3 µм.

Выводы

Таким образом, как при воздействии на кристаллы ниобата лития различного состава лазерного излучения различной длины волны (непрерывного и импульсного), так и при диссипации энергии механических напряжений, образование упорядоченной дефектной структуры происходит не только в месте непосредственного воздействия (лазерного излучения, механического напряжения и т. п.), но и в некоторой пространственной области вокруг него.

Литература

- Growth and concentration dependencies of rare-earth doped lithium niobate single crystals / M. N. Palatnikov et al. // J. Cryst. Growth. 2006. Vol. 291. P. 390–397. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.03.022
- Photorefractive properties of stoichiometric lithium niobate single crystals / N. V. Sidorov et al. // Cryst. Rep. 2010. Vol. 55, Iss. 6. P. 1019–1024. DOI: https://doi.org/10.1134/S1063774510060192
- Structural Features, Physicochemical, and Optical Characteristics of Lithium Niobate Crystals Grown from Boron-Doped Melts / N. V. Sidorov et al. // Techn. Phys. 2018. Vol. 63, No. 12. P. 1758–1766. DOI: https://doi.org/10.1134/S1063784218120198

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, palat_mn@chemy.kolasc.net.ru Мануковская Диана Владимировна Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, manukovskaya@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, sidorov@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, makarova@chemy.kolasc.net.ru

Ефремов Вадим Викторович

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН,

г. Апатиты, efremov@chemy.kolasc.net.ru

Palatnikov Mikhail Nikolaevich

Dr. Sci. (Eng.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, palat_mn@chemy.kolasc.net.ru Manukovskaya Diana Vladimirovna

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, manukovskaya@chemy.kolasc.net.ru

Sidorov Nikolai Vasilyevich

Dr. Sci. (Phys. & Math.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, sidorov@chemy.kolasc.net.ru **Makarova Olga Viktorovna**

PhD (Eng.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, makarova@chemy.kolasc.net.ru

Efremov Vadim Viktorovich

PhD (Eng.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, efremov@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.196-202 УДК 621.793.3:544.653

Д. Г. Миклашов¹, В. С. Долматов², С. А. Кузнецов²

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, Россия ²Институт химии и технологии радких апоментов и минорального с

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНАХ С ПОКРЫТИЕМ КАРБИДА НИОБИЯ

Аннотация. Исследована кинетика электрокаталитической реакции разложения пероксида водорода на поверхности покрытия карбида ниобия, синтезированного на углеродных волокнах марки «Карбопон-В-22» методом бестокового переноса в солевом расплаве. Установлен порядок реакции, определены константы скорости, рассчитана энергия активации разложения пероксида водорода.

Ключевые слова: бестоковый перенос, покрытие, карбид ниобия, углеродное волокно, кинетика реакции, пероксид водорода, электрокатализ.

D. G. Miklashov¹, V. S. Dolmatov², S. A. Kuznetsov²

¹Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia ²Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

INVESTIGATION OF THE KINETICS OF THE HYDROGEN PEROXIDE ELECTROCATALYTIC DECOMPOSITION REACTION OCCURRED ON CARBON FIBERS WITH NIOBIUM CARBIDE COATING

Abstract. The kinetics of the electrocatalytic reaction of the hydrogen peroxide decomposition on the surface of niobium carbide coating, synthesized on the carbon fibers (Carbopon-B-22) by the currentless transfer in the molten salt, was investigated. Reaction order was established, rate constants were defined, activation energy of hydrogen peroxide decomposition was calculated.

Keywords: currentless transfer, coating, niobium carbide, carbon fiber, kinetics, hydrogen peroxide, electrocatalysis.

Карбиды тугоплавких металлов, обладающие высокой температурой плавления, жаростойкостью, высокой микротвердостью, широко используются в качестве защитных покрытий на деталях и узлах агрегатов с целью улучшения их эксплуатационных характеристик [1–4]. Однако карбиды тугоплавких металлов обладают каталитическими и электрокаталитическими свойствами.

Из известных методов получения покрытий карбидов тугоплавких металлов основными являются методы химического и физического осаждения из газовой фазы. Однако электрохимические методы синтеза в расплавленных солях обладают целым рядом преимуществ по сравнению с другими методами синтеза [4–6]. Электрохимический синтез относительно прост в плане организации процесса, его использование позволяет получать практически беспористые покрытия карбидов тугоплавких металлов, обладающие хорошей адгезией с подложкой, имеющие высокую износостойкость и триботехнические характеристики.

Покрытия карбидов тугоплавких металлов на развитой поверхности могут быть использованы в качестве электрокаталитических систем в восстановительных и окислительных реакциях [7]. При этом преимуществом использования электрокатализа является возможность проведения различных реакций в широком интервале условий от крайне восстановительной среды до крайне окислительной, возможность контролировать ход реакции с помощью точной регулировки потенциала. В отличие от обычного катализа в электрокаталитических реакциях в продуктах не остаются реагенты в виде оксидов, гидроксидов или солей. В электрохимических процессах в качестве восстановителя или окислителя выступает электрон, поэтому образуются продукты высокой чистоты [8].

Окислительные реакции являются самыми многочисленными и наиболее используемыми в промышленности, в то же время продукты реакций являются опасными для человека и природы. Поэтому одной из первостепенных задач «зелёной» химии является разработка альтернативных методов окисления, не приводящих к загрязнению окружающей среды. Пероксид водорода является идеальным реагентом для окисления, который в свою очередь становится высокоэффективным и избирательным при активации переходными металлами или их карбидами.

Методика эксперимента

В качестве контейнера для расплава солей применялся тигель из стеклоуглерода (марка «СУ-2000»).

Реторта, в которую помещался стеклоуглеродный тигель со смесью солей, представляла собой 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. Синтез осуществлялся при температуре 850 ^оС.

В работе использовались следующие солевые компоненты: фоновый расплав эквимолярной смеси хлоридов натрия NaCl и калия KCl марки «ч. д. а.»,

перекристаллизованный в растворе плавиковой кислоты гептафторониобат калия K₂NbF₇ высокой чистоты производства опытного цеха Института химии КНЦ РАН.

Хранение и работа с солями проводилась в атмосфере аргона в перчаточном боксе.

Подложками для осаждения служило углеродное волокно марки «Карбопон-В-22» (Светлогорский комбинат, Республика Беларусь). Размеры образцов углеродного волокна — 8 х 20 х 5 мм³, они закреплялись на молибденовых токоподводах с помощью вольфрамовой проволоки.

Идентификацию и исследование соединений выполняли методами рентгенофазового анализа (ДРОН-2, Shimadzu XRD-6000), рентгеновского микрозондового анализа (Oxford Instruments INCA Energy 450/X-max 80), кристаллооптики (Leica DM 2500P), ИК-спектроскопии (Nicolet 6700), цифровой сканирующей электронной микроскопии (SEM LEO-420).

Для исследования кинетики электрокаталитического разложения пероксида водорода на поверхности синтезированного на углеродном волокне карбида ниобия применялся метод, основанный на измерении объёма выделяющегося газа — кислорода. В качестве катода использовалось исходное углеродное волокно марки «Карбопон-В-22», в качестве анода служили медный, платиновый электроды и электрод из углеродного волокна с покрытием карбида ниобия NbC. Анодная поляризация исследуемых образцов осуществлялась при напряжении 30 В с помощью источника тока Б5-71/1-м.

В данной работе были использованы два интегральных метода определения порядка реакции разложения пероксида водорода: метод подстановки (расчет констант скоростей реакции по уравнениям для различных порядков реакции) и графический (построение графиков функций различных зависимостей концентрации от времени и определение прямолинейной зависимости одной из них). Константу скорости реакции определяли по тангенсу наклона прямой в соответствующих координатах.

Энергию активации процесса рассчитывали исходя из экспериментальных данных, полученных при различных температурах эксперимента: 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80 $^{\circ}$ C.

Для сравнения результатов электрокаталитической активности покрытий карбида ниобия на углеродном волокне в реакции разложения пероксида водорода были проведены исследования и на других электродах — медном и платиновом.

Результаты и обсуждение

Для нанесения покрытий карбида ниобия использовали явление бестокового переноса электроотрицательного металла ниобия на более электроположительную подложку из углеродного волокна через расплавленную соль, содержащую соединения ниобия.

В качестве расплава для проведения процесса бестокового переноса ниобия на углеродное волокно марки «Карбопон-В-22» использовали хлоридный солевой расплав эквимолярной смеси NaCl — KCl, содержащий 30 мас. % гептафторониобата калия K₂NbF₇, находящийся в равновесии с металлическим ниобием в виде порошка или стружки.

Протекание процесса бестокового переноса связано с образованием комплексов ниобия в более низкой степени окисления и последующей реакции диспропорционирования на подложке или с участием в переносе комплексов тугоплавких металлов восстановленных форм катионов щелочных металлов [9]. 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 [9]:

$$n\operatorname{Nb}^{m_+} + (m-n)\operatorname{Nb} \to m\operatorname{Nb}^{n_+},$$
 (1)

где *m* > *n*.

Комплексы ниобия в промежуточной степени окисления диффундируют через объем расплава и диспропорционируют на поверхности подложки:

$$mNb^{n_+} + (m-n) C \rightarrow (m-n)NbC + nNb^{m_+}.$$
 (2)

Свободная энергия Гиббса — энергия карбидообразования $\Delta G_{\rm NbC}$ — 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:

$$Nb + C \rightarrow NbC.$$
 (3)

При синтезе карбида ниобия 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 карбида ниобия NbC составляла порядка 50–250 нм в зависимости от времени синтеза (рис. 1).



Рис. 1. Микрофотография углеродных волокон Карбопон-В-22 с покрытиями карбида ниобия, полученными бестоковым переносом ниобия в расплаве NaCl — KCl — K₂NbF₇ (30 мас. %) — Nb в течение 6 ч. Температура синтеза 850 °C Fig. 1. Micrograph of Carbopon-B-22 carbon fibers with niobium carbide coatings obtained by current-free transfer of niobium in the melt NaCl — KCl — K₂NbF₇ (30 wt. %) — Nb for 6 hours. Synthesis temperature is 850 °C

На рисунке 2 представлены зависимости скорости электрокаталитического разложения пероксида водорода на углеродном волокне с покрытием NbC от времени процесса. Эти зависимости позволяют определить интегральным графическим методом порядок реакции. Они изображены в виде функций ($V_{\text{беск.}} - V_t$) – t, $\ln(V_{\text{беск.}} - V_t) - t$, $(V_{\text{беск.}} - V_t)^{-1} - t$, $(V_{\text{беск.}} - V_t)^{-2} - t$. На платине и меди получены схожие зависимости. Поскольку график зависимости ($V_{\text{беск.}} - V_t$) – t является линейным, то реакция разложения пероксида водорода на NbC / C, платиновом и медном электродах имеет нулевой порядок.



Рис. 2. Интегральный графический метод определения порядка реакции электрокаталитического разложения пероксида водорода на композиционном материале NbC / C

Fig. 2. An integrated graphic method for determining the reaction order of the electrocatalytic decomposition of hydrogen peroxide on NbC / C composite material

На рисунке 3 представлены кинетические зависимости реакции разложения пероксида водорода при температуре 30 0 C на электродах из разных материалов. Из этих зависимостей следует, что скорость реакции возрастает в следующем ряду Pt < Cu < NbC. Установлено, что этот ряд сохраняется и при других температурах.

С использованием значений констант скорости реакции разложения пероксида водорода при различных температурах по уравнению Аррениуса были рассчитаны величины энергии активации процесса на платиновом, медном и NbC / С электродах, которые составили 82,24, 48,24 и 37,07 кДж/моль соответственно.

Поскольку реакция электрокаталитического разложения пероксида водорода описывается уравнением нулевого порядка, то она характеризуется кинетическим уравнением: v = k. Скорость реакции постоянна во времени, не зависит от концентрации реагирующих веществ, и, как в случае большинства гетерогенных реакций, скорость диффузии реагентов к поверхности меньше скорости их химического превращения. Электрокаталитическая реакция разложения пероксида водорода по степени сложности является необратимой.





Рис. 3. Кинетические зависимости электрокаталитического разложения пероксида водорода, полученные на электродах из разных материалов при температуре 30 °C Fig. 3. Kinetic dependences of electrocatalytic decomposition of hydrogen peroxide obtained on electrodes from different materials at 30 °C

Таким образом, в результате выполнения работы были получены покрытия карбида ниобия на углеродных волокнах. Изучены электрокаталитические свойства данной композиции в реакции разложения пероксида водорода и определены кинетические параметры реакции. Установлено, что композиционный материал «покрытие карбида ниобия — углеродное волокно» обладает большей электрокаталитической активностью в реакции разложения пероксида водорода, чем медь или платина.

Литература

- 1. Долматов В. С., Кузнецов С. А. Синтез покрытий карбида тантала на сталях и углеродных волокнах // Перспективные материалы. 2011. Т. 1, вып. 13. С. 486–490.
- Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of Carbides Refractory Metal Nanocoatings on Carbon Fibers and Nanoneedles of Silicon in Molten Salts / ECS Transactions. 2012. Vol. 50, Issue 11. P. 711–719.
- Stulov Y. V., Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Protective ceramic coatings on the base of the refractory metals carbides / ECS Trans. 2016. Vol. 75, No. 15. P. 409–415. DOI: 10.1149/07515.0409ecst
- 4. 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.
- 5. 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.
- 6. Preparation of TaC layers on carbon using the metalliding process / L. Massot et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 471. P. 561–566.
- Goti A., Cardona F. Hydrogen Peroxide in Green Oxidation Reactions: Recent Catalytic Processes // Tundo P., Esposito V. (eds). Green Chemical Reactions. NATO Science for Peace and Security Series (Series C: Environmental Security). 2008. P. 191–212.

- Электрохимия: Прошедшие 30 и будущие 30 лет / под. ред. Г. Блума и Ф. Гутмана: пер. с англ. М.: Химия, 1982. 368 с.
- 9. Илющенко Н. Г., Анфиногенов А. И., Шуров Н. И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.

Сведения об авторах

Миклашов Дмитрий Геннадьевич

студент, Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, mdgmono@gmail.com

Долматов Владимир Сергеевич

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Valdemarusss@gmail.com

valuemarusss@gman.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, kuznet@chemy.kolasc.net.ru

Miklashov Dmitriy Gennadevich

Student, Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, mdgmono@gmail.com

Dolmatov Vladimir Sergeevich

PhD (Chem.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Valdemarusss@gmail.com

Kuznetsov Sergey Aleksandrovich

Dr. Sci. (Chem.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, kuznet@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.202-207 УДК 666.3-127

П. В. Михеева^{1, 2}, А. Ю. Тетерина², И. В. Смирнов², А. Ю. Федотов², В. С. Комлев²

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия

ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ МЕТОДОМ БИОМИМЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ БУФЕРНЫХ СИСТЕМ

Аннотация. Рассматривается метод биомиметического осаждения фосфатов кальция с использованием буферных растворов, моделирующих внеклеточные жидкости организма, на поверхность гранул октакальциевого фосфата (ОКФ). Основной целью данного исследования является установление влияния состава, концентрации растворов и времени выдержки на кинетику деградации и рекристаллизацию, свойства и состав гранул октакальцийфосфата для замещения костных и хрящевых дефектов.

Ключевые слова: октакальцийфосфат, фосфаты кальция, керамика, поверхностный слой, биомиметическое осаждение, буферные растворы. **P. V. Mikheeva^{1, 2}, A. U. Teterina², I. V. Smirnov², A. Yu. Fedotov², V. S. Komlev²** ¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, ²Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

BIOMIMETIC SEDIMENTATION OF THE CALCIUM PHOSPHATES ON THE SURFACE OF THREE-DIMENSIONAL MATERIAL FROM THE BUFFER SYSTEMS

Abstract. The article considers the method of biomimetic sedimentation of calcium phosphates using buffer solutions that simulate extracellular body fluids on the surface of octacalcium phosphate granules (OCP). The main aim of this study is establishment the influence of the composition and concentration of buffer solutions and exposure time on the degradation kinetics and recrystallization, the properties and composition granules of octacalcium phosphate for substitution of bone defects.

Keywords: octacalcium phosphate, calcium phosphates, ceramics, surface layer, biomimetic sedimentation, buffer solutions.

В связи с увеличением частоты получения травм опорно-двигательного аппарата и широкого спектра различных заболеваний, крайне необходимы материалы для замены поврежденных костных тканей. Материалам на основе фосфатов кальция, которые характеризуются биологической совместимостью, проявляют хорошую соединительную активность с костной тканью и способствуют формированию ткани *de novo* уделяется большое внимание [1]. Наиболее перспективным на данный момент является прекурсор биологического гидкоксиапатита (ГА) — октакальций фосфат (ОКФ), характеризующийся высокой скоростью резорбции, близкой к скорости образования новой костной ткани, а также возможностью его использования в биоинженерных конструкциях для повышения его остеоиндуктивных и остеокондуктивных свойств [2].

Создание биоинженерных конструкций (внедрение биологических агентов и лекарственных веществ) невозможно при применении общеизвестных методов, таких как электрохимическое осаждение, плазменное напыление, золь-гель осаждение, и других высокотемпературных методов, связанных с физическими условиями, которые далеки от физиологических и приводят к термическому разложению материалов. Поэтому для инкорпорирования биологических агентов (белки, факторы роста) в материал с сохранением их биологической активности интересен метод биомиметического осаждения при физиологических температурах.

Применение данного метода с использованием буферных растворов по данным литературы применялось на частицах гидроксиапатита, реже на образцах трикальцийфосфата. Поэтому использование его на гранулах октакальцийфосфата представляет научный и практический интерес.

В ходе работы был изучен процесс осаждения поверхностного слоя фосфатов кальция на керамическую подложку ОКФ, проведена оценка кинетики деградации и рекристализации поверхностного слоя материала. Изучены микроструктура и состав осажденных фосфатов в зависимости от условий проведения процесса, в том числе состава и концентраций ионов буферных растворов, моделирующих внеклеточные жидкости организма, времени выдержки в моделируемой физиологической среде, рН растворов и температуры.

Гранулы ОКФ получали методом химической трансформации гранул трикальцийфосфата (α-ТКФ) в растворе на основе ацетата натрия размером

от 1000 до 2000 мкм [3]. В качестве буферных растворов использовались: физиологический раствор (NaCl 0,9 %), supersaturated calcification solution (SCS), simulated body fluid (SBF (2M)) и Dulbecco's Phosphate Buffered Saline (DPBS). Оценку кинетики деградации проводили согласно ГОСТ Р ИСО 10993.13—2009 в замкнутой системе при физиологической температуре 37 °C в течение 44 сут (с отбором пробы на 1, 3, 7, 14, 28 и 44-е сутки). Пробы отбирались, гранулы промывали дистиллированной водой и сушили в течение суток, после чего их отправляли на исследования, включая растровую электронную микроскопию (SEM), химический анализ, рентгенофазовый анализ (РФА) и инфракрасную спектроскопию (ИК).

Оценку кинетики деградации проводили по анализу потери массы образцов при выдержке в буферных системах (рис. 1). В качестве контрольного раствора использовали раствор NaCl (0,9 %), не содержащий ионов кальция (Ca) и фосфора (P). В нем наблюдались наибольшие изменения значений потери массы. Растворение гранул ОКФ происходит по зависимости, близкой к экспоненциальной, с максимальным значением на 5-е сутки, затем постепенно потеря массы достигает 5 % к 44-м суткам.



 Рис.1. Кинетика деградации образцов октакальцийфосфата при выдержке в буферных растворах
 Fig.1. Degradation kinetics of octacalcium phosphate samples when aged in buffer solutions

В растворах SBF и SCS растворимость резко возрастала в первые сутки, а затем практически не менялась до 44-х суток из-за процессов переосаждения октакальцийфосфата в гидроксиапатит, что можно также увидеть на фотографиях электронной микроскопии: пластинчатые структуры ОКФ на поверхностном слое постепенно рекристализуются в более упорядоченные сферические апатитоподобные структуры (рис. 2).



Рис. 2. SEM-изображения исходных гранул ОКФ (a, b) и после выдержки в 2M SBF в течение 3 сут (c, d)
Fig. 2. SEM images of the initial octacalcium phosphate granules (a, b), and after soaking in 2M SBF for 3 days (c, d)

В растворе DPBS зависимость потери массы близка к линейной, что может быть связано с отсутствием ионов кальция и магния и, соответственно, с избытком ионов фосфора.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы. Наиболее перспективными буферными растворами для биомиметического осаждения являются SBF и SCS, в которых происходит наиболее быстрая рекристализация поверхностного слоя октакальцийфосфата в гидроксиапатит.

В растворе DPBS линейно увеличивается деградация материала, но процессу перекристаллизации препятствует отсутствие ионов кальция и избыток фосфора. Применение данного метода предоставляет возможность качественного остеогенеза материала при замещении костных дефектов и повышения эффективности терапии за счет улучшения биодоступности костной ткани для лекарственных препаратов и биологических агентов.





Автор выражает благодарность за руководство работой к. т. н. Тетериной А. Ю., чл.-корр. РАН Комлеву В. С., всем сотрудникам лаборатории № 20 ИМЕТ РАН за помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 18-33-00955 мол а).

Литература

- 1. Баринов С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 204 с.
- Samavedi S., Whittington A.R., Goldstain A.S. Calcium phosphate ceramics in bone tissue engineering: A review of properties and their influence on cell behavior // Acta Biomater. 2013. Vol. 9. P. 8037–45.
- 3. Bioceramics composed of octacalcium phosphate demonstrate enhanced biological behavior / V. S. Komlev et al. // American Chemical Society. 2014.

Сведения об авторах

Михеева Полина Викторовна

студентка, Российсий химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва; Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, mikheevap7@gmail.com

Тетерина Анастасия Юрьевна кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва Смирнов Игорь Валерьевич аспирант, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва Федотов Александр Юрьевич кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН. г. Москва Комлев Владимир Сергеевич член-корреспондент РАН, доктор технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва Mikheeva Polina Viktorovna Student, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow; Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, mikheevap7@gmail.com Teterina Anastasia Yuryevna PhD (Eng.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow Smirnov Igor Valerievich Postgraduate, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow **Fedotov Alexander Yurevich** PhD (Eng.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow **Komlev Vladimir Sergeevich** Corresponding Member of RAS, Dr. Sci. (Eng.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.207-214 УДК 549.641.1:661.56:661.865:66.061.3

Н. В. Мудрук, А. И. Николаев, Л. А. Сафонова, С. В. Дрогобужская

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

ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ ПОСЛЕ ВСКРЫТИЯ ПЕРОВСКИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Аннотация. Изучены экстракция РЗЭ трибутилфосфатом (ТБФ) из технологических растворов, полученных после разложения перовскитового концентрата азотной кислотой, и распределение РЗЭ цериевой и иттриевой групп. Найдены условия эффективного извлечения РЗЭ с одновременным снижением содержания примесей. Было показано, что очистка конечных растворов от примесей железа, алюминия, титана и магния может быть достигнута с использованием многостадийного процесса экстракции. Торий экстрагируется вместе с РЗЭ, и для дальнейшего разделения РЗЭ и тория требуется соответствующий экстрагент.

Ключевые слова: экстракция, редкоземельные элементы, трибутилфосфат, перовскит, нитратные растворы.

N. V. Mudruk, A. I. Nikolaev, L. A. Safonova, S. V. Drogobyzhskaya

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

EXTRACTION OF RARE EARTH ELEMENTS FROM NITRIC ACID SOLUTIONS AFTER DECOMPOSITION OF PEROVSKITE CONCENTRATE

Abstract. The REE extraction with tributyl phosphate (TBP) from acid solutions obtained after decomposition of perovskite concentrate with nitric acid, has been studied. The distribution of REEs of the cerium and yttrium groups, has been investigated. The conditions of the effective extraction of REE with simultaneous decrease of impurity content in the extracts, were found. The refining of final solutions from iron, aluminum, titanium and magnesium impurities can be achieved using a multi-stage extraction process. Thorium is extracted along with REE and an applicable extractant is required for the further separation of REE and thorium.

Keywords: extraction, rare earth elements, tributyl phosphate, perovskite, nitric acid solutions.

Введение

Редкоземельные элементы (РЗЭ) нашли широкое применение в высокотехнологичных отраслях техники и промышленности. Благодаря своим уникальным свойствам РЗЭ используются в электронике, производстве люминесцентных материалов и разнообразных сплавов для постоянных магнитов [1–3]. Находят применение как соединения индивидуальных элементов, так и смеси различных РЗЭ, например, в качестве комплексных лигатур или полировочных композитов.

Основными источниками РЗЭ служат бастнезит (Ce, La, Y)CO₃F, монацит (Ce, La, Y, Th)PO₄ и ксенотим YPO₄. Перовскит CaTiO₃, в котором Ca частично замещается РЗЭ, Na, Fe, a Ti — Nb, Ta, Zr, относится к нетрадиционному редкометалльному сырью, требующему комплексной переработки с получением всех возможных товарных продуктов вследствие разнообразия своего состава и наличия ценных компонентов (в том числе РЗЭ). Редкоземельные минералы обычно обогащаются флотационным или гравитационным методами и далее обрабатываются минеральными кислотами, такими как HCl, H₂SO₄ или HNO₃, для перевода РЗЭ в раствор [4]. После декантации и фильтрации для выделения и очистки редкоземельных элементов проводится экстракция [5].

В настоящее время существует множество разнообразных органических соединений, используемых для экстракционного выделения РЗЭ из растворов, которые относятся к таким классам экстрагентов, как кислотные, нейтральные и основные [6]. При экстракции из нитратных растворов трибутилфосфатом (ТБФ) РЗЭ и HNO₃ практически полностью переходят в органическую фазу за счет присутствия высаливателей, в роли которых могут выступать нитраты Са и Na [7]. В работе [8] изучалось выделение и разделение РЗЭ экстракцией из нитратных растворов, получаемых при переработке бастнезита и монацита. На рис. 1 приведены изотермы экстракции индивидуальных элементов. Насыщение экстрагента идет от концентраций 160–180 г/л по Ln₂O₃ и по молекулярному весу $Ln(NO_3)_3 \cdot 3Tb\Phi$. соответствует экстрагируемому комплексу Изотермы экстракции свидетельствуют о возможности эффективного извлечения РЗЭ. Разделение элементов данным методом возможно при концентрации РЗЭ в водной фазе свыше 300 г/л. В области низких концентраций изотермы, по-видимому, носят линейный характер. При экстракции краун-эфирами отмечается конкурентная экстракция азотной кислоты из нитратных растворов [9]. ТБФ, напротив, эффективен для извлечения РЗЭ даже из сильно концентрированных по HNO₃ растворов.



Рис. 1. Изотермы экстракции РЗЭ из нитратных растворов Fig. 1. Isotherms of the rare earth elements extraction from nitrate solutions

Успешное разделение РЗЭ методом жидкостной экстракции осуществляют с использованием смесей экстрагентов различных классов. К таким смесям относятся, например, синергетные смеси на основе четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) или смеси фосфорорганических кислот [10]. Перечень эффективных экстрагентов для селективной экстракции РЗЭ из кислотных, в том числе и нитратных растворов, в последние годы всё более расширяется [11–13].

Целью настоящей работы являлось изучение распределения РЗЭ при экстракции из технологических растворов после вскрытия перовскитового концентрата (ПК) азотной кислотой. Особенностью раствора являются низкие концентрации изучаемых элементов на фоне высоких содержаний кальция и железа (табл. 1). Изучение распределения РЗЭ и примесных элементов, а также U и Th, присутствующих в растворе, позволит разработать способ выделения ценных элементов из подобных технологических растворов с одновременной очисткой от примесей.

Таблица 1

Состав нитратного раствора после вскрытия ПК

Table 1

Composition of the nitrate solution after opening the perovskite concentrate

Элемент	Содержание в растворе, мг/л	Элемент	Содержание в растворе, мг/л
La	1344	Th	150,6
Ce	2945	U	27,24
Pr	315,3	Fe	854,9
Nd	1063	Na	1095
Sm	108,9	Ti	122,8
Eu	23,89	Ca	65381
ΣРЗЭ	7004		

Материал и методика исследований

Объектом исследования был выбран раствор, полученный после вскрытия ПК азотной кислотой (табл. 1). Образующуюся суспензию фильтровали с отделением осадка гидроксидов титана, ниобия, тантала и железа (III), который промывали водой. Азотнокислотный фильтрат и промводу объединяли [14]. Содержание HNO₃ в исследуемом растворе составляло 8,2 моль/л.

Экстракцию проводили в стеклянных делительных воронках, время перемешивания составляло 15 мин, время расслаивания 2 ч. В экспериментах варьировали соотношение объемов фаз ($V_{\rm org}: V_{\rm aq}$). В качестве экстрагента использовали ТБФ, для реэкстракции использовали раствор HNO₃ 3M при соотношении объемов фаз $V_{\rm org}: V_{\rm aq} = 1:3$. Реагенты имели квалификацию: HNO₃ — «ч. д. а.», ТБФ — «ч.». Определение содержаний элементов проводили на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), оснащенном динамической реакционной ячейкой ELAN 9000 KRC-е (PerkinElmer, USA) с системой лазерного пробоотбора UR 266 MACRk (NewWaveResearch, UK).

Результаты и их обсуждение

Зависимость извлечений элементов от соотношения объемов фаз $V_{\rm org}$: $V_{\rm aq}$ показали, что с увеличением доли органической фазы от 0,5 до 3 извлечение РЗЭ цериевой группы значительно возрастает, как и экстракция элементов иттриевой группы за исключением экстракции Lu, которая не зависит от объема органики и достигает значений 92–94 % (табл. 2). Экстракция Th и U также не зависит от увеличения доли органической фазы и достигает значений 99,98–99,99 % для обоих элементов при всех выбранных значениях $V_{\rm org}$: $V_{\rm aq}$. На рис. 2 приведены зависимости степени экстракции Ca, Fe, Na, Ti, Al, Mg, Th, U и РЗЭ цериевой группы, на рис. 3 — извлечение тех же примесных элементов и РЗЭ иттриевой группы.

Таблица 2

Степени извлечения элементов из раствора при различных соотношениях $V_{\rm org}$: $V_{\rm aq}$ Table 2

Элемент	Извл	ечения	элемент	OB	Элемент	Извлечения элементов				
		при Vorg	$_{ m g}\colon V_{ m aq}$			при V _{org} : V _{aq}				
	0,5:1	1:1	2:1	3:1		0,5 : 1	1:1	2:1	3:1	
Ca	29,08	27,23	35,25	39,88	Но	55,00	68,43	80,62	86,89	
Fe	23,40	25,43	32,04	31,22	Er	11,13	19,89	53,10	70,56	
Y	65,80	68,89	75,74	80,97	Tm	11,80	43,97	71,55	76,28	
La	10,07	37,38	53,64	76,40	Yb	39,71	54,11	65,34	71,67	
Ce	23,90	40,37	55,14	75,87	Lu	92,80	91,96	93,58	94,13	
Pr	12,08	22,62	54,46	73,30	Th	99,97	99,97	99,98	99,99	
Nd	16,18	29,37	61,94	72,88	U	99,99	99,99	99,99	99,99	
Sm	19,01	36,34	70,35	83,43	Na	18,18	22,72	36,36	36,36	
Eu	32,19	42,63	71,97	83,74	Ti	16,92	21,54	35,38	35,38	
Gd	10,62	21,82	52,52	71,55	Al	10,64	21,07	35,10	40,12	
Tb	11,23	17,52	53,86	72,67	Mg	10,04	15,33	30,09	36,36	
Dy	10,82	19,84	53,59	70,80						

Degrees of elements extraction from a solution at various ratios V_{org} : V_{aq}



Рис. 2. Зависимость извлечений РЗЭ цериевой группы и примесных элементов от соотношения $V_{\rm org}$: $V_{\rm aq}$

Fig. 2. The dependence of the extraction of the rare earth elements of cerium group and impurity elements on the ratio V_{org} : V_{aq}





Fig. 3. Dependence of the extraction of the rare earth elements of yttrium group and impurity elements on the ratio V_{org} : V_{aq}

Исходя из полученных данных, можно заключить, что для приемлемой степени отделения U, Th, P3Э и примесей Ca, Fe, Na, Ti, Al, Mg необходимо трехкратное увеличение доли органической фазы по отношению к водной фазе. Практически полное удаление Ca, Fe, Na, Ti, Al, Mg из раствора может быть достигнуто с увеличением количества ступеней экстракции, которое может быть рассчитано по формуле Кремсера [15]:

$$\varphi = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon^{n+1} - 1},$$

где φ — неэкстрагированная часть вещества; *n* — число ступеней на каскаде, $\varepsilon = \frac{y}{100 - y}$; *y* — извлечение на одной ступени каскада, %.

Довольно высокие извлечения РЗЭ при сравнительно невысоких концентрациях элементов в исходном технологическом растворе объясняются повышенным содержанием HNO₃ и высаливающим действием нитрата Ca.

На рисунке 4 приведены коэффициенты распределения элементов и зависимость от их порядкового номера. Наблюдаемые коэффициенты разделения при таких величинах D малы, что не позволяет использовать ТБФ для разделения групп или выделения отдельных элементов (за исключением Lu, для которого DLu / Ln > 2,4 и достигает значения 11,1 по отношению к La). По-видимому, для дальнейшей переработки нитратного раствора и отделения Th от РЗЭ необходим поиск более подходящего экстрагента (или их смеси).



Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ от их порядкового номера при экстракции ТБФ из нитратных растворов от переработки ПК (V_{org}: V_{aq} = 3 : 1)

Fig. 4. The dependence of the distribution coefficients of rare earth elements on their sequence number in the extraction of TBP from nitrate solutions after perovskite concentrate processing

Выводы

Результаты, полученные в ходе работы, позволяют говорить об успешном применении ТБФ в качестве экстрагента для выделения РЗЭ из нитратных растворов и их очистки от Са, Fe, Na, Ti, Al, Mg. Выбор соотношения водной и органической фаз и увеличение количества ступеней экстракции позволяют очистить технологический раствор от данных примесей. Вместе с тем в изученных условиях не представляется возможным отделить от целевых компонентов U и Th, присутствующие в исходном технологическом растворе, вследствие высоких степеней извлечения (98–99 %) этих элементов. Распределение РЗЭ при экстракции также говорит о невозможности разделения РЗЭ из исследуемых растворов. По всей видимости, для дальнейшей переработки раствора необходим выбор нового экстрагента или использование различных разбавителей для ТБФ.

Литература

- Nazarov M., Noh D. Y. Rare earth double activated phosphors for different applications // J. Rare Earths. 2010. 28. P. 1–11. doi: 10.1016/S1002-0721(10)60390-0
- Review of the properties of Up-conversion phosphors for new emissive displays / A. Rapaport et al. // IEEE/OSA J. Disp. Technol. 2006. 2. P. 68–78. doi: 10.1109/JDT.2005.863781
- Brown D., Ma B.-M., Chen Z. Developments in the Processing and Properties of NdFeB-Type Permanent Magnets // ChemInform. 2003. 34. 27709. doi: 10.1002/chin.200311225
- 4. Processing of REE-containing Ores and Concentrates / A. V. Anufrieva et al. // Procedia Chem. 2014. 11. P. 119–125. doi: 10.1016/j.proche.2014.11.022
- 5. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions / F. Xie et al. // Miner. Eng. 2014. 56. P. 10–28. doi: 10.1016/j.mineng.2013.10.021
- 6. Rydberg C. G. R. J., Cox M., Musikas C. Solvent Extraction Principles and Practice. New York: Marcel Dekker Inc, 2004.
- Переработка растворов азотнокислотного выщелачивания лопарита / В. Н. Лебедев и др. Апатиты: КНЦ РАН, 1997.
- Изучение распределения редкоземельных элементов при выделении концентратов из их смеси экстракцией трибутилфосфатом / В. Н. Лебедев и др. Л.: Наука, 1983. С. 74–79.
- Extraction of rare-earth elements by alkylated dibenzo-18-crown-6 and dicyclohexano-18-crown-6 from acid solutions / S. V. Demin et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. 51. P. 1678–1681. doi: 10.1134/s0036023606100275
- 10.Preparation of Nd₂O₃ through the extraction separation of rare-earth concentrate recovered from phosphogypsum / A. A. Semenov et al. // Inorg. Mater. 2016. 52. P. 233–237. doi: 10.1134/s0020168516020138
- 11.Turanov A. N., Karandashev V. K., Yarkevich A. N. Extraction of REE (III), U (VI), and Th (IV) from Nitric Acid Solutions with Carbamoylmethylphosphine Oxides in the Presence of Dinonylnaphthalenesulfonic Acid // Radiochemistry. 2018. 60. P. 607–612. doi: 10.1134/s1066362218060073
- 12. Turanov A. N., Karandashev V. K., Yarkevich A. N. Extraction of REE (III), U (VI), and Th (IV) from perchloric and nitric acid solutions with N,N,N',N'-tetrabutyl-2-

(di-p-anisylphosphinoyl)butanediamide // Radiochemistry. 2017. 59. P. 360–364. doi: 10.1134/s1066362217040075

- 13.Extraction of rare earth metals, uranium, and thorium from nitrate solutions by binary extractants / V. V. Belova et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. 49. P. 545–549. doi: 10.1134/s0040579515040041
- 14. Азотнокислотное разложение перовскита в присутствии фторсодержащего реагента / Л. Г. Герасимова и др. // Цветные металлы. 2017. 5. С. 50–53.
- 15. Альдерс Л. Жидкостная экстракция. М.: Изд. иностр. лит., 1962.

Сведения об авторах

Мудрук Наталья Владимировна

младший научный сотрудник, кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, тел. (815-55)-79431, факс (815-55)-61658, kirnat@chemy.kolasc.net.ru

Николаев Анатолий Иванович

член-корреспондент РАН, профессор, доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, тел. (815-55)-79431, факс (815-55)-61658, nikol_ai@chemy.kolasc.net.ru

Сафонова Людмила Александровна

технолог, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, тел. (815-55)-79431, факс (815-55)-61658, kirnat@chemy.kolasc.net.ru

Дрогобужская Светлана Витальевна

научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, тел. (815-55)-79431, факс (815-55)-61658, drogosv@yandex.ru

Mudruk Natalya Vladimirovna

Junior researcher, PhD (Eng.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, tel. (815-55)-79431, fax (815-55)-61658, kirnat@chemy.kolasc.net.ru

Nikolaev Anatoly Ivanovich

Corresponding Member of RAS, Professor, Dr. Sci. (Eng.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, tel. (815-55)-79431, fax (815-55)-61658, nikol_ai@chemy.kolasc.net.ru

Safonova Lyudmila Aleksandrovna

Technologist, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, tel. (815-55)-79431, fax (815-55)-61658, kirnat@chemy.kolasc.net.ru

Drogobyzhskaya Svetlana Vitalyevna

Researcher, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, tel. (815-55)-79431, fax (815-55)-61658, drogosv@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.215-220 УДК 622.765.06

А. А. Муханова

Satbayev University, г. Алматы; АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан

ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РУДЫ АРТЕМЬЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ НОВОГО МОДИФИЦИРОВАННОГО ФЛОТОРЕАГЕНТА

Аннотация. Исследуется возможность применения модифицированного флотореагента, полученного из сивушного масла Айдабульского спиртового завода, при флотационной переработке полиметаллической руды Артемьевского месторождения (Казахстан). Проведен хроматографический анализ СМ, получены смеси на его основе, изучены их физико-химические характеристики. Установлено, что применение модифицированного флотореагента позволяет увеличить извлечение цветных металлов в коллективный концентрат на 1,5–3 %.

Ключевые слова: сивушное масло, модифицированный флотореагент, флотация, концентрат.

A. A. Mukhanova

Satbayev University, Almaty; Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, Kazakhstan

PROCESSING OF POLYMETALLIC ORE OF ARTEMIEVSKOYE DEPOSIT WITH USE OF A NEW MODIFIED FLOTATION AGENT

Abstract. The paper investigates the possibility of using a modified flotation agent obtained from fusel oil from the Aidabulsky alcohol plant during flotation processing of polymetallic ore of the Artemyevskoye deposit (Kazakhstan). A chromatographic analysis of the SM was carried out, mixtures based on it were obtained, and their physicochemical characteristics were studied. It has been established that the use of modified flotation reagents allows to increase the extraction of non-ferrous metals into a collective concentrate by 1,5–3 %.

Keywords: fusel oil, modified flotation agent, flotation, concentrate.

Основой экономики Казахстана является горно-металлургический комплекс, который играет важную (а по ряду отраслей — стратегическую) роль не только в Казахстане, но и в мире. По добыче и производству отдельных видов минерально-сырьевой продукции (цинк, свинец, медь) Казахстан входит в десятку ведущих мировых производителей.

В технологии получения цветных металлов основной операцией, определяющей степень их извлечения, является флотационное обогащение. Используемые в технологическом цикле флотореагенты производятся за рубежом, что усиливает импортную зависимость государства. Поэтому разработка способов получения новых флотореагентов на основе дешевого отечественного сырья является актуальной задачей.

Запасы высококачественного сырья в республике год от года сокращаются, возрастает доля труднообогатимых и низкосортных руд.

Достаточно сказать, что в настоящее время до 76 % общего баланса минерально-сырьевой базы цветной металлургии Рудного Алтая составляют труднообогатимые руды, слагающие крупнейшие месторождения (Рубцовское, Тишинское, Артемьевское, Никалаевское). Переработка такого
полиметаллического сырья по существующей флотационной технологии сопряжена со значительными потерями ценных компонентов в технологическом цикле и низким выходом конечной продукции.

В этой связи одним из приоритетных направлений научнотехнологического развития отрасли является совершенствование технологий обогащения руд цветных и редких металлов за счет создания новых модифицированных флотореагентов на основе дешевого местного сырья.

В последние годы многие российские ученые, такие как В. А. Чантурия, А. А. Абрамов, М. М. Сорокин, В. И. Рябой и др., активно занимаются разработкой и получением эффективных собирателей, а также их сочетаний, для обогащения сульфидных руд, содержащих цветные, редкие и драгоценные металлы. Совершенствование флотационного обогащения осуществляется путем внедрения новых технологических схем, а также модификацией существующих и использованием новых флотационных реагентов. Синтез подобных модифицированных реагентов представляет как теоретический, ввиду малого количества публикаций, касающихся такого рода «нетривиальных» реагентов, так и практический интерес, ввиду повышения их флотационной активности [1–3].

Исходя из этих требований, интерес представляют соединения из класса ксантогенатов на основе композиционных смесей, составленных из бутилового спирта и спиртовой фракции С₃H₇–C₅H₁₁–OH в различных соотношениях и теоретическое обоснование такого подхода.

Можно предположить, что ожидаемый эффект в значительной степени будет зависеть от строения и длины углеводородного радикала исходных спиртов, и он должен усиливаться при их смешивании. Эффект действует в направлении изменения свойств соединений, полученных на их основе, в данном случае флотационных свойств. При этом, наряду с собирательным действием по отношению к сульфидным минералам, полученные флотореагенты приобретут новые более селективные свойства по отношению к пустой породе [4–6].

Фракция спиртов R–C₃H₇–C₅H₁₁–OH содержится в сивушном масле (CM) отходе спиртового производства, которое является неутилизированным сырьем, и при облагораживании может быть использовано в качестве растворителя в органическом синтезе. В научной литературе есть данные об использовании в качестве флотореагентов модифицированного CM Талгарского спиртового завода [7, 8]. Однако объемы его производства незначительны в сравнении с потребностью во флотореагентах. В этой связи необходимо использовать CM других производителей, например Айдабульского спиртового завода. Учитывая, что новое исходное сырье имеет отличный состав и свои особенности, требуются детальные исследования его состава и разработка условий синтеза модифицированных флотореагентов на его основе, всестороннее исследование модифицированных флотореагентов и их технологическое опробование.

Полученные новые данные позволят расширить ассортимент реагентов, выпускаемых отечественной промышленностью (новые собиратели и вспениватели), добиться значительного снижения себестоимости флотореагентов за счет применения более дешевого сырья, их быстрого внедрения в практику флотации, что будет способствовать решению проблемы импортозамещения.

Исходным сырьем для синтеза композиционного аэрофлота послужило СМ Айдабульского спиртового завода. Сивушное масло Айдабульского спиртового завода (ГОСТ 17071-71) является продуктом, получаемым при промывке в маслопромывателе концентрата из ректификационной или сивушной колонн. Выход его составляет 0,3–0,4 % от условного спирта-сырца. Содержит в своем составе 5–12 % этанола, 7–15 % н-пропанола,10–20 % изобутанола, 50–60 % изоамилового спирта и 5–10 % воды.

На основании данных хроматографического анализа (табл. 1) сделана оценка эффективной молекулярной массы спиртов, входящих в состав осушенного СМ.

Таблица 1

Результаты хроматографического анализа

Table 1

The results of chromatographic analysis

№ п/п	Компонент смеси	Молекулярный	Содержание,	Температура
JN <u>0</u> ∏/∏	Компонент смеси	вес	%	кипения, ⁰ С
1	Н-пропиловый спирт	60,0	8,43	87,8
2	Изобутиловый спирт	75,2	21,68	109–110
3	Изоамиловый спирт	88,8	69,89	134
	Итого		100	

Для получения модифицированного аэрофлота в ходе исследований были сформированы композиционные смеси на основе СМ и бутилового спирта и изучены их свойства (табл. 2.)

Таблица 2

Физико-химические исследования композиционных смесей

Table 2

	Соотношение	Едини	Единица измерения		Показатель	Vлепьный	Молекулярная	
N⁰	в смеси	, ,	смеси	L	преломлении,	20	ма	cca
п/п	бутиловый		CIVICCI	-	²⁰	Bec, d_n^{20}	опреде-	расчет-
	спирт : СМ	Г	МЛ	г/моль	n_D		ленная	ная
1	1:1	50:50	61:61	0,6:0,6	1,4005	0,813	79,0	78,55
2	1:2	33:66	41:81	0,4:0,8	1,4011	0,814	82,4	79,74
3	3:1	75:25	92:30	1:0,3	1,3999	0,811	74,0	75,19

Physical and chemical studies of composite mixtures

Традиционный аэрофлот получают в две стадии: 1) получение диалкилдитиофосфорной кислоты взаимодействием пятисернистого фосфора со смесью спиртов: $P_2S_5 + 4ROH \rightarrow 2(RO)_2PSSH + H_2S\uparrow$; 2) нейтрализация диалкилдитиофосфорной кислоты и получение натриевой соли: $(RO)_2PSSH + NaOH \rightarrow (RO)_2PSSNa + H_2O$. Согласно данной методике нами были получены аэрофлоты из трех композиций реагентов.

Далее в ходе исследований было изучено изменение величины поверхностного натяжения водных растворов синтезированных аэрофлотов в зависимости от концентрации. Установлено понижение поверхностного натяжения водных растворов полученных аэрофлотов с увеличением концентрации. Это дает основание предполагать наличие пенообразующих свойств у всех полученных аэрофлотов, наибольшими обладает аэрофлот, полученный из смеси № 2. В дальнейших исследованиях использовали модифицированный фэрофлот, полученный на основе смеси № 2.

Опробование полученного модифицированного аэрофлота было проведено на полиметаллической руде Артемьевского месторождения, химический анализ которой приведен в табл. 3.

Таблица 3

Результаты химического анализа исходной руды

Table 3

Содержание, %									Γ	T/T
Cu	Cu Pb Zn Fe S Al ₂ O ₃ SiO ₂ CaO MgO								Au	Ag
1,4	2,3	7,3	7,9	11,5	8,3	38,0	0,75	2,45	0,62	58,0

The results of chemical analysis of the original ore

Флотация исследуемой пробы осуществлялась в лабораторных флотомашинах ФМ (Геоприбор) с объемом камер: 3 дм³ (основная и контрольная коллективная флотация); 1,5 дм³ (1-я перечистка коллективной флотации); 0,5 дм³ (2-я перечистка коллективной флотации).

Исследования по флотируемости полиметалличекой медно-свинцовоцинковой руды в присутствии нового реагента — композиционного аэрофлота проводились в режиме открытого и замкнутого циклов. Схема флотации включала в себя измельчение руды до 70-75 % класса -0,074 мм, основную коллективную медно-свинцово-цинково-пиритную флотацию, две перечистки коллективного концентрата и контрольную флотацию. В качестве собирателя использовали базовый бутиловый аэрофлот и синтезированный аэрофлот, в качестве пенообразователя — Т-80. При общем расходе базового бутилового аэрофлота 85 г/т получен коллективный медно-свинцово-цинковый концентрат с содержанием меди 4,1 %, свинца — 8,5 %, цинка — 23,8 %. Извлечение меди при этом составило 84,7 %, свинца — 81,5 %, цинка — 85,6 %. Оптимальный расход синтезированного аэрофлота составил 75 г/т. При этом получен коллективный медно-свинцово-цинковый концентрат с содержанием меди 4,05 %, свинца — 8,71 %, цинка — 25,9 %. Извлечение меди в коллективный концентрат составило 85,9 %, свинца — 84,5 %, цинка — 88,9 %. Применение композиционного аэрофлота позволяет увеличить извлечение цветных металлов в коллективный концентрат на 1,5-3 %.

Расходы реагентов в селективной медной, свинцовой и цинковой флотации представлены в табл. 4. Сравнительные результаты флотационных опытов, проведенных при оптимальных расходах базового бутилового и композиционного аэрофлотов (в открытом цикле), приведены в табл. 5.

Проведенные укрупнено-лабораторные испытания с получением селективных медного, свинцового и цинкового концентратов с использованием нового модифицированного аэрофлота подтвердили полученные нами в ходе исследований результаты.

Таблица 4

Расходы реагентов по отдельным операциям флотации

Table 4

Процесс				Расход	реаген	тов, г/т			
	бут. аэр.	ком. аэр.	T-80	ZnSO ₄	NaCN	CaO	CuSO ₄	Na ₂ SO ₃	Na ₂ S
Измельчение	_	-	_	_	-	_	_	_	70
Коллектив. флот.	70	60	90	_	-	_	_	_	_
Контр. колл. флот.	15	15	20	_	-	_	_	_	_
Доизмельчение	_	-	_	_	-	600	_	2000	_
			pH cp	еды 8,0					
Си флотация	10	7	10	500	-	_	_	1000	_
Си контр. флотация	5	3	10	_	-	_	_	_	_
I и II перечистка Cu	_	-	_	200	-	100	_	450	_
			pH cp	еды 9,0					
Рь флотация	10	7	10	200	100	_	_	_	_
Рь контр. флотация	5	3	5	_	-	_	_	_	_
I и II перечистка Pb	-	-	-	200	40	1	—	_	
		pł	Н средь	110,0–10),5				
Zn флотация	20	15	15	_	-	_	300	_	Ι
Zn контр. флотация	5	5	15	_	_	-	300	_	_
Общий расход	140	115	175	1100	140	700	600	3450	70
реагентов									

The costs of reagents for individual flotation operations

Таблица 5

Результаты флотации полиметаллической руды Артемьевского месторождения в открытом цикле

Table 5

Results of flotation of polymetallic ore of the Artemyevsky field in the open cycle

Цикл	Расход г/т	реагента, руды	Выход	Сод	ержан	ие, % (вес.)]	Извлеч	ение, %)
	бут. аэр.	модиф. аэр.	трата, %	Cu	Pb	Zn	Fe	Cu	Pb	Zn	Fe
Cu	15	-	8,1	26,8	1,0	5,1	27,6	62,4	0,9	1,3	13,3
	_	10	8,28	28,9	1,5	2,4	27,6	66,9	1,51	0,79	13,5
Pb	15		13,5	0,4	54,1	5,2	3,1	38,4	89,7	2,5	2,5
	_	10	14,1	0,4	56,4	4,8	2,5	39,6	89,4	2,3	2,2
Zn	25		50,9	0,1	0,5	52,4	4,2	50,9	50,1	83,7	11,0
	_	20	51,2	0,1	0,4	53,3	3,2	51,2	41,3	85,8	8,3

Таким образом, проведенные исследования и полученные результаты показали перспективность применения модифицированного аэрофлота, полученного из СМ Айдабульского спиртового завода в качестве собирателя в процессе флотации полиметаллических руд.

Литература

- Тропман Э. П., Сулаквелидзе Н. В., Русских Л. В. Эффективные флотационные реагенты, перспективы их промышленного применения // Ш Всеросс. науч. конф. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». Томск, 2004. С. 97–99.
- 2. Рябой В. И. Проблемы использования в разработки новых флотореагентов в России // Цветные металлы. 2011. № 3. С. 7–14.
- IgnatkinaV. A., Bocharov V. A., Tubdenova B. T. Combinations of different-class collectors in selective sulphide ore flotation // Journal of Mining Science. 2010. Vol. 46, No. 3. P. 82–88.
- 4. Рябой В. И. Создание и применение более эффективных реагентов на основе физико-химических представлений // Обогащение руд. 2002. № 1. С. 19–23.
- 5. Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1975. С. 236–257.
- 6. Рябой В. И., Шендерович В. А., Крепетов В. П. Применение аэрофлотов при флотации руд // Обогащение руд. 2005. № 6. С. 43–44.
- Тусупбаев Н. К., Бектурганов Н. С. Эффективные композиционные реагенты как основа разработки технологических режимов флотации труднообогатимых полиметаллических и золотосодержащих руд // Междунар. науч.-практич. конф. «Инновации в комплексной переработке минерального сырья. Абишевские чтения — 2016». С. 369–374.
- 8. Применение модифицированного собирателя при флотации свинцово-цинковых руд месторождения Шалкия / Н. К. Тусупбаев и др. // КИМС. 2015. № 3. С. 9–15.

Сведения об авторе

Муханова Айнур Айтказыновна

научный сотрудник лаборатории флотореагентов и обогащения, Satbayev University, г. Алматы; АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, ainuramuhanova@mail.ru

Mukhanova Aynur Aitkazinovna

Researcher of Laboratory of Flotation Agents and Enrichment of Satbayev University, Almaty; Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, ainura-muhanova@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.220-225 УДК 541.183 + 543.544

Н. А. Некрасова, В. В. Милютин, П. Г. Зеленин

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

СОРБЦИЯ Eu (III) ИЗ РАЗЛИЧНЫХ СРЕД НА ТОДГА-СОДЕРЖАЩЕМ СОРБЕНТЕ AXIONIT MND 40T

Аннотация. Исследованы сорбционные характеристики ТВЭКСа на основе тетраоктилдигликольамида (ТОДГА) российского производства AXIONIT MND 40T по отношению к ионам Eu (III) в растворах различных кислот. В азотнокислых растворах показана стабильность сорбционных свойств сорбента в многоцикличном динамическом режиме. Определены кинетические характеристики сорбента. После расшифровки ИК- спектров сорбента предложен возможный механизм сорбции европия. Определены показатели химической и радиационной устойчивости сорбента.

Ключевые слова: сорбция, твёрдые экстрагенты, тетраоктилдигликольамид, европий.

N. A. Nekrasova, V. V. Milyutin, P. G. Zelenin

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, Russia

SORPTION OF Eu (III) FROM DIFFERENT ENVIRONMENTS BY THE TODGA-CONTAINING AXIONIT MND 40T SORBENT

Abstract. The sorption characteristics of solid extractant based on tetraoctyldiglicolamide (TODGA) of the Russian-manufactured AXIONIT MND 40T in relation to Eu (III) ions in solutions of various acids, were studied. It was shown that the sorbent exhibited stable sorption characteristics in nitric acid solutions in the multicycle flow mode. The kinetic characteristics of the sorbent were determined. A possible mechanism for the sorption of europium was proposed after identification of IR spectra. Indicators of chemical durability and radioresistance were determined.

Keywords: sorption, solid extractants, tetraoctyldiglicolamide, europium.

Для экстракции радиоактивных редкоземельных (РЗЭ) и трансплутониевых (ТПЭ) элементов достаточно широко используются экстрагенты на основе диамидов дигликолевой кислоты [1–3], в частности N, N, N', N'-тетра-*n*-октилдигликольамид (ТОDGA, ТОДГА) (рис. 1).



Рис. 1. Структурная формула N, N, N', N'-тетра-*n*-октилдигликольамида Fig. 1. The structural formula of N, N, N', N'-tetra-*n*-octyldiglycolamide

На основе ТОДГА были синтезированы различные экстракционнохроматографические материалы (ЭХМ) — продукты, полученные путем нековалентного связывания органического экстрагента пористым носителем. Имеется два вида ЭХМ: импрегнаты и твёрдые экстрагенты (ТВЭКСы).

Импрегнаты получают путем пропитки (импрегнирования) носителя раствором органического экстрагента в летучем растворителе с последующим испарением растворителя при нагревании. Твёрдые экстрагенты (ТВЭКСы) — продукты суспензионной сополимеризации стирола и дивинилбензола в присутствии соответствующего экстрагента.

В данной работе приведены результаты исследования сорбционных свойств ТОДГА-содержащего ТВЭКСа AXIONIT MND 40T (производитель — ЗАО «Аксион-РДМ», г. Пермь) по отношению к ионам Eu (III) в растворах различных кислот, а также предложен механизм сорбции по результатам обработки ИК-спектров сорбента.

На рисунке 2 представлены зависимости ёмкости сорбента AXIONIT MND 40Т по европию от концентрации азотной, соляной, серной и хлорной кислот.



Рис. 2. Зависимость статической обменной ёмкости (СОЕ) сорбента AXIONIT MND 40T по европию от концентрации кислоты:

 $1 - \text{HNO}_3$; 2 - HCl; 3 - H₂SO, 4 - HClO₄ (C_{Eu} = 0,3 г/дм³) Fig. 2. Dependence of the static exchange capacity of AXIONIT MND 40T sorbent for europium on acid concentration:

 $1 - \text{HNO}_3$; 2 - HCl; $3 - \text{H}_2\text{SO}_4$; $4 - \text{HClO}_4$ (C_{Eu} = 0,3 g/dm³)

Результаты экспериментов показывают, что в случае азотнокислых растворов максимальная ёмкость по европию сорбента AXIONIT MND 40T наблюдается уже при концентрации 0,15 моль/дм³ по азотной кислоте; для солянокислых — при концентрациях выше 2,0 моль/дм³ по соляной кислоте, а для хлорнокислых — при концентрации от 0,15 до 4,0 моль/дм³. В сернокислых средах ёмкость по европию достигает максимальных значений при концентрациях более 0,4 моль/дм³ по серной кислоте, но величина ёмкости в 2,5–3 раза меньше значений ёмкости в среде азотной, хлорной и соляной кислот.

Высокие значения ёмкости при извлечении европия из хлорной кислоты можно объяснить так называемым перхлоратным эффектом, наблюдаемым при экстракции бидентатными нейтральными соединениями [4, 5].

Эксперименты в динамических условиях проводили на примере сорбции макроколичеств ионов Eu³⁺ в многоцикличном режиме «сорбция — десорбция». Состав раствора при сорбции: Eu — 100 мг/дм³, HNO₃ — 3 моль/дм³. Полученные результаты показывают, что сорбент AXIONIT MND 40T обладает стабильными сорбционными и кинетическими характеристиками в многоцикличном режиме «сорбция — десорбция». Полная динамическая ёмкость достигает значения 27 мг/г. Установлено, что эффективная десорбция ионов Eu³⁺ с сорбента осуществляется раствором ДТПА (10 г/дм³, pH = 7,0); несколько хуже раствором HNO₃ с концентрацией 0,01 моль/дм³.

Для сорбента AXIONIT MND 40T была получена изотерма сорбции европия из растворов азотной кислоты (3 моль/дм³ HNO₃). В результате обработки изотермы сорбции по уравнению Ленгмюра рассчитаны следующие характеристики сорбента: максимальная ёмкость по европию в данных условиях (27 мг/г), константа обмена (470) и значение предельного коэффициента распределения (1,3 · 10⁴ см³/г).

Для объяснения механизма сорбции европия сорбентом AXIONIT MND 40T были получены ИК-спектры образцов сорбента, обработанных кислотами (HNO₃, HCl, H₂SO₄ и HClO₄), а также образцов, насыщенных европием из этих кислот. На рис. 3 приведён общий вид ИК-спектров исследованных образцов в диапазоне 4000–400 см⁻¹.



Рис. 3. ИК-спектры образцов сорбента AXIONIT MND 40T Fig. 3. IR spectra of AXIONIT MND 40T sorbent samples

N, N, N', N'-тетра-*n*-октилдигликольамид (рис. 1) имеет в своем составе два карбоксильных кислорода и один эфирный кислород, т. е. центрами комплексообразования являются только «жёсткие» доноры. Атомы кислорода карбоксильных групп образуют прочные комплексы с металлами, а присутствие в его составе эфирного кислорода между двумя амидными группами повышает извлечение РЗЭ и низших актиноидов вследствие активного образования тридентантных комплексов.

Из экстракционной практики известно, что диамиды дигликолевой кислоты экстрагируют металлы по сольватному механизму [6]:

 $\operatorname{Me}^{n_{+}}_{aq} + n(\operatorname{NO}_{3})_{aq} + aTOД\Gamma A = \operatorname{Me}(\operatorname{NO}_{3})_{n} \cdot (TOД\Gamma A)_{a},$

где Me^{*n*+} — ион металла; ТОДГА — дигликольамид.

Из реакции видно, что с увеличением концентрации азотной кислоты увеличивается концентрация нитрат ионов, которые образуют комплексы с металлами, и тем самым происходит более полное извлечение целевого компонента дигликольамидом.

С другой стороны, увеличение концентрации азотной кислоты может снизить наличие свободного ТОДГА в связи с формированием ТОДГА-HNO₃:

ТОДГА+ H⁺ + NO₃⁻ = HNO₃ · ТОДГА.

При этом могут образовываться различные аддукты: ТОДГА₂ · HNO₃, ТОДГА · HNO₃, ТОДГА · (HNO₃)₂, ТОДГА · (HNO₃)₃ — для азотной кислоты и ТОДГА₂ · HClO₄ и ТОДГА · HClO₄ — для хлорной [7].

Сравнение полученных нами ИК-спектров для образцов сорбента AXIONIT MND 40T, обработанных кислотами, подтверждает координацию молекул соответствующих кислот с ТОДГА — появляются полосы, соответствующие анионам кислот. Так, в образце, обработанном азотной кислотой, появились полосы валентных колебаний группы NO_3^- (1410–1340 см⁻¹) и деформационных колебаний группы O-N-O (860–800 см⁻¹), для обработанного соляной кислотой — пик Cl⁻ (2886 см⁻¹), для обработанного серной кислотой — валентные колебания группы S = O (1150 и 613 см⁻¹) и для обработанного хлорной кислотой — валентные колебания группы ClO₄⁻ (1096 и 630 см⁻¹).

В образцах сорбента, насыщенных европием, появился пик, характерный для европия — 550 см⁻¹.

Что касается изменений, происходящих с молекулой ТОГДА, то очевидно, что происходит комплексообразование по группе C = O, о чем свидетельствует снижение «І амидной» полосы с 1650 см⁻¹ на 20-15 см⁻¹. А валентные колебания эфирной группы C-O-C в областях 1120 и 1030 см⁻¹ меняют свою интенсивность [8–12].

Таким образом, предположительный механизм извлечения европия протекает с образованием комплексного катиона $[Eu(TODGA)_2]^{3+}$ (рис. 4) и описывается следующим уравнением:

$$Eu^{3+} + 3NO_3 + 3TODGA + HNO_3 = [Eu(TODGA)_2]^{3+}(NO_3)_3 (HNO_3)_n$$



Рис. 4. Комплексный катион европия с ТОГДА Fig. 4. Complex europium cation with TODGA

Для определения химической устойчивости ТВЭКСа AXIONIT MND 40T были определены концентрации органического экстрагента ТОДГА, вымываемые с сорбента при его контакте с растворами HNO₃ в диапазоне концентраций 0,1–6,0 моль/дм³. Установлено, что при повышении концентрации HNO₃ происходит монотонное увеличение количества вымываемого ТОДГА от 0,04 до 0,2 % от исходного содержания экстрагента в составе сорбента.

При изучении радиационной стойкости образцов определяли зависимость статической ёмкости по европию от величины полученной дозы. Полученные результаты показывают, что сорбент AXIONIT MND 40T имеет относительно невысокую радиационную стойкость. Двукратное снижение ёмкости данного сорбента происходит при облучении дозой около 2,5 МГр. При облучении дозой более 6,8 МГр ТВЭКС полностью теряет способность к сорбции европия, что

связано с радиационным разрушением экстрагента в составе сорбента. Кроме этого, при облучении наблюдается механическое разрушение гранул сорбента.

Литература

- 1. Sasaki Y., Tachimori S. // Solv. Extr. Ion Exch. 2002. Vol. 20 (1). P. 21-34.
- 2. Sasaki Y. et al. // Solv. Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19 (1). P. 91–103.
- 3. Nigond L. et al. // Sep. Sci. Technol. 1995. Vol. 30. P. 2075–2099.
- 4. Chmutova M. K. et al. // Solv. Extr. Ion Exch. 1992. 10 (3). P. 439–458.
- Смирнов И. В. Природа аномальных эффектов при экстракции лантанидов и актинидов бидентатными нейтральными фосфорорганическими экстрагентами: роль гидросольватов протона // Тезисы докладов 5-й Российской конференции по радиохимии. Радиохимия — 2006 (Дубна, 23–27 октября 2006 г.). 2006. С. 108.
- Chen J., Wang S., Wang X. Studies on the extraction of actinides, europium and technetium by diamide derivatives // Proceeding of International Conference Global 2003 (New Orleans, LA, Sept. 16–20, 2003), 2, pp. 1915–1919.
- Nigond L., Musikas C., Cuillerdier C. Extraction by N, N, N', N'-tetraalkyl-2 alkyl propane-1,3 diamides. II. U (VI) and Pu (IV) / Solv. Extr. Ion Exch. 1994. 12 (2). P. 297–323.
- 8. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: пер. с англ. М.: Мир, 1982. 328 с.
- 9. Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений: пер. с англ. М.: Мир, 1977. 591 с.
- 10. Никаниси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство: пер. с англ. М.: Мир, 1965. 218 с.
- 11. Накамото К. ИК-спектры и КР неорганических и координационных соединений: пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
- Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. М.: Мир, 1967. 279 с.

Сведения об авторах

Некрасова Наталья Анатольевна

кандидат химических наук, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, nnekrassova@gmail.com **Милютин Виталий Витальевич** доктор химических наук, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, vmilyutin@mail.ru **Зеленин Петр Григорьевич** Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва,

Nekrasova Natalia Anatolievna

PhD (Chem.), Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, nnekrassova@gmail.com

Milyutin Vitaly Vitalevich

p.zelenin@outlook.com

Dr. Sci. (Chem.), Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, vmilyutin@mail.ru

Zelenin Petr Grigorevich

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, p.zelenin@outlook.com

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.226-229 УДК 541.183 + 543.544

Н. А. Некрасова, В. В. Милютин, В. О. Каптаков

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

ТВЁРДЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ РОССИЙСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И АКТИНИДОВ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Аннотация. Исследованы сорбционные характеристики твёрдых экстрагентов на основе тетраоктилдигликольамида (ТОДГА) и различных фосфорорганических соединений по отношению к ионам РЗЭ (III), Th (IV) и U (VI) в азотнокислых растворах. Для ТВЭКС-ТОДГА определены условия разделения пар ионов РЗЭ³⁺ / UO2²⁺ и Th⁴⁺ / UO2²⁺, показана стабильность сорбционных характеристик при использовании в режиме сорбция десорбция. Для ТВЭКСов на основе фосфорорганических соединений показано преимущество сорбента, содержащего смесь экстрагентов Д2ЭГФК, ФОР и ТБФ.

Ключевые слова: сорбция, твёрдые экстрагенты, азотнокислые растворы, РЗЭ, актиниды.

N. A. Nekrasova, V. V. Milyutin, V. O. Kaptakov

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, Russia

SOLID EXTRACTANTS OF RUSSIAN MANUFACTURE FOR THE EXTRACTION OF RARE-EARTH ELEMENTS AND ACTINIDES FROM NITRIC ACID SOLUTIONS

Abstract. The sorption characteristics of solid extractants based on tetraoctyldiolicolamide (TODGA) and various organophosphorus compounds with respect to ions REE (III), Th (IV) and U (VI) in nitric acid solutions, were studied. For TVEX-TODGA we determined the conditions for the separation of pairs of ions REE³⁺ / UO₂²⁺ and Th⁴⁺ / UO₂²⁺ and showed the stability of the sorption characteristics when used in the mode of sorption-desorption. For TVEXs based on organophosphorus compounds we demonstrated the advantage of a sorbent containing a mixture of extractants (D2EHPA, phosphine oxide multi-radical and tributyl phosphate).

Keywords: sorption, solid extractants, nitric acid solutions, REE, actinides.

Твёрдые экстрагенты (ТВЭКСы), получаемые путём нековалентного связывания органического экстрагента пористым носителем, удачно сочетают в себе преимущества сорбционных материалов и экстрагентов.

Наибольший интерес для решения задачи извлечения редких и радиоактивных элементов из растворов сложного состава представляют ТВЭКСы на основе различных фосфорорганических трибутилфосфата соединений: (ТБΦ), ди-2этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК), фосфиноксида разнорадикального (ФОР), тетраоктилдигликольамида (ТОGDA, ТОДГА), краун-эфиров и др.

В качестве объектов исследования были выбраны опытные партии ТВЭКСов, синтезированные российской компанией «Аксион-РДМ» (г. Пермь): AXIONIT MND (ΤΟДΓΑ), ΤΒЭΚС-ΤБΦ, Cyanex (ΤΒЭΚС-ΦΟΡ), ΤΒЭΚС-Д2ЭΓΦΚ и ТВЭКС-22 (с экстрагентом на основе Д2ЭГФК с добавлением ФОР и ТБФ).

Экспериментально определено, что исследованные сорбенты на основе ТОДГА обладают высокой сорбционной ёмкостью по ионам Eu³⁺, Th⁴⁺ и UO₂²⁺ в широком диапазоне концентраций азотной кислоты (до 6,0 моль/дм³), причем статическая обменная ёмкость СОЕ сорбентов увеличивается с ростом содержания ТОДГА в твёрдой фазе, а также с ростом концентрации азотной кислоты в исходном растворе.

Также для ТВЭКС-ТОДГА обнаружено различное поведение ионов РЗЭ и актинидов в азотнокислых растворах (рис. 1), что позволяет проводить эффективное разделение пар ионов РЗЭ³⁺/ UO₂²⁺ и Th⁴⁺/ UO₂²⁺ в области низких концентраций азотной кислоты (до 0,5 моль/дм³). Кроме того, установлено, что в азотнокислых средах (0,1–6,0 моль/дм³ HNO₃) на ТВЭКС-ТОДГА полностью отсутствует сорбция ионов трёхвалентного железа — основной химической примеси в промышленных растворах.



СОЕ, ммоль/г



Fig. 1. The dependence of AXIONIT MND 40T static capacity on the nitric acid ions concentration: $1 - \text{Eu}^{3+}$; $2 - \text{Th}^{4+}$; $3 - \text{UO}_2^{2+}$; $4 - \text{Fe}^{3+}$

Для ТВЭКСов на основе фосфорорганических соединений были сняты зависимости коэффициентов распределения K_d микроколичеств РЗЭ (на примере ¹⁵²Eu) и статической обменной ёмкости по U (VI) и Th (IV) от концентрации азотной кислоты.

Результаты, приведённые на рис. 2, показывают, что все исследованные ТВЭКСы способны извлекать РЗЭ (III) только из слабокислых сред (до 0,1 моль/дм³ HNO₃). Максимальные значения K_d ¹⁵²Eu при 0,01 моль/дм³ HNO₃ достигают значений 10⁶ см³/г для ТВЭКСов на основе Д2ЭФК и 10² для ТВЭКС-ТБФ и Суапех.

В случае извлечения шестивалентного урана (рис. 3) значение статической ёмкости для ТВЭКС-ТБФ при увеличении концентрации азотной кислоты от 0,5 до 6,0 моль/дм³ плавно возрастает с 20 до 50 мг/г. А для остальных ТВЭКСов зависимость статической ёмкости от кислотности обратная, но абсолютные значения значительно выше и достигают значений 120 и 100 мг/г соответственно.



Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения *K*_d микроколичеств Eu (III) от концентрации HNO₃ на фосфорорганических ТВЭКСах:

I — TBЭKC-TБФ; 2 — Cyanex; 3 — TBЭKC-Д2ЭГФК; 4 — TBЭKC-22
 Fig. 2. Dependence of distribution coefficients *K_d* of micro-quantities of Eu (III) on the concentration of HNO₃ on organophosphorus solid extractants:
 I — solid extractant — tributyl phosphate; 2 — Cyanex; 3 — solid extractant — di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid; 4 — solid extractant-22



Рис. 3. Зависимость статической обменной ёмкости СОЕ по U (VI) от концентрации HNO₃ фосфорорганических ТВЭКСов: *1* — ТВЭКС-ТБФ; 2 — Суапех; 3 — ТВЭКС-Д2ЭГФК; 4 — ТВЭКС-22
Fig. 3. Dependence of the static exchange capacity on U(VI) of organophosphorus solid extractants on the concentration of HNO₃: *1* — solid extractant — tributyl phosphate; 2 — Cyanex; 3 — solid extractant — di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid; 4 — solid extractant-22

На рисунке 4 приведены зависимости статической обменной ёмкости исследуемых фосфорорганических ТВЭКСов по Th (IV) от концентрации HNO₃.



Рис. 4. Зависимость статической обменной ёмкости СОЕ по Th (IV) от концентрации HNO₃ фосфорорганических ТВЭКСов:

1— ТВЭКС-ТБФ; *2*— Суапех; *3*— ТВЭКС-Д2ЭГФК; *4*— ТВЭКС-22

Fig. 4. Dependence of the static exchange capacity on Th (IV) of organophosphorus solid extractants on the concentration of HNO₃:

1 — solid extractant — tributyl phosphate; 2 — Cyanex; 3 — solid extractant — di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid; 4 — solid extractant-22

Приведённые данные показывают, что максимальной ёмкостью обладают ТВЭКС-22 и Cyanex.

Проведённые исследования позволяют сделать заключение, что ТВЭКС-22 на основе смеси экстрагентов несколько превосходит по своим сорбционным характеристикам ТВЭКСы, содержащие эти экстрагенты по отдельности.

Сведения об авторах

Некрасова Наталья Анатольевна

кандидат химических наук, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, nnekrassova@gmail.com Милютин Виталий Витальевич доктор химических наук, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, vmilyutin@mail.ru Каптаков Виктор Олегович Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, V.Kapt@yandex.ru Nekrasova Natalia Anatolievna

PhD (Chem.), Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, nnekrassova@gmail.com

Milvutin Vitaly Vitalevich

Dr. Sci. (Chem.), Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, vmilyutin@mail.ru

Kaptakov Victor Olegovich

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, V.Kapt@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.230-237 УДК 546

В. В. Нелюбова, В. В. Строкова, А. А. Безродных

Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, г. Белгород, Россия

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРА ИЗ АМОРФИЗОВАННОГО СЫРЬЯ НА ПРОЦЕССЫ ПОРИЗАЦИИ ГАЗОБЕТОННОЙ СМЕСИ

Аннотация. Изучено влияние минеральных модификаторов из аморфизованного сырья на реотехнологические параметры газобетонной смеси. Установлено увеличение вязкости систем при введении модифицирующих компонентов различного состава, что обусловлено высокой дисперсностью добавок и их физико-химической активностью по отношению к основным компонентам смеси. Доказаны высокие показатели по газоудерживающей способности смеси, что обеспечит формирование рациональной структуры композита с необходимыми эксплуатационными характеристиками готовых изделий.

Ключевые слова: газобетон, автоклавная обработка, модификатор, реология, поризация, опока, перлит.

V. V. Nelyubova, V. V. Strokova, A. A. Bezrodnykh

Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov, Belgorod, Russia

EFFECT OF THE AMPHORIZED RAW MATERIALS MODIFIER ON THE PROCESSES OF GAS-CONCRETE MIXTURE PORIZATION

Abstract. The paper studies the effect of mineral modifiers from amorphized raw materials on the rheo-technological parameters of a gas-concrete mixture. An increase in the viscosity of the systems with the introduction of modifying components of different composition, was established, which is due to the high dispersion of additives and their physicochemical activity with respect to the main components of the mixture. High performance on the gas-holding capacity of the mixture, which will ensure the formation of a rational structure of the composite with the necessary performance characteristics of the finished products, was shown.

Keywords: gas concrete, autoclave treatment, modifier, rheology, porisation, gaize, perlite.

Вследствие невысоких технико-эксплуатационных характеристик ячеистых бетонов автоклавного твердения сфера использования их в строительстве ограничивается лишь малоэтажным строительством и каркасной технологией, несмотря на многочисленные предложенные решения по повышению их эффективности [1, 2]. Технологические ограничения достижения высоких показателей прочности, морозостойкости и других критериев высокоэффективного материала связаны с большим количеством дефектов стенок силикатного камня, разделяющих воздушные ячейки, что связано с некачественной поризацией смесей. Это ставит задачи оптимизации процессов вспучивания и структурообразования системы.

Формирование свойств ячеистого бетона начинается с приготовления смеси с определенной подвижностью, обеспечивающей требуемую удобоукладываемость системы для качественной формовки изделий. Эти операции во многом определяют будущее качество готового продукта. Понимание происходящих в этот период процессов и свойств ячеистобетонной смеси даст возможность управлять процессами структурообразования в газобетоне, что обеспечит формирование массивов с заданными эксплуатационными характеристиками.

На свойства газобетонной смеси независимо от способа ее дальнейшего твердения оказывают влияние: В/Т, удельная поверхность компонентов, а также

изменение температуры во время ее приготовления [3, 4]. В случае отклонения этих параметров от оптимальных наблюдается нарушение микро- и макроструктуры готового продукта, приводящее к низким показателям техникоэксплуатационных характеристик. Так, например, температура смеси в процессе формования на предприятиях регулируется при помощи изменения соотношения горячей и холодной воды. Однако градиенты температур в массивах во время приготовления и вспучивания обусловлены, в первую очередь, процессом гашения извести, который нестационарен [5, 6]. Одним из способов контроля этого процесса является в том числе применение дисперсных компонентов, активно взаимодействующих с компонентами смеси и обеспечивающих стабильность начального структурообразования композита [7–9].

(MM)работе Минеральные модификаторы в получали методом суспендирования, заключающимся в сухом помоле аморфизованного сырья до максимально возможной дисперсности, определяемой визуально по агрегации твердой фазы, с последующим доизмельчением в водной среде до достижения параметров: остаток на сите с размером ячейки 0,063 менее 1 %, концентрация твердой фазы 0,7, влажность не более 22 %. В качестве основы для получения модификатора использовали алюмосиликатное (перлит) и силикатное (опока) сырье как более активные компоненты по сравнению с полнокристаллическими породами типа кварцевый песок и гранит, эффективность которых как компонента ячеистобетонных смесей для получения бетонов различного твердения доказана ранее.

Известно. что введение лаже незначительного количества высокодисперсного реологических вешества приводит к изменению характеристик системы, от которых напрямую зависят процессы поризации смеси: слишком подвижная смесь будет приводит к избыточному выходу газа из смеси и уплотнению материала в результате его оседания; при излишне жесткой смеси процесс вспучивания будет затруднен. В связи с этим на первоначальном этапе были проведены исследования по изучению влияния на реологию ячеистобетонной смеси присутствия аморфизованного минерального модификатора двух различных составов. Съемку реологических показателей осуществляли с помощью прибора Rheotest RN4.1.

Поскольку основным компонентом, выполняющим структуроформирующую функцию в доавтоклавный период, в общем объеме смеси является цемент, в работе предложено ведение активного дисперсного компонента (MM) взамен части цемента, в том числе с целью его экономии и снижения стоимости композита. Кроме того, ранее выполненными работами показано, что автоклавирование цементной системы приводит к формированию альфагидратадвухкальциевого силиката, «примесь» которого в общей массе кристаллических образований нежелательна, поскольку данное соединение является наименее стабильным веществом, подвергающимся фазовым и объемным трансформациям при малейших изменениях системы.

Расчет состава сырьевой смеси осуществляли в соответствии с CH 277-80, а также с учетом разработанных составов и требований к сырьевым компонентам, приведенным в технологическом регламенте на производство изделий завода ЗАО «Аэробел» (Белгород). Изучение реологических свойств осуществлялось на формовочных смесях без поризующей добавки с различным содержанием минеральных модификаторов различного состава: от 10 до 50 % с градацией в 10 и 100 % (полное исключение цемента из состава смеси).

Согласно полученным данным (рис. 1), как и в случае с исходными модификаторами, вязкость составов с добавкой из перлита в среднем в два раза превышает аналогичные показатели для смесей с добавкой из опоки.



Рис. 1. Реология формовочных смесей в зависимости от их состава с минеральными модификаторами на основе: a -опоки; $\delta -$ перлита Fig. 1. The rheology of molding mixtures depending on their composition with mineral modifiers based on: a -silica clay; $\delta -$ perlite

Анализ полученных реограмм показал, что наибольшей начальной вязкостью отличаются составы с полной заменой цемента на ММ. Это объясняется, в первую очередь, более высокими показателями удельной поверхности модификатора в сравнении с цементом. При этом начальная вязкость бесцементного состава с модификатором на основе перлита более чем в 2 раза выше, чем у состава с аналогичным содержанием ММ на основе опоки, что объясняется большим количеством активных центров, способствующих образованию первичных соединений. Стоит отметить, что большей начальной вязкостью (в случае с составами с добавлением ММ на основе опоки) в сравнении с контрольным обладает только суспензия с полной заменой цемента на модификатор, в то время как практически все значения начальной вязкости на реограмме газобетонных смесей с добавлением ММ на перлите лежат выше точки начальной вязкости, соответствующей контрольному составу, что также подтверждает большую активность ММ на основе перлита.

При увеличении нагрузки на систему и возрастании градиента скорости сдвига вязкость бесцементной смеси с ММ на основе опоки снижается более чем в 7 раз в сравнении с контрольным составом, а с ММ на основе перлита — в 14 раз, что объясняется малой прочностью образующихся контактных связей в объемной структуре суспензий.

На кривых течения суспензий с добавкой ММ на основе опоки фиксируются меньшие значения напряжения сдвига в сравнении с контрольным образцом и с образцами с использованием ММ на перлите, что свидетельствует о наличии большого количества воды, которая служит «смазкой» препятствующей трению между частицами во время движения. Характер течения практически всех систем идентичен за исключением образцов с содержанием опоки более 20 %. При увеличении градиента скорости сдвига происходит разрушение коагуляционной структуры систем, приводящее к падению напряжения сдвига и вязкости системы. В дальнейшем течение суспензий проходит при минимальных значениях вязкости системы, стремящихся к 0.

При этом в зависимости от вида сырья превалирующее значение имеют разные факторы. В случае опоки имеет место физический фактор воздействия на систему за счет высокой сорбирующей способности компонента; в случае перлита увеличение вязкости обуславливается химическим взаимодействием активной составляющей модификатора с компонентами смеси с формированием первичных новообразований и достаточно устойчивой коагуляционной структуры смеси.

Полученные значения начальной вязкости бесцементных составов позволяют прогнозировать более высокие показатели газоудерживающей способности смеси, поскольку между ними существует прямая зависимость.

Таким образом, показаны особенности реологических свойств формовочной смеси различного состава. Установлено увеличение начальной вязкости систем при введении модифицирующих компонентов различного состава, что обусловлено высокой дисперсностью модификаторов, их физикохимической активностью по отношению к основным компонентам смеси, а также процессами взаимодействия составляющих системы. Все это позволяет прогнозировать высокие показатели по газоудерживающей способности массивов и обеспечение формирования рациональной структуры композита с необходимыми эксплуатационными характеристиками готовых изделий.

Следующим этапом работы стало исследование процесса вспучивания (поризации) смеси в присутствии активных полидисперсных компонентов из аморфизованного сырья. Кинетику поризации смесей изучали с помощью газоволюметра в соответствии с методикой по ГОСТ 5494-95 «Пудра алюминиевая. Технические условия».

На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что наличие модификатора в составе смеси способствует интенсификации процессов структурообразования газобетонного массива в доавтоклавный период. С увеличением концентрации модификаторов в системе наблюдается прирост объемов массивов по сравнению с исходным контрольным составом без добавки: до 60 % для модификатора из перлита и до 55 % для добавки из опоки (табл.).

Содержание	Γ	Ірирост об	Коэффициент					
MM, %	СМ	1 ³	%	1	вспучивания			
0 (контроль)	74	4	56	,9	1,5	1,57		
	перлит	опока	перлит	опока	перлит	опока		
10	76	75	58,5	57,7	1,59	1,58		
20	78	78	60,0	60,0	1,60	1,60		
30	85	83	65,4	63,8	1,65	1,64		
40	94	89	72,3	68,5	1,72	1,69		
50	102	102 100		76,9	1,79	1,77		
100	119	116	91,5	89,2	1,92	1,89		

Показатели кинетики вспучивания массивов The arrays expansion kinetics indicators

Отмечается увеличение коэффициента вспучивания составов с добавкой модификатора. При этом коэффициент вспучивания смеси бесцементного состава с модификатором из перлита выше аналогичного показателя для смесей с опокой. Прирост значения коэффициента вспучивания смесей с модификатором превышает аналогичное значение для контрольного состава без модификатора на 22 % при использовании алюмосиликатной добавки и на 20 % — при использовании силикатного модификатора.

Согласно полученным данным, введение добавок-модификаторов несколько интенсифицирует процессы вспучивания газобетонной смеси (рис. 2). Так, прирост объема смеси в первые 20 сек реакции газовыделения в смесях с модификатором выше в 1,2-2,1 раза в зависимости от концентрации добавки. Стоит отметить, что численная разница прироста объема в зависимости от состава модификатора незначительна (до 6-10 %). При этом введение модифицирующих компонентов обеспечивает сокращение вспучивания смесей при снижении доли цемента в составе смесей от 8 до 35 % в зависимости от состава смеси.

Полное исключение цемента из состава смесей с заменой на активные модифицирующие компоненты сокращает время реакции почти в два раза. Это создает предпосылки для снижения времени предварительной выдержки массивов, что обеспечит сокращение энергозатрат на производство ячеистых композитов.

Указанные факты объясняются свойствами модификаторов (активностью, реологических дисперсностью), оптимизацией характеристик системы в присутствии добавок, а также сокращением доли цемента. Так, наличие цемента в составе смесей, с одной стороны, гарантирует сокращение усадочных деформаций в процессе первичного структурирования системы до автоклавной обработки, а с другой — при повышенных температурах выдержки массивов (40-50 °C) гидратация цемента ускоряется, что является структуросдерживающим фактором, т. е. газовыделение продолжается, однако прироста объема массива не наблюдается. В результате дальнейшее вспучивание происходит «вхолостую» с выходом газа в атмосферу и формированием дополнительных пор и пустот, обеспечивающих структурное несовершенство массива и снижение основных эксплуатационных показателей.





Fig. 2. Kinetics of gas evolution of mixtures depending on the composition in the presence of:

a — perlite mineral modifier; δ — silica clay mineral modifiers

Введение модификаторов (независимо от их состава) обеспечивает некоторое формирование необходимой вязко-пластичной системы, в которой реакция основного связующего с гидроксидом алюминия происходит при сохранении темпов и объемов выделяемого газа, однако некоторое загущение системы препятствует выходу сформированного газа из смеси, что обуславливает существенный прирост ее объема.

Таким образом, установлены особенности поризации ячеистобетонных смесей в присутствии модификаторов. Введение добавок обеспечивает

интенсификацию газовыделения и существенный прирост объема смеси. Это обусловлено свойствами модификаторов и сокращением доли клинкерной составляющей в составах смеси, что приводит к формированию системы с оптимальными вязко-пластичными свойствами. С технологической точки зрения введение модификаторов при производстве позволит снизить время созревания массива и расход газообразователя, а также позволит получать изделия более низкой плотности с сохранением прежних норм расхода алюминиевой пасты.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента для молодых кандидатов МК-5980.2018.8.

Литература

- 1. Володченко А. Н., Строкова В. В. Разработка научных основ производства силикатных автоклавных материалов с использованием глинистого сырья // Строительные материалы. 2018. № 9. С. 25–31.
- 2. Володченко А. Н., Строкова В. В. Повышение эффективности силикатных ячеистых материалов автоклавного твердения // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова. 2017. № 2 (58). С. 60–69.
- 3. Оптимизация рецептурно-технологических параметров изготовления ячеистобетонной смеси / Н. И. Алфимова и др. // Строительные материалы и изделия. 2018. Т. 1, № 2. С. 30–36.
- 4. Елистраткин М. Ю., Кожухова М. И. Анализ факторов повышения прочности неавтоклавного газобетона // Строительные материалы и изделия. 2018. Т. 1, № 1. С. 59–68.
- 5. Рахимбаев Ш. М., Кафтаева М. В., Рахимбаев И. Ш. Термодинамический анализ процесса гашения извести с применением цикла Борна Габера // Техника и технология силикатов. 2015. Т. 22, № 1. С. 2–5.
- 6. Фомина Е. В., Строкова В. В., Кудеярова Н. П. Особенности применения предварительно гашеной извести в ячеистых бетонах автоклавного твердения // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2013. № 5 (653). С. 29–34.
- Регулирование реологических характеристик смеси вяжущего при формовании ячеистой структуры изделий автоклавного твердения / Е. В. Фомина и др. // Строительные материалы. 2011. № 9. С. 33–35.
- Реотехнологические свойства ячеистобетонной смеси с использованием наноструктурированного модификатора / В. В. Нелюбова и др. // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. 2014. № 2. С. 58–61.
- Механоактивация как способ управления процессами структурообразования автоклавных материалов на различных уровнях организации / В. В. Нелюбова и др. // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. 2015. № 3. С. 7–9.

Сведения об авторах

Нелюбова Виктория Викторовна

кандидат технических наук, доцент, Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, г. Белгород, nelubova@list.ru

Строкова Валерия Валерьевна

доктор технических наук, профессор, Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, г. Белгород, s-nsm@intbel.ru

Безродных Андрей Александрович Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, г. Белгород, s-nsm@intbel.ru

Nelyubova Viktoriya Viktirovna PhD (Eng.), Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov, Belgorod, nelubova@list.ru Strokova Valeriya Valer`evna Dr. Sci. (Eng.), Professor, Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov, Belgorod, s-nsm@intbel.ru Bezrodnykh Andrei Alexandrovich Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov, Belgorod, s-nsm@intbel.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.237-243 УДК 669.048'776

А. В. Ниценко, Н. М. Бурабаева, Ф. Х. Тулеутай

Satbayev University, г. Алматы; АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СЕЛЕНИДОВ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В УСЛОВИЯХ ДИСТИЛЛЯЦИИ СЕЛЕНА

Аннотация. Методом построения диаграмм парциальных давлений прослежено поведение некоторых селенидов металлов в парообразном селене. Анализу подвергались температурные интервалы существования термически устойчивых фаз для условий дистилляционных процессов при атмосферном и низких давлениях: температура — от 763 до 945 К, давление — от 13 до 101325 Па.

Ключевые слова: селен, селенид, диаграмма парциальных давлений, дистилляция.

A. V. Nitsenko, N. M. Burabaeva, F. Kh. Tuleutai

Satbayev University, Almaty; Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, Kazakhstan

THERMAL STABILITY OF SELENIDES OF IMPURITY ELEMENTS IN SELENIUM DISTILLATION

Abstract. We traced the behavior of some selenides of metals in vaporous selenium by the method of constructing partial pressures diagrams. The temperature ranges of the existence of thermally stable phases for conditions of distillation processes at atmospheric and low pressures, were studied: temperature — from 763 to 945 K, pressure — from 13 to 101325 Pa. *Keywords: selenium, selenide, partial pressure diagram, distillation.*

Селен, вследствие своей высокой химической активности, в сырье, как правило, присутствует в виде селенидов, в некоторых случаях также встречается и в элементном виде. Из-за наличия в селенсодержащих промпродуктах широкого спектра сопутствующих металлов и химических элементов создано довольно большое количество разнообразных способов переработки сырья. При этом принципиальные схемы получения селена из исходного сырья, обобщенные и приведенные в [1], основаны на больших величинах давления пара его диоксида, растворимости селенистой, селеновой кислот и их солей в воде и восстановлении его из соединений диоксидом серы.

В настоящее время перспективными методами переработки селенсодержащих материалов являются дистилляционные процессы, осуществляемые как при атмосферном давлении, так и в вакууме и основанные на различии в величинах давления пара металлов, элементов и соединений, входящих в состав промпродуктов производства.

Важное значение для дистилляционных процессов имеет термическая устойчивость селенидов металлов и неметаллов при высоких температурах в различных условиях. Это обусловлено тем, что диссоциация соединений и последовательность стадий или их отсутствие непосредственно влияют на технологию получения и рафинирования селена. Кроме того, вследствие высокой химической активности селена по отношению к конструкционным сталям и их легирующим добавкам (кобальт, никель, титан, хром) подобные реакции определяют и кампанию оборудования.

В этой связи представилось целесообразным проследить поведение селенидов металлов, регламентируемых Межгосударственным стандартом на технический селен [2], в парообразном селене. Из-за трудностей лабораторного оформления исследований подобного рода использован метод построения диаграмм парциальных давлений [3], где в качестве газовой составляющей представлен пар селена. Анализу подвергались температурные интервалы существования термически устойчивых фаз для условий дистилляционных процессов при атмосферном и низких давлениях: температура — от 763 до 945 К, давление — от 13 до 101325 Па.

Система медь — селен. В системе [4–6] существуют четыре соединения: Cu₂Se, Cu₃Se₂, CuSe и CuSe₂. При анализе размещения полей существования фаз на диаграмме парциальных давлений системы (рис. 1) установлено, что на большей части выделенной области технологических условий дистилляции селена при атмосферном давлении и в вакууме термически устойчив полуселенид меди Cu₂Se. Поле моноселенида меди CuSe, стабильного до температур 840–715 К, присутствует при температуре 673 К и давлениях от 0,77 до 23,25 кПа. Диселенид меди CuSe₂ устойчив при давлениях более 23,25 кПа при 673 К, а при температурах выше 713 К — при значительном избыточном давлении.



Рис. 1. Диаграмма парциальных давлений $Cu_{(kp)}$ — $Se_{2(r)}$: 1-3 — линии равновесия реакций $Cu_2Se_{(kp)} = 4Cu_{(kp)} + Se_{2(r)}$, $4CuSe_{(kp)} = 4Cu_2Se_{(kp)} + Se_{2(r)}$, $2CuSe_{2(kp)} = 2CuSe_{2(kp)} + Se_{2(r)}$ соответственно Fig. 1. Diagram of partial pressures of $Cu_{(kp)}$ — $Se_{2(r)}$: 1-3 — equilibrium lines of reactions $Cu_2Se_{(kp)} = 4Cu_{(kp)} + Se_{2(r)}$, $4CuSe_{(kp)} = 4Cu_2Se_{(kp)} + Se_{2(r)}$ and $2CuSe_{2(kp)} = 2CuSe_{2(kp)} + Se_{2(r)}$ respectively Система ртуть — селен. На диаграмме состояния, построенной в интервале концентраций 50–100 ат. % Se, обнаружено лишь одно соединение — HgSe, которое образует с селеном вырожденную эвтектику при температуре 220 °C. [6, 7]. На рис. 2 приведены изобарические разрезы диаграммы парциальных давлений, приведенной в [8]. При анализе положений линий равновесия реакций диссоциации селенида ртути установлено, что при повышении парциального давления пара селена область существования элементной парообразной ртути, расположенной выше линий, уменьшается. Кристаллический селенид ртути будет стабильным в треугольном поле, ограниченном парциальным давлением ртути (0,13÷6.67) — 101,3 кПа и температурами в интервале 673 — (823÷890) К. При малом же парциальном давлении пара образная ртуть.



Рис. 2. Изобарические разрезы диаграммы парциальных давлений $Hg_{(r)} - Se_{2(r)}$ при давлении пара селена, кПа: 1 - 0,13; 2 - 1,33; 3 - 6,67Fig. 2. Isobaric sections of the partial pressure diagram of $Hg_{(r)} - Se_{2(r)}$ at selenium vapor pressure, kPa: 1 - 0,13; 2 - 1,33; 3 - 6,67

Система алюминий — селен. Указанная система характеризуется образованием одного соединения Al_2Se_3 , конгруэнтно плавящегося при температуре ~ 970 °C [9]. При построении диаграммы парциальных давлений (рис. 3) рассмотрены реакции разложения сесквиселенида алюминия с образованием кристаллического и жидкого алюминия. Расположение линий на диаграмме, соответствующих равновесию кристаллического и жидкого алюминия с его сесквиселенидом в газовой атмосфере селена, свидетельствует о том, что в ограниченных нами технологических условиях термически устойчив $Al_2Se_{3(kp)}$. Поэтому при дистилляции селена вследствие значительно меньшего по отношению к селену давления пара сесквиселенид алюминия будет концентрироваться в кубовом остатке в виде кристаллической фазы.



Рис. 3. Диаграмма парциальных давлений $Al_{(kp, \#)}$ — $Se_{2(r)}$: 1, 2 — линии равновесия реакций $2Al_2Se_{3(kp)} = 4Al_{(kp)} + 3Se_{2(r)}$ и $2Al_2Se_{3(kp)} = 4Al_{(\#)} + 3Se_{2(r)}$ соответственно Fig. 3. Diagram of partial pressures of $Al_{(kp, \#)}$ — $Se_{2(r)}$: 1, 2 — equilibrium lines of reactions $2Al_2Se_{3(kp)} = 4Al_{(kp)} + 3Se_{2(r)}$ and $2Al_2Se_{3(kp)} = 4Al_{(\#)} + 3Se_{2(r)}$ respectively

Система свинец — селен. В соответствии с равновесной диаграммой состояния в системе свинец — селен в конденсированной фазе присутствует соединение PbSe, плавящееся конгруэнтно при температуре 1080,7 °C [10]. В связи с этим нами была рассмотрена лишь одна реакция диссоциации селенида свинца: $2PbSe_{(kp)} = 2Pb_{(k)} + Se_{2(r)}$, линия равновесия которой отображена на диаграмме (рис. 4). Определено, что единственной термически устойчивой фазой будет кристаллический селенид свинца, так как его термическая диссоциация термодинамически не вероятна. Об этом свидетельствует тот факт, что при температуре кипения селена (945 К) парциальное давление селена должно быть менее $8,7 \cdot 10^{-5}$ Па, что технологически не осуществимо.



Рис. 4. Диаграмма парциальных давлений $Pb_{(ж)}$ — $Se_{2(r)}$ Fig. 4. Diagram of partial pressures of $Pb_{(ж)}$ — $Se_{2(r)}$

Система мышьяк — селен. В системе установлено существование трех соединений: As₂Se₃, AsSe, As₄Se₃ [9]. При построении диаграммы парциальных давлений (рис. 5) было рассмотрено равновесие жидкого сесквиселенида мышьяка с газообразным селеном и был учтен фазовый переход кристаллический мышьяк — пар, соответствующий температуре 888 К.



Рис. 5. Диаграмма парциальных давлений $As_{(kp, r)}$ — $Se_{2(r)}$: 1, 2 — линии равновесия реакций $2As_2Se_{3(ж)} = 4As_{(kp)} + 3Se_{2(r)}$ и $2As_2Se_{3(ж)} = 4As_{(r)} + 3Se_{2(r)}$ соответственно Fig. 5. Diagram of partial pressures of $As_{(kp, r)}$ — $Se_{2(r)}$: 1, 2 — equilibrium lines of the reactions $2As_2Se_{3(ж)} = 4As_{(kp)} + 3Se_{2(r)}$ and $2As_2Se_{3(ж)} = 4As_{(r)} + 3Se_{2(r)}$ respectively

Из расположения на диаграмме полей термически устойчивого существования фаз можно констатировать, что при парциальном давлении пара селена, равном атмосферному, стабильным при всех температурах внутри выбранного интервала будет жидкий сесквиселенид мышьяка. В условиях дистилляционного процесса в вакууме при парциальном давлении селена 13 Па при температуре выше 688 К до температуры сублимации мышьяка термически устойчивой фазой будет кристаллический мышьяк. При повышении парциального давления селена до ~ 680 Па температура равновесия Аѕ(кр) — As₂S_{3(ж)} повышается до 735 К. Сделать предположении о распределении примеси мышьяка в технологическом дистилляционном процессе на основании диаграммы парциальных давлений не представляется возможным из-за сопоставимых величин давления пара мышьяка, селена и сесквиселенида мышьяка. Поэтому, вероятнее всего, примесь мышьяка, как металлического, так и в виде сесквиселенида, будет распределяться по продуктам передела.

Система железо — селен. На диаграмме состояния Fe-Se [6] присутствуют два соединения: моноселенид FeSe, плавящийся конгруэнтно при 1075 °C, и диселенид железа FeSe₂, образующийся по перитектической реакции при 585 °C. Диаграмма парциальных давлений разложения селенидов железа приведена на рис. 6. Видно, что в условиях дистилляции селена из его расплавов в вакууме при 673–803 К термодинамически устойчивой фазой существования примеси железа является диселенид FeSe_{2(кр)}, т. е. диссоциации соединения не предполагается. При температурах от ~ 803 до 945 К и давлениях 0,013–6,46 кПа протекает

разложение диселенида железа по реакции: 2FeSe_{2(кр)} = 2FeSe_(кр) + Se_{2(кр)} до моноселенида железа с переводом селена в паровую фазу. Таким образом, разложение моноселенида железа в условиях дистилляции селена из расплава как при атмосферном давлении, так и в вакууме не вероятно.



Рис. 6. Диаграмма парциальных давлений $Fe_{(кр)} - Se_{2(r)}$: 1, 2 — линии равновесия реакций $2FeSe_{(кр)} = 2Fe_{(кр)} + Se_{2(r)}$ и $2FeSe_{2(кр)} = 2FeSe_{(кр)} + Se_{2(r)}$ соответственно Fig. 6. Diagram of partial pressures of $Fe_{(кр)} - Se_{2(r)}$: 1, 2 — the equilibrium lines of the reactions $2FeSe_{(кр)} = 2Fe_{(кр)} + Se_{2(r)}$ and $2FeSe_{2(кр)} = 2FeSe_{(кр)} + Se_{2(r)}$ respectively

Таким образом, на основании диаграмм парциальных давлений селена в системах с медью, ртутью, алюминием, свинцом, мышьяком и железом можно сделать вывод о том, что в условиях дистилляции селена термически устойчивыми фазами будут низший селенид меди, моноселенид свинца, сесквиселенид алюминия и диселенид железа. Селенид ртути в зависимости от его концентрации в селене и технологического давления будет распределяться по продуктам переработки в виде селенида или парообразной ртути. Примесь мышьяка как в металлическом виде, так и в виде сесквиселенида также будет распределяться по продуктам передела.

Также следует отметить, что на основании построенных нами [11, 12] полных диаграмм состояния систем селен — теллур и селен — сера было установлено, что дистилляционное разделение селена с теллуром и серой сопряжено с трудностями, обусловленными наличием в системе азеотропных смесей. Из положения границ полей сосуществования жидкости и газа было показано, что для извлечения примеси серы и теллура при рафинировании селена необходимо несколько циклов конденсации и испарения конденсата, т. е. предпочтителен ректификационный процесс.

Литература

- 1. Чижиков Д. М., Счастливый В. П. Селен и селениды. М.: Наука, 1964. 320 с.
- 2. ГОСТ 10298-79. Селен технический. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004. IV. 5 с.

- 3. Пашинкин А. С., Спивак М. М., Малкина А. С. Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии. М.: Металлургия, 1984. 160 с.
- 4. Система медь селен / А. А. Бабицина и др // Журнал неорганической химии. 1975. Т. 20, № 12. С. 3093–3096.
- 5. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов и др. М.: Наука, 1975. 220 с.
- 6. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / под. ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. Т. 2. 1024 с.
- 7. Strauss A. J., Farrel L. B. Hg-Se system // Journal of Inorganic Nuclear Chemistry. 1962. Vol. 24. P. 1211–1213.
- On mercury selenide dissociation in selenium distillation conditions / S. A. Trebukhov et al. // Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'a. 2017. No. 1. P. 53–58.
- 9. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / под. ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.
- 10. Караханова М. И., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. О диаграмме плавкости системы олово селен // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2, № 7. С. 1186–1189.
- Фазовые равновесия расплав газ и диаграммы состояния системы селен теллур / В. Н. Володин и др. // Журнал физической химии. 2017. Т. 91, № 5. С. 754–758.
- Фазовая диаграма системы селен сера в интервале давлений 1 · 10⁻⁵ 1 · 10⁻¹ МПа / В. Н. Володин и др. // Журнал физической химии. 2016. Т. 90, № 11. С. 1–6.

Сведения об авторах

Ниценко Алина Владимировна

кандидат технических наук, Satbayev University, г. Алматы; АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, a.nitsenko@imio.kz

Бурабаева Нурила Муратовна

кандидат технических наук, Satbayev University, г. Алматы; АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, n.burabaeva@imio.kz

ооогащения», г. Алматы, п.вигаоае Тулеутай Фархад Харафияевич

Satbayev University, г. Алматы; АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, f.tuleutai@imio.kz

Nitsenko Alina Vladimirovna

PhD (Eng.), Satbayev University, Almaty; Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, a.nitsenko@imio.kz

Burabaeva Nurila Muratovna

PhD (Eng.), Satbayev University, Almaty; Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, n.burabaeva@imio.kz

Tuleutai Farkhad Khanafiyaevich

Satbayev University, Almaty; Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, f.tuleutai@imio.kz

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.244-248 УДК 543.51, 504.05

А. И. Новиков¹, И. А. Гапоненков², С. В. Дрогобужская¹, А. А. Широкая¹ ¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия ²Мурманский государственный технический университет, г. Мурманск, Россия

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ВЗВЕШЕННЫХ ЧАСТИЦ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА В ЧЕРТЕ ГОРОДА МУРМАНСКА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Аннотация. Представлены результаты анализа методом ИСП МС взвешенных частиц атмосферного воздуха в черте города Мурманска, собранных на PTFE-фильтрах системой автоматического пробоотбора пыли (аспиратор) Derenda PNS8TDM-6.1, и пыли, собранной с подоконников в различных частях города. Приведены параметры распределения металлов в образцах, рассчитаны коэффициенты корреляции Спирмена и Кендалла. Установлено наличие токсичных элементов в составе аэрозоля городского воздуха, концентрации которых в большинстве случаев превышают ОДК для почв.

Ключевые слова: взвешенные частицы, городские осадки, пыль, поллютанты, МС ИСП.

A. I. Novikov¹, I. A. Gaponenkov², S. V. Drogobuzhskaya¹, A. A. Shirokaya¹ ¹Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia ²Murmansk State Technical University, Murmansk, Russia

ELEMENTAL ANALYSIS OF THE SOLID PARTICLES OF ATMOSPHERIC AIR IN MURMANSK BY MASS-SPECTROMETRY WITH INDUCTIVE COUPLED PLASMA

Abstract. The paper presents the results of an analysis by the ICP MS method of solid atmospheric particles in Murmansk collected on PTFE filters by the automatic dust sampling system (aspirator) Derenda PNS8TDM-6.1, and dust collected from the windowsills in different parts of the city. The parameters of the distribution of metals in the samples are given; the Spearman and Kendall correlation coefficients are calculated. In the composition of the urban air aerosol, the concentration of toxic elements exceeds the APC for soils.

Keywords: solid particles, urban precipitation, dust, pollutants, ICP MS.

Введение

В результате активного развития промышленности постоянно возрастает антропогенная нагрузка на окружающую среду. Увеличивается количество пыли и частиц различного происхождения в результате износа поверхностей конструкций, зданий и различных материалов [1, 2]. Отмечено, что основным естественным источником формирования атмосферных аэрозолей является пыль от выветривания почв и горных пород [3]. Основными антропогенными источниками выбросов являются: промышленный комплекс города, городское жилищно-коммунальное хозяйство и транспорт. В мониторинге городских экосистем особое внимание уделяется контролю загрязнения атмосферного воздуха, в частности воздуха рабочей зоны как первичному источнику загрязняющих веществ [4].

По данным ФГБУ «Мурманское УГМС», основным источником загрязнения атмосферы в Мурманской области являются: добывающие предприятия, обрабатывающие производства, химическая промышленность и цветная металлургия, производство и распределение электроэнергии, газа и воды.

Крупнейшие предприятия области: «Апатит» (Апатиты, Кировск) — производство апатитового концентрата, «Кандалакшский алюминиевый завод» (Кандалакша) — производство первичного алюминия; «Кольская ГМК» (Мончегорск, Заполярный, Никель) — производство никеля, рафинированной меди, серной кислоты; «Оленегорский ГОК» (Оленегорск) — производство железорудного сырья; Ковдорский горно-обогатительный комбинат — производство апатитового, бадделеитового и железорудного концентратов; Кольская ТЭЦ, Мурманские ТЭЦ и ГЭС.

Пыль любого происхождения, как правило, оказывает токсичное и аллергенное воздействие на человека, вызывая различные заболевания. Поллютанты могут попадать в организм человека как через пищевод и дыхательные пути, так и через кожу. Многие из них при постоянном воздействии на человека снижают его иммунитет, что провоцирует развитие различных заболеваний. Статистически достоверная зависимость от загрязнения атмосферного воздуха установлена для заболеваний бронхитом, пневмонией, острыми респираторными заболеваниями [5, 6].

Чтобы оценить степень загрязнения и экологическую опасность кроме объема выбросов важно знать их качественный состав и содержание наиболее токсичных элементов. Повсеместно ведутся работы по изучению и мониторингу городских и техногенных экосистем [6–10]. В [11] приводится обзор литературных источников по мониторингу атмосферы и отмечается необходимость в дальнейшем развивать методики проведения исследований. Разрабатываются различные математические модели распространения атмосферных загрязнений [12, 13]. Несмотря на большое количество исследований, до сих пор остается актуальной проблема определения источника антропогенной нагрузки и ее дальнейшего воздействия на экосистемы.

Современные методы анализа с применением высокочувствительного оборудования дают возможность максимально точно определить те элементы, которые поступают в окружающую среду, и на основании полученных данных определить вероятный источник загрязнения.

Цель данной работы заключалась в оценке качества воздуха в черте города Мурманска и антропогенного воздействия на него. Для этого было необходимо провести отбор взвешенных частиц атмосферного воздуха и определить массовую долю содержащихся в ней металлов. В качестве исследуемых элементов были выбраны типичные для города поллютанты: Pb, Zn, Cu, Ni, Cd, Co, Mn, Fe, которые к тому же являются наиболее токсичными для человека [5, 6].

Материалы и методы

Объектами анализа стали РТFE-фильтры после прокачки через них атмосферного воздуха системой автоматического пробоотбора пыли (аспиратор) Derenda PNS8TDM-6.1 и пыль, собранная с подоконников в различных частях города Мурманска. Определение содержания металлов в исследуемых образцах проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой согласно «Методике выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98». Поскольку масса пыли, отобранной с подоконников, была меньше рекомендованной в методике, проводили разложение пробы целиком, по методике определения содержания кислоторастворимых элементов. В случае

с фильтрами из PTFE разложению подвергали фильтры целиком, после установления массы собранной на них пыли. Измерения проводились на массспектрометре ELAN 9000 DRC-е фирмы Perkin Elmer (США).

Результаты исследований

В таблице 1 приведены концентрации металлов в грязе-пылевых осадках города Мурманска. Показано, что во всех образцах наблюдается превышение ОДК Ni, в большинстве — превышение концентраций Zn, Pb, Cd и в некоторых случаях превышение концентрации Cu и ПДК Mn. Корреляционные связи между металлами в исследуемых образцах оценивались путем расчета значений коэффициента корреляции Спирмена (табл. 2). Область допустимых значений $\tau_{0,05}$ Спирмена составила $\pm 0,61$. Наблюдается сильная статистически значимая положительная корреляционная связь между металлами Fe-Mn, Fe-Zn и Co-Cd. Такая связь может свидетельствовать об общем генезисе металлов в отобранных пылях. Значения коэффициента корреляции Кендалла (табл. 3) подтверждают эту связь. Область допустимых значений $\tau_{0,05}$ Кендалла составила $\pm 0,207$.

Таблица 1

Массовые доли тяжелых металлов в образцах пыли

Table 1

Металл	Среднее	Медиана	Диапазон концентраций	ОДК*
Mn, мг/кг	840,5	325,5	51,1-3210,4	1500**
Fe, %	3,8	2,1	0,7 - 17,7	_
Со, мг/кг	42,7	13,6	2,5 - 248,6	-
Ni, мг/кг	453,9	394,4	86,0-1421,8	20
Си, мг/кг	43,5	24,1	1,0 - 143,3	33
Zn, мг/кг	684,2	590,3	0,1 - 1715,7	55
Cd, мг/кг	3,6	0,5	0,01 - 20,6	0,5
Рb, мг/кг	169,4	98,7	26,0-506,2	32

Mass fractions of heavy metals in the dust samples

^{*}Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве ГН 2.1.7.2511-09 для песчаных и супесчаных почв.

*Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве ГН 2.1.7.2041-06.

Таблица 2

Значения коэффициента корреляции Спирмена для металлов (11 проб) *Table 2*

Values of Spearman correlation coefficient for metals (11 samples)

Металл	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Mn	1,00	$0,90^{*}$	0,54	0,46	0,08	0,56	0,54	0,35
Fe	-	1,00	0,46	0,49	0,35	$0,\!80^{*}$	0,46	0,51
Co	-	_	1,00	0,38	-0,30	0,22	$0,92^{*}$	0,11
Ni	-	_	-	1,00	-0,12	$0,\!67^{*}$	0,45	0,53
Cu	-	_	-	-	1,00	0,35	-0,43	-0,08
Zn	-	_	-	-	_	1,00	0,32	0,64*
Cd	-	_	-	-	_	-	1,00	0,17
Pb	-	_	-	-	_	-	-	1,00

^{*}Статистически значимый коэффициент корреляции Спирмена при *p* < 0,05.

Таблица 3

Значения коэффициента корреляции Кендалла для металлов (11 проб) *Table 3*

Металл	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Mn	1,00	$0,75^{*}$	0,42*	0,35*	0,05	0,38*	0,42*	$0,27^{*}$
Fe	-	1,00	0,38*	0,38*	0,24*	$0,6^{4*}$	0,38*	0,38*
Со	_	-	1,00	0,35*	-0,09	0,16	$0,78^{*}$	0,05
Ni	_	-	-	1,00	-0,09	0,53*	0,35*	0,42*
Cu	_	-	-	_	1,00	0,24*	-0,31*	-0,09
Zn	_	-	-	_	_	1,00	0,24*	$0,45^{*}$
Cd	_	_	_	_	_	_	1,00	0,13
Pb	_	_	_	_	_	_	_	1,00

Kendall correlation coefficient values for metals (11 samples)

^{*}Статистически значимый коэффициент корреляции Кендалла при *p* < 0,05.

Выводы

Исследование элементного состава отобранных образцов позволяют сделать вывод о качестве атмосферного воздуха в черте города. Установлено наличие токсичных элементов в составе аэрозоля городского воздуха, которые неизбежно попадают в организм человека, накапливаются в нем и могут провоцировать различные заболевания [5, 6]. Концентрации металлов в городских грязе-пылевых осадках в большинстве случаев превышают ОДК для почв. Накопление этих металлов в грязевом осадке на территории города, очевидно, связано с антропогенными источниками, такими как выбросы промышленных предприятий, работой жилищно-коммунальных служб (ТЭЦ, ЖКХ и др.) и автотранспорта.

Литература

- Selbig. W. R., Bannerman R., Corsi S. R. From street to streams: Assessing the toxicity potential of urban sediment by particle size // Sci. of the Tot. Env. 2013. No. 444. P. 381–391.
- Apeagyei E., Bank M. S., Spender J. D. Distribution of heavy metals in road dust along an urban-rural gradient in Massachusetts // Atmospheric Environment. 2011. No. 45 (13). P. 2310–2323.
- Определение неорганических загрязнителей в аэрозолях воздуха / Е. Н. Коржова и др. // Журнал аналитической химии. 2011. Т. 66, № 3. С. 228–246.
- 4. Касимов Н. С. Экогеохимия ландшафтов. М.: ИП Филимонов М. В., 2013. 208 с.
- 5. Турбина Е. А. Влияние загрязнения атмосферы взвешенными веществами и тяжелыми металлами на заболеваемость органов дыхания у детей // Здоровье населения и среда обитания. 2012. № 2. С. 21–23.
- 6. Чикенёва И.В., Абузярова Ю. В. Особенности накопления тяжёлых металлов и последствия его влияния на организм человека вблизи автодорог Оренбургской области (на примере трассы Оренбург Самара) // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2013. № 6 (44). С. 196–199.

- 7. Методы анализа данных снегового покрова в зонах влияния промышленных предприятий (на примере г. Новосибирска) / С. Б. Бортникова и др. // Геоэкология. 2009. № 6. С. 515–525.
- Ашитко А. Г., Маньшина И. В. Система мониторинга состояния качества атмосферного воздуха в г. Калуге // Вестник калужского университета. 2014. № 1. С. 5–9.
- Новороцкая А. Г Оценка состояния атмосферного воздуха в зоне влияния ТЭЦ-2 г. Хабаровска // Науки о Земле. Успехи современного естествознания. 2017. № 12. С. 215–220.
- Селезнев А. А. Тяжелые металлы в поверхностном грязевом осадке города Екатеринбурга // Известия УГГУ. 2018. Вып. 1 (49). С. 46–54. doi: 10.21440/2307-2091-2018-1-46-5
- Определение неорганических загрязнителей в аэрозолях воздуха / Е. Н. Коржова и др. // Журнал аналитической химии. 2011. Т. 66, № 3. С. 228–246.
- Белихов А. Б., Леготин Д. Л., Сухов А. К. Современные компьютерные модели распространения загрязняющих веществ в атмосфере // Вестник Костромского государственного университета им. Н. А. Некрасова. 2013. Т. 19, № 1. С. 14–19.
- Каплунов Д. Р., Воронкова Н. Н., Бородкина Н. Н. Методические принципы комплексной оценки загрязнения атмосферы горнопромышленного региона. // Науки о Земле. Известия ТулГУ. 2018. Вып. 2. С. 3–14.

Сведения об авторах

Новиков Андрей Игоревич

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, 9537519571@mail.ru Гапоненков Иван Андреевич

Мурманский государственный технический университет, г. Мурманск, gaponenkovmstu@mail.ru

Дрогобужская Светлана Витальевна

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты,

Drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru Широкая Анна Александровна

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

Novikov Andrey Igorevich

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, 9537519571@mail.ru

Gaponenkov Ivan Andreevich

Murmansk State Technical University, Murmansk, gaponenkovmstu@mail.ru Drogobuzhskaya Svetlana Vitaljevna

PhD (Chem.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru

Shirokaya Anna Aleksandrovna

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, shirokaya@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.249-254 УДК 546.831.4, 666.9-12

М. А. Гольдберг, Т. О. Оболкина, С. В. Смирнов,

О. А. Антонова, Д. Д. Титов

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СВОЙСТВА И ТЕМПЕРАТУРУ СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ZrO2 — Al2O3

Аннотация. Данная статья посвящена исследованию влияния добавок переходных металлов, таких как кобальт, железо, марганец, на свойства и температуру спекания керамического материала на основе диоксида циркония с содержанием оксида алюминия 10 мас. %. Показано, что введение добавок оксидов способствовало существенному росту прочности спеченных керамических материалов ZrO₂ — 10 % Al₂O₃. Максимальная прочность при изгибе составляла более 800 МПа (спекание при 1450 °C), пористость менее 1 %. Ключевые слова: керамика, композит, диоксид циркония, оксид алюминия, спекание.

M. A. Goldberg, T. O. Obolkina, S. V. Smirnov, O. A. Antonova, D. D. Titov Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

THE EFFECT OF TRANSITIONAL METALS ON THE PROPERTIES AND TEMPERATURE OF THE SINTERING CERAMICS BASED ON THE SYSTEM ZrO₂ — Al₂O₃

Abstract. This article is devoted to the study of the influence of additives of transition metals (cobalt, iron, manganese) on the properties and sintering temperature of a ceramic material based on zirconium dioxide with an alumina content of 10 % by weight. It was shown that the addition of oxides provided a high increase in strength of the sintered ceramic materials ZrO₂ - 10 % Al₂O₃. The maximum bending strength of the components is more than 800 MPa (sintering at 1450 ° C) and the porosity is less than 1 %. Keywords: ceramic material, composite, zirconium dioxide, aluminum oxide, sintering.

Материалы для эндопротезов тазобедренных суставов должны быть биоинертными. износостойкими, коррозионностойкими, прочными И трещиностойкими. Наиболее перспективными в данном направлении являются керамические материалы на основе системы «диоксид циркония — оксид алюминия» (ZrO₂ — Al₂O₃). Однако стоимость таких материалов из-за высокой температуры спекания (1600–1750 °C) остается основным недостатком, который препятствует полному внедрению в область медицины. Для достижения высоких температур применяется дорогостоящее и менее производительное оборудование (горячее прессование). Снижение температуры спекания позволит применять традиционные методы получения керамических материалов.

Одним из эффективных способов снижения температуры спекания и получения наноразмерной структуры является введение добавок. В последнее время появились исследования, направленные на комплексное введение добавок, вместе с добавками-стабилизаторами вводят оксидные добавки, понижающие температуру спекания материала, и добавки, препятствующие рекристаллизации [1-3]. Действие добавок, понижающих температуру спекания, основано на внедрении в решетку катионов отличной валентности или катионов с большим или меньшим радиусами по сравнению с катионом Zr⁴⁺ [3, 4]. В результате введения таких добавок в решетке кристаллического материала образуются многочисленные дефекты, способствующие интенсификации спекания.

В данной работе исследуется влияние добавок оксидов переходных металлов на фазовый состав, спекание и механические свойства керамики на основе ZrO₂ — Al₂O₃, содержащих 10 мас. % Al₂O₃.

Для получения низкотемпературных керамических материалов на основе ZrO2 использовали нанодисперсный порошок, содержащий 3 мол. % оксида иттрия. С целью торможения процесса рекристаллизации в материалы добавляли 10 % оксида алюминия. Получали порошок методом химического осаждения, добавляя водный раствор оксихлорида циркония (ZrOCl₂ · 8H₂O), хлорида алюминия (AlCl₃ · 6H₂O) и хлорида иттрия (YCl₃ · 6H₂O) в 9 %-й водный раствор аммиака. После синтеза полученный осадок фильтровали на воронке Бюхнера, затем сушили и прокаливали при температуре 650 °С. Механохимическую активацию порошков проводили в планетарной мельнице в среде этанола. Затем в полученный после синтеза керамический порошок вводили растворимые соли $Mn(CH_3COO)_2*H_2O$, $(NH_4)Fe(SO_4)*12H_2O$, CoCl₂. Количество добавки рассчитывали из содержания катионов Mn, Fe, Со в мол. % — 0 мол. %; 0,33 мол. %; 1 мол. %; 3 мол. % по отношению к композиту $ZrO_2 - 10$ % Al_2O_3 . Полученные порошки сушили и просеивали через капроновое сито 100 меш.

Фазовый состав порошков определяли рентгенофазовым анализом (РФА, дифрактометр Дифрей 401) с использованием Сг K_{α} -излучения с привлечением картотеки JCPDS и PCPDFWIN. Морфологию полученных порошков исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, микроскоп JEOL JEM 2100). Удельную поверхность определяли методом БЭТ (Tristar micrometrics).

Для исследования свойств керамики порошки прессовали в виде балочек размером 30 x 4 x 4 мм. Формование проводили в металлической пресс-форме при давлении 100 МПа методом одноосного прессования. Образцы обжигали в печи с силитовыми нагревателями в воздушной атмосфере. Был исследован фазовый состав спеченных образцов методом РФА. Пористость определяли в соответствии с ГОСТ 2409-2014. Прочность материалов определяли при трехточечном изгибе на разрывной машине Instron 3382.

Исследование морфологии частиц синтезированного порошка методом ПЭМ показало, что порошки композиционных материалов $ZrO_2 - 10$ % Al_2O_3 состояли из округлых частиц размером менее 10 нм (рис. 1).



Рис. 1. Микрофотографии порошков ZrO₂ — 10 % Al₂O₃, полученные методом ПЭМ Fig. 1. Micrographs of ZrO₂ — 10 % Al₂O₃ powders obtained by the TEM method

Исследование площади удельной поверхности S_{ya} показало, что введение оксидов металлов в наименьшей концентрации в синтезированные порошки не приводит к существенному изменению их поверхности. Чистые композиты ZrO₂ — 10 % Al₂O₃ характеризовались S_{ya} . 47 м²/г, введение 0,33 мол. % Mn, Fe, Co в виде оксидов приводило к изменению удельной поверхности в пределах 5 %. При увеличении содержания оксидов металлов до 1 мол. % удельная поверхность снижалась до величин 40–45 м²/г, а также понижалась незначительно при введении 3 мол. % Mn, Fe, Co для материалов ZrO₂ — 10 % Al₂O₃. Снижение удельной поверхности связано с воздействием поверхностного натяжения растворов солей при введении их в порошок.

Согласно данным дилатометрических испытаний, введение оксидов переходных металлов даже в минимальном количестве (0,33 мол. % Со, Fe, Mn) в композиционные материалы системы $ZrO_2 - Al_2O_3$ способствует существенному увеличению активности материалов к спеканию. Для материалов $ZrO_2 - 10$ % Al_2O_3 наиболее выраженный эффект наблюдался при введении железа — усадка возрастала с 13,8 для материала без добавки до 24,1 % с добавкой. Введение Со и Mn также способствовало интенсификации спекания — усадка составляла 19,6 и 22,4 % соответственно. Начало наиболее быстрого этапа спекания для материалов, содержащих железо, наблюдалось при температуре 1010 °С.

Увеличение содержания оксидов металлов в материалах ZrO₂ — 10 % Al₂O₃ приводило к более выраженной разнице в поведении материалов при спекании. Так, увеличение содержания Со в материалах до 3 мол. % приводило к снижению величины линейной усадки до 5,6 %, при этом температура начала усадки повышалась до 1145 °C. Таким образом, введение 3 мол. % Со приводило к снижению активности материалов к спеканию. Материалы, содержащие оксиды Fe и Mn в количестве 3 мол. % катиона, показали тенденции, аналогичные материалам, содержащим 0,33 мол. %, при этом величина линейной усадки возросла до 26,2 % в обоих случаях. Материалы, содержащие оксид Fe, начинали спекаться при температуре 930 °C, а также показывали ускоренное уплотнение при 1335 °С. В материалах, содержащих Мп, ускоренная усадка наблюдалась при 990 °С с последующим этапом ускорения уплотнения при 1360 °С. Таким образом, для материалов ZrO₂ — 10 % Al₂O₃ наиболее выраженное позитивное влияние на активность материалов к спеканию оказывает введение оксида железа, который даже при малых концентрациях способствует существенному росту усадки и снижению температуры начала уплотнения (рис. 2).

Согласно данным рентгенофазового анализа, чистые материалы $ZrO_2 - 10$ % Al_2O_3 , спеченные при 1450 °C, характеризуются присутствием диоксида циркония тетрагональной модификации (t-ZrO₂) (JCPDS # 42-1164), а также незначительного количества моноклинной модификацией m-ZrO₂ (JCPDS # 37-1484) — до 5 мас. %, количество которой возрастает при увеличении температуры спекания до 1500 °C, Al_2O_3 кристаллизуется в виде корунда (JCPDS #10-0173) (рис. 3). Введение оксида Со в минимальных количествах (0,33 мол. % Со) приводит к снижению количества m-ZrO₂ при 1450 и 1500 °C по сравнению с чистыми материалами без добавки. Увеличение содержания Со приводит к росту количества m-ZrO₂, количество тетрагональной модификации снижается.


Рис. 3. Дифрактограммы порошков ZrO₂ — 10 % Al₂O₃, содержащие Co, после спекания при 1450 (*a*) и 1500 (*b*) °C:
* — t-ZrO₂ (JCPDS # 42-1164); о — m-ZrO₂ (JCPDS # 37-1484); ∇ — Al₂O₃ (JCPDS # 10-0173); ◊ — c-ZrO₂ (JCPDS # 49-1642)
Fig. 3. XRD patterns of ZrO₂ — 10 % Al₂O₃ powders, containing Co after sintering at 1450 (*a*) and 1500 (*b*) °C:
* — t-ZrO₂ (JCPDS # 42-1164); ο — m-ZrO₂ (JCPDS # 37-1484); ∇ — Al₂O₃ (JCPDS # 42-1164); ο — m-ZrO₂ (JCPDS # 37-1484); ∇ — Al₂O₃ (JCPDS # 10-0173); ◊ — c-ZrO₂ (JCPDS # 49-1642)

Введение в композиционный материал $ZrO_2 - 10$ % Al_2O_3 оксида железа в количестве 0,33 и 1 мол. % (по катиону Fe) способствует увеличению количества t-ZrO₂ с практически полным исчезновением m-ZrO₂. Рост количества добавки до 3 мол. % приводит к формированию до 20 мас. % m-ZrO₂. Интенсивность пиков Al_2O_3 практически не изменяется. Увеличение температуры спекания до 1500 °C приводит к росту содержания m-ZrO₂ до 40 % по мере увеличения количества добавки до 3 мол. % Fe.

Аналогичное поведение материала при максимальном содержании добавки установлено для материалов, содержащих Mn, начиная с 1450 °C. Интенсивность и ширина пиков Al₂O₃ в материалах практически не изменяется. Таким образом установлено, что добавки оксидов Co, Mn и Fe в композиционные материалы $ZrO_2 - 10 \% Al_2O_3$ стабилизирует высокопрочный t-ZrO₂ при введении их в минимальных количествах — 0,33 мол. % по катиону. Увеличение количества добавки приводит к росту количества m-ZrO₂, а также формированию с-ZrO₂ при введении Fe и Mn.

Данные измерения пористости материалов представлены в таблице. Было показано, что все материалы $ZrO_2 - 10 \ \% Al_2O_3$, содержащие добавки, характеризуются плотноспеченным состоянием с пористостью менее 1 % уже при 1450 °C. Материалы, не содержащие добавку, характеризовались пористостью 7,7 % при 1450 °C.

Состав материала	Пористость, %				
Температура спекания 1450 °С					
$ZrO_2 - 10\% Al_2O_3$	7,77				
$ZrO_2 - 10 \% Al_2O_3 - 0,33\%Co$	0,26				
$ZrO_2 - 10 \% Al_2O_3 - 1 \% Co$	0,91				
$ZrO_2 - 10 \% Al_2O_3 - 3 \% Co$	0,45				
$ZrO_2 - 10 \% Al_2O_3 - 0.33 \% Fe$	0,82				
$ZrO_2 - 10 \% Al_2O_3 - 1 \% Fe$	0,75				
$ZrO_2 - 10 \% Al_2O_3 - 3 \% Fe$	0,02				
ZrO ₂ — 10 % Al ₂ O ₃ — 0,33 % Mn	0,35				
ZrO ₂ — 10 % Al ₂ O ₃ — 1 % Mn	0,53				
$ZrO_2 - 10 \% Al_2O_3 - 3 \% Mn$	0,47				
Температура спек	ания 1500 °C				
$ZrO_2 - 10 \% Al_2O_3$	0,29				
ZrO ₂ —10 % Al ₂ O ₃ —0,33 % Co	0,26				
$ZrO_2 - 10 \% Al_2O_3 - 1 \% Co$	0,41				
$ZrO_2 - 10 \% Al_2O_3 - 3 \% Co$	0,76				
$ZrO_2 - 10 \% Al_2O_3 - 0.33 \% Fe$	0,61				
$ZrO_2 - 10 \% Al_2O_3 - 1 \% Fe$	0,54				
$ZrO_2 - 10 \% Al_2O_3 - 3 \% Fe$	0,18				
ZrO ₂ —10 % Al ₂ O ₃ —0,33 % Mn	0,66				
$ZrO_2 - 10 \% Al_2O_3 - 1 \% Mn$	0,49				
$ZrO_2 - 10 \% Al_2O_3 - 3 \% Mn$	0,8				

Зависимость пористости от состава материала и температуры спекания The dependence of porosity on the material composition and sintering temperature

Материалы, термообработанные при 1500 °C, характеризуются плотноспеченным состоянием для всех составов ZrO₂— 10 % Al₂O₃.

Введение добавок оксидов Со, Fe, Mn способствовало существенному росту прочности спеченных керамических материалов $ZrO_2 - 10$ % Al_2O_3 . Материалы без добавки характеризовались средней величиной прочности при 1450 °C — 470 и при 1500 °C — 530 МПа. За счет достижения плотноспеченного состояния при 1450 °C и стабилизации t-ZrO₂, для составов, содержащих Со и Mn, прочность была более 800 МПа.

Таким образом, введение переходных металлов (Mn, Fe, Co) в решетку существенно интенсифицирует спекание и ведет к росту прочности керамических материалов системы ZrO₂— 10 % Al₂O₃.

Литература

- Hassan A. M., Naga S. M., Awaad M. Toughening and strengthening of Nb₂O₅ doped zirconia / alumina (ZTA) composites //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2015. Vol. 48. P. 338–345.
- Singh P. Influence of Bi₂O₃ additive on the electrical conductivity of calcia stabilized zirconia solid electrolyte // Journal of the European Ceramic Society. 2015. Vol. 35, No. 5. P. 1485–1493.
- Cubic yttria stabilized zirconia sintering additive impacts: A comparative study / A. J. Flegler et al. // Ceramics International. 2014. Vol. 40, No. 10. P. 16323–16335.
- Deshmukh R. M., Kulkarni S. S. A Review on Biomaterials in Orthopedic Bone Plate Application // Inter. J. Current Engineering and Technology. 2015. Vol. 5, No. 4. P. 2587–2591.

Сведения об авторах

Гольдберг Маргарита Александровна

кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, naiv.syper@gmail.com

Оболкина Татьяна Олеговна

аспирант, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, tobolkina@imet.ac.ru

Смирнов Сергей Валерьевич

аспирант, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, serega_smirnov92@mail.ru

Антонова Ольга Алексеевна

младший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, osantonova@yandex.ru

Титов Дмитрий Дмитриевич

кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, dtitov@imet.ac.ru

Goldberg Margarita Alexandrovna

PhD (Eng.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, naiv.syper@gmail.com

Obolkina Tatyana Olegovna

Postgraduate, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, tobolkina@imet.ac.ru

Smirnov Sergey Valerievich

Postgraduate, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, serega_smirnov92@mail.ru

Antonova Olga Alekseevna

Junior Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, osantonova@yandex.ru

Titov Dmitry Dmitrievich

PhD (Eng.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, dtitov@imet.ac.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.255-261 УДК 62-251:546.882:621.793.09:621.9.047

М. А. Окунев, Ю. В. Стулов, А. Р. Дубровский, С. А. Кузнецов

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИРОВКА ПОКРЫТИЙ НИОБИЯ РОТОРА КРИОГИРОСКОПА

Аннотация. Рассмотрены условия и параметры электрополировки покрытий ниобия ротора криогенного гироскопа. Определены параметры процесса, приводящие к сглаживанию поверхности покрытий ниобия.

Ключевые слова: электрополировка, ниобиевые покрытия, ротор, криогироскоп.

M. A. Okunev, Yu. V. Stulov, A. R. Dubrovskii, S. A. Kuznetsov

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

ELECTROCHEMICAL POLISHING OF NIOBIUM COATINGS OF CRYOGYROSCOPE ROTOR

Abstract. We have considered conditions and parameters of electropolishing the niobium coatings of cryogenic gyroscope rotor. The process parameters leading to the smoothing of the niobium coatings surface, were determined.

Keywords: electropolishing, niobium coatings, rotor, cryogenic gyroscope.

Введение

С химической точки зрения электрополировка представляет собой анодную обработку металла для создания ровной и блестящей поверхности. Изделие, имеющее микро- и макронеровности, является анодом. Катодом служит металл, химически не растворимый в растворе электролита. В процессе электрополировки происходит анодное растворение металла на макро- и микровыступах, в результате чего поверхность становится гладкой и блестящей. На катоде выделяется водород. Эффект электрополирования обычно связывается с действием вязкой пленки, образующейся в прианодном слое и затрудняющей растворение металла в углублениях по сравнению с растворением на выступах, а также с поочередным пассивированием и активированием металла.

Сверхпроводящие свойства ниобия в большой степени зависят от качества его поверхности. Одной из заключительных стадий обработки поверхности является электрополировка. Процесс электрополировки ниобия — предмет многочисленных исследований, выполненных как отечественными [1–4], так и зарубежными авторами [5–8]. Полировка электрохимическим способом существенно зависит от вязкости и/или удельного сопротивления используемого электролита. Применяют различные составы электролитов на основе фтористоводородной, серной, азотной и фосфорной кислот, взятых в различных концентрациях [1–3, 6–8].

Экспериментальная часть

На первом этапе нашей работы проводился подбор параметров электрополировки на образцах из проката ниобия (Нб1) (10 × 20 мм) в смеси кислот H₂SO₄ — HF (9 : 1). Процесс проводили в классической

электрохимической ячейке, в которой ниобий являлся анодом, а стеклоуглеродный тигель (марка «СУ-2000») — катодом. Подбор параметров производился эмпирическим путем с учетом литературных данных [1–8] по данной проблеме. Был выбран диапазон потенциалов от 8,0 до 15,0 В и длительность электрополировки, которая составила от 30 до 60 мин. По окончании электрополировки образец помещали в электролит для полного удаления оксидной пленки Nb₂O₅.

На рисунке 1 представлена схема установки для электрохимического полирования ниобия. Электролитом служил раствор H₂SO₄ и HF (9 : 1) (1), помещенный в контейнер из стеклоуглерода (марка «СУ-2000»), являющийся катодом 3. Для электрополировки сфер с покрытиями ниобия [9] использовалась специальная конструкция анода 2. Образец из углеситалла с покрытием ниобия помещался на токоподвод, выполненный в виде двух горизонтально и параллельно расположенных дисков. Нижний диск имел бортик для предотвращения падения сферы и был укреплен на вертикальном вращающемся валу верхнеприводной мешалки 4. Верхний диск оставался неподвижным при помощи фиксирующего элемента. Скорость вращения мешалки составляла 100 об мин⁻¹. Электрический контакт осуществлялся в случайной точке сферы за счет перекатывания между дисками. Неупорядоченная траектория каждой точки поверхности сферы способствовала равномерному сглаживанию поверхности образца. Положительный полюс источника тока 5 подключался к токоподводу, отрицательный — к стеклоуглеродному тиглю.



Рис. 1. Схема установки для электрохимического полирования ниобия: 1 — раствор H₂SO₄ и HF (9 : 1); 2 — вращающийся анод с ротором; 3 — катод из стеклоуглерода СУ-2000; 4 — верхнеприводная мешалка; 5 — источник тока Fig. 1. Scheme of installation for electrochemical polishing of niobium: 1 — solution of H₂SO₄ and HF (9 : 1); 2 — rotating anode with rotor; 3 — cathode from glassy carbon SU-2000; 4 — overhead stirrer; 5 — current source

Морфология образцов была исследована с помощью анализатора изображений «Тиксомет» на микроскопе Axio Observer.D1m Carl Zeiss. Шероховатость образца из проката ниобия определяли с помощью профилометра-профилографа Профи-130. Анодные поляризационные кривые были получены на электроде из ниобия в электролите H₂SO₄ — HF (9 : 1) с помощью динамической электрохимической лаборатории VoltaLab 40 с программным обеспечением VoltaMaster 4 (версия 6).

Результаты и обсуждение

Анодная поляризационная кривая, полученная на электроде из ниобия в электролите H_2SO_4 — HF (9 : 1), представлена на рис. 2. Она состоит из области активного растворения металла *I* и области пассивации *II–IV*, распадающейся на участки формирования у анода вязкой пленки из продуктов растворения ниобия *II*, осцилляций тока *III* и устойчивой пассивности *IV*. Наиболее высокое качество и скорость электрополирования обеспечиваются при анодных потенциалах $\phi_{\rm H} - \phi_{\rm K}$ [8, 10]. Осцилляции потенциала неустойчивы и чувствительны к изменениям температуры и состава раствора, размеров и конфигурации объектов.



Рис. 2. Поляризационная кривая анодного растворения ниобия: электролит — H₂SO₄ — HF (9 : 1), анод — ниобий, катод — стеклоуглерод, скорость поляризации — 50 мВ с⁻¹, площадь рабочего электрода — 3 см², температура — 293 К

Fig. 2. Polarization curve of anodic dissolution of niobium. The electrolyte is H₂SO₄ — HF (9 : 1), the anode is niobium, the cathode is glass carbon, the polarization rate is 50 mV s⁻¹, the working electrode area is 3 cm², the temperature is 293 K

Электрополировка ниобиевого проката (Нб1) при потенциале 15,0 В в течение 60 мин привела к значительному съему металла с поверхности образца, при этом достигалось существенное изменение шероховатости. На рис. 3 представлена морфология поверхности исходного образца (*a*) и после первой электрополировки (*б*). Убыль массы образца составила 0,05359 г см⁻², а толщина образца уменьшилась на 127 мкм. При таком напряжении происходит сильное разогревание электролита и для поддержания постоянной температуры требуется охлаждение. Поэтому на следующей стадии процесса были уменьшены потенциал и время процесса до значений 12,0 В и 30 мин соответственно.

При электрополировке образца в течение 30 мин при потенциале 12,0 В съем металла составляет 0,0799 г см⁻² при уменьшении толщины образца на 140 мкм.

Морфология поверхности этого образца представлена на рис. 4, *а*. Так как уменьшение толщины образца составило 140 мкм, было решено снизить вольтаж процесса до 8,0 В, чтобы достичь нужного значения удаления покрытия.

При дальнейшей полировке этого образца при потенциале 8,0 В на протяжении 30 мин было достигнуто значение $R_a = 0,071$ мкм, соответствующее 11-му классу чистоты поверхности. Морфология представлена на рис. 4, б. Убыль массы образца составила 0,0353 г см⁻², а убыль толщины — 51 мкм.





потенциал процесса — 15,0 В; время — 60 мин; температура — 293 К Fig. 3. Surface morphology of niobium rolled products before (*a*) and after (*б*) electrochemical polishing:

process potential is 15,0 V; time is 60 minutes; temperature is 293 K





*R*_a = 0,0711 мкм (11-й класс)

Рис. 4. Морфология поверхности ниобиевого проката после электрохимической полировки:

а — потенциал процесса — 12,0 В; время — 30 мин; температура — 293 К; *б* — потенциал процесса — 8,0 В; время — 30 мин; температура — 293 К

 δ — потенциал процесса — 8,0 В; время — 30 мин; температура — 293 К Fig. 4. Morphology of the surface of niobium rolled products after electrochemical polishing:

a — process potential is 12,0 V; time is 30 minutes; temperature is 293 K; δ — process potential is 8,0 V; time is 30 minutes; temperature is 293 K

На роторах криогироскопа, подложкой для которых являлся углеситалл, электролизом были получены покрытия ниобия размером до 127 мкм из расплава состава KCl — NaCl — NaF (10 мас. %) — K₂NbF₇(8 мас. %).

Поскольку толщина покрытия составляла данное значение, было решено проводить электрополировку роторов при потенциалах не более 8,0 В поэтапно в электролите H₂SO₄ — HF (9:1). Длительность каждого этапа составила 2 мин. Всего было выполнено 5 электрополировок (ЭП1–ЭП5). Во время ЭП1 ток, протекающий через ячейку, достиг (из-за большой площади вращающегося электрода) значения в 10 А, что вызвало сильное разогревание электролита и интенсивное газообразование, поэтому в дальнейшем потенциал электрополировки был снижен до 6,0 В.

Общий вид и морфология исходного ротора представлен на рис. 5, *a*, на рис. 5, *б*–*e* изображены роторы после каждого этапа электрополировки.



в





Рис. 5. Общий вид и морфология роторов после этапов электрополировок: *a* — исходный ротор; *б* — ЭП1 (8,0 В, 2 мин); *в* — ЭП2 (6,0 В, 2 мин); *г* — ЭП3 (6,0 В, 2 мин); *д* — ЭП4 (6,0 В, 2 мин); *е* — ЭП5 (6,0 В, 2 мин)
Fig. 5. General view and morphology of the rotors after electropolishing steps: *a* — initial rotor; *б* — ЭП1 (8,0 V, 2 min); *в* — ЭП2 (6,0 V, 2 min); *г* — ЭП3 (6,0 V, 2 min); *д* — ЭП4 (6,0 V, 2 min); *е* — ЭП5 (6,0 V, 2 min)

На исходном образце (рис. 5, a) видны следы механической обработки, а после ЭП1 произошло стравливание наклепанного слоя ниобия, и на рис. 6, δ видна структура электролитического ниобия. При дальнейшей электрополировке (рис. 5, e-e) происходит растравливание кристаллов покрытия с выравниванием поверхности, убыль толщины покрытия составила 35 микрон на диаметр.

Заключение

Таким образом, электрополировку роторов следует осуществлять поэтапно, в электролите H₂SO₄ — HF (9 : 1) при потенциале 6,0 В. Длительность каждого этапа следует выбирать, исходя из скорости травления покрытия, которая для этих условий составляла 3,5 мкм мин⁻¹.

Литература

- 1. Мигай Л. Л., Аронс В. И. Электролитическое полирование ниобия // Научн. тр. Гиредмета. 1974. № 57. С. 62–69.
- 2. Анисимов Р. И., Коварский Н. Я. О природе осцилляций потенциала при электрополировании ниобия в смесях серной и плавиковой кислот // Защита металлов. 1983. Т. 19, № 2. С. 325–329.
- 3. Анисимов Р. И., Коварский Н. Я. Потенциостатическое электрополирование ниобия в смесях серной и плавиковой кислот // ЖПХ. 1984. Т. 57, № 3. С. 547–552.
- Рюнгенен Т. И., Орлов В. М. Электрополировка ниобиевых покрытий // ЖПХ. 1985. Т. 58, № 11. С. 2565–2567.

- 5. Landolt D. Fundamental aspects of electropolishing // Electrochimica Acta. 1987. Vol. 32, Is. 1. P. 1–11.
- The mechanism of electropolishing of niobium in hydrofluoric–sulfuric acid electrolyte / H. Tian et al. // J. Electrochem. Soc. 2008. Vol. 155, Is. 9. P. D563– D568.
- 7. Chandra A., Sumption M., Frankel G. S. On the mechanism of niobium electropolishing // J. Electrochem. Soc. 2012. Vol. 159, Iss. 11. P. C485–C491.
- 8. Electropolishing of niobium: best EP parameters / F. Eozenou et al. // in CARE-Report-06-010-SRF. 2006.
- 9. Superconducting Niobium Coatings Deposited on Spherical Substrates in Molten Salts / A. Dubrovskiy et al. // Coatings. 2018. Vol. 8, No. 6. 213.
- 10. Chandra A., Frankel G. S., Sumption M. D. Electropolishing of niobium to obtain defect free surfaces // Proceedings of SRF 2011, Chicago, IL USA, P. 561–564.

Сведения об авторах

Окунев Максим Александрович

аспирант, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, okunev@chemy.kolasc.net.ru

Стулов Юрий Вячеславович

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

Дубровский Антон Решатович

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

Okunev Maksim Aleksandrovich

Postgraduate, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, okunev@chemy.kolasc.net.ru

Stulov Urii Vyacheslavovich

PhD (Chem.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, stulov@chemy.kolasc.net.ru

Dubrovskii Anton Reshatovich

PhD (Eng.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, a.dubrovskiy@chemy.kolasc.net.ru

Kuznetsov Sergey Aleksandrovich

Dr. Sci. (Chem.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, kuznet@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.262-269 УДК 66.067.124

Н. В. Падалкин¹, П. Н. Евшин²

¹ООО «АкваТехПРОЕКТ», г. Санкт-Петербург, Россия ²АО «Апатитыводоканал», г. Апатиты, Россия

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОПОКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД

Аннотация. Рассматриваются модифицированные сорбенты на основе опоки для очистки природных и сточных вод. Лёгкая тонкопористая и в то же время плотная кремнистая порода, состоящая в своей массе из окременелых опаловых створок диатомовых водорослей и их обломов, после нагревания при более 900 С⁰ может быть использована в качестве сорбента, используемого в технологии очистки природных и сточных вод для удаления фосфора, железа, марганца, алюминия и т. д.

Ключевые слова: опока, природные сорбенты, фильтрующие материалы, водоподготовка, водоочистка.

N. V. Padalkin¹, P. N. Evshin²

¹"AquaTechPROJECT" Ltd., St. Petersburg, Russia ²JSC "Apatityvodokanal", Apatity, Russia

MODIFIED SORBENTS BASED ON SILICA CLAY FOR WATER TREATMENT

Abstract. The article discusses the modified sorbents on the basis of silica clay, for the purification of natural and waste waters. Light, porous and at the same time dense siliceous rock, consisting mainly of immature opal flaps of diatoms and their breaks, after heating more than 900 C^0 can be used as a sorbent for the technology of purification of natural and waste waters to remove phosphorus, iron, manganese, aluminum, etc.

Keywords: silica clay, natural sorbents, filter materials, water treatment, water purification.

При очистке воды для целей хозяйственно-питьевого и производственного водоснабжения, а также для очистки сточных вод промышленных предприятий в большинстве случаев используют фильтровальные сооружения, основным элементом которых является слой зернистой фильтрующей загрузки. В течение продолжительного промежутка времени в качестве фильтрующей загрузки повсеместно использовался речной или карьерный кварцевый песок. Однако рост объемов водопотребления, последствия антропогенного воздействия на окружающую среду и все возрастающие требования к качеству очищаемой воды вызывают необходимость применение новых, промышленно доступных и более технико-экономически эффективных фильтрующих материалов.

В последние годы наряду с традиционными фильтровальными загрузками стали использоваться различные модифицированные пористые загрузки. Опока относится к группе кремнезема-кальцита морского месторождения, состоящего из остатков мельчайших морских организмов с конца мелового периода с мезопористой структурой (около 50 % от объема). Кроме SiO₂ и Al₂O₃ в её состав входят оксиды кальция, железа, магния [1]. Данная порода практически не содержит токсических примесей, что делает ее применимой для целей водоподготовки и водоочистки.

Месторождения опоки широко распространены на территории России и бывших союзных республик: на территории Среднего и Нижнего Поволжья (Самарская, Саратовская, Волгоградская, Пензенская области), в Центральных районах (Московская, Калужская, Брянская области), в Ленинградской обл. (Кингисепское месторождение), в Донбассе, на восточном склоне Уральского хребта (в полосе от Ирбита на севере до Троицка на юге), на Кавказе (Кисатибское месторождение в Ахалцихском районе Грузии), в Закавказье (Нурнусское месторождение в Армении), в Молдавии (по Днестру), на Камчатке, Северном Сахалине и др. [2].

Опока состоит в основном из SiO₂ и CaCO₃. Микроскопическое исследование показало, что она богата кремнеземом органического происхождения. Часто встречаются остатки радиолярий, диатомовых водорослей и кремниевых губок (рис. 1). Другие основные компоненты — кальцит, кварц, глинистые минералы и аморфный SiO₂ [3].





Fig. 1. Various remains of fossil organisms, quartz and feldspar (white). Increase of 160x [3]

Модификация опоки начинается с обжига при температуре 750 C^0 и заканчивается на 900 C^0 для легких опок и на 1000 C^0 для тяжелых опок. Высокотемпературный обжиг позволяет не только провести активацию сорбционных способностей сырья за счет удаления влаги из внутренних пор, но и выжечь органику и все загрязнения, которые могут встретиться в сырье, изменяя физико-химические свойства материала (табл. 1).

Обработка высокой температурой изменяет цвет материала, при этом насыпная плотность уменьшается с 1,34 до 0,86 г/см³ [3]. Общая пористость Опоки возрастает параллельно тепловой обработке. Из-за необычных свойств

модифицированные опоки следует рассматривать в качестве промышленного минерала и в качестве перспективного материала для обработки сточных и природных вод.

Таблица 1

Средние значения некоторых физических свойств природной и прокаленной опоки при разных температурах [3]

Table 1

Срайатра	Натуральная	Температура нагрева, °С			Сумма потери	
Своиства	опока	250	500	750	1000	веса, %
Потеря веса при прокаливании, %	-	2,40	3,40	4,40	20,00	30,20
Плотность, г/см ³	2,52	2,58	2,64	2,72	2,94	_
Насыпная плотность, г/см ³	1,34	1,30	1,26	1,20	0,86	_
Пористость, %	44,5	49,6	52,4	55,9	70,7	-
Удельная площадь поверхности, м ² /г	64	N. d.	N. d.	N. d.	0,7	_
pH (H ₂ O)	7,20	7,20	7,40	7,60	12,6	_
Обменная кислотность pH (KCl)	6,80	7,00	7,20	7,30	12,1	_
Сорбционная емкость РО ₄ — Р, г/кг	19,6	60,5	72,0	86,8	119,6	_

The average values of some physical properties of natural and calcined silica clay at different temperatures [3]

О сорбционных свойствах природного материала можно судить по изотермам, характеризующим зависимость сорбционной способности исследуемого сорбента от концентрации в растворе сорбируемого компонента при постоянной температуре. Согласно исследованиям [4] величина адсорбции катионов хрома (III) на опоке почти в 2 раза выше по сравнению с диатомитом и почти в 5 раз выше по сравнению с доломитом и шунгитом. Величина максимальной адсорбции (Гмах) также имеет самое большое значение для опоки, которая почти в 2,2 раза больше максимальной адсорбции, полученной для диатомита, и в 5,5 раза — для доломита и шунгита.

Исследования, проводимые на модельных растворах с различной концентрацией катионов Mn²⁺ и Fe²⁺ [5], показывают, что опока обладает более высокой адсорбционной способностью и по отношению к катионам марганца, и к катионам железа по сравнению с доломитовой крошкой. Причем катионы марганца на опоке адсорбируются в большей степени по сравнению с катионами железа. В процессе исследований рН в растворах не корректировался и не добавлялись окислители.

С увеличением концентрации исходного раствора ионная сила растворов увеличивается, а активность катионов марганца (II) уменьшается, следовательно, свободных ионов Mn^{2+} в растворе становится меньше, поэтому и степень

адсорбции ионов должна уменьшаться. Величина адсорбции и степень извлечения катионов Mn²⁺ на доломитовой крошке намного ниже (5–7 %) по сравнению с процессом сорбции на опоке. Аналогичным образом был проведен ряд экспериментов для определения эффективности очистки воды от катионов железа с использованием исследуемых природных сорбентов. Величина адсорбции катионов железа на опоке также имеет более высокие значения по сравнению с адсорбцией на доломитовой крошке. С увеличением исходной концентрации раствора адсорбция железа увеличивается. Степень извлечения катионов железа на опоке выше по сравнению с доломитовой крошкой.

В августе 2018 г. фирмой ООО «АкваТехПРОЕКТ» в составе ООО ГК «АкваТехнологии» были проведены пилотные испытания по сорбции ионов алюминия [Al(OH)4], поступающих из подземного водоисточника «Центральный». На основании полученных данных был подготовлен сравнительный анализ эффективности снижения алюминия при фильтрации исходной воды через алюмосиликатный сорбент на основе модифицированной опоки. Опыты проводились на пилотной установке фильтрации воды АкваТехФилс FR-V/20 (рис. 2).





При увеличении объема отобранного фильтрата поглощающая способность модифицированной опоки к алюминию уменьшается. В начале фильтроцикла сорбент практически полностью может поглотить остаточный алюминий, но уже через 9 м³ пройденной воды значение остаточного алюминия в фильтрате начинает

приближаться к ПДК (рис. 3). Достижение фильтрующей загрузкой предельного значения находилось путем построения линии тренда до пересечения с предельно допустимой концентрацией по алюминию (ПДК — 0,5 мг/л). С помощью наложения промежуточных точек на линию тренда получилось рассчитать грязеемкость модифицированной опоки по иону алюминия, равную 0,4 (г/л).



Рис. 3. Содержание алюминия в фильтрате Fig 3. The aluminum content in the filtrate

Применение опоки в качестве основной загрузки фильтров осветлителей позволяет снизить количество остаточного алюминия при коагуляции цветных вод. После введения алюминийсодержащих реагентов (коагулянтов) обрабатываемую воду зачастую можно наблюдать «проскок» в непрореагировавшего остаточного алюминия в воду, особенно в зимнее время года. Пилотные испытания, проводимые фирмой ООО «АкваТехПРОЕКТ» на разных объектах в непосредственной близости к водоисточнику, смогли подтвердить применимость модифицированной опоки в качестве контактной массы фильтров осветлителей. В ходе испытаний наблюдалось поддержание остаточного алюминия в нормах СанПиН 2.1.4.1074-01 с одновременным извлечением органических примесей и снижением показателя цветности и перманганатной окисляемости (рис. 4).





Fig. 4. Pilot test data on contact coagulation of low turbid colored water

На рооссийском рынке фильтрующие загрузки на основе опоки выпускаются под двумя торговыми марками с идентичными характеристиками: сорбент «ОДМ-2Ф» производства ООО «ОКПУР-Аква», г. Артемовский, Свердловской области и «Сорбент АС» производства ЗАО «АЛСИС» на базе опок Сухоложского месторождения (г. Екатеринбург). Оба сорбента изготавливаются на основе природного минерального сырья без нанесения дополнительных автокаталитических напылений. Природный сорбент добывается, дробится, активируется путем термической обработки при температуре около 1000 °С, а затем сортируется по фракциям и упаковывается. В готовом виде представляет собой гранулированный материал светло-оранжевого цвета с содержанием основного компонента SiO₂ до 84 %, Fe₂O₃ не более 3,2 %; Al₂O₃, MgO, CaO 8 %.

Одним из самых важных показателей фильтрующих загрузок является механическая прочность. Сравнительные данные показателей механической

прочности модифицированной опоки и наиболее известных и традиционно применяемых фильтрующих материалов крупностью 0,5–2,0 мм представлены в табл. 2. Как видно, фильтрующий материал из опоки по показателям механической прочности значительно превосходит другие используемые сегодня материалы.

Таблица 2

Сравнительные данные показателей механической прочности. [6] *Table 2*

Материал	Истираемость,%	Измельчаемость,%
Дробленый антрацит ПКФ «Синтез»	0,30	2,87
Дробленый антрацит СWG Германия	0,48	3,70
Кварцевый песок «Гора Хрустальная»	0,15	2,60
Кварцевый песок (Волгоградский карьер)	0,14	1,17
Кварцевый песок (Криводановский карьер)	0,40	15,9
Горелые породы Кузбасса	0,29	1,10
Альбитофир Горновского карьера	0,26	0,72
Дробленый керамзит	2,12	0,12
Горелые породы	0,46	3,12
Шунгизит	0,20	1,50
Клиноптилолит	0,40	3,40
Гранитный песок	0,11	1,40
Металлургический шлак «Печенганикель»	2,40	2,60
Вулканические шлаки	0,08	0,72
Опока модифицированная	0,04	0,08

Comparative data of mechanical strength indicators [6]

Так как насыпная плотность загрузки из опоки в 2 раза меньше кварцевого песка, требуемый напор и количество воды для промывки фильтров снижаются практически в 2 раза. Данные характеристики позволяют при разработке технологической схемы очистки воды предусматривать установку насосного оборудования меньшей производительности, соответственно, есть возможность получить дополнительную экономию промывной воды и уменьшить расходы на строительство очистных сооружений для обработки промывных вод.

Модифицированные опоки и по другим характеристикам значительно превосходят традиционный кварцевый песок. Фильтроцикл с ним длиннее в 2–3 раза, а воды на промывку и регенерацию требуется существенно меньше. Сорбент успешно заменяет кварцевый песок, антрацит, керамзит и другие фильтрующие материалы российских и зарубежных компаний. Результатом применения модифицированной опоки становится повышение пропускной способности сооружений, снижение затрат воды на собственные нужды и энергозатрат на промывку фильтров, упрощение технологии доведения качества воды до действующих норм СанПиН.

Литература

- 1. Сорбционные свойства природных сорбентов опоки и магнезита по отношению к сульфат-ионам / Е. Н. Калюкова и др. // Башкирский химический журнал. 2010. Т. 17, вып. 2. С. 126–128.
- 2. Минералы и горные породы СССР: справочник-определитель географа и путешественника / Т. Б. Здорик и др. М.: Мысль, 1970. 439 с.
- Brogowski Z., Renman G. Characterization of Opoka as a Basis for Its Use in Wastewater Treatment // Polish Journal of Environmental Studies. 2004. Vol. 13, No. 1. P. 15–20.
- 4. Калюкова Е. Н., Иванская Н. Н. Адсорбционные свойства некоторых природных сорбентов по отношению к катионам хрома (III) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11, вып. 4. С. 496–501.
- 5. Калюкова Е. Н., Письменко В. Т., Иванская Н. Н. Адсорбция катионов марганца и железа природными сорбентами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10, вып. 2. С. 194–200.
- 6. Ашпина О. Диатомит против кварца // The Chemical Journal. Водоподготовка. 2015. № 5. С. 26–30.
- 7. Лозинская Е. Ф., Митракова Т. Н., Жиляева Н. А. Изучение сорбционных свойств природных сорбентов по отношению к ионам меди (II) // Ученые запсики: элетронный научный журнал Курского государственного университета. 2013. Т. 2, № 3 (27).
- Phosphorus retention in filter materials for wastewater treatment and its subsequent suitability for plant production / L. D. Hylander et al. // Bioresource Technology. 2006. 97. P. 914–921.

Сведения об авторах

Падалкин Николай Вячеславович инженер-технолог по водоподготовке, ООО «АкваТехПРОЕКТ», г. Санкт-Петербург, padalkin@aquateh.com Евшин Павел Николаевич генеральный директор, АО «Апатитыводоканал», г. Апатиты, pevshin@apvod.ru

Padalkin Nikolai Vyacheslavovich Water Treatment Technology Engineer, "AquaTechPROJECT" Ltd., St. Petersburg, padalkin@aquateh.com Evshin Pavel Nikolaevich General Director, JSC "Apatityvodokanal", Apatity, pevshin@apvod.ru DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.270-279 УДК 539.213.27:548.5

В. И. Парфений^{1, 2}, Е. А. Свиридова¹, С. В. Васильев^{1, 2}, В. И. Ткач¹

¹ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», г. Донецк, Украина

²ГО ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Макеевка, Украина

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАГНИТНО-МЯГКОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА Fe48Co32P14B6

Аннотация. Приведены результаты экспериментальных исследований и анализа кинетики процесса кристаллизации аморфного магнитно-мягкого сплава Fe48Co32P14B6 в изотермических условиях. Установлено, что исследованный сплав кристаллизуется по механизму нестационарного зарождения и роста эвтектических колоний. Определены характеристические времена процесса кристаллизации и обсуждены причины повышенной термической устойчивости аморфного сплава Fe48Co32P14B6 по сравнению с промышленным стеклом Fe40Ni40P14B6.

Ключевые слова: металлическое стекло, термическая обработка, термическая устойчивость, кинетика кристаллизации, нестационарное зарождение, характеристические времена.

V. I. Parfeniy^{1,2}, E. A. Svyrydova¹, S. V. Vasiliev^{1,2}, V. I. Tkatch¹

¹A. A. Galkin Donetsk Institute for Physics & Engineering, Donetsk, Ukraine ²Donbas National Academy of Engineering and Architecture, Makeyevka, Ukraune

THERMAL STABILITY AND CRYSTALLIZATION MECHANISM OF $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$ SOFT MAGNETIC METALLIC GLASS

Abstract. The results of the experimental studies and analysis of crystallization kinetics of the amorphous soft magnetic $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$ alloy under isothermal conditions are presented. It has been established that the glass investigated is crystallized via the mechanism involving transient nucleation and growth of eutectic colonies. The characteristic times of the crystallization process have been determined and the reasons of the enhanced thermal stability of amorphous $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$ alloy in comparison with that of commercial $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ glass have been discussed.

Keywords: metallic glass, heat treatment, thermal stability, crystallization kinetics, transient nucleation, characteristic times.

Металлические стекла, впервые полученные в 1960 г. [1], обладают уникальными сочетаниями физико-механических свойств, которые не могут быть реализованы в кристаллических материалах. Именно своеобразие сочетаний свойств стимулировало активный поиск сплавов, склонных к аморфизации, изучение их свойств и разработку промышленных технологий производства, что уже в 2001 г. привело к созданию рынка аморфных сплавов, объем производства которых составил более 30 000 т/год [2]. При этом основная доля производимых материалов составляют магнитно-мягкие сплавы на основе Fe, Co и Ni. Из этих материалов изготавливаются сердечники трансформаторов и дросселей, экраны и бирки магнитной защиты, магнитные сенсоры и другие изделия [2, 3]. Учитывая растущие потребности в магнитно-мягких сплавах для использования в устройствах генерации и распределения энергии, разработка новых материалов с повышенным уровнем свойств (прежде всего, намагниченности насыщения M_s), позволяющая снизить массу и габариты изделий, представляется важной и актуальной задачей.

Кроме высокого уровня магнитных характеристик не менее важным требованием к новым материалам является высокая термическая устойчивость как аморфной структуры, так и ферромагнитного состояния. Как известно [4], наибольшей индукцией насыщения обладают сплавы системы Fe — Co, состав которых отвечает отношению Fe : Co, равному 3 : 1. И хотя в аморфных сплавах на основе Fe легирование кобальтом может приводить не только к повышению, но и снижению намагниченности насыщения [5], в синтезированной недавно новой группе металлических стекол $Fe_{80-x}Co_xP_{14}B_6$ (20 < x < 40) величина M_s , в зависимости от концентрации, изменялась по кривой с максимумом 1,42 Т, который достигался в сплаве $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$, т. е. при соотношении Fe: Co = 3:2[6]. Это значение несколько выше, чем намагниченность насыщения тройного сплава $Fe_{80}P_{14}B_6$ (1,37 T) [7] и почти в два раза выше, чем M_s промышленного металлического стекла Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ (0,75 T), известного под торговой маркой Metglass 2826 [8]. К числу дополнительных преимуществ стекла Fe₄₈Co₃₂P₁₄B₆ по отношению к $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ относятся также более высокая температура Кюри (740 К по сравнению с 520 К) [9] и повышенная температура кристаллизации [6]. Из сказанного следует, что более высокие значения перечисленных характеристик свидетельствуют о перспективности металлического стекла Fe₄₈Co₃₂P₁₄B₆ с точки зрения практического применения. Для оценки областей практического применения аморфного сплава Fe₄₈Co₃₂P₁₄B₆ необходимы дополнительные исследования его физических свойств и условий перехода в кристаллическое состояние, что и являлось основной целью настоящей работы. Для анализа термической устойчивости металлического стекла Fe48Co32P14B6 была использована методика, описанная в работах [10, 11], что позволило сравнить полученные результаты с аналогичными оценками для аморфного сплава Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆. Следует отметить, что исследования и анализ кинетики изотермической кристаллизации стекла Fe₄₈Co₃₂P₁₄B₆ проведены впервые.

Слитки сплава номинального состава Fe₄₈Co₃₂P₁₄B₆ массой 50 г готовились плавлением смеси порошков чистых элементов Fe, Co, B и предварительно синтезированного соединения Co₂P в кварцевых тиглях в индукционной печи в атмосфере аргона. Быстроохлажденные ленты толщиной 27 мкм и шириной 1,5 мм получали методом спиннингования расплава путем выдавливания сжатым аргоном навесок жидкого сплава массой примерно 5 г из кварцевых сопел диаметром 1 мм на внешнюю поверхность вращающегося медного валка. Линейная скорость закалочной поверхности составляла \approx 30 м/с, температура эжектируемого расплава 1423 K, а избыточное давление Ar — 30 кПа. Ленты имели относительно гладкие поверхности и четко выраженные кромки, что свидетельствует о хороших литейных характеристиках расплава.

Структура лент в исходном и термообработанном состояниях изучалась рентгенографически в CoK_α-излучении на стандартном автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Термическая устойчивость аморфной фазы при непрерывном нагреве исследовалась методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра Perkin-Elmer DSC7, а о кинетике изотермической кристаллизации судили по изменениям относительного электросопротивления (ЭС). Изотермические выдержки в диапазоне температур 687–714 К (± 1 К) проводили в солевой ванне, что обеспечивало быстрый (~ 3 с) прогрев образцов до температур отжига. ЭС измеряли четырехточечным потенциометрическим методом на переменном токе. Микротвердость образцов измерялась на твердомере ПМТ-3 под нагрузкой 0,686 Н.

Рентгенографические исследования показали (рис. 1). что быстроохлажденная лента сплава Fe48Co32P14B6 имела аморфную структуру без заметных признаков наличия кристаллических фаз. Термограммы ДСК лент, измеренные при постоянной скорости нагрева, содержат единственный максимум тепловыделения при температуре 741 К (рис. 2), что свидетельствует об одностадийном переходе аморфной фазы в кристаллическое состояние. Об одностадийном характере кристаллизации свидетельствует и характер дифрактограммы образца, подвергнутого нагреву до температуры выше максимума тепловыделения (кривая 2 на рис. 1), которая содержит линии одной или нескольких кристаллических фаз. Расшифровка этой дифракционной картины, характер которой идентичен приведенной в работе [6] для закристаллизованного сплава Fe₅₀Co₃₀P₁₄B₆, показала, что в структуре закристаллизованного образца присутствуют две фазы: о. ц. к. твердый раствор α-(FeCo) и соединение (FeCo)₃(PB) с объемно-центрированной тетрагональной структурой типа Ni₃P.



Рис. 1. Дифрактограммы быстроохлажденных лент сплава Fe₄₈Co₃₂P₁₄B₆
в исходном состоянии (свободная поверхность) (1) и после нагрева нагретой со скоростью 40 К/мин до температуры 760 К (2). Звездочкой отмечена линия (110) α — (FeCo) твердого раствора. Остальные рефлексы принадлежат интерметаллиду (Fe, Co)₃ (P, B)

Fig. 1. XRD patterns of fast-cooled ribbons of the $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$ alloy in the initial state (free surface) (1) and after heating the heated at speed of 40°K/min to temperature of 760 K (2). The asterisk marks the (110) α — (FeCo) solid solution line. The rest of the reflexes belong to the (Fe, Co)₃ P, B) intermetallic compound



Рис. 2. ДСК-термограммы лент сплавов $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$ (сплошная линия) и $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ (штриховая линия) при нагреве со скоростью 40 К/мин Fig. 2. DSC curves of $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$ alloy tapes (solid line) and $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ (dashed line) when heated at a speed of 40° K/min

В свою очередь, одностадийный характер перехода, в результате которого формируется двухфазная структура, является характерным для эвтектического механизма кристаллизации, который реализуется в металлическом стекле $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ [12]. Для сравнения на рис. 2 приведена термограмма ДСК ленты $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, которая, как видно из рисунка, содержит единственный максимум, расположенный при температуре 686 K, что на 55 K ниже, чем температура максимума скорости кристаллизации стекла $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$. Еще одним отличием термограмм ДСК исследованных стекол является более узкий температурный диапазон перехода в кристаллическое состояние стекла $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$, возможная причина которого будет обсуждена ниже.

Для более подробного анализа кристаллизации стекла Fe48Co32P14B6 перехода в кристаллическое состояние была изучена кинетика его в изотермических условиях, а количественные характеристики этого процесса были сопоставлены с аналогичными данными для стекла Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆, приведенными в работе [11]. Как видно из данных, приведенных на рис. 3, а кинетические кривые кристаллизации, X(t), стекла Fe₄₈Co₃₂P₁₄B₆ имеют «сигмоидальную» форму, типичную для процесса кристаллизации стекол. Для таких процессов, как правило, используется описания классическая изотермическая модель кинетики кристаллизации Колмогорова, Джонсона, Мэла, Аврами (КДМА). Наиболее общая форма уравнения КДМА имеет вид [13]

$$X(t) = 1 - \exp\left[-\left(Kt\right)^n\right],\tag{1}$$

где K — кинетическая константа, зависящая от значений скоростей зарождения и роста кристаллов и имеющая размерность с⁻¹; n — константа, называемая показателем Аврами, зависящая от механизма и размерности роста. Основной

физический смысл модели КДМА заключается в том, что она устанавливает связь между реальным превращенным объемом X и так называемым расширенным объемом X_{ext} , представляющим собой превращенный объем без учета столкновения растущих кристаллов, возрастание которого описывается функцией $(Kt)^n$, т. е.



 $X(t) = 1 - \exp\left[-X_{ext}(t)\right].$ (1a)

Рис. 3. Кинетические кривые X(t) кристаллизации металлического стекла Fe₄₈Co₃₂P₁₄B₆ при температурах 688 (1), 693 (2) и 718 (3) К, построенные по изменениям ЭС (символы) и полученные подгонкой с использованием уравнения (2) (штриховые линии) (*a*); те же кривые, построенные в координатах Аврами ln[1/(1 – X)] от lnt (δ). Штриховыми линиями показаны линейные аппроксимации, рассчитанные методом наименыших квадратов Fig. 3. Kinetic curves X(t) of the crystallization of metallic glass Fe₄₈Co₃₂P₁₄B₆ at temperatures of 688 (1), 693 (2) and 718 (3) K, constructed from changes in ER (characters) and obtained by fitting using equation (2) (dashed lines) (*a*); the same curves constructed in the Avrami coordinates ln[(1 – X)] of lnt (δ). Dashed lines show linear approximations calculated by the least squares method

Из соотношений (1) и (1а) следует, что для процессов, описываемых моделью КДМА, логарифм изменения расширенного объема $\ln(X_{ext}) = \ln[1 / (1 - X)]$ представляет собой линейную зависимость от логарифма времени с наклоном *n*. Построение таких зависимостей, называемых графиками Аврами, является первым шагом анализа процесса изотермической кристаллизации. Как следует из результатов, представленных на рис. 3, *б*, экспериментальные кинетические кривые, представленные в координатах Аврами, хорошо аппроксимируются линейными зависимостями, наклоны которых убывают от 10,4 до 7,8 при повышении температуры отжига от 687 до 714 К (рис. 4), что свидетельствует о приближении скорости зарождения к стационарному значению при повышении температуры.

Как упомянуто выше, значения показателя Аврами зависят от механизма роста кристаллов и размерности. Как следует из результатов проведенного анализа, при всех температурах отжига значения показателя Аврами превышают 4, что, как показано в [13], для процесса, включающего трехмерный рост эвтектических колоний, контролируемый диффузией на межфазной границе, означает возрастающую скорость зарождения. Аналогичный механизм кристаллизации (нестационарное зарождение и трехмерный рост эвтектических колоний) был установлен для металлического стекла $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ [11] и для сравнительного анализа характеристик процесса кристаллизации, кинетические кривые кристаллизации стекла $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$ были проанализированы в рамках модели, учитывающей возрастание скорости зарождения.

Модель, разработанная в работах [10, 11] и представляющая собой комбинацию интегральной формы кинетического уравнения Колмогорова [14] и модели нестационарного зарождения Кэщиева [15], описывает изменения расширенного объема уравнением вида

$$X_{\rm ext}(t) = \frac{\pi}{3} J_{\rm st} U^3 \tau_{\rm ns}^4 \left[\left(t / \tau_{\rm ns} \right)^4 - \frac{2\pi^2 \left(t / \tau_{\rm ns} \right)^3}{3} + \frac{7\pi^4 \left(t / \tau_{\rm ns} \right)^2}{30} - \frac{31\pi^6 \left(t / \tau_{\rm ns} \right)}{630} + \Sigma \right], \tag{2}$$

ГДе $\Sigma = 48 \left[\frac{127\pi^8}{1209600} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^8} \exp\left(-m^2 \frac{t}{\tau_{ns}}\right) \right]$. Здесь J_{st} — стационарная скорость

зарождения; U — скорость роста; τ_{ns} — время нестационарности, характеризующее приближение скорости зарождения к стационарному значению. Объединяя величины J_{st} и U в единый параметр $\tau_c = \left[(\pi/3) J_{st} U^3 \right]^{-1/4}$ — характеристическое время кристаллизации, получаем, что в кинетическом уравнении (2) остаются два свободных параметра τ_c и τ_{ns} .

Подгонка кинетических кривых в рамках уравнения (2) показала, что использованная в работе аналитическая модель корректно аппроксимирует экспериментальные данные (рис. 3, а). Полученные в результате подгонки значения времен т_с и т_{пs} в диапазоне температур отжига 687–714 К лежат в диапазонах 689-6 и 8105-149 с соответственно и, как видно из рис. 5, их температурные зависимости удовлетворительно описываются уравнениями Аррениуса. Оцененные по линейным аппроксимациям энергии активации для времен τ_c и τ_{ns} составляют 44800 \pm 1900 и 67300 \pm 5300 K соответственно. Аналогичное соотношение энергий активации, описывающих температурные зависимости времен кристаллизации и нестационарности, наблюдается (38340 и 70650 К соответственно) и для процесса кристаллизации металлического стекла Fe40Ni40P14B6 [11] (рис. 5). И, как показано в работе [11], при повышении температуры отжига металлического стекла Fe40Ni40P14B6 от 617 до 662 K показатель Аврами также снижается с 6,79 до 4,36 (рис. 4). Из приведенных данных следует, что вследствие более высоких величин энергии активации значения времен нестационарности при повышении температуры снижаются быстрее, чем времена кристаллизации (рис. 5), обусловливая тем самым приближение процесса зарождения к стационарному состоянию. Как следует из рис. 5, τ_{ns} для стекла Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ снижается относительно τ_c гораздо быстрее, чем для Fe₄₈Co₃₂P₁₄B₆, чем и объясняется более низкие значения показателя Аврами в железоникелевом стекле.





Рис. 4. Показатели Аврами, характеризующие кинетику изотермической кристаллизации металлических стекол $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$ (\bigstar) и $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ (\blacksquare) [11]. Штриховые линии проведены для наглядности Fig. 4. Avrami indicators characterizing the kinetics of isothermal crystallization of metallic glasses $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$ (\bigstar) and $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ (\blacksquare) [11]. Dashed lines are drawn for clarity

Рис. 5. Температурные зависимости характеристических времен кристаллизации металлических стекол Fe₄₈Co₃₂P₁₄B₆ (сплошные символы) и Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ (открытые символы) [11]: (\blacktriangle , Δ) — t_x ; (\bullet , \circ) — $\tau_{\rm c}$, (\blacksquare , \Box) — $\tau_{\rm ns}$. Штриховыми линиями показаны результаты линейных аппроксимаций методом наименьших квадратов Fig. 5. Temperature dependences of the characteristic crystallization times of metallic glasses Fe₄₈Co₃₂P₁₄B₆ (solid symbols) and $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ (open symbols) [11]: (\blacktriangle , Δ) — t_x ; (\bullet , \circ) — τ_c ; $(\blacksquare, \square) - \tau_{ns}$. The dashed lines show the linear least-squares approximation results

Учитывая, что характеристические времена т_с и т_{пs}, определенные путем аппроксимации кинетических кривых X(t), являются параметрами использованной модели, представлялось интересным сопоставить их значения с временными характеристиками реального процесса кристаллизации. В качестве такой характеристики были выбраны промежутки время, tx, соответствующие превращения, максимальной скорости значения которых оценивались кривых, полученных численным дифференцированием по максимумам экспериментально измеренных зависимостей X(t). Оценки t_x для стекла Fe₄₈Co₃₂P₁₄B₆ (сплошные треугольники на рис. 5) дали значения в диапазоне от 4652 до 171 с, близком к диапазону времен нестационарности. Как и температурная характеристические времена, зависимость t_x хорошо аппроксимируется уравнением Аррениуса с энергией активации 44800 ± 1900 К. Аналогичные оценки значений tx для кристаллизации стекла Fe40Ni40P14B6 (светлые треугольники на рис. 5), проведенные по данным работы [11], дали значения 14729–94 с в диапазоне температур 617–662 К, температурная зависимость которых определяется энергией активации 45650 К. Примечательно, что для обоих стекол энергии активации времен t_x , определенных непосредственно из экспериментальных данных, имеют значения промежуточные между значениями энергии активации времен кристаллизации и нестационарности. Полученный результат представляется физически разумным, поскольку отражает вклад возрастающей скорости зарождения в реальный процесс кристаллизации, происходящий со стационарной скоростью роста.

Как следует из приведенных результатов, несмотря на близкий химический состав исследованных стекол и идентичный механизм их кристаллизации, переход аморфной фазы в кристаллическое состояние в стекле Fe48Co32P14B6 происходит при более высоких температурах. Очевидно, что термическая устойчивость аморфной фазы определяется скоростями зарождения и роста кристаллов, которые главным образом зависят от коэффициента диффузии атомов на границе кристаллической и аморфной фаз [11, 12]. Как известно, диффузия является термически активируемым процессом и, как следует из уравнений для температурных зависимостей скоростей зарождения и роста [10–13], энергия активации диффузии должна быть близка к энергии активации характеристического времени τ_c , зависящего от произведения $(J_{st} U^3)^{-1}$. Как видно из рис. 5, значения τ_c для стекла $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$ лежат существенно выше, чем для Fe40Ni40P14B6 и, следовательно, коэффициент диффузии в стекле на железокобальтовой основе значительно ниже. В свою очередь, атомная подвижность зависит от сил межатомной связи [16], которые, как можно судить по приведенным данным, выше в стекле на железокобальтовой основе. На более сильное межатомное взаимодействие также указывает более высокое значение микротвердости ленты сплава $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$ (6,0 ± 0,6 ГПа) по сравнению с лентой сплава $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ (5,4 ± 0,3 ГПа). Дополнительным фактором, повышающим термическую устойчивость аморфной фазы в сплаве Fe₄₈Co₃₂P₁₄B₆, является высокий уровень нестационарности процесса зарождения, т. е. существенно более низкие ее значения на начальном этапе превращения.

Резюмируя сказанное, отметим, что проведенные впервые исследования термической устойчивости металлического стекла Fe48Co32P14B6, обладающего высоким уровнем магнитно-мягких свойств, показали, что оно кристаллизуется по механизму нестационарного зарождения и роста эвтектических колоний. Установлено, что кинетика изотермической кристаллизации удовлетворительно описывается аналитическим уравнением, представляющим комбинацию кинетического уравнения Колмогорова и модели нестационарного зарождения Кэщиева. Показано, что более высокая термическая устойчивость аморфного сплава $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$ по сравнению с промышленным стеклом $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ обусловлена более низким характеристическим временем кристаллизации и более сильным отклонением скорости зарождения от стационарного значения. Учитывая более высокие уровни намагниченности насыщения И термической устойчивости стекла на железокобальтовой основе по сравнению со стеклом Fe40Ni40P14B6, сделан вывод о перспективности практического использования аморфного сплава Fe48Co32P14B6.

Литература

- Klement W., Willens R. H., Duwez P. Non-crystalline structure in solidified goldsilicon alloys // Nature. 1960. Vol. 187. P. 869–870.
- Warlimont H. Amorphous metals driving materials and process innovations // Mater. Sci. Eng. 2001. Vol. A 304–306. P. 61–67.
- Hasegawa R. Advances in amorphous and nanocrystalline materials // J. Magn. Magn. Mater. 2012. Vol. 324. P. 3555–3557.
- 4. Bozorth R. M. Ferromagnetism. N. Y.: IEEE Press, 1993. 968 p.
- 5. Shen B.-G., Cao L., Guo H.-Q. Magnetic properties of amorphous and crystalline (Fe_{1-x}Co_x)_{62,5}Si_{12,5}B₂₅ alloys // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 73, No. 10. P. 5730–5732.
- 6. Thermal stability and saturation magnetization of a new series of amorphous $Fe_{80-x}Co_xP_{14}B_6$ ($20 \le x < 40$) alloys / V. I. Tkatch et al. // Mater. Lett. 2004. Vol. 58. P. 2988–2992.
- 7. Wolf W. Magnetic properties of amorphous (Fe, Ni)₈₀ $P_{14}B_6$ and (Fe, Ni)₈₃ $B_{15}C_2$ alloys // JMMM 1978. Vol. 9. P. 200–202.
- 8. Metglass Alloy 2826 (Code no. Ni-235) // Alloy Digest 1976. Nov. P. 4–5, ASM International.
- 9. Thermal stability of amorphous structure and magnetic properties of $Fe_{80-x}Co_xP_{14}B_6$ (x = 20-40) ribbons / S. A. Kostyrya et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 2006. Vol. 243, No. 1. P. 339–342.
- Анализ нестационарного характера изотермического процесса зарождения кристаллов в металлических стеклах / С. В. Васильев и др. // Физ. техн. выс. давл. 2017. Т. 27, № 1. С. 63–76.
- Analysis of the transient behavior of nucleation in the Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ glass / S. V. Vasiliev et al. // J. Alloys Compds. 2018. Vol. 744. P. 141–145.
- Morris D. G. Crystallization of the Metglas 2826 amorphous alloy // Acta Metallurg. 1981. Vol. 29. P. 1213–1220.
- 13. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. Ч. 1. 806 с.
- 14. Колмогоров А. Н. К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. матем. 1937. № 3. С. 355–360.
- 15. Kashchiev D. Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics // Surface Sci. 1969. Vol. 14, No. 1. P. 209–220.
- 16. Zhu A., Shiflet G. J., Poon S. J. Diffusion in metallic glasses: Analysis from the atomic bond defect perspective // Acta Mater. 2008. Vol. 56. P. 3550–3557.

Сведения об авторах

Парфений Валерия Игоревна

ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», г. Донецк; ГО ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Макеевка, valeria.parfenii@gmail.com

Свиридова Екатерина Антоновна

ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», г. Донецк, kasv@i.ua Васильев Сергей Владимирович

кандидат физико-математических наук, ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», г. Донецк; ГО ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Макеевка, vasils75@gmail.com

Ткач Виктор Иванович

доктор физико-математических наук, ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», г. Донецк, vit@dfti.donbass.com

Parfenii Valeria Igorevna

A. A. Galkin Donetsk Institute for Physics & Engineering, Donetsk; Donbas National Academy of Engineering and Architecture, Makeyevka, valeria.parfenii@gmail.com

Svyrydova Kateryna Antonovna

A. A. Galkin Donetsk Institute for Physics & Engineering, Donetsk, kasv@i.ua Vasiliev SergeyVladimirovich

PhD (Phys. & Math.), A. A. Galkin Donetsk Institute for Physics & Engineering, Donetsk, Ukraine; Donbas National Academy of Engineering and Architecture, Makeyevka, vasils75@gmail.com

Tkatch Victor Ivanovich

Dr. Sci. (Phys. & Math.), A. A. Galkin Donetsk Institute for Physics & Engineering, Donetsk, vit@dfti.donbass.com

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.279-285 УДК 544.77

А. С. Полякова, М. Ю. Купцова, Н. М. Мурашова, Е. В. Юртов

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ЭКСТРАГЕНТСОДЕРЖАЩЕЙ МИКРОЭМУЛЬСИИ НА ОСНОВЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ ДЛЯ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Аннотация. Рассматривается применение экстрагентсодержащих микроэмульсий додецилсульфата натрия для извлечения цветных металлов в процессе микроэмульсионного выщелачивания.

Ключевые слова: микроэмульсия, экстрагент, микроэмульсионное выщелачивание, переработка вторичного сырья.

A. S. Polyakova, M. Yu. Kuptsova, N. M. Murashova, E. V. Yurtov

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

FORMULATION DEVELOPMENT OF THE EXTRACTANT-CONTAINING MICROEMULSION OF SODIUM DODECYL SULFATE FOR THE LEACHING OF NONFERROUS METALS FROM SECONDARY RAW MATERIALS

Abstract. The subject of this paper is the application of extractant-containing microemulsions of sodium dodecyl sulfate in the microemulsion leaching process for the recovery of nonferrous metals.

Keywords: microemulsion, extractant, microemulsion leaching, secondary raw materials processing.

В последние десятилетия большой интерес уделяется применению наноматериалов и наноструктур для извлечения и разделения веществ [1]. На кафедре наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева был разработан метод выщелачивания металлов из различных видов техногенного сырья с помощью микроэмульсий. Данный метод предполагает извлечение металлов из частиц твёрдой фазы путём их обработки жидким наноструктурированным реагентом — экстрагентсодержащей микроэмульсией, что позволяет объединить стадии выщелачивания и экстракции в одном процессе. Метод микроэмульсионного выщелачивания может применяться для извлечения

цветных, редких и редкоземельных металлов из первичного (руды и концентраты) и вторичного (шламы, золы, пыли) сырья [2].

Микроэмульсии — это термодинамически стабильные, оптически изотропные дисперсии масла и воды, содержащие домены нанометрового размера, стабилизированные поверхностно-активными веществами (ПАВ). Благодаря малому размеру капель микроэмульсии обладают большой удельной поверхностью. Извлекаемое вещество может распределяться не только в объём, но и на поверхность капель микроэмульсии, при этом возможно возрастание степени извлечения целевого компонента. Микроэмульсии для выщелачивания должны иметь широкую область существования, содержать в своём составе экстрагент в количестве, достаточном для обеспечения высоких скорости и степени извлечения целевых компонентов, сохранять свою стабильность при высоких температурах и при накоплении экстрагируемых металлов, содержать дешёвые, промышленно производимые ПАВ и растворители.

Ранее было предложено использовать обратные микроэмульсии на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия, содержащие в качестве экстрагента ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК) или трибутилфосфат и уксусную кислоту, для выщелачивания цветных металлов из частиц твёрдой фазы [3]. Основным недостатком таких микроэмульсий является то, что дорогостоящий экстрагент Д2ЭГФК находится в микроэмульсии в основном в форме натриевой соли и не принимает участие в извлечении металлов. В связи с этим актуальной задачей остаётся поиск более дешёвых ПАВ и экстрагентов, пригодных для проведения микроэмульсионного выщелачивания.

Необходимым требованиям может соответствовать микроэмульсия на основе распространённого промышленно производимого ПАВ додецилсульфата натрия (ДСН). Микроэмульсия на основе ДСН имеет широкую область существования в присутствии соПАВ — алифатических спиртов, например бутанола-1 [4]. Микроэмульсии на основе ДСН уже используют для извлечения и разделения веществ различной природы методами жидкостной экстракции, а также высокоэффективной жидкостной и электрокинетической хроматографии [5].

Целью данной работы было исследование свойств микроэмульсии в системе ДСН — бутанол-1 — экстрагент — керосин — вода, а также оценка возможности её применения для микроэмульсионного выщелачивания меди и цинка из оксидного сырья. В качестве экстрагентов для извлечения металлов выбрали Д2ЭГФК, капроновую кислоту, смесь трибутилфосфата (ТБФ) и уксусной кислоты.

Была определена область существования микроэмульсии додецилсульфата натрия, содержащей указанные экстрагенты. На рис. 1 приведена фазовая диаграмма системы ДСН — бутанол-1 — экстрагент — керосин — вода; концентрация экстрагентов во всех случаях составляет 0,25 моль/л органической фазы. Молярное соотношение соПАВ (бутанол-1 + экстрагент) / ДСН в микроэмульсиях равно 10. Молярное оотношение ТБФ и уксусной кислоты в смеси экстрагентов было выбрано в соответствии с предложенным ранее в работе [3] и составило 2,14.

ДСН + бутанол-1 + экстрагент



Рис. 1. Фазовая диаграмма системы ДСН — бутанол-1 — керосин — вода без экстрагента (1) и в присутствии экстрагентов: капроновой кислоты (2); смеси ТБФ и уксусной кислоты (3); ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (4); 5 — предел растворимости ДСН (по данным [4])

Fig. 1. The phase diagram of the system DSS — butanol-1 — kerosene — water without extractant (1) and in the presence of extractants: caproic acid (2); tributyl phosphate and acetic acid (3); di- (2-ethylhexyl) phosphoric acid (4). Curve 5 is the limit of sodium dodecyl sulfate solubility (according to [4])

Как видно из представленной фазовой диаграммы, добавление экстрагентов в количестве 0,25 моль/л органической фазы сужает область существования микроэмульсии ДСН. В наибольшей степени этот эффект проявляется для Д2ЭГФК, затем для смеси ТБФ и уксусной кислоты. Капроновая кислота лишь незначительно сужает область существования микроэмульсии.

Было проанализировано влияние концентрации экстрагентов на изменение области существования микроэмульсии в системе ДСН — бутанол-1 — экстрагент — керосин — вода, содержащей в органической фазе ДСН в количестве 0,4 моль/л. Значение максимально возможного содержания воды в микроэмульсиях, определяемое посредством титрования органической фазы водой, выражали в виде мольного соотношения воды и ДСН $W_{\rm kp.}$.

Было получено, что при увеличении концентрации Д2ЭГФК в органической фазе с 0,00 до 1,25 моль/л солюбилизационная ёмкость микроэмульсии $W_{\text{кр.}}$ снижается с 60 до 27. При концентрациях Д2ЭГФК в органической фазе 1,5 моль/л и выше микроэмульсия не образуется. Солюбилизационная ёмкость микроэмульсии, содержащей смесь ТБФ и уксусной кислоты, в диапазоне концентраций ТБФ от 0,00 до 1,62 моль/л органической фазы уменьшается с 60 до 41. Значение солюбилизационной ёмкости для микроэмульсий, содержащих капроновую кислоту с концентрацией от 0,00 до 1,50 моль/л органической фазы, практически неизменно и находится в интервале $W_{\text{кр.}}$ 58 ÷ 62.

Исследование температурной устойчивости данных микроэмульсий показало, что все они остаются стабильными в интервале температур 20–80 °С.

Методом динамического светорассеяния с помощью анализатора размера частиц ZetaSizerNano (Malvern, Великобритания) были изучены гидродинамические диаметры капель микроэмульсии в системе ДСН — бутанол-1 экстрагент — керосин — вода, содержащей 0,4 моль/л органической фазы ДСН при различных концентрациях экстрагентов и постоянном значении W = 40. Было получено, что размер капель микроэмульсии, содержащей капроновую кислоту с концентрацией от 0,00 до 1,00 моль/л органической фазы, постоянный и составляет в среднем 5,2 ± 0,5 нм. Гидродинамический диаметр капель микроэмульсии, содержащей от 0,00 до 0,50 моль/л Д2ЭГФК в органической фазе, в указанном диапазоне концентраций линейно увеличивается с 5,1 ± 0,3 нм до 13,7 ± 0,5 нм. Размер капель микроэмульсии, содержащей смесь ТБФ и уксусной кислоты, линейно увеличивается с $5,1 \pm 0,3$ нм до $14,1 \pm 0,6$ нм с ростом концентрации ТБФ в органической фазе от 0,00 до 1,00 моль/л.

На модельной системе с оксидом меди (II) было изучено извлечение ионов Си²⁺ в микроэмульсии в системах ДСН — бутанол-1 — экстрагент — керосин вода. Выщелачивание проводили при T = 80 °C, перемешивании со скоростью 1000 об/мин и ультразвуковом воздействии мощностью 26,2 Вт. Были выбраны микроэмульсии ДСН, содержащие следующие экстрагенты: Д2ЭГФК, капроновая кислота, смесь ТБФ и уксусной кислоты. Для сравнения использовали микроэмульсию Д2ЭГФ а — Д2ЭГФК — керосин — вода. Концентрации экстрагентов составили: $C_{Д2ЭГФК} = 0,25$ моль/л; $C_{\text{капроновой к-ты}} = 0,24$ моль/ и 2,00 моль/л; $C_{\text{ТБ}\Phi} = 0,75$ моль/л (соотношение молярных концентраций ТБФ и уксусной кислоты в смеси экстрагентов составило 2,14). Концентрация воды в микроэмульсиях составила C_{H2O} = 12,7 моль/л. Соотношение твёрдой и жидкой фаз составило 1 : 50. Реэкстракцию меди из микроэмульсии проводили путём смешивания пробы с трёхкратным по объёму количеством 10 %-й азотной кислоты. После разделения фаз анализировали содержание меди в водной фазе спектрофотометрическим методом с купризоном. Полученные кинетические кривые микроэмульсионного выщелачивания меди приведены на рис. 2.

Предположительно, извлечение меди в экстрагентсодержащие микроэмульсии идет согласно следующим уравнениям [3]:

 $CuO_{(TB)} + 2 C_5H_{11}COOH_{(M3)} = Cu(C_5H_{11}COO)_{2 (M3)} + H_2O_{(M3)};$

 $CuO_{(TB)} + 2 \operatorname{A23}\Gamma\Phi K_{(M3)} = Cu(\operatorname{A23}\Gamma\Phi)_{2 (M3)} + H_2O_{(M3)};$

 $CuO_{(TB)} + n TE\Phi^{*2} CH_{3}COOH_{(M3)} = Cu(CH_{3}COO)_{2} * n TE\Phi_{(M3)} + H_{2}O_{(M3)}.$

Были рассчитаны скорости выщелачивания меди на начальном этапе, а также степени извлечения меди через 5 ч процесса. Результаты расчёта приведены в таблице.



Рис. 2. Кинетические кривые выщелачивания меди из оксида меди (II) микроэмульсиями:

1-4 — микроэмульсия на основе ДСН; 5 — микроэмульсия на основе Д2ЭГФNa. Экстрагенты: 1 — ТБФ (0,75 моль/л) и уксусная кислота (0,35 моль/л);
2 — капроновая кислота (0,24 моль/л); 3 — капроновая кислота (2,00 моль/л);
4, 5 — Д2ЭГФК (0,25 моль/л)

Fig. 2. Kinetic curves of copper leaching from copper (II) oxide by microemulsions: *1*-4 are an DSS-based microemulsion; 5 is microemulsion based on Д2ЭГФNa.
Extractants: *1* — TBP (0,75 mol/l) and acetic acid (0,35 mol/l); 2 — capronic acid (0,24 mol/l); 3 — caproic acid (2,00 mol/l); 4, 5 — Д2ЭГФNa (0.25 mol/l)

Скорости выщелачивания меди на начальном этапе и степени извлечения меди через 5 ч процесса The leaching rate of copper at the initial stage and the extraction degree of copper after 5 h of the process

Состав микроэмульсии	Концентрация экстрагента в микроэмульсии, моль/л	Скорость выщелачивания, моль/м ³ ·ч	Степень извлечения, %
ДСН — бутанол-1 — ТБФ — уксусная к-та — керосин — вода	0,75 — ТБФ; 0,35 — уксусная кислота	4,90	5,0
ДСН — бутанол-1 —	0,24	0,33	1,9
капроновая кислота — керосин — вода	2,00	9,10	49,7
ДСН — бутанол-1 — Д2ЭГФК — керосин — вода	0,25	18,70	45,5
Д2ЭГФNа — Д2ЭГФК — керосин — вода	0,25	3,23	12,0

283

Как видно из представленных данных, наиболее высокая концентрация меди в микроэмульсии через 5 ч выщелачивания достигается при использовании микроэмульсии ДСН, содержащей в качестве экстрагента капроновую кислоту с концентрацией 2,00 моль/л, либо Д2ЭГФК с концентрацией 0,25 моль/л. Степень извлечения меди микроэмульсией на основе ДСН в 3,8 раза выше, чем микроэмульсией на основе Д2ЭГФNa, при одинаковой начальной концентрации экстрагента Д2ЭГФК 0,25 моль/л. При использовании в качестве экстрагента смеси ТБФ и уксусной кислоты процесс выщелачивания протекает с крайне низкой скоростью и степень извлечения меди через 5 ч процесса не превышает 5 %.

На модельной системе с ZnO было исследовано извлечение Zn²⁺ в микроэмульсии ДСН, содержащие экстрагенты: капроновую кислоту, Д2ЭГФК, смесь ТБФ и уксусной кислоты, а также в микроэмульсию в системе Д2ЭГФNа — Д2ЭГФК — керосин — вода. Предположительно, извлечение цинка в экстрагентсодержащие микроэмульсии идет согласно следующим уравнениям:

 $ZnO_{({}^{\rm TB})} + 2 C_5H_{11}COOH_{({}^{\rm M}{}^{\rm S})} = Zn(C_5H_{11}COO)_{2 ({}^{\rm M}{}^{\rm S})} + H_2O_{({}^{\rm M}{}^{\rm S})};$

 $ZnO_{(TB)} + 2 \Pi 2 \Im \Gamma \Phi K_{(M3)} = Zn(\Pi 2 \Im \Gamma \Phi)_{2 (M3)} + H_2O_{(M3)};$

 $ZnO_{(TB)} + n T E \Phi^{*2} CH_{3}COOH_{(M3)} = Zn(CH_{3}COO)_{2} * n T E \Phi_{(M3)} + H_{2}O_{(M3)}.$

Выщелачивание цинка проводили при таких же условиях, что и выщелачивание меди. Концентрация экстрагентов в микроэмульсиях составила 0,25 моль/л. Было получено, что для выщелачиваня цинка наиболее эффективна микроэмульсия в системе додецилсульфат натрия (SDS) — бутанол-1 — керосин — вода в присутствии экстрагента Д2ЭГФК. После выщелачивания концентрация цинка в микроэмульсии составила 106 ммоль/л, что в два раза больше, чем в такой же микроэмульсии в присутствии капроновой кислоты и в системе Д2ЭГФК — керосин — вода, а также в четыре раза больше, чем в микроэмульсии в системе SDS — бутанол-1 — керосин — вода в присутствии экстрагентов ТБФ и уксусной кислоты.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке составов экстрагентсодержащих микроэмульсий для извлечения цветных металлов из вторичного техногенного сырья, например, из гальванических шламов. Преимуществами предложенных экстрагентсодержащих микроэмульсий являются относительно низкая стоимость основных компонентов и возможность обработки влажных гальванических шламов, поскольку эти микроэмульсии обладают высокой солюбилизационной емкостью по воде. Они останутся стабильными даже при внесении дополнительного количества воды вместе со шламом.

Литература

- 1. Мурашова Н., Полякова А., Юртов Е. Анализ динамики научных публикаций в областях, связанных с нанотехнологией и экстракцией // Наноиндустрия. 2017. № 3 (73). С. 46–54.
- 2. Юртов Е. В., Мурашова Н. М. Выщелачивание металлов экстрагентсодержащими микроэмульсиями // Химическая технология. 2010. № 8. С. 479–483.
- Murashova N. M., Levchishin S. Yu., Yurtov E. V. Leaching of metals with microemulsions containing bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or tributilphosphate // Hydrometallurgy. 2018. Vol. 175. P. 278–284.
- Nieuwkoop J. V., Snoei G. Conductivity measurements in single-phase microemulsions of the system sodium dodecyl sulfate/ 1-butanol/ water/ heptane // Journal of Colloid and Interface Science. 1985. Vol. 103, No. 2. P. 417–435.

5. Watarai H. Microemulsions in separation sciences // Journal of Chromatography A. 1997. Vol. 780. P. 93–102.

Сведения об авторах

Полякова Анастасия Сергеевна

аспирант, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, anast.polya@gmail.com

Купцова Марина Юрьевна

магистрант, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, kupczovam@list.ru

Мурашова Наталья Михайловна

кандидат химических наук, доцент, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, namur_home@mail.ru

Юртов Евгений Васильевич

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, Российский химикотехнологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, nanomaterial@mail.ru

Polyakova Anastasia Sergeevna

Postgraduate Student, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, anast.polya@gmail.com

Kuptsova Marina Yurievna

Master Student, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, kupczovam@list.ru

Murashova Natalya Mikhailovna

PhD (Chem.), Associate Professor, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, namur_home@mail.ru

Yurtov Evgeniy Vasilievich

Corresponding Member of RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, nanomaterial@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.285-290 УДК 544.72

А. С. Полякова, П. Е. Тюлягин, Н. М. Мурашова, Е. В. Юртов

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия

ОБРАТНЫЕ МИКРОЭМУЛЬСИИ КАК ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ

Аннотация. Рассматривается применение обратных микроэмульсий ди-(2этилгексил)фосфата натрия, бис-(2-этилгексил)сульфосукцината натрия, додецилсульфата натрия, содержащих кислоты, для химического полирования металлов на примере алюминия. *Ключевые слова:* обратная микроэмульсия, химическое полирование, наноструктурированные среды.

A. S. Polyakova, P. E. Tyluagin, N. M. Murashova, E. V. Yurtov D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

REVERSE MICROEMULSIONS AS A FUNCTIONAL NANOMATERIAL FOR THE CHEMICAL POLISHING OF METALS

Abstract. The subject of this paper is the application of acid-containing reverse microemulsions of sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate, sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosucsinate, sodium dodecyl sulfate in the chemical polishing of metals on the example of aluminium. *Keywords:* reverse microemulsion, chemical polishing, nanostructured media.

обратные Наноструктурированные жидкие среды, такие как микроэмульсии, могут использоваться для разработки и усовершенствования технологических процессов, происходящих в системах «жидкость — твердая фаза». К таким процессам можно отнести извлечение металлов с помощью экстрагентсодержащих микроэмульсий [1, 2], а также химическое полирование. Химическое полирование металлов — это способ снижения шероховатости поверхности с помощью реагентов, растворяющих металл. Часто для химического полирования применяют смеси концентрированных кислот с небольшим количеством воды. При этом результат полирования улучшается при наличии вязкого диффузионного слоя рядом с поверхностью металла, который способствует растворению выступов на поверхности и затрудняет доступ реагента к углублениям [3].

Микроэмульсии — термодинамически устойчивые изотропные дисперсии неполярной органической и водной фаз, стабилизированные поверхностноактивным веществом (веществами). Диаметр капель микроэмульсии составляет от нескольких до десятков нанометров. Микроэмульсию типа «вода в масле» (обратную микроэмульсию) можно использовать как носитель реагентов для травления химического полирования металлов [4, 5]. Если реагент будет локализован внутри капель микроэмульсии, то можно снизить его суммарную концентрацию в полирующей жидкости (микроэмульсии), а также добиться лучшего эффекта полирования за счет диффузионных ограничений.

Целью данной работы было исследование химического полирования металлов на примере алюминия с помощью обратных микроэмульсий ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNа), бис-(2-этилгексил)сульфосукцината натрия (АОТ) и додецилсульфата натрия (ДСН), содержащих кислоты, растворяющие металл.

Для того чтобы подобрать состав микроэмульсии для химического полирования, была определена солюбилизационная ёмкость микроэмульсий в системах Д2ЭГФNа — трибутилфосфат — керосин — водный раствор кислоты, АОТ — керосин — водный раствор кислоты и ДСН — бутанол-1 — керосин — водный раствор кислоты. В состав микроэмульсий вводили водные растворы соляной, азотной, фосфорной и уксусной кислот. Показано, что микроэмульсия на основе Д2ЭГФNa ($C_{Д2ЭГФNa}$ = 1,22 моль/л) способна содержать до 0,091 моль/л HCl, до 0,073 моль/л HNO₃ и до 0,310 моль/л CH₃COOH. Микроэмульсия на основе АОТ (C_{AOT} = 1,24 моль/л) может солюбилизировать до 0,156 моль/л HCl и до 3,88 моль/л CH₃COOH. Микроэмульсия на основе ДСН способна включать не менее 5,0 моль/л CH₃COOH и не менее 0,5 моль/л H₃PO₄.

Методом динамического светорассеяния с помощью анализатора размера частиц ZetaSizerNano (Malvern, Великобритания) было определено, что гидродинамические диаметры капель микроэмульсий Д2ЭГФNa, АОТ и ДСH, содержащих водные растворы кислот, находятся в диапазоне 10–15 нм.

Химическое полирование проводили в закрытом сосуде при температуре 80 °С и при механическом перемешивании (300 об/мин) в течение 2 ч. После полирования поверхность металла очищали от адсорбировавшихся поверхностно-активных веществ последовательным промыванием пластинки в гексане, этиловом спирте и воде. Результаты полирования сравнивали с контрольным образцом — пластинкой, последовательно промытой в гексане, этаноле и воде.

Поверхность алюминиевой фольги до и после полирования микроэмульсиями Д2ЭГФNa и АОТ анализировали методом атомно-силовой спектроскопии (ACM) на атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima (NT-MDT, Россия, Зеленоград). Использовался кантилевер HA_NC Etalon (NT-MDT, Россия). Режим работы полуконтактный.

Было получено, что при химическом полировании алюминиевой фольги микроэмульсией в системе Д2ЭГФNа — трибутилфосфат — керосин — водный раствор кислоты (HCl, HNO₃ или CH₃COOH, $C_{\text{к-ты}} = 0,026$ моль/л) средняя шероховатость поверхности уменьшается с 54 до 29–30 нм независимо от природы используемой кислоты. Химическое полирование алюминия микроэмульсией в системе АОТ — керосин — водный раствор CH₃COOH показало, что при $C_{\text{CH3COOH}} = 0,026$ моль/л изменения шероховатости через 2 ч полирования не происходит, в то время как при $C_{\text{CH3COOH}} = 0,10$ моль/л средняя шероховатость поверхности алюминия уменьшается. При использовании микроэмульсии в системе АОТ — керосин — водный раствор HCl происходило растравливание поверхности алюминия, что приводило к увеличению её средней шероховатости.

Была изучена возможность использования микроэмульсий на основе ДСН, содержащих уксусную и фосфорную кислоту, для химического полирования алюминиевой фольги, а также технического алюминия. Поверхность металла после полирования микроэмульсией ДСН анализировали до И на микроинтерферометре МИИ-4. Исследуемый образец облучался красным монохроматическим светом с длиной волны 600 нм. Фотографическим методом получали профилограммы поверхности образца с базовой длиной измерения 2 мм. Для каждой профилограммы была определена средняя арифметическая шероховатость по стандарту ISO 4287-1:1984, по которой рассчитывали средневзвешенное значение шероховатости по всей базовой длине измерения. Различие значений средней шероховатости поверхности образца пищевой алюминиевой фольги до травления, определённых с помощью АСМ и микроинтерферометра, обусловлено тем, что при использовании АСМ расчёт шероховатости проводится только по высотам, а при использовании микроинтерферометра в расчёте учитываются как высоты, так и впадины.

На рисунке показаны профилограммы, а в таблице приведены значения средней шероховатости поверхности алюминиевой фольги и технического алюминия до и после полирования в течение 2 ч микроэмульсиями в системе ДСН — бутанол-1 — керосин — водный раствор кислоты.


Профилограммы поверхности: технического алюминия до полирования (*a*) и после полирования микроэмульсией, содержащей 0,2 моль/л H₃PO₄ (*б*), после полирования микроэмульсией, содержащей 0,5 моль/л H₃PO₄ (*e*), после полирования микроэмульсией, содержащей 1,0 моль/л H₃PO₄ (*e*), после полирования микроэмульсией, содержащей 5,0 моль/л H₃PO₄ (*c*), после полирования микроэмульсией, содержащей 5,0 моль/л CH₃COOH (*d*), и алюминиевой фольги (*e* — до полирования; *ж* — после полирования микроэмульсией, содержащей 0,2 моль/л H₃PO₄). Время полирования 2 ч Profilograms of technical aluminum surface (*a* — before polishing; *б* — after polishing with a microemulsion containing 0,2 mol/l H₃PO₄; *e* — after polishing with a microemulsion containing 1,0 mol/l H₃PO₄; *d* — after polishing with a microemulsion containing 0,2 mol/l H₃PO₄). Polishing time is 2 hours

Средняя шероховатость поверхности алюминия после травления обратной микроэмульсией в системе додецилсульфат натрия — бутанол-1 — керосин — водный раствор кислоты The average surface roughness of aluminum after etching with a reverse microemulsion in the system of sodium dodecyl sulfate — butanol-1 — kerosene — aqueous acid solution

	Кислота	Концентрация кислоты в	Средняя	
Материал		водной фазе	арифметическая	
		микроэмульсии, моль/л	шероховатость <i>R</i> _a , нм	
Технический Контрол		_	253	
алюминий		0,2	243	
	H_3PO_4	0,5	245	
		1,0	310	
	CH ₃ COOH	5,0	253	
Фольга	Контроль	_	97	
алюминиевая		0,2	67	
пищевая	H_3PO_4	0,5	Пластинка	
			растворилась	

Как видно из полученных данных, шероховатость поверхности алюминия снижается при полировании микроэмульсией додецилсульфата натрия, содержащей фосфорную кислоту. Применение уксусной кислоты в качестве полирующего агента даже с концентрацией 5,0 моль/л оказалось неэффективным, средняя шероховатость поверхности алюминия не изменялась. Средняя шероховатость поверхности технического алюминия после обработки микроэмульсией, содержащей фосфорную кислоту, зависит от концентрации кислоты незначительно в диапазоне концентраций 0,2-0,5 моль/л, а при более высокой концентрации кислоты (1,0 моль/л) происходило растравливание поверхности, при этом исчезла регулярность профиля поверхности. Полирование пищевой алюминиевой фольги эффективно при использовании микроэмульсии, содержащей 0,2 моль/л фосфорной кислоты, однако при использовании микроэмульсии, содержащей 0,5 моль/л фосфорной кислоты, пластинка полностью растворялась за 2 ч полирования. Исходя из этого следует отметить, что одним из начальных условий, которое влияет на результат полирования, является морфология поверхности металла.

Изо всех изученных составов микроэмульсии наиболее эффективными для химического полирования оказались следующие: микроэмульсия Д2ЭГФNa, содержащая в водной фазе 0,026 моль/л соляной, азотной, либо уксусной кислоты; микроэмульсия АОТ, содержащая в водной фазе 0,10 моль/л уксусной кислоты; микроэмульсия ДСH, содержащая в водной фазе 0,2–0,5 моль/л фосфорной кислоты.

Таким образом, можно отметить, что результат химического полирования алюминия с помощью микроэмульсий зависит как от природы используемых для получения микроэмульсии ПАВ и кислоты, так и от морфологии поверхности, подвергающейся обработке. Полученные результаты являются основой для разработки составов микроэмульсий, пригодных для химического полирования металлов.

Литература

- Murashova N. M., Levchishin S. Yu., Yurtov E. V. Leaching of metals with microemulsions containing bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or tributilphosphate // Hydrometallurgy. 2018. Vol. 175. P. 278–284.
- 2. Юртов Е. В., Мурашова Н. М. Выщелачивание металлов экстрагентсодержащими микроэмульсиями // Химическая технология. 2010. № 8. С. 479–483.
- 3. Грилихес С. Я. Электрохимическое и химическое полирование: теория и практика. Влияние на свойства металлов. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1987. 232 с.
- Huang Y.-J., Yates M. Z. Copper etching by water-in-oil microemulsions // Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2006. No. 281. P. 215–220.
- Изменение шероховатости поверхности никеля под действием микроэмульсии ди-(2-этилгексил)фосфата натрия, содержащей соляную кислоту / С. Ю. Левчишин и др. // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28, № 6. С. 58–60.

Сведения об авторах

Полякова Анастасия Сергеевна

аспирант, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, anast.polya@gmail.com

Тюлягин Пётр Егорович

магистрант, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, sos687www@gmail.com

Мурашова Наталья Михайловна

кандидат химических наук, доцент, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, namur_home@mail.ru

Юртов Евгений Васильевич

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, Российский химикотехнологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, nanomaterial@mail.ru

Polyakova Anastasia Sergeevna

Postgraduate Student, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, anast.polya@gmail.com

Tyluagin Pyotr Egorovich

Master Student, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, sos687www@gmail.com

Murashova Natalya Mikhailovna

PhD (Chem.), Associate Professor, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, namur_home@mail.ru

Yurtov Evgeniy Vasilievich

Corresponding Member of RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, nanomaterial@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.291-296 УДК 54.056

Г. О. Самбуров¹, В. В. Рамзайцева², Ю. Г. Киселев³

¹Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия ²Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, Россия

³Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

СОРБЦИЯ ИОНОВ ГИДРАЗИНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИМИ АНАЛОГАМИ ИВАНЮКИТА И ФОЖАЗИТА

Аннотация. Представлены результаты исследований по сорбционному извлечению из водных растворов ионов гидразиния синтетическими аналогами минералов фожазита и иванюкита. На величину сорбции наибольшее влияние оказывает рН среды. Фожазит эффективнее извлекает ионы гидразиния из растворов гидразин-гидрата, а иванюкит — из растворов солянокислого гидразина.

Ключевые слова: титаносиликат, синтетические иванюкит (SIV) и фожазит, сорбция, ионы гидразиния.

G. O. Samburov¹, V. V. Ramzaytseva², Yu. G. Kiselev³

¹Nanomaterials Research Centre of FRC KSC RAS, Apatity, Russia ²Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia ³Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

THE SORPTION OF HYDRAZINE IONS BY SYNTHETIC ANALOGS OF IVANYUKITE AND FAUJASITE

Abstract. The results of the research on the sorption remaining of hydrazine ion from aqueous solution by synthetic analogs of ivanyukite and faujasite minerals, are presented. The pH of the environment has the greatest influence on the sorption value. Faujasite efficiently extracts hydrazine ions from hydrazine hydrate solutions, and ivanyukite extracts hydrazine ions from the solutions of hydrochloric acid hydrazine.

Keywords: titanosilicate, synthetic analogs of ivanyukite (SIV) and faujasite, sorption, hydrazine ions.

Введение

Известны методы извлечения благородных металлов из водных растворов гидразинсодержащими формами ОТ-цеолитных сорбентов [1]. В работах [2, 3] ранее проводились исследования по получению различных обменных форм синтетического аналога группы минералов иванюкита (далее SIV) [4] и их применению для извлечения благородных металлов. В частности, рассматривалось извлечение металлов платиновой группы их хлоридных и производственных) при помоши растворов (модельных гидразинмодифицированного SIV.

В данных исследованиях для получения титаносиликата SIV в качестве титансодержащего прекурсора использовали TiCl₄, а также полупродукт сернокислотной переработки сфенового концентрата — титанилсульфат моногидрат (далее соль CTM). Одним из преимуществ использования соли CTM для синтеза SIV является то, что при её получении из раствора сернокислотного разложения сфена наряду с самой CTM может высаливаться и ниобий, который

в дальнейшем способен изоморфно замещать титан в структуре титаносиликата, что повышает устойчивость каркаса титаносиликата в кислой среде.

Цель настоящей работы — изучить возможности получения обменных гидразинсодержащих форм SIV, синтезированного как на основе соли CTM, так и на основе TiCl₄, а также синтетического цеолита со структурой фожазита.

Методики эксперимента и объекты исследования

Объектами исследования являлись синтетический фожазит и два образца SIV, полученные в результате гидротермального синтеза на основе соли CTM и TiCl₄ соответственно. Исходными реагентами для приготовления гидразинсодержащих растворов являлись реактивы: хлорид гидразиния (N₂H₄·2HCl) и раствор гидразин-гидрата (N₂H₅OH) концентрацией 1 моль/л.

Для исследования сорбционной способности SIV по отношению к катионам $N_2H_5^+$ использовали водные растворы гидразингидрата (0,709 г/л по $N_2H_5^+$) и N_2H_5Cl (0,168 и 0,64 г/л по $N_2H_5^+$). Сорбцию проводили при постоянном перемешивании с навесками от 50 до 600 мг с объемом раствора гидразина 20 мл во всех опытах. Соотношение твердой и жидкой фаз (T : Ж) составляло от 1 : 500 до 1 : 33. Все эксперименты проводились при комнатной температуре. Время контакта фаз составляло от 4 до 72 ч. По окончании сорбции образцы отфильтровывали на бумажных фильтрах. Концентрацию гидразина в фильтратах определяли йодометрическим методом по методике [5] и измеряли рН.

Обсуждение результатов

На основании полученных данных были построены графические зависимости степени извлечения иона гидразиния (%) от массы добавляемого к растворам сорбента (мг). Рисунки 1 и 2 хорошо иллюстрируют тот факт, что большая степень извлечения иона гидразиния достигается из растворов N_2H_5Cl , а не из N_2H_5OH .



Рис. 1. Степень извлечения $N_2H_5^+$ -иона из раствора гидразин-гидрата (0,709 г/л) Fig. 1. The extraction degree of $N_2H_5^+$ ion from hydrazine hydrate solution (0,709 g/l)



Рис.2. Степень извлечения $N_2H_5^+$ -иона из раствора хлорида гидразиния (0,64 г/л) Fig.2. The extraction degree of $N_2H_5^+$ ion from hydrazinium chloride solution (0,64 g/l)

Из рисунков 1 и 2 видно, что сорбция гидразиния из раствора гидразингидрата более полно протекает на синтетическом фожазите. Возможным объяснением этого является различие в удельной поверхности (S_{ya} .). Для SIV, полученного из СТМ и TiCl₄, значение S_{ya} . составляет 87 и 124 м²/г соответственно, в то время как у фожазита значение удельной поверхности достигает 425 м²/г.

Из раствора N₂H₅Cl степень извлечения гидразиния синтетическим иванюкитом, полученным с использованием TiCl₄, сначала возрастает с увеличением массы навески сорбента до 150 мг, а затем плавно снижается при дальнейшем увеличением навески. Предварительно это можно объяснить тем, что в процессе ионного обмена внекаркасных катионов Na⁺ на N₂H₅⁺ происходит повышение pH раствора до значения 9, после чего эффективность сорбции снижается. Вместе с тем сорбция гидразиния фожазитом протекает при еще меньших значениях pH, и, вероятно, этим обуславливается рост степени извлечения N₂H₅⁺ от массы навески сорбента. SIV, для приготовления которого использовали титанилсульфат, несмотря на ещё меньшее значение pH проб по сравнению с SIV (TiCl₄) и синтетическим фожазитом, сорбционных свойств по отношению к ионам гидразиния практически не проявил. Вероятно, оптимальный диапазон pH для сорбции ионов N₂H₅⁺ из водного раствора хлорида гидразиния находится в нейтральной области (от 6 до 9).

Для подтверждения предположения о замещении катионов натрия и калия на ионы гидразиния в растворе хлорида гидразина определяли концентрацию этих щелочных металлов. Результаты анализов растворов после их контакта с сорбентами представлены в таблице.

Значение pH и содержание ионов Na⁺ и K⁺ в растворах после сорбции N₂H₅⁺ из раствора хлорида гидразина

Ofmanay	Масса навески,	рН раствора	C(Na ⁺),	$C(\mathbf{V}^{+})$ MC/H	
Образец	МΓ	после сорбции	мг/л	С(К), Мі/Л	
SIV из CTM	52,1	1,63	0,31	0,16	
	149,1	1,80	0,8	0,34	
	301,7	2,02	1,2	0,39	
	452,3	2,40	1,62	0,47	
	596,7	2,13	1,99	0,55	
SIV из TiCl ₄	51,5	3,86	0,18	0,04	
	150,7	6,78	0,4	0,04	
	301,9	8,79	0,59	0,04	
	449,7	9,26	0,68	0,05	
	603,2	9,62	0,69	0,04	
Фожазит	49,6	3,76	0,34	0,03	
	149,4	4,42	0,93	0,04	
	301,3	5,93	1,21	0,04	
	451,0	6,06	1,6	0,04	
	600,6	5,06	1,8	0,04	

The pH values and the content of Na $^+$ and K $^+$ ions in the solutions after sorption of N₂H₅ $^+$ from hydrazine chloride solution

Для определения максимальной сорбционной ёмкости сорбентов были построены графические зависимости сорбционной ёмкости (СОЕ) сорбентов от соотношения фаз Т : Ж (рис. 3).



Рис. 3. Зависимость сорбционной ёмкости сорбентов к ионам $N_2H_5^+$ в водном растворе хлорида гидразина от соотношения $T: \mathcal{K}$ Fig. 3. Dependence of the sorbents sorption capacity to $N_2H_5^+$ ions in hydrazine chloride aqueous solution on the T: W ratio

Максимальная сорбционная ёмкость сорбентов SIV (TiCl₄) и фожасита по отношению к ионам гидразиния достигает 74 и 29 мг/г соответственно при соотношении фаз $T : \mathcal{K} = 1 : 133$ (для SIV (TiCl₄)) и $T : \mathcal{K} = 1 : 66$ (для фожасита).

Заключение

Рассмотрены возможности модифицирования гидразином синтетического титаносиликатного сорбента SIV, полученного на основе продукта сернокислотной переработки сфена (соль СТМ) и TiCl₄, а также синтетического цеолита со структурой фожазита. Выявлено, что ввиду большей удельной поверхности сорбция ионов гидразиния на фожазите протекает лучше по сравнению с титаносиликатом SIV. Оптимальные соотношения T : Ж для фожазита и SIV составляют 1 : 66 и 1 : 133 соответственно. Максимум извлечения ионов гидразиния при помощи образцов SIV, полученного из TiCl₄, и фожазита из раствора хлорида гидразина достигается в нейтральной области pH.

Полученные результаты исследований по сорбции и модифицированию $N_2H_5^+$ -ионами титаносиликата SIV и фожасита планируется применять для дальнейшего планирования работ, связанных с разработкой методов использования данных материалов в качестве сорбентов для извлечения драгоценных и цветных металлов из производственных растворов и сточных вод металлургических производств.

Авторы выражают благодарность А. И. Николаеву, Л. Г. Герасимовой, М. В. Масловой, Е. С. Щукиной (ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН), Г. О. Калашниковой (ЦНМ ФИЦ КНЦ РАН) за консультации и общее руководство работой. А. И. Князевой за определение удельной поверхности веществ, В. Н. Коровину и Е. А. Поздеевой (ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН) за помощь в проведении гидротермального синтеза. Работа выполнена при финансовой поддержке НИР 0226-2019-009 и ПРАН 0226-2018-0002 ЦНМ ФИЦ КНЦ РАН.

Литература

- Чуканов Н. В, Пеков И. В., Расцветаева Р. К. Кристаллохимия, свойства и синтез микропористых силикатов, содержащих переходные элементы // Успехи химии. 2004. 73. 3. С. 227–246;
- Ганичева Я. Ю., Яничева Н. Ю., Калашникова Г. О. Перспективные области применения титаносиликатных материалов, разработанных в КНЦ РАН // Материалы межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов (Апатиты, 20–22 апреля 2016 г.). Апатиты: КНЦ РАН, 2016. С. 34–35;
- Titanite ores of the Khibiny apatite-nepheline-deposits: selective mining, processing and application for titanosilicate synthesis / L. G. Gerasimova et al. // Minerals. 2018. Vol. 8 (10). P. 446;
- 4. Яничева Н. Ю. Синтез и применение титаносиликатных сорбентов группы иванюкита для очистки жидких радиоактивных отходов: автореф. дис. ... канд. тех. наук. Апатиты, 2017. 22 с.
- 5. Методика определения концентрации гидразина йодометрическим методом. РД 34.37.305.13–97.

Сведения об авторах

Самбуров Глеб Олегович

младший научный сотрудник, Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики, Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, samgleb@yandex.ru

Рамзайцева Влада Вадимовна

студентка, Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, rvvzayka@mail.ru

Киселев Юрий Геннадьевич

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

Samburov Gleb Olegovich

Junior Researcher, Laboratory of Nature-Like Technologies and Technosphere Security in the Arctic, Nanomaterials Research Centre of FRC KSC RAS, Apatity, samgleb@yandex.ru **Ramzaytseva Vlada Vladimovna**

Student, Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, rvvzavka@mail.ru

Kiselev Yurii Gennadievich

Engineer, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.296-302 УДК 546.824–31:546.763:661.183.123.2:542.973

А. О. Рогачева, А. А. Бузаев, В. В. Козик

Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА TiO₂ / Cr₂O₃

Аннотация. Рассматривается способ получения композитного каталитического материала TiO₂ / Cr₂O₃ в виде полых сфер, включающий нанесение пленкообразующего раствора на органический полимерный носитель с последующей термической обработкой. Методом микротомографии на цифровом рентгеновском 3D-микротомографе изучена пространственная структура композитного материала сферической формы. Полученные гранулы протестированы в модельной реакции окисления п-ксилола.

Ключевые слова: оксид титана; оксид хрома; ионообменные смолы; гетерогенные катализаторы сферической формы.

A. O. Rogacheva, A. A. Buzaev, V. V. Kozik

National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MICROSPHERIC COMPOSITION MATERIAL TiO₂ / Cr₂O₃

Abstract. The article discusses a method of obtaining a composite catalytic material TiO_2 / Cr_2O_3 in the form of hollow spheres, comprising applying a film-forming solution to an organic polymer carrier, followed by heat treatment. The method of microtomography on a digital X-ray

3D microtomograph has been used to study the spatial structure of a spherical composite material. The granules obtained were tested in a model oxidation reaction of p-xylene.

Keywords: titanium oxide; chromium oxide; ion exchange resins; heterogeneous catalysts of spherical shape.

Развитие современной промышленности требует создания новых поколений функциональных материалов и технологических принципов их получения. За последние десятилетия заметно повысился интерес к катализаторам новых форм. Это позволило повысить качество и оптимизировать, например, технологию переработки углеводородного сырья. Пути получения полых сферических катализаторов находят интерес у ученых всего мира.

Одним из наиболее распространенных способов получения сферических оксидов, например, оксида алюминия, является формование суспензий в гранулы [1, 2]. Данный способ позволяет получать гранулы заданной формы и размера. Однако возникает одна из важных проблем грануляции, заключающаяся в получении частиц с заданными свойствами [2]. Известны оксидные катализаторы в виде полых сфер, применяемые для парциального окисления олефинов [3]. Способ синтеза таких катализаторов заключается в получении высокодисперсного порошка, который наносят на инертный органический носитель. Носитель служит матрицей, придающей каталитически активной массе требуемую форму, он может быть удален растворителем или воздействием высокой температуры в окислительной среде. Получение же сферических катализаторов, в полости которых находится активная фаза, например оксид хрома, на наш взгляд, является следующим этапом развития каталитически активных материалов, в том числе содержащих оксиды металлов переменной валентности [4]. Диоксид титана и оксидные композиты на его основе вызывают повышенный интерес к исследованию их каталитической активности. Оксидные состоящие ИЗ TiO₂ И Cr_2O_3 , обладают композиты, повышенной фотокаталитической активностью [5], а также являются перспективными катализаторами в реакциях глубокого, парциального окисления и дегидрирования углеводородов. Известно, что в качестве темплата для получения металлооксидных композитов сферической формы, например YBa₂Cu₃O₇₋₆, могут быть использованы ионообменные смолы [6]. Нанесения пленкообразующего раствора на органический полимерный носитель позволит задать форму материалам и сформировать каркас гранулы в виде тонкого слоя диоксида титана для закрепления в ней активного оксидного компонента. В связи с этим мы видим перспективу в создании и исследовании слоистых сферических катализаторов, представляющих собой гранулу, полость которой содержит оксид хрома, а поверхность которой представлена оксидным каркасом титана.

Материалы и методы исследования

В данной работе в соответствии с [7] были получены композиционные материалы TiO_2 / Cr_2O_3 сферической формы, следующим образом: органический полимерный носитель (Токем-250), состоящий из акрил-дивинилбензольной матрицы насыщали ионами Cr^{3+} , помещая органический носитель в водный раствор нитрата хрома $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Затем готовили агрегативно устойчивый пленкообразующий раствор на основе н-бутанола, тетрабутоксититана, дистиллированной воды и азотной кислоты. Далее органический полимерный носитель, содержащий ионы Cr^{3+} , помещали в емкость с золем на 12 ч.

Полученные образцы обозначали ТБТ / $Cr^{3+}(250)$. Далее сферические материалы сушили при 60 °C в течение 60 мин и ступенчато прокаливали при температуре 100, 200, 250, 300 и 350 °C в течение 30 мин при каждой температуре и далее при 400 °C в течение часа. После температурной обработки материалов образцы обозначили TiO₂ / Cr_2O_3 (250).

Процессы формирования сферических композитов в ходе температурной обработки образцов ТБТ / Cr³⁺ (250) изучали методом термического анализа. Исследование проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter (Netzsch-Gerätebau GmbH, Германия) в области температур 30–900 °C в атмосфере воздуха. Скорость нагрева образцов составляла 5 °C/мин. Нагревание проводили в корундовых (Al₂O₃) тиглях.

Морфологию поверхности полученных композитных материалов исследовали на растровом электронном микроскопе ТМ-3000 (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ (электронная пушка 5 · 10⁻² Па, камера для образца 30–50 Па). Микрорентгеноспектральный анализ осуществляли на приставке Shift ED 3000 с использованием энергодисперсионного рентгеновского излучения.

Пространственную структуру сферических композитов TiO₂ / Cr₂O₃ (250) изучали методом 3D-микротомографии на цифровом рентгеновском 3D-микротомографе, разработанном в Томском государственном университете [8].

Каталитическую активность образцов TiO₂ / Cr₂O₃ (250) измеряли в модельной реакции дожига углеводородов (окисление п-ксилола). Для проведения реакции использовали каталитическую установку проточного типа с кварцевым трубчатым реактором с внутренним диаметром 8 мм, составом исходной реакционной смеси C₈% : O₂% = 1 : 30, скорость подачи сырья 6,5 л/ч, размер сфер 0,37–0,66 мм, навеска катализатора составляла 0,4 г. Качественный и количественный анализ исходной смеси и продуктов окисления п-ксилола проводили на ИК-Фурье-спектрометре фирмы Simex FT-801.

Описание результатов работы и их обсуждение

Изучение термической деструкции полимерной матрицы (ионообменные смолы) при формировании оксидных комозитов $TiO_2/Cr_2O_3(250)$ является одним из важных этапов синтеза, так как деструкция ионообменных смол сложный процесс. В результате этого стадии температурной обработки образцов устанавливали на основания данных термического анализа (рис. 1).



Рис. 1. Термический анализ для образцов ТБТ / Cr^{3+} (250) Fig. 1. Thermal analysis for samples TBT / Cr^{3+} (250)

Термическое разложение образцов ТБТ / Cr³⁺ (250) протекает в три основные стадии, что подтверждается наличием трех областей изменения массы образцов на ТГ-кривых (рис. 1). Первая стадия при температуре 85 °C для исследуемых образцов обусловлена потерей влаги при их нагревании. Данный процесс сопровождается небольшими эндотермическими эффектами, что характерно для процесса десорбции воды с поверхности образцов. При температурах 219,7 °С наблюдается небольшой экзотермический эффект, который может быть связан с удалением из них химически связанной воды на второй стадии их разложения в области температур 85-250 °C. На третьей стадии в интервале температур 250-400 °C происходит полная термическая деструкция исследуемых образцов, протекающая с большим выделением теплоты, что связанно с термической деструкцией золя на основе ТБТ и в большей степени с разрушением ионообменных смол, окислением и удалением летучих продуктов разложения. По результатам термического анализа установлены основные стадии температурной обработки образцов. Так, образцы ТБТ / Cr³⁺ (250) отжигали при температурах 100, 200, 250, 300 и 350 °С в течение 30 мин при каждой температуре и далее при 400 °С в течение часа.

Микроскопические исследования показали, что после температурной обработки композиты имеют правильную сферическую форму, размер которых лежит в диапазоне от 370 до 860 мкм (рис. 2, *a*).



Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поверхности $TiO_2/Cr_2O_3(250)$: $a - \phi$ орма образца; δ — поверхность образца Fig. 2. Electron-microscopic image of TiO_2/Cr_2O_3 (250) surface: a — sample form; δ — sample surface

Морфология поверхности сферических образцов TiO₂ / Cr₂O₃ (250) представляет собой рельеф (рис. 2, б), состоящий из хребтовидных выпуклостей и впадин, распределенных по всей поверхности сферической гранулы. На отдельных участках поверхности образуются более крупные скопления кристаллов оксидов, плотно прилегающих друг к другу.

Согласно результатам 3D-микротомографии внутренняя часть сферических композитов имеет пустоты, хотя и встречаются отдельные заполненные частицы (рис. 3).



Рис. 3. Сечения сферических образцов TiO₂ / Cr₂O₃ (250) сверху, полученные методом компьютерной 3D-микротомографии Fig. 3. Sections of spherical samples of TiO₂ / Cr₂O₃ (250) upwards, obtained by computerized 3D-microtomography

На рисунке 3 визуально различается две структуры: темный цвет относится к заполненной воздухом полости сферы, более светлый — к оксидному слою.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа (рис. 4) демонстрируют, что на поверхности исследуемых образцов равномерно распределены элементы Ті, Сг и О. Наличие этих элементов может указывать на существование оксидов титана и хрома.



Рис. 4. Микрорентгеноспектральный анализ образцов TiO₂ / Cr₂O₃ (250) Fig. 4. Micro X-ray analysis of TiO₂ / Cr₂O₃ (250) samples

Результаты исследования каталитической активности TiO_2 / $Cr_2O_3(250)$ в реакции окисления п-ксилола представлены на рис. 5.



Рис. 5. Зависимость концентрации п-ксилола и продуктов окисления от температуры на образцах TiO_2/Cr_2O_3 (250) Fig. 5. The dependence of the concentration of p-xylene and oxidation products on the temperature at the TiO_2/Cr_2O_3 (250) samples Установлено, что образцы TiO_2 / Cr_2O_3 (250) активны в реакции глубокого окисления п-ксилола. Так, на образцах TiO_2 / Cr_2O_3 (250) окисление п-ксилола начинается при температуре 200 °C, при этом 100 %-я конверсия наблюдается при температуре 375 °C. Стоит отметить, что в продуктах окисления наблюдается выделение углекислого газа в температурном диапазоне 150–240 °C.

Выводы

В ходе работы были синтезированы сферические композиты TiO_2/Cr_2O_3 при помощи золь-гель метода и темплатного синтеза. В соответствии с данными термического анализа установлено, что образование сферических гранул TiO_2/Cr_2O_3 (250) при разложении катионитов Токем-100 заканчивается при 400 °C. Все образцы повторяют форму зерна ионита, и конечным продуктом являются гранулы сферических композитов TiO_2/Cr_2O_3 (250) представляет собой пористую структуру с выпуклостями и впадинами. По результатам 3D-микротомографии установлено, что образцы TiO_2/Cr_2O_3 (250) имеют пустоты внутри. Полученные образцы сферической формы проявляют активность в реакции окисления п-ксилола. Установлено, что для образцов TiO_2/Cr_2O_3 (250) 100 % превращение п-ксилола наблюдается при температуре 375 °C. В диапазоне температур 150–240 °C наблюдается выделение монооксида углерода.

Работа выполнена в рамках государственного задания №10.2281.2017/ПЧ.

Литература

- 1. Структурированные алюмогидроксидные суспензии для получения сферических и тонкослойных носителей катализаторов / Н. А. Одинцова и др. // Известия СПбГТИ(ТУ). 2017. № 39 (65). С. 11–18.
- 2. Исмагилов З. Р., Шкрабина Р. А., Корябкина Н. А. Алюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах защиты окружающей среды: Аналитический обзор. Новосибирск, 1998. 79 с.
- 3. Пат. 2491122 Рос. Федерация. Смешанные оксидные катализаторы в виде полых тел / Фишер А., Буркардт В., Шредер Ш., Хутмахер К. 2013, Бюл. № 24.
- Каталитическая активность оксидов металлов переменной валентности, нанесенных на полимерную матрицу, в реакции окисления гидросульфида натрия / Р. М. Ахмадуллин и др. // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 15. С. 50–54.
- 5. The Influence of Cr^{3+} on TiO_2 Crystal Growth and Photoactivity Properties / S. Wahyuningsih et al. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2018. No. 333. P. 012023.
- 6. Пимнева Л. А., Нестерова Е. Л. Получение сложного оксида купрата иттрия и бария термолизом карбоксильного катионита // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2010. № 8. С. 111–115.
- Пат. 2608125 Рос. Федерация. Способ получения композитного каталитического материала в виде слоистых полых сфер / Паукштис Е. А., Козик В. В., Бричков А. С., Шамсутдинова А. Н., Ларина Т. В., Жаркова В. В., Бобкова Л. А. 2017, Бюл. № 2.
- Пат. 2505800 Рос. Федерация. Способ рентгеновской томографии и устройство для его осуществления / Сырямкин В. И., Буреев А. Ш., Васильев А. В., Глушков Г. С., Богомолов Е. Н., Бразовский В. В., Шидловский С. В., Горбачев С. В., Бородин В. А., Осипов А. В., Шидловский В. С., Осипов Ю. М., Осипов О. Ю., Ткач А. А., Повторев В. М. 2014, Бюл. № 3.

Сведения об авторах

Рогачева Анастасия Олеговна

аспирант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Roga4eva1015@yandex.ru.

Бузаев Александр Александрович

аспирант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, buzaev92@icloud.com.

Козик Владимир Васильевич

доктор технических наук, Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, vkozik@mail.ru.

Rogacheva Anastasiya Olegovna

Postgraduate Student, National Research Tomsk State University, Tomsk,

Roga4eva1015@yandex.ru.

Buzaev Alexander Alexandrovich

Postgraduate Student, National Research Tomsk State University, Tomsk, buzaev92@icloud.com.

Kozik Vladimir Vasilievich

Dr. Sci. (Eng.), National Research Tomsk State University, Tomsk, vkozik@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.302-310 УДК 669.779.054.83:546.28`21:548.7

Э. А. Саргелова¹, Е. Г. Бочевская¹, З. С. Абишева², А. Н. Загородняя¹, З. Б. Каршигина¹, А. С. Шарипова¹

¹АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан ²Казахский научно-исследовательский университет им. К. И. Сатпаева, г. Алматы, Казахстан

ПЕРЕРАБОТКА ШЛАКА ФОСФОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА С ПОЛУЧЕНИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ПОПУТНЫМ ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ

Аннотация. Представлены две технологические схемы комплексной переработки шлаков фосфорного производства. При переработке шлака по первой технологии получают ценные минеральные наполнители — осажденный диоксид кремния (белая сажа) и карбонатный продукт (в дальнейшем — карбонатно-силикатный кек), а также триполифосфат натрия. Вторая технологическая схема предлагает получать, кроме белой сажи и строительных материалов, концентрат редкоземельных металлов (P3M). Выщелачивание шлака в первом случае проводится раствором карбоната натрия концентрации 300 г/дм³, во втором — 7,5 моль/дм³ раствором азотной кислоты. В каждой схеме представлены основные технологические операции переработки шлаков и для всех операций выбраны технологические параметры.

Ключевые слова: технология, шлак, выщелачивание, минеральные наполнители, осажденный диоксид кремния, концентрат P3M.

E. A. Sargelova¹, Ye. G. Bochevskaya¹, Z. S. Abisheva², A. N. Zagorodnyaya¹, Z. B. Karshigina¹, A. S. Sharipova¹

¹Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, Kazakhstan ²K. I. Satpayev Kazakh National Research Technical University, Almaty, Kazakhstan

PROCESSING OF PHOSPHORIC PRODUCTION SLAG WITH RECEIVING MINERAL FILLERS AND ASSOCIATED EXTRACTING OF VALUABLE COMPONENTS

Abstract. The paper presents two technological schemes for the integrated processing of phosphorus slags. When processing slag according to the first technology, valuable mineral fillers are obtained — precipitated silicon dioxide (white soot) and a carbonate product (hereinafter carbonate-silicate cake), as well as sodium tripolyphosphate The second technological scheme proposes to receive, in addition to white soot" and building materials, a concentrate of rare-earth metals (REMs). In the first case, slag leaching is carried out with a solution of sodium carbonate with a concentration of 300 g/dm³, in the second case — 7,5 mol/dm³ with a solution of nitric acid. In each scheme, the main technological operations of slag processing are presented and technological parameters are selected for all operations.

Keywords: technology, slag, leaching, mineral fillers, precipitated silicon dioxide, rare-earth metals concentrate.

Переработка фосфоритного сырья Каратау (Южный Казахстан) по электротермической схеме производства желтого фосфора характеризуется значительным количеством отходов. В зависимости от качества сырья при получении 1 т фосфора выделяется 9–12 т шлака, до 170 кг фосфорного шлама, 0,5–0,8 м³ коттрельного молока, 3,5 м³ сточных вод, 2500–3000 м³ промышленных газов, которые не утилизируются и загрязняют окружающую среду [1]. Как видно, самым многотоннажным отходом является именно шлак, который скапливается в специально организованных шлакоотвалах. Ведущая роль в проблеме использования фосфорных шлаков принадлежит промышленности строительных материалов [2–6], потребляющей большое количество промышленных отходов минерального происхождения. Однако из-за низких цен на строительные материалы для предприятий более удобным является складирование отходов. В связи с этим не менее актуальным является расширение номенклатуры выпускаемой продукции из отходов производств, в составе которой должны присутствовать продукты с высокой добавленной стоимостью.

Одним из экономически целесообразных и перспективных направлений является переработка шлаков на минеральные наполнители, в частности на белую сажу. Потребность мировой промышленности в аморфном кремнеземе (SiO₂) составляет примерно 1 млн т в год и имеет тенденцию к значительному росту, так как аморфный кремнезем является многоцелевым материалом и применяется в различных отраслях промышленности, в том числе в области высоких технологий. [7]. Помимо традиционного использования диоксида кремния в качестве синтетических наполнителей значительно увеличивается потребление нанодисперсного химически чистого диоксида кремния при изготовлении световодов — оптических волокон. На основе оптического волокна выпускаются детали приборов для радиоэлектронной, приборостроительной и других отраслей промышленности.

На рисунке 1 представлена технологическая схема комплексной переработки фосфорного шлака на минеральные наполнители [8]. Основными операциями являются: вскрытие шлака раствором карбоната натрия; промывка карбонатносиликатного кека; очистка содово-силикатного раствора от алюминия; осаждение диоксида кремния; промывка осажденного диоксида кремния.



Рис. 1. Технологическая схема комплексной переработки фосфорного шлака на минеральные наполнители [8] Fig. 1. Technological scheme of complex processing of phosphoric slag for mineral fillers [8]

Объектом исследований был выбран шлак состава, мас. %: 40,2 SiO₂; 42,9 CaO; 3,9 Al₂O₃; 2,0 P₂O₅; 0,7 Fe₂O₃; 0,6 Na₂O; 3,2 MgO; 1,8 SO²⁻₄.

Оптимальный режим процесса выщелачивания: концентрация карбоната натрия — 300 г/дм³, Т : Ж = 1 : 6, температура — 90–95 ⁰С, продолжительность — 2 ч. При этих условиях в раствор извлекалось ~ 40 % кремния.

Оптимальные условия получения марочной белой сажи с удельной поверхностью $120 \pm 20 \text{ м}^2/\text{г}$: продолжительность — 3 ч, концентрация NaHCO₃ — 50 г/дм³, концентрация Na₂CO₃ — 150–200 г/дм³, температура — 48–50 °C,

скорость пропускания $CO_2 - 0.8 \text{ дм}^{3/4}$ (отнесена к рабочей емкости ячейки — 0,15 дм³), температура сушки — 105 °C.

Содержание диоксида кремния в белой саже колебалось от 87,0 до 87,5 %. Средний размер частиц составлял от 10 до 30 нм и согласно ГОСТу 18307-78 [12] соответствует маркам «БС-100» и «БС-120». Удельная поверхность осажденного диоксида кремния менялась в пределах 80–130 м²/г.

В процессе переработки фосфорных шлаков на осажденный диоксид кремния образуются два отхода технологии — *карбонатно-силикатные кеки* и *промывные воды*.

Изучены два варианта обработки карбонатно-силикатного кека на его химический, фазовый и гранулометрический составы: по первому варианту кек промывали водой при Т : $\mathcal{K} = 1$: 3, температуре — 80 °C и времени репульпации — 1 ч. Отфильтрованный кек сушили при 105 °C (далее — кек I). По второму варианту кек I распульповывали в дистиллированной воде при 20–40 °C и Т : $\mathcal{K} = 1$: 3. Пульпу нейтрализовали 10 %-й ортофосфорной кислотой до pH = 6,0–6,5, отфильтрованный кек сушили при 105 °C (далее — кек II).

Кеки представляют собой тонкодисперсные порошки с развитой поверхностью. Согласно кристаллооптическому анализу в них в большом количестве присутствует тонкодисперсный кальцит CaCO₃. Так как кеки представлены в большей степени карбонатом кальция, то они являются ценными наполнителями.

Наиболее масштабным производством, где возможно использование карбонатно-силикатных кеков, является промышленность строительных материалов: кека II в качестве заменителя аэросила в производстве фосфатно-полимерной водно-дисперсионной грунт-краски, добавок для получения силикатного кирпича, в составе гипсобетонной смеси в качестве наполнителей неорганического происхождения и при получении композиционных материалов на основе серы.

В Институте фундаментальных проблем биологии РАН проведены исследования [8], которые показали высокую перспективность использования кремнийсодержащих отходов фосфорной промышленности Казахстана в сельском хозяйстве для повышения засухоустойчивости растений и устойчивости их к солевой токсикации.

Получение триполифосфата натрия. В процессе переработки фосфорных шлаков после нейтрализации кека и белой сажи, их промывок образуются промывные воды, содержащие полифосфаты натрия, которые могут быть использованы в технологическом процессе получения триполифосфата натрия.

Фосфорные шлаки являются весьма перспективным сырьевым источником не только соединений кремния, но также и редкоземельных металлов, производство которых в настоящее время во всем мире является одним из актуальнейших. Растущая популярность гибридных и электрических автомобилей, ветровых турбин и компактные люминесцентные лампы вызывает увеличение спроса и цен на РЗМ. В своем ориентировочном докладе *Critical Raw Materials for the European Union* (2010) Европейская комиссия считает РЗМ важнейшей сырьевой группой материалов с высоким риском поставки [9].

Однако технологические решения по переработке фосфорных шлаков от производства элементного фосфора с попутным извлечением ценных

компонентов, включая редкоземельные металлы, до настоящего времени не предложены.

Авторами работы разработана и предложена технология переработки шлака фосфорного производства с получением осажденного диоксида кремния и коллективного концентрата редкоземельных металлов (рис. 2) [10, 11]. Технология включает следующие операции: І стадию выщелачивания шлака раствором азотной кислоты; экстракцию РЗМ-содержащего раствора трибутилфосфатом (ТБФ) и реэкстракцию РЗМ водой; осаждение солей РЗМ раствором щавелевой кислоты, прокаливание осадка с получением концентрата Σ оксидов РЗМ и II стадию выщелачивания кремнийсодержащего кека с получением белой сажи.



Рис. 2. Переработка фосфорного шлака с получением осажденного диоксида кремния и концентрата РЗМ [10, 11] Fig. 2. Processing of phosphoric slag to obtain precipitated silica and REM concentrate [10, 11]

Объектом исследований служил шлак фосфорного производства, содержащий, мас. %: 36,9 SiO₂; 43,2 CaO; 5,2 Al₂O₃; 2,0 P₂O₅; 1,63 Fe₂O₃; 0,057 Ba; 2,4 MgO; 0,14 TiO₂, Sr 0,16 и другие. В нем установлено присутствие 10 элементов группы редкоземельных металлов: Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Yb и Lu (рис. 3). Сумма P3M в технологической пробе составляла 536,48 г/т.



Рис. 3. Содержание редкоземельных металлов в фосфорном шлаке [10, 11] Fig. 3. The content of rare-earth metals in phosphoric slag [10, 11]

Как видно из рис. 3, наибольшее содержание в шлаке иттрия (~ 206 г/т) и церия (~ 102 г/т). Лантана содержится (~ 92 г/т) приблизительно в 2 раза меньше, чем иттрия. Далее в порядке убывания идут неодим (~ 67 г/т) и гадолиний (~ 43 г/т), содержание остальных редкоземельных элементов находится в диапазоне от ~ 0,7 до ~ 12 г/т.

Оптимальные параметры процесса выщелачивания шлака: концентрация HNO₃ 7,5 моль/дм³; соотношение Ж / T = 2,6 см³/г; температура — 60 °C; продолжительность процесса — 1 ч. Извлечение Σ P3M из шлаков фосфорного производства на различных переделах составило, %: на стадии выщелачивания — 95,0; экстракции — 90,2; реэкстракции в среднем ~ 93,2 и получения концентрата Σ оксидов P3M — 93,9.

Определены оптимальные условия получения осажденного диоксида кремния из кремнийсодержащего кека обработкой азотнокислыми растворами: температура — 60 °C; концентрация HNO₃ — 1,59 моль/дм³; соотношение T : $\mathcal{K} = 1$: 4; продолжительность — 2 ч; температура сушки — 300 °C. Содержание диоксида кремния в белой саже колеблется от 87,0 до 88,5 %. Удельная поверхность полученных партий осажденного диоксида кремния менялась в пределах 140–196 м²/г.

Из присутствующих в фосфорном шлаке редкоземельных элементов к группе легких лантаноидов относятся лантан, церий, празеодим, неодим, европий и гадолиний, к группе тяжелых — иттербий и лютеций. Следует отметить, что в конечном продукте от скандия до лютеция и иттрия, т. е. от легких РЗМ к тяжелым, концентрирование возрастает, увеличиваясь в ~ 2 раза (рис. 4). Это обстоятельство является важным, если учесть, что металлы группы тяжелых РЗМ присутствуют в природном сырье в значительно меньшем количестве и имеют большую ценность.



Рис. 4. Степень концентрирования индивидуальных P3M в коллективном концентрате Fig. 4. The concentration degree of individual rare-earth metals in collective concentrate

Проведенные исследования показали [10, 11], что при переработке фосфорного шлака, содержащего около 0,05–0,06 % Σ РЗМ, с проведением процессов азотнокислого выщелачивания, экстракции ТБФ, реэкстракции водой, осаждением оксалатного осадка и его прокаливанием можно получить концентрат с содержанием ~ от 15,0 до 17,3 % Σ оксидов РЗМ. Сквозное извлечение Σ оксидов РЗМ в концентрат и кремния в товарный продукт от их исходного содержания в шлаках составило ~ 75,0 и 98,0 % соответственно.

Таким образом, в работе показана возможность извлечения таких ценных компонентов, как редкоземельные металлы, в обогащенный ими продукт. Однако содержание примесей в полученном осажденном диоксиде кремния по таким пунктам, как содержание алюминия и железа, выше допустимых пределов [12]. В свою очередь, в концентрате редкоземельных металлов значительную долю занимает оксид кальция (~73 %), что отражается на содержании Σ оксидов РЗМ, которое не превышает 17,3 %.

Низкое содержание ценного компонента может повлиять на целесообразность дальнейшей его переработки. Поэтому необходимо подобрать такие технологические условия кислотной переработки фосфорных шлаков, чтобы максимально снизить переход примесей в тонкодисперсный диоксид кремния и коллективный концентрат, что позволит повысить качество этих продуктов, их товарную стоимость. В связи с этим работы в этом направлении продолжаются с целью доработки и оптимизации данной технологии.

Литература

- Проблема полноты использования фосфоритного сырья бассейна Каратау / И.К. Ахметов и др. // Комплексное использование минерального сырья. 1981. № 2. С. 59–62.
- 2. Сухов В. А. Строительные материалы из шлаков фосфорного производства Казахстана // Комплексное использование минерального сырья. 1979. № 8. С. 75–79.

- 3. Бетоны на фосфорношлаковых вяжущих, активизированных комплексными добавками / С. Т. Сулейменов и др. // Комплексное использование минерального сырья. 1981. № 3. С. 76–78.
- 4. Крыжановская И. А. Применение электротермофосфорного шлака в производстве цемента. М.: Стройиздат, 1978. 53 с.
- 5. Ахметов Т. Г., Порфирьева Р. Т., Гайсин Л. Г. Химическая технология неорганических веществ: учеб. пособие: в 2 т. М.: Высшая школа, 2002. Т. 1. 688 с.; Т. 2. 533 с.
- Jiang X. J., Yun Y., Hu Z. H. Development of non-autoclaved aerated concrete by alkali activated phosphorus slag // Advanced Materials Research. 2011. Vol. 250– 253. P. 1147–1152.
- Harris T. The outlook for HDS and EDS grades of precipitated silicas in the North American and West European tire markets presented at Functional Tire Fillers. 2001. 224 p.
- Технология переработки фосфорных шлаков с получением осажденного диоксида кремния / З. С. Абишева и др. // Химическая технология. 2012. Т. 13, № 3. С. 129–136.
- 9. Recycling of rare earths: a critical review / K. Binnemans et al. // Journal of Cleaner Production. Published. 2013. Vol. 51, P. 1–22.
- Получение концентрата редкоземельных металлов из техногенных образований — шлаков фосфорной промышленности / Е. Г. Бочевская и др. // Матер. междунар. науч.-практич. конф. «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ -2017» (Москва, 21–22 июня 2017 г.). М., 2017. С. 157–160.
- Technology of complex processing of phosphoric slags with rare-earth metals recovery and obtaining of precipitated silicon dioxide / Ye. G. Bochevskaya et al. // Proceedings of the XXIX International Mineral Processing Congress (IMPC' 2018) (Moscow, 15–21 September, 2018). Hydro- and bio-hydrometallurgy. P. 83–91.
- 12. ГОСТ 18307-78. Сажа белая. Технические условия. М., 1998. 18 с.

Сведения об авторах

Саргелова Эльмира Абдихаликовна

AO «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, sargelova_elmira@mail.ru Бочевская Елена Геннадьевна

кандидат технических наук, АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, elena_bochevskayal@mail.ru

Абишева Зинеш Садыровна

доктор технических наук, Казахский научно-исследовательский университет им. К. И. Сатпаева, г. Алматы, abisheva_z@mail.ru

Загородняя Алина Николаевна

доктор технических наук, АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, alinazag39@mail.ru

Каршигина Зауре Байтасовна

PhD, AO «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, azure_karshiga@mail.ru Шарипова Айнаш Сугурбековна

кандидат технических наук, АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, a_sharipova@mail.ru

Sargelova Elmira Abdihalikovna

Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, sargelova_elmira@mail.ru Bochevskaya Elena Gennadievna

PhD (Eng.), Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, elena_bochevskayal@mail.ru Abisheva Zinesh Sadyrovna

Dr. Sci. (Eng.), K. I. Satpayev Kazakh National Research Technical University, Almaty, abisheva_z@mail.ru

Zagorodnyay Alina Nikolaevna

Dr. Sci. (Eng.), Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, alinazag39@mail.ru Karshigina Zaure Baytasovna

PhD, Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, zaure_karshiga@mail.ru Sharipova Aynash Sugurbekovna

PhD (Eng.), Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, a_sharipova@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.310-318 УДК 541.145:546.824.31

С. А. Сафарян¹, М. Л. Беликов²

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, Россия

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА И КОБАЛЬТА

Аннотация. Представлены результаты исследований физико-химических, адсорбционных и фотокаталитических свойств диоксида титана, модифицированного кобальтом, на примере разложения ферроина, метиленового синего и анилина. Выявлены корреляции между удельной поверхностью, фазовым составом, адсорбционными свойствами, электропроводностью и фотокаталитической активностью исследуемых композитов.

Ключевые слова: фотокатализ, диоксид титана, модифицирование, кобальт, адсорбция, ферроин, анилин, метиленовый синий.

S. A. Safaryan¹, M. L. Belikov²

¹Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia ²Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

THE STUDY OF THE PHYSICOCHEMICAL AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON TITANIUM DIOXIDE AND COBALT

Abstract. The article presents the results of the studies of the physicochemical, adsorption and photocatalytic properties of titanium dioxide modified with cobalt, by the example of decomposition of ferroin, methylene blue and aniline. The correlations among the specific surface area, phase composition, adsorption properties, electrical conductivity and photocatalytic activity of the composites under study were revealed.

Keywords: photocatalysis, titanium dioxide, modification, cobalt, adsorption, ferroin, aniline, methylene blue.

Диоксид титана (TiO₂) — многофункциональный материал, используемый, помимо прочего, как фотокатализатор. Его используют для фотокаталитического

разложения органических соединений на воздухе и в воде. TiO₂ может активно использоваться для фотокаталитической очистки стоков от различных органических загрязнителей, однако есть некоторые ограничения.

Выпускаемые промышленные фотокатализаторы (ФК) на основе TiO₂ активны лишь в ультрафиолетовом диапазоне ($\lambda \leq 390-400$ нм) света, что обусловлено шириной запрещённой зоны (ШЗЗ) TiO₂ ~ 3,1 эВ. Доля энергии ультрафиолетового света в солнечном спектре на земной поверхности составляет около 4–9 % (рис. 1), что ограничивает использование выпускаемых сегодня промышленных ФК, таких, например, как P-25 фирмы Degussa.



Рис. 1. Зависимость интенсивности энергии солнечного излучения от длины волны Fig. 1 The dependence of the intensity of solar radiation energy

on the wavelength

Отсюда возникает интерес разработки материалов на основе TiO_2 с более эффективным использованием солнечного света. Расширению спектрального диапазона фотокаталитической активности (ФКА) диоксида титана за счет введения модифицирующих добавок в виде ионов переходных металлов посвящён ряд работ [1–3]. В данной работе для модифицирования TiO_2 предложен кобальт, ШЗЗ оксида которого 0,6 эВ [4].

В работе [5] указывалось повышение ФКА Со-модифицированных порошков TiO₂, синтезированных золь-гель методом. Также отмечалось повышение ФКА отожженных при 400 °С пленок TiO₂ / Со в реакции деградации метиленового синего [6].

Предлагается простой способ получения композитов на основе TiO₂ и кобальта, основанный на совместном щелочном гидролизе солей Ti и Co, который обеспечивает получение не только низкомодифицированных образцов TiO₂, но и малоизученных высокомодифицированных кобальтом образцов (степень модифицирования 5–30 мас. %). Подробно используемый способ получения описан в работе [1].

Ранее синтезированные композиты на основе TiO₂ и Со были частично исследованы [2, 3, 7–9]. Так, в работах [2, 3] подробно изучены физико-

химические свойства полученных композитов, а также их ФКА по отношению к ферроину. При постановке задач по изучению адсорбционной способности Сомодифицированных образцов TiO_2 частично исследована зависимость адсорбции ферроина и метиленового синего от pH раствора [7]. Показано, что их адсорбционная способность при различных pH существенно меняется, что связано с переменой заряда поверхности фотокатализатора и различных значений редокс-потенциалов красителей. Фотокаталитические свойства композитов на основе TiO_2 и Со частично представлены в работе [8].

Цель настоящей работы — изучение особенностей формирования композитов на основе TiO₂ и Co, исследование их ФКА на примере различных красителей, а также выявление корреляций ФКА композитов с их адсорбционной способностью, фазовым составом, удельной поверхностью и электропроводностью.

Композиты на основе TiO₂, модифицированного Co (5–30 мас. %), синтезировали в процессе совместного гидролиза солей TiCl₄ и CoCl₂ в растворе аммиака согласно методике, описанной в работах [1–3]. Используемые реактивы соответствовали квалификации «хч». Отделенный осадок промывали большим количеством воды (T : $\mathcal{K} = 1 : 100$) с последующей термообработкой на воздухе.

Изменяемыми параметрами в процессе получения нанокомпозитов являлись степень модифицирования (5÷30 мас. % Со) и температура термообработки 400–800 °С.

Продукты синтеза были охарактеризованы методами химического анализа, низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ; FlowSorbII 2300; TriStar 3020 V1.03), термогравиметрии в атмосфере аргона (NETZSCHSTA 409 PS/PG), ренгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-2; излучение CuK_α).

ФКА изучали в водных суспензиях. Навеску образца массой 0,1 г помещали в колбу с раствором красителя (100 мг/л для ферроина и анилина, 50 мг/л для метиленового синего), $V_{p-pa} = 50$ мл. Облучали видимым светом (лампа накаливания 100 Вт) в течение 2 ч, перемешивая на устройстве ЛАБ ПУ-01. Осадок отделяли центрифугированием в течение 15 мин при 6000 об/мин. Декантировали раствор и измеряли концентрацию красителя на СФ-56. Степень ФКА рассчитывали по формуле:

$$E = [(C_0 - C_{\kappa}) / C_0] \cdot 100 \%, \tag{1}$$

где *E* — ФКА образца, %; *C*₀ — исходная концентрация красителя в растворе; *C*_к — конечная концентрация красителя в растворе.

Маркировка образцов, например 600-Со-5, содержит данные о температуре термообработки 600 °С, модифицирующем металле Со и его содержании в продукте 5 мас. %.

Для изучения адсорбции навеску фотокатализатора массой 0,1 г помещали в стеклянную колбу емкостью 250 мл с 50 мл раствора индикатора (красителя). Суспензию, находящуюся в полной изоляции от освещения, выдерживали 2 ч при встряхивании на перемешивающем устройстве ЛАБ-ПУ-01. После разделения суспензии центрифугированием определяли остаточную концентрацию красителя в полученном растворе. Концентрацию красителя определяли по изменению оптической плотности на спектрофотометре СФ-56. О величине адсорбции судили по количеству сорбированного фотокатализатором красителя, отнесенного к единице массы порошка (А, мг/г), рассчитанной по формуле:

$$A = \left[(C_0 - C) \right] \cdot V / m, \tag{2}$$

где A — адсорбция, мг/г; C_0 — исходная концентрация красителя в растворе, мг/л; C — конечная концентрация красителя в растворе, мг/л; V — объем раствора, л; m — масса навески исследуемого порошка, г.

Измерения активной электрической проводимости (q) образцов проводили по двухэлектродной схеме измерителем L, C, R цифровым E7–12 в ячейке зажимной конструкции при температуре 20 °С на частоте 1 МГц. Образцы для измерения готовили в виде прессованных (при давлении 2,5 т) цилиндрических таблеток (d = 1,21 см, h = 0,22-0,38 см), на торцы которых наносили графитовые электроды натиранием мелкодисперсного порошка.

Удельную электропроводность рассчитывали по формуле [9]:

$$\sigma = h / R \cdot S,$$

где h — это толщина таблетки; S — площадь контакта ($S = \Pi \cdot r^2 = 1,1493 \text{ см}^2$); R — сопротивление таблетки (R = 1 / q).

На рисунках 2–10 суммированы экспериментальные данные об изменении удельной поверхности (S, M^2/Γ), фазового состава (РФА), адсорбционной способности (A, $M\Gamma/\Gamma$), ФКА (E, %), электропроводности фотокаталитически активных композитов в зависимости от температуры термообработки и степени модифицирования TiO₂ кобальтом.





Fig. 2 The dependence of the specific surface of the synthesized composites on the heat treatment temperature and the degree of modification of Co (wt. %): 0, 5, 10, 20, 30



Рис. 3. Зависимость фазового состава Со-модифицированных порошков диоксида титана, обработанных при различных температурах. Фазы: о — рентгеноаморфная, \mathbf{x} — анатаз, • — рутил, \blacktriangle — СоТіО₃ Fig. 3 The dependence of the phase composition of Co-modified titanium dioxide powders treated at different temperatures. Phases: o — X-ray amorphous, x — anatase, • — rutile, \bigstar — CoTiO₃

Модифицирование TiO₂ кобальтом в интервале от 5 до 30 мас. % позволяет получить порошки с развитой удельной поверхностью. Увеличение температуры термообработки продуктов гидролиза ведёт к закономерному сокращению удельной поверхности композитов (рис. 2). При температуре термообработки до 400 °C все образцы рентгеноаморфны (рис. 3), их удельная поверхность достаточно развита (рис. 2), однако при увеличении температуры термообработки до 500 °C при сохранении частичной рентгеноаморфности наблюдается резкое уменьшение удельной поверхности с последующим увеличением её при температуре термообработки 600 °C. Уменьшение удельной поверхности при 500 °C связано с существенной потерей воды, при этом образования кристаллических фаз не наблюдается. В процессе повышения температуры термообработки до 600 °C формируются четкие кристаллические фазы (анатаза, рутила, титаната кобальта), удельная поверхность не снижается, а в ряде случаев даже несколько увеличивается. Дальнейшая термообработка ведет к значительному укрупнению частиц с уменьшением удельной поверхности.

При модифицировании TiO₂ кобальтом до 5 % отмечается образование только анатаза и рутил, с увеличением степени модифицирования > 5 % при температурах фазового перехода анатаз — рутил наблюдается обособление кобальтсодержащей фазы — метатитаната кобальта CoTiO₃. Во всём интервале модифицирования и температур термообработки кобальт не образует самостоятельных оксидных фаз, кристаллизуясь исключительно в виде CoTiO₃.

При изучении адсорбционной способности композитов и их ФКА по отношению к различным красителям (ферроину, метиленовому синему и анилину) показано, что характер кривых адсорбции и ФКА схож. Видна четкая корреляция между двумя этими процессами (рис. 4–9). Это подтверждает тезис о том, что адсорбция является первичным и необходимым процессом при фотокаталитическом разрушении органических веществ диоксидом титана, в том числе модифицированным различными катионами иновалентных металлов [10].

Максимальные значения адсорбции и ФКА композиты на основе TiO₂ и кобальта показали по отношению к анилину. Наилучшие значения адсорбции и ФКА наблюдались для образцов 500-Со-30 и 500-Со-10. Также высокие значения адсорбции и ФКА имеют образцы 600-Со-5, 600-Со-20 и 600-Со-30 (рис. 8, 9).

Значения адсорбции и ФКА по отношению к ферроину несколько снижаются, хотя и остаются на довольно высоком уровне. Так, максимальные значения A и E наблюдаются для образцов 600-Со-5 и 600-Со-30, а также для 500-Со-20 и 500-Со-30 (рис. 4, 5). Худшие значения адсорбции и ФКА композиты показали по отношению к метиленовому синему. Однако стоит отметить, что наилучшими (не считая рентгеноаморфные образцы, прокаленные при 400 °C) оказались образцы, прокалённые при температуре 600 °C (рис. 6, 7).

Значения удельной проводимости изученных композитов (на примере образцов, термообработанных при 600 °C) довольно стабильны во всем диапазоне модифицирования Со и составляют в среднем $0,3-0,5\cdot10^{-5}$ См/см при максимуме для образцов 600-Со-5 и 600-Со-10 (рис. 10).



Рис. 4. Зависимость адсорбции (*A*, мг/г) ферроина от температуры термообработки при содержании Со в диоксиде титана:

0, 5, 10, 20, 30 мас. % Fig. 4 The dependence of adsorption (*A*, mg / g) of ferroin on the temperature of heat treatment with the content of Co in titanium dioxide: 0, 5, 10, 20, 30 wt. %



Рис. 6. Зависимость адсорбции (A, мг/r) метиленового синего от температуры термообработки при содержании Со в диоксиде титана: 0, 5, 10, 20, 30 мас. % Fig. 6 The dependence of adsorption (A, mg / g) of methylene blue on the heat treatment temperature when the content of Co in titanium dioxide is 0, 5, 10, 20, 30 wt. %



Рис. 5. Зависимость ФКА (*E*, %) диоксида титана от температуры термообработки и степени модифицирования Со: 0, 5, 10, 20, 30 мас. % на примере разложения ферроина Fig. 5 The dependence of the PCA (*E*, %) of titanium dioxide on the heat

treatment temperature and the degree of modification of Co: 0, 5, 10, 20, 30 wt. %. Ferroin decomposition example



Рис.7. Зависимость ФКА (*E*, %) диоксида титана от температуры термообработки и степени модифицирования Со: 0, 5, 10, 20, 30 мас. % на примере разложения метиленового синего Fig.7. The dependence of the PCA (*E*, %) of titanium dioxide on the temperature of heat treatment and the degree of modification of Co:

0, 5, 10, 20, 30 wt. %. Methylene blue decomposition example



Рис. 8. Зависимость адсорбции (*A*, мг/г) анилина от температуры термообработки при содержании Со в диоксиде титана: 0, 5, 10, 20, 30 мас. % Fig.8. The dependence of adsorption (*A*, mg / g) of aniline on the heat treatment temperature when the content of Co in titanium dioxide is 0, 5, 10, 20, 30 wt. %



Рис. 9. Зависимость ФКА (*E*, %) диоксида титана от температуры термообработки и степени модифицирования Со:
0, 5, 10, 20, 30 мас. % на примере разложения анилина
Fig.9. The dependence of the PCA (*E*, %) of titanium dioxide on the heat treatment temperature and the degree of modification of Co:
0, 5, 10, 20, 30 wt. %. Aniline decomposition example



Рис. 10. Зависимость удельной проводимости (σ) диоксида титана от степени модифирования кобальтом. Температура термообработки всех образцов 600 °C
 Fig. 10. The dependence of the conductivity (σ) of titanium dioxide on the degree of modification with cobalt. Heat treatment temperature of all samples is 600 °C

Исследования, проведенные в данной работе, позволили существенно углубить знания и понимание различных свойств, синтезированных фотокаталитически активных материалов на основе диоксида титана, модифицированного кобальтом.

Представленные в работе материалы проявляют избирательную адсорбцию и ФКА по отношению к разным красителям, что объясняется различными значениями редокс-потенциалов используемых красителей, определяющих их различную адсорбцию исследуемыми материалами. Адсорбция же, как сказано выше, является первичным процессом при фотокаталитическом разрушении органических веществ. Найдены корреляции ФКА со степенью модифицирования диоксида титана кобальтом, температурой термообработки образцов, фазовым составом, удельной поверхностью, адсорбционной способностью и удельной электропроводностью исследуемых материалов.

Полученные данные позволяют подбирать фотокатализатор по схеме: конкретный фотокатализатор — конкретный органический агент.

Литература

- Пат. 2435733 Рос. Федерация, МПК С 01 G 23 / 053, В 82 В 1 / 00, В 01 J 21 / 06 (2006.01). Способ получения фотокаталитического нанокомпозита, содержащнго диоксид титана / Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Калинников В. Т.; заявл. 20.07.2010; опубл. 10.12.2011, Бюл. № 34.
- 2. Синтез и исследования фотокаталитических оксидных композитов титана (IV) и кобальта (II) / Т. А. Седнева и др. // ХТ. 2015. № 7. С. 398–407.
- 3. Синтез и физико-химические свойства фотокаталитических оксидных композитов на основе титана (IV) и кобальта (II) / Т. А. Седнева и др. // НМ. 2016. Т. 52, № 2. С. 187–196.
- 4. Физико-химические свойства окислов: справочник / Г. В. Самсонов и др. М.: Металлургия, 1969. 556 с.
- 5. Photocatalytic degradation of Er^{3+} organic dyes under solar light irradiation combined with Er^{3+} : YAlO₃ / Fe- and Co-doped TiO₂ coated composites / Xu Rui et al. // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. 2010. Vol. 94, No. 6. P. 1157–1165.
- Photocatalyst TiO₂-Co: the effect of doping depth profile on methylene blue degradation / W. P. Carvalho Hudson et al. // J. Mater. Sci. 2010. Vol. 45, No. 20. P. 5698–5703.
- Солодкая П. А., Беликов М. Л., Седнева Т. А. Изучение адсорбционных свойств фотокаталитически активного диоксида титана, легированного кобальтом // XI Межрегиональная науч.-технич. конф. молодых ученых, специалистов и студентов вузов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 20–22 апреля 2017 г.). С. 184–191.
- Солодкая П. А., Беликов М. Л. Фотокаталитические свойства Сомодифицированного диоксида титана на примере различных органических красителей: анилин, ферроин, метиленовый синий // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение (приложение). Научнопрактические проблемы в области химии и химических технологий. Материалы XII Межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов вузов (Апатиты, 20 апреля 2018 г.). 2018. Вып. 6. С. 66–71.
- 9. Левин А. И., Помосов А. В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. М.: Металлургия, 1966. 294 с.
- 10. Сорбционные и фотокаталитические свойства наноразмерных оксидных титанцинковых композитов / Т. А. Халявка и др. // Теор. и эксп. химия. 2009. Т. 45, № 4. С. 223–227.

Сведения об авторах

Сафарян Сергей Александрович

студент, Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, S63-50-26@yandex.ru

Беликов Максим Леонидович

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

Safaryan Sergey Alexandrovich

Student, Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, S63-50-26@yandex.ru

Belikov Maksim Leonidovich

PhD (Eng.), Researcher Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, belikov@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.318-322 УДК 628.3

В. О. Синькевич, Л. А. Шибека

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОКРАСКЕ И ОТДЕЛКЕ ТКАНЕЙ

Аннотация. Рассмотрены особенности водопотребления и водоотведения Республики Беларусь. Представлены результаты применения скопа, подвергшегося термообработке, в процессах очистки сточных вод, образующихся при окраске и отделке тканей. Показано, что увеличение содержания скопа в пробе не приводит к увеличению эффективности очистки сточных вод от красителей.

Ключевые слова: сточные воды, очистка, скоп, отход, красители, загрязняющие вещества, текстильная промышленность.

V. O. Sinkevich, L. A. Shibeka

Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

OPTIMISATION OF PROCESS OF TREATMENT OF THE SEWAGE, FORMED AT COLOURING AND FURNISH OF FABRICS

Abstract. We have considered the features of water consumption and water removal in the Republic of Belarus. Results of heat treated osprey application in the processes of sewage treatment formed at colouring and furnish of fabrics, are presented. It has been shown that the maintenance increase of osprey in the test does not lead to increase in efficiency of sewage treatment from dyes.

Keywords: wastewater, treatment, osprey, waste, dyes, contaminants, textile industry.

Водные ресурсы являются одними из ценных и необходимых для человека природных ресурсов. Вода используется как для удовлетворения хозяйственнопитьевых нужд, так и в производственной деятельности. Вода находит широкое применение в различных сферах народного хозяйства. Согласно данным статистической отчетности [1] в 2017 г. в Республике Беларусь из природных источников было добыто 1396 млн м³ воды. Основное ее количество было изъято из подземных источников — 810 млн м³. На хозяйственно-питьевые нужды, включая лечебные, было использовано 493 млн м³, на нужды рыбоводства — 335 млн м³, на нужды сельского хозяйства — 119 млн м³, на нужды промышленности и иные нужды — 317 млн м³ [1].

Общее водоотведение по Республике Беларусь в 2017 г. составило 1170 млн м³, при этом основное количество сточных вод было отведено в поверхностные водные объекты — 1054 млн м³. Вместе со сточными водами в водные объекты были сброшены растворенные и взвешенные органические и минеральные примеси. Поступление загрязняющих веществ со сточными водами в поверхностные водные объекты можно охарактеризовать следующими цифрами: БПК₅ — 10 тыс. т, минерализация — 417 тыс. т, сульфат-ионы — 49 тыс. т, хлорид-ионы — 69 тыс. т, ионы аммония — 6 тыс. т, взвешенные вещества — 16 тыс. т, синтетические поверхностно-активные вещества — 110 т, железо общее — 267 т, хром общий — 3 т, никель — 4 т, медь — 4 т, цинк — 29 т, свинец — 0,5 т [1].

Одной из отраслей народного хозяйства, характеризующейся разнообразным составом сбрасываемых сточных вод, является текстильная промышленность. Это обусловлено широким ассортиментом производимой продукции и, как следствие, разнообразным составом технологических растворов для окраски и отделки тканей. В составе данных технологических композиций входят красители, закрепители, стабилизаторы и другие компоненты. В конечном итоге данные соединения поступают в сточные воды.

Обычно предприятия по изготовлению текстильных изделий имеют собственные локальные очистные сооружения с многоступенчатой системой очистки. Для удаления загрязняющих веществ из сточных вод на данных предприятиях чаще всего используют механические и физико-химические методы, в том числе электрохимические. Несмотря на сложную систему очистки сточных вод, очищенные стоки характеризуются высокой цветностью и требуют доочистки на городских очистных сооружениях.

Цель работы — совершенствование процесса очистки сточных вод, образующихся при окраске и отделке тканей, за счет использования скопа в качестве сорбента.

Скоп — это отход производства, образующийся при очистке сточных вод на предприятиях по изготовлению бумаги и картона. Данный отход, согласно классификатора отходов Республики Беларусь, имеет 4-й класс опасности [2]. В настоящее время он практически не используется и подвергается захоронению на полигонах. Известно [3], что в составе скопа присутствуют компоненты макулатурного волокна (90 % от массы), что позволяет предположить наличие у него сорбционных свойств.

В работе проведены исследования по оценке эффективности очистки сточных вод от красителей с использованием скопа. Для исследований были отобраны образцы скопа, образующегося на одном из типовых предприятий по изготовлению картонно-бумажной продукции Республики Беларусь.

Установлено, что скоп характеризуется высокой влажностью (64,5 %) и высоким выходом летучих органических соединений (зольность образцов скопа составляет 34,8 %). Для получения стабильного сорбционного материала

проводили сушку скопа при температуре 140 ⁰С. С целью увеличения поверхности соприкосновения жидкой и твердой фаз высушенные образцы измельчали до размера частиц не более 1 мм. Высокий выход летучих органических веществ при прокаливании образцов сорбента подтверждает значительное содержание в составе скопа целлюлозных волокон.

Исследования проводили на модельных сточных водах, содержащих красители. Для оценки эффективности применения скопа для извлечения красящих веществ использовали красители, обладающие разными свойствами. В исследованиях применяли кислотный краситель беменикс серый C-BL и основной краситель метиленовый голубой. Концентрация красителя в растворе составляла 10 мг/дм³. Содержание скопа в пробе сточных вод составляло 2, 4, 6, 8 и 10 г/дм³.

Эффективность извлечения красителей из сточных вод оценивали по изменению оптической плотности воды до и после взаимодействия сорбента с раствором красителя. Эффективность очистки сточных вод от кислотного красителя (при различном содержании скопа в пробах) представлена на рис. 1.



Рис. 1. Эффективность очистки сточных вод от кислотного красителя Fig. 1. The effectiveness of wastewater treatment from acid dye

Из представленных результатов видно (рис. 1), что максимальная эффективность очистки сточных вод (92,3 %) от кислотного красителя (беменикс серый C-BL) наблюдается при содержании скопа в растворе в концентрации 2 г/дм³. Минимальная степень очистки (56,4 %) имеет место при концентрации скопа в пробе 4 г/дм³. Эффективность очистки сточных вод от кислотного красителя при содержании скопа в растворе 6, 8 и 10 г/дм³ практически не изменяется и составляет порядка 65 %.

Наблюдаемое снижение эффективности очистки сточных вод от кислотного красителя при увеличении содержания скопа в растворе от 2 до 4 г/дм³, вероятно, обусловлено возможным вторичным загрязнением воды волокнистыми компонентами, входящими в состав скопа. Это увеличивает мутность воды и сказывается на оптической плотности раствора. Последующее

увеличение содержания скопа от 4 до 10 г/дм³ в пробе приводит к определенной агломерации волокон скопа между собой и более эффективному осаждению их под действием силы тяжести. Это снижает мутность раствора, увеличивает его прозрачность и способствует росту эффективности очистки воды за счет вовлечения в процесс осаждения частиц красителя. Следует отметить, что увеличение содержания скопа в пробе в процессе проведения очистки воды от красителей вызывает необходимость дополнительных материальных и энергетических затрат на стадии подготовки скопа (его сушки) к использованию в качестве сорбента и последующей обработки, поскольку отработанный сорбент не подвергается регенерации.

На рисунке 2 показано изменение эффективности очистки сточных вод от основного красителя (метиленовый голубой) при изменении содержания скопа в растворе от 2 до 10 г/дм³.

Степень





Из представленных результатов видно, что степень очистки сточных вод от основного красителя при изменении содержания скопа в растворе практически не изменяется и составляет 66–72 %. Как и в случае кислотного красителя, наблюдается незначительное снижение степени очистки воды при увеличении содержания скопа от 2 до 4 г/дм³ и последующее возрастание эффективности очистки при изменении содержания скопа от 4 до 6 г/дм³. Фиксируемые изменения эффективности очистки сточных вод от основного красителя, с использованием скопа, вероятно, объясняются процессами, описанными выше в отношении кислотного красителя.

Применение скопа в качестве сорбента для извлечения красителей из сточных вод позволит снизить нагрузку на земельные ресурсы предприятий по изготовлению картонно-бумажной продукции (поскольку уменьшится

количество захораниваемого скопа), сэкономить денежные средства на закупку новых сорбционных материалов и увеличить степень очистки сточных вод от красителей предприятий текстильной промышленности.

Следует также отметить, что в процессе использования скопа для очистки сточных вод от красителей будет образовываться отработанный сорбент, насыщенный красителями. Данный отход требует специального обращения, включая стадии обезвоживания и обезвреживания. В качестве метода обезвреживания отработанного сорбента можно рассматривать вариант его сжигания с кородревесными материалами.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что скоп может найти применение в процессах очистки сточных вод от красителей. Оптимальным рекомендуемым содержанием скопа в растворе является доза 2 г/дм³. Более эффективным является применение скопа в отношении кислотных красителей.

Литература

- 1. Охрана окружающей среды в Республике Беларусь. Статистический сборник. Минск: Национальный статистический комитет Республики Беларусь, 2018. 227 с.
- 2. Об утверждении классификатора отходов, образующихся в Республике Беларусь: Постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь № 85 от 08.11.2007 г. (в ред. постановлений Минприроды от 30.06.2009 г. № 48, от 31.12.2010 г. № 63, от 07.03.2012 г. № 8). 94 с.
- 3. Ширинкина Е. С., Айтжанова У. М. Переработка скопа, образующегося в технологическом процессе картонно-бумажного производства // European science. 2016. № 2 (12). С. 13–16.

Сведения об авторах

Синькевич Виктория Олеговна

студентка, Белорусский государственный технологический университет, г. Минск Шибека Людмила Анатольевна

кандидат химических наук, доцент, Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Shibekal@mail.ru

Sinkevich Viktoria Olegovna

Student, Belarusian State Technological University, Minsk Shibeka Ludmila Anatolevna

PhD (Chem.), Associate Professor, Belarusian State Technological University, Minsk, Shibekal@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.323-329 УДК 535:361:456.34:882

Н. В. Сидоров¹, М. В. Смирнов¹, М. Н. Палатников¹, В. Б. Пикулев²

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия ²Петрозаводский государственный университет. г. Петрозаводск. Россия

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

Аннотация. Исследовались люминесцентные свойства стехиометрических и конгруэнтного кристаллов ниобата лития, полученных по разным технологиям. Было обнаружено, что спектры стехиометрических кристаллов смещены на ≈ 7 нм относительно спектра конгруэнтного кристалла. Показано, что полосы люминесценции при 423 и 443 нм связаны с центрами свечения от разных пар Nb⁴⁺-O⁻ в основном ниобиевом октаэдре и не зависят от стехиометрии и способа выращивания кристалла. Дефектам V_L и Nb_L соответствуют максимумы при 495 и 532 нм.

Ключевые слова: фотолюминесценция, монокристалл, ниобат лития, центры люминесценции, дефекты.

N. V. Sidorov¹, M. V. Smirnov¹, M. N. Palatnikov¹, V. B. Pikulev²

¹Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

²Petrozavodsck State University, Petrozavodsk, Russia

LUMINESCENT PROPERTIES OF NOMINALLY PURE LITHIUM NIOBATE SINGLE CRYSTALS OF DIFFERENT ORIGINS

Abstract. In the paper luminescent properties of stoichiometric and congruent crystals grown by different technologies, were observed. It was found that the photoluminescent spectra of stoichiometric crystals were shifted by \approx 7 nm relative to one of congruent crystal. The emission bands at 423 and 443 nm were caused by luminescent centers of different pairs of Nb⁴⁺-O⁻ in based niobium octahedron and did not depend on stoichiometry and growth method. The peaks at 495 and 532 nm were attributed to V_{Li} and Nb_{Li} defects, respectively.

Keywords: photoluminescence, single crystal, lithium niobate, luminescence centers, defects.

Кристаллы ниобата лития (LiNbO3) находят широкое применение в интегральной оптике, лазерной и электронной технике благодаря уникальному сочетанию сегнето-, пьезо-, пироэлектрических и нелинейно-оптических свойств. В качестве материалов с периодически поляризованными структурами для преобразования оптического излучения перспективны кристаллы, близкие по составу к стехиометрическим ($R = \text{Li} / \text{Nb} \approx 1$), поскольку они обладают низким значением коэрцитивного поля (≈ 3 кВ/мм), более высокими электрооптическими коэффициентами по сравнению с конгруэнтными кристаллами (R = 0.946) [1]. Особенности технологий оптического материала на основе монокристалла LiNbO₃ с заданными физическими характеристиками определяются в том числе наличием собственных и примесных дефектов в кристаллической решетке. Ниобат лития — нестехиометрическая фаза переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме. Эта особенность позволяет, изменяя отношение Li / Nb, регулировать состояние его дефектной структуры. Идеальный стехиометрический кристалл характеризуется строго упорядоченной катионной подрешёткой вдоль полярной оси и отсутствием точечных дефектов
катионной подрешетки. В реальных кристаллах LiNbO₃ ($R \approx 1$) всегда присутствуют незначительное количество дефектов Nb_{Li}, V_{Li}, и др. [1–3]. Нарушение стехиометрии (R < 1) приводит к появлению точечных дефектов в катионной подрешетке, основными из которых являются дефекты Nb_{Li} — ионы Nb⁵⁺ в позициях ионов Li⁺ [1]. Для сохранения электронейтральности кристалла при появлении дефектов Nb_{Li} образуются преимущественно либо вакансии по литию V_{Li} (модель литиевых вакансий) [4], либо вакансии по ниобию V_{Nb} (модель ниобиевых вакансий) [2]. Многообразие дефектов приводит к появлению новых локальных энергетических уровней в запрещённой зоне и создает в кристалле LiNbO₃ множественные люминесцентные центры (центры свечения). При этом состояние дефектной структуры кристалла, а следовательно, и его люминесцентные свойства существенно определяются еще технологическими факторами.

В данной работе исследованы люминесцентные свойства номинально чистых монокристаллов LiNbO3 различного генезиса. Кристаллы выращивались по единой методике в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке «Кристалл-2». Конгруэнтные кристаллы (LiNbO_{3конг.}) выращивались ИЗ расплава 0,946). Выращивание кристаллов конгруэнтного (R= стехиометрического состава осуществлялось двумя способами: из расплава с 58,6 мол. % Li₂O (LiNbO_{3crex.}) и методом HTTSSG (High temperature top speed solution growth) из расплава конгруэнтного состава с добавлением щелочного флюса K₂O (≈ 6,0 мол. %) (LiNbO₃: K₂O 6,0 мол. %) [3]. Во всех случаях использовалась гранулированная шихта ниобата лития, синтезированная в ИХТРЭМС КНЦ РАН [5]. Подробно методика выращивания монокристаллов и приготовление шихты описаны в работе [6].

Методом высокотемпературного электродиффузионного отжига проводилась монодоменизация кристаллов. Контроль степени монодоменности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля (*d*_{333ст}) кристаллической були.

Образцы для исследований имели форму прямоугольных параллелепипедов (размеры ~ 8 · 7 · 6 мм³), ребра которых совпадали по направлению с кристаллографическими осями X, Y, Z (Z — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались.

Регистрация спектров фотолюминесценции производилась спектрографом SL100M (Solar TII) с ПЗС-детектором (FLICCDML0673710) в интервале длин волн от 380 до 700 нм. В качестве источника возбуждения использовался непрерывный He-Cd-лазер ($\lambda_{возб.}$ = 325 нм) мощностью 15 мВт. Для уменьшения случайных флуктуаций сигнала ПЗС-матрица охлаждалась элементом Пельтье до -30 C⁰. Время экспозиции равно 1 сек. Ширина входной щели монохроматора равна 0,25 мм. Каждый фотолюминесцентный спектр исправлялся на фоновый сигнал.

На рисунке приставлены спектры фотолюминесценции кристаллов ниобата лития стехиометрического (LiNbO_{3стех}.) и конгруэнтного (LiNbO_{3конг}.) состава, а также спектры кристалла, выращенного по методике HTTSSG (LiNbO₃: K₂O 6,0 мол. %). Максимум при 650 нм соответствует генерации второй гармоники лазерного источника возбуждения. В таблице для исследуемых кристаллов приведены спектральные характеристики (относительная интенсивность, длина волны, ширина) элементарных полос излучения после

разложения экспериментальных спектров фотолюминесценции на составляющие. На вставке рисунка представлена зависимость относительной интенсивности от длины волны отдельных максимумов после разложения спектров фотолюминесценции исследуемых кристаллов LiNbO₃ на составляющие.



Спектры фотолюминесценции кристаллов LiNbO_{3конг}. (1), LiNbO_{3стех}. (2), LiNbO₃: K₂O 6,0 мол. % (3). Зависимость относительной интенсивности от длины волны отдельных максимумов (вставка) The photoluminescence spectra of crystals LiNbO_{3cong}. (1), LiNbO_{3stoich}. (2), LiNbO₃: K₂O 6,0 mol. % (3). The dependence of the relative intensity on the wavelength of the individual maxima (inset)

Относительная интенсивность ($I_{\text{отн.}}$), ширина (S, нм) и длина волны (λ , нм) отдельных полос люминесценции кристаллов LiNbO₃ после разложения всего спектра на составляющие The relative intensity (I), width (S, nm) and wavelength (λ , nm) of individual luminescence bands of LiNbO₃ crystals after the decomposition of the entire spectrum into components

Полоса излучения		1	2	3	4	5	6	7	8
LiNbO _{3crex.}	$I_{\text{отн.}}$	0,076	0,712	0,745	0,555	0,211	0,085	0,030	0,042
	λ, нм	384,0	421,5	443,0	466,2	496,5	532,0	575,0	652,1
	<i>S</i> , нм	39,8	22,1	24,7	35,8	40,5	48,6	53,6	145,5
LiNbO ₃ : K ₂ O 6,0	$I_{\text{отн.}}$	0,047	0,658	0,873	0,484	0,264	0,146	0,077	0,042
мол. %	λ, нм	388,2	419,3	442,3	468,5	495,1	530,6	579,1	647,6
	<i>S</i> , нм	30,0	20,6	28,1	30,3	38,6	54,0	59,7	117,7
LiNbO _{3koht} .	$I_{\text{отн.}}$	—	0,536	0,887	0,464	0,134	0,038	_	
	λ, нм	_	413,5	435,5	464,4	499,1	537,7	_	_
	<i>S</i> , нм	_	19,2	28,8	37,4	36,2	48,6	_	_

Из рисунка видно, что для всех исследуемых кристаллов наблюдается широкая полоса люминесценции с максимумом в синей области спектра и двумя побочными максимумами по обеим сторонам от главного (рисунок). Кроме того, по мере увеличения длины волны от 475 до 675 нм наблюдается падение относительной интенсивности «хвоста» люминесценции, в то время как в коротковолновой области спектра происходит резкий спад от 415 до 380 нм (рисунок, вставка). Для кристаллов стехиометрического состава наблюдается ряд дополнительных полос люминесценции в ближней УФ (384–388,2 нм), красной (575–579,1 нм) и ближней ИК (647,6–652,1 нм) областях спектра (рис., табл.).

Основной максимум в спектре при 443 нм обусловлен излучательной рекомбинацией электронно-дырочной пары Nb⁴⁺-О⁻ в основном ниобиевом Количество таких центров свечения октаэдре [7]. должно зависеть от стехиометрии кристалла. Так, в конгруэнтном кристалле (R = 0.946) избыточный ниобий стремится занять позиции лития, что приводит к образованию дефекта Nb_{Li}. Авторами работ [7] предложено, что эмиссия с участием Nb_{Li} наблюдается при 520 нм. Максимум люминесценции при ~ 530,6–537,7 нм наиболее близок к данной полосе излучения. Однако доминирующая полоса излучения при 443 нм присутствует как в стехиометрическом, так и в конгруэнтном кристаллах (рис.). Так как отношение центров с участием NbLi и количества люминесцентных центров Nb⁴⁺-O⁻ по данным работы [4] составляет 6,4 %, что само по себе говорит о доминирующем положении последних в спектрах фотолюминесценции исследуемых кристаллов (рис.). При этом для сохранения электронейтральности кристалла образуются три вакансии по литию V_{Li} [4]. Число таких дефектов будет больше относительно центров свечения NbLi, и можно предположить, что люминесценция с максимумом при ~ 495,1–499,1 нм соответствует люминесцентным центрам с участием V_{Li}. Кроме того, если считать, что относительная интенсивность полосы люминесценции соответствует количеству центров свечения, и предположить, что центры свечения NbLi приводят к появлению V_{Li}, то, используя данные таблицы, можно рассчитать отклонение от модели литиевых вакансий в зависимости от исследуемого кристалла. Таким образом, рассчитанное отклонение составляет для LiNbO_{3crex.} $\Delta_{Li crex.} = 0,17,$ для LiNbO_{3конг.} $\Delta_{Li \ KOHr.}$ = -0,18, для LiNbO₃: K₂O 6,0 мол. % $\Delta_{Li \ K2O}$ =0,40. Знак «минус» соответствует дефициту V_{Li}.

Стоит отметить, что если дефектное состояние кристалла описывать моделью литиевых вакансий [2], то в конгруэнтном кристалле наблюдается дефицит вакансий по литию, а в стехиометрическом наоборот. Такая зависимость указывает на то, что в конгруэнтном кристалле может существовать не только вакансии по литию, но и образовываться вакансии по ниобию. Избыток V_{Li} в LiNbO_{3 стех.} говорит о том, что существует дополнительные дефекты в основных позициях катиона лития, которые приводят к образованию дополнительных V_{Li} . Как известно, примесь в виде трехвалентного многозарядного катиона (Fe и др.) увеличивает эффект фоторефракция [1]. Таким ионам энергетически выгодно заселять позиции лития, что приводит к образованию дополнительного избытка вакансий по литию. Для кристалла, полученного методом HTTSSG, значение отклонения от литиевой модели значительно. В работе указано [3], что существует три основные позиции атома водорода в структуре кристалла, которые наиболее выражены для кристалла LiNbO₃ : K₂O 6,0 мол. % обладает более высокой оптической

однородностью по сравнению с кристаллом LiNbO3стех, что говорит о наличии менее искажённой анионной подрешётки. Следовательно, можно сказать что интенсивности люминесценции увеличение относительной полос в длинноволновой области спектра кристалла LiNbO3 : K2O 6,0 мол. % обусловлено как влиянием атомов водорода, так и силами кристаллического поля в кислородных октаэдрах, которая максимальна в LiNbO₃ : K₂O 6,0 мол. % относительно остальных исследуемых кристаллов. Малая интенсивность излучения в конгруэнтном кристалле центров с участием V_{Li} и Nb_{Li} происходит преимущественно из-за рассеяния большей части поглощенной энергии на колебаниях кристаллической решётки, так как в работе [4] указано, что литиевый октаэдр больше по сравнению с ниобиевым, в котором тепловые колебания катиона ниобия примерно в 7 раз меньше, чем в позиции лития.

Полоса излучения при 422 нм также наблюдается на всех спектрах фотолюминесценции LiNbO₃. В кристаллической решётке в ниобиевом октаэдре существует два разных расстояния между октаэдрическим ниобием и окружающим его кислородом. Короткое расстояние равно 1,879 Å, образует ковалентную связь, а длинная связь, равная 2,126 Å, имеет электростатический характер [4]. Следовательно, природу полосы излучения при 422 нм в спектрах фотолюминесценции исследуемых кристаллов можно объяснить излучательной рекомбинацией между другой парой Nb⁴⁺-O⁻. Из рисунка на вставке видно, что вклад в люминесценцию основных полос излучения для LiNbO_{3стех}. практически одинаков, что говорит о равной вероятности испускания поглощенной энергии двух пар Nb⁴⁺-O⁻. Такая особенность может быть обусловлена наличием более правильной формы кислородного окружения и положением атомов ниобия близко к центросимметричному положению в октаэдрическом окружении.

Из рисунка видно, что спектры фотолюминесценции кристаллов стехиометрического состава смещены в длинноволновую часть спектра относительно конгруэнтного состава на 6,8 нм для LiNbO₃: K₂O 6,0 мол. % и на 7,5 нм для LiNbO_{3crex}. Смещение максимумов в спектре хорошо коррелирует со смещением в крае фундаментального поглощения кристалла LiNbO₃ при изменении стехиометрии, исследованном в работах [8, 9]. При этом смещение края фундаментального поглощения LiNbO_{3crex}. по сравнению с конгруэнтным кристаллом достигает 25,8 нм. Эффект смещения может быть обусловлен изменением поляризуемости октаэдров O₆ при изменении состава кристалла.

Таким образом, нами показано, что в длинноволновой области спектра центры люминесценции кристалла конгруэнтного состава LiNbO_{3конг}. тушатся за счёт рассеяния энергии на колебаниях кристаллической решётки по сравнению с исследованными кристаллами стехиометрического состава. При этом доминирующие центры свечения при 423 и 443 нм связаны с излучательной рекомбинацией между электронно-дырочными парами Nb⁴⁺-O⁻ в основном ниобиевом октаэдре и не зависят от стехиометрии и метода выращивания LiNbO₃. Центры люминесценции с участием V_{Li} и Nb_{Li} излучают при 495 и 532 нм соответственно. Согласно модели литиевых вакансий, в кристалле LiNbO_{3конг}. присутствуют одновременно и V_{Li}-, и V_{Nb}-дефекты; а в кристалле LiNbO_{3стех} в основных позиция лития присутствуют дополнительные примесные ионы, которые увеличивают избыток дефектов V_{Li}. В кристалле LiNbO₃: K₂O 6,0 мол. % на люминесценцию в длинноволновой области спектра влияют, кроме того, атомы водорода и более правильная форма кислородных октаэдров. Обнаружено общее смещение всего спектра люминесценции стехиометрических кристаллов по сравнению со спектром конгруэнтного кристалла. Для стехиометрических кристаллов, выращенных из конгруэнтного расплава с добавлением 6 мол. % флюса К₂O, смещение составляет 6,8 нм. Для стехиометрических кристаллов, выращенных из расплава с 58,6 мол. % Li₂O, — 7,5 нм.

Литература

- Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров и др. М.: Наука, 2003. 255 с.
- Peterson G. E. Carnevale A. ⁹³Nb NMR linewidths in nonstoichiometric lithium niobate // J. Chem. Phys. 1972. 56. P. 4848–4851.
- 3. Комплексные дефекты в стехиометрических кристаллах ниобата лития, полученных по разным технологиям / Н. В. Сидоров и др. // Неорганические материалы. 2019. Т. 55, № 4. С. 395–399.
- 4. Abrahams S. C., Marsh P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate // Acta. Cryst. 1986. B42. P. 61–68.
- 5. Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития / М. Н. Палатников и др. // Перспективные материалы. 2011. № 2. С. 93–97.
- 6. Палатников М. Н. Материалы электронной техники на основе сегнетоэлектрических монокристаллов и керамических твёрдых растворов ниобатов-танталатов щелочных металлов с микро- и наноструктурами: автореф. дис. ... д-ра тех. наук. Апатиты, 2010. 47 с.
- 7. Krol D. M., Blasse G., Powell R. C. The influence of the Li / Nb ratio on the luminescence properties of LiNbO₃ // J. Chem. Phys. 1980. 73 (1). P. 163–166.
- 8. Фотоэлектрические поля и ширина запрещённой зоны в кристаллах ниобата лития / Н. В. Сидоров и др. // Неорганические материалы. 2018. Т. 54, № 6. С. 611–615.
- 9. Крук А. А. Структурный беспорядок и оптические процессы в кристаллах ниобата лития с низким эффектом фоторефракции: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Апатиты, 2015. 170 с.

Сведения об авторах

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, sidorov@chemy.kolasc.net.ru

Палатников Михаил Николаевич

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

Пикулев Виталий Борисович

кандидат физико-математических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, pikulev@petrsu.ru

Смирнов Максим Владимирович

аспирант, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, max-17000@yandex.ru

Sidorov Nikolay Vasilievich

Dr. Sci. (Phys. & Math.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, sidorov@chemy.kolasc.net.ru **Palatnikov Michail Nikolaevich**

Dr. Sci. (Eng.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, palat_mn@chemy.kolasc.net.ru **Pikulev Vitaly Borisovich**

PhD (Phys. & Math.), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, pikulev@petrsu.ru Smirnov Maxim Vladimirovich

Postgraduate, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, max-17000@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.329-332 УДК 546.831.4, 666.9-12

С. В. Смирнов, Т. О. Оболкина, М. А. Гольдберг, О. С. Антонова, Д. Д. Титов Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва. Россия

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОСТАВОВ ПОЛИМЕР — КЕРАМИКА ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ МЕТОДОМ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ

Аннотация. Разработаны композиционные составы, содержащие керамические частицы, для печати 3D. Синтезированы и исследованы составы полимер — керамика (ZrO₂, трикальцийфосфат), обладающие низкой вязкостью и седиментационной устойчивостью. На основании разработанных полимерных композиций (20, 30 и 40 об. % керамических частиц) была произведена печать композиционных образцов размером 10 х 10 х 10 мм, содержащих сквозные отверстия размером менее 1 мм.

Ключевые слова: микростереолитография, композиты, органические полимеры, керамика.

S. V. Smirnov, T. O. Obolkina, M. A. Goldberg, O. S. Antonova, D. D. Titov *Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

DEVELOPMENT AND RESEARCH OF COMPOSITE POLYMER — CERAMICS MATERIALS FOR 3D PRINTING BY STERIOLITHOGRAPHY METHOD

Abstract. The composite materials containing ceramic particles have been developed for 3D printing. Polymer — ceramic compositions (ZrO_2 , tricalcium phosphate) with low viscosity and sedimentation stability have been synthesized and investigated. Based on the developed polymer compositions (20, 30 and 40 vol.% of ceramic particles), composite samples of 10 x 10 x 10 mm in size containing through holes less than 1 mm in size were printed.

Keywords: microstereolithography, composites, organic polymers, ceramics.

Решить проблему создания заданных структур и форм керамических материалов с высоким разрешением стало возможно с использованием аддитивных технологий с применением 3D-принтеров и программного моделирования формы и структуры образца.

Однако до настоящего времени остаются серьезные проблемы, возникающие при использовании 3D-печати, связанные с отсутствием пластичности керамики и очень высокими температурами спекания [1]. Поэтому для получения керамических 3D-моделей используются методы, в которых присутствуют вязкие пластичные среды, что позволяет решить проблему хрупкости керамических материалов. Для формования образцов используют специальные растворы или суспензии, содержащие керамические частицы совместно с пластичными полимерами. Последние в процессе печати или сразу после печати переходят в твердые состояния (полимеризация, загустевание в результате удаления части растворителя и др.). В результате образуется твердый композит полимер — керамика заданной формы, в котором частицы керамики связаны между собой полимерной матрицей. Основные методы печати 3D-керамики — метод стереолитографии (SLA), метод проекционной микростереолитографии РµSL, прямая печать «чернилами» (DIW), метод электродинамической печати (EHDP).

Проекционная микростереолитографии (РµSL) позволяет быстро создавать сложные трехмерные микроструктуры с минимальным размером до 1 мкм в слой за слоем [2]. Подобно обычным SLA-методам, РµSL представляет собой фотонной технологию 3D-печати, основанную на индуцированной полимеризации жидких светочувствительных материалов. Разница заключается в том, что PµSL проецирует ультрафиолетовый свет через проектор, что позволяет полимеризовать целые сечения при одноразовой экспозиции, в то время как традиционный метод SLA основан на использовании УФизлучения для избирательного отверждения светочувствительных материалов последовательного отслеживания 2D-сечений 3D-модели. После путем полимеризации слоя (сечения), образец опускается в ванну со смолой, которая образует новый слой с последующей его полимеризацией. После чего процесс многократно повторяется до завершения 3D-печати объекта. РµSL сочетает в себе преимущества И традиционной SLA, И проекционной литографии с высокопроизводительным изготовлением сложных 3D-объектов на микромасштабном уровне. Для РµSL доступно множество функциональных материалов, в том числе полимеры и полимер-керамические композиции. Таким образом, РµSL можно считать перспективным, относительно простым методом, позволяющим быстро получать керамические материалы и изделия технологией 3D-печати с высоким разрешением.

Однако в настоящее время процесс печати трехмерных керамических конструкций имеет существенные ограничения, вызванные сложностью получения заготовок с плотным контактом между керамическими частицами. Это приводит к образованию дефектов (трещин, деформации, разрушению) на последующих стадиях после формования изделий (при удалени связующего полимера и при спекании керамики) [3].

В настоящей работе были проведены исследования влияния частиц керамики на основе ZrO₂ и трикальцийфосфата (ТКФ), полученных методом химического осаждения, на седиментационную устойчивость суспензий в зависимости от концентрации компонентов. Керамические частицы вводили в количестве 20, 30 и 40 об. % в светоотверждающие смолы, используемые в РµSL-технологии. Для повышения устойчивости в композиции добавляли органические ПАВ в виде солей кислот (стеариновой, лимонной и др.). Также

проводили исследования по снижению вязкости систем полимер — керамика. Для этого керамические порошки специально обрабатывали с целью нанесения на них органической прослойки, например олеиновой кислоты. В результате проведенной работы были разработаны составы полимер — керамика (ZrO₂, TKΦ), обладающие низкой вязкостью и седиментационной устойчивостью (рис. 1).



Рис. 1. Зависимость вязкости суспензии от объёмной доли ZrO₂ и ТКФ (сплошная линия), с обработкой олеиновой кислотой (пунктир)
Fig. 1. The dependence of the suspension viscosity on the volume fraction of ZrO₂ and TKF (solid line), the treated oleic complex (dotted line)

На основании разработанных полимерных композиций (20, 30 и 40 об. % керамических частиц) была произведена печать композиционных образцов размером 10 х 10 х 10 мм, содержащих сквозные отверстия (рис. 2).



Рис. 2. Печать композиционных образцов ТКФ — полимер, 40 об. % ТКФ (*a*), микроструктура композита (20 об. % ТКФ) Fig. 2. Printing composite samples TKF-polymer, 40 vol. % TKF (*a*),

the microstructure of the composite (20 vol. % TKF)

Прикладная значимость проведенных работ заключается в возможности получения новых прочных и трещиностойких материалов для медицины (имплантаты для суставов на основе дикосида циркония) и остеокондуктивных материалов на основе ТКФ с заданной пористой архитектурой. Материалы предположительно будут иметь высокий инновационный потенциал благодаря получению сложных форм с возможностью детализации отдельных элементов с точностью до 10–50 мкм, что невозможно достичь традиционными методами без использования аддитивных технологий.

Синтез и исследование композиционных материалов полимер — керамики выполнено при финансовой поддержке РФФИ грант № 18-29-11053 мк. Исселедование нанодисперсных порошков ZrO₂ было выполнено при финансовой поддержке стипендии Президента СП-3724.2018.4.

Литература

- 1. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics / Z. C. Eckel et al. // Science. 2016. Vol. 351, No. 6268. C. 58–62.
- 2. Ultralight, ultrastiff mechanical metamaterials / X. Zheng et al. // Science. 2014. Vol 344. P. 1373–1377.
- Preparation of a defect-free alumina cutting tool via additive manufacturing based on stereolithography — Optimization of the drying and debinding processes / M. Zhou et al. //Ceramics International. 2016. Vol. 42, No. 10. P. 11598–11602.

Сведения об авторах

Смирнов Сергей Валерьевич

аспирант, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, serega_smirnov92@mail.ru

Оболкина Татьяна Олеговна

аспирант, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, tobolkina@imet.ac.ru

Гольдберг Маргарита Александровна

кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, naiv.syper@gmail.com

Антонова Ольга Алексеевна

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, osantonova@yandex.ru

osantonova@yandex.ru

Титов Дмитрий Дмитриевич

кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, dtitov@imet.ac.ru

Smirnov Sergey Valerievich

Postgraduate, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, serega_smirnov92@mail.ru

Obolkina Tatyana Olegovna

Postgraduate, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, tobolkina@imet.ac.ru

Goldberg Margarita Alexandrovna

PhD (Eng.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, naiv.syper@gmail.com

Antonova Olga Alekseevna

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, osantonova@yandex.ru

Titov Dmitry Dmitrievich

PhD (Eng.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, dtitov@imet.ac.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.333-340 УДК 66.094.6:66.061.352

А. Ю. Соколов^{1, 2}, Д. В. Валеев³, А. Г. Касиков²

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, Россия ²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия ³Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия

ЭКСТРАКЦИЯ ЖЕЛЕЗА (III) ОКТИЛОВЫМ СПИРТОМ И ЕГО СМЕСЬЮ С АЛИФАТИЧЕСКИМ РАЗБАВИТЕЛЕМ ИЗ РАСТВОРОВ ОТ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ БОКСИТА ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ

Аннотация. Показана возможность удаления железа(III) из боксита методом выщелачивания соляной кислотой. Изучено экстракционное извлечение железа из раствора октиловым спиртом. Установлено влияние разбавления октанола-1 и его предварительной обработки соляной кислотой на процесс экстракции.

Ключевые слова: боксит, выщелачивание, экстракция, железо (III).

A. Yu. Sokolov^{1, 2}, D. V. Valeev³, A. G. Kasikov²

¹Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia ²Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia ³Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences,

Moscow, Russia

EXTRACTION OF IRON (III) BY OCTYL ALCOHOL AND ITS MIXTURE WITH ALIPHATIC SOLVENT FROM SOLUTIONS FROM LEACHING OF BAUXITE WITH HYDROCHLORIC ACID

Abstract. The paper shows the possibility of removing iron (III) from bauxite by leaching with hydrochloric acid. The extraction of iron from solution by octyl alcohol was studied. The effect of diluting octanol-1 and its preliminary processing with hydrochloric acid on the extraction process have been established.

Keywords: bauxite, leaching, extraction, iron (III).

За последние годы наблюдается постепенное снижение предложения бокситового сырья для производства глинозёма с одновременным ухудшением его качества. Спад вызван истощением традиционной сырьевой базы заводов, расположенных в Сибири и Северо-Западном регионе. При поставках алюминиевой руды из отдалённых регионов или импорте возникает вопрос о рентабельности производства в связи с многократно возрастающими затратами на перевозку сырья. Суммарная протяжённость некоторых логистических потоков по схеме рудник — глинозёмный завод — алюминиевый завод может составлять около 15 тыс. км [1].

С целью уменьшения затрат на транспортировку сырья ведутся разработки по получению глинозёма из нетрадиционного вторичного сырья, запасы которого в России велики (глины, низкосортные бокситы, золы от сжигания углей и пр.). Но из-за высокого содержания кремния во вторичном сырье его переработка по щелочному способу (способу Байера) нецелесообразна из-за высокого расхода [2]. Данный факт объясняет возрастающий интерес к кислотным способам переработки боксита, особенно к солянокислотным [3, 4].

Одной из проблем при кислотной переработке алюмосодержащего сырья является необходимость утилизации больших объемов железа. Гидролитическая очистка кислых растворов от железа в данном случае нецелесообразна из-за необходимости предварительной нейтрализации больших количеств кислоты.

Альтернативным способом очистки растворов от железа является жидкостная экстракция [5]. Для извлечения железа (III) из солянокислых алюмосодержащих растворов его экстракцию проводили различными видами экстрагентов. Авторы работы [6] извлекали железо (III) экстрагентом Alamine 336. При этом степень его извлечения в органическую фазу составила 99,8 %. Проведено сравнение экстракционной способности экстрагентов Aliquat 336 и Сурhos IL 101 [7]. Показана высокая селективность обоих экстрагентов, обеспечивающих практически полный переход железа (III) в органическую фазу при нескольких циклах экстракции, при этом алюминий и примесные металлы практически не экстрагируются. Однако для всех трёх указанных типов экстрагентов затруднён процесс реэкстракции [7].

Улучшить реэкстракцию возможно при использовании бинарных экстрагентов на основе карбоксилатов триалкиламмония, однако реэкстракция эффективно протекает только при высокой температуре [5].

Кроме того, известен способ экстракционного извлечения железа (III) из хлоридных растворов, содержащих алюминий, нейтральными экстрагентами: ТБФ, диэтилкетоном и циклогексаноном [8]. Наиболее селективным реагентом среди представленных оказался циклогексанон (коэффициент разделения $\beta = 126,8$), в то время как у ТБФ и диэтилкетона значение β соответственно 33,4 и 27,0. Однако циклогексанон является легковоспламеняющейся жидкостью (температура вспышки 44 °C) и характеризуется высокой растворимостью в воде (25 г·дм⁻³ при 25 °C) [9].

К нейтральным экстрагентам также относятся алифатические спирты, которые обладают при высоком хлоридном фоне высокой экстракционной способностью по отношению к железу (III) [10, 11].

В данной работе изучена возможность экстракционного извлечения железа (III) из растворов выщелачивания боксита октанолом и его смесью с алифатическим разбавителем.

Оборудование и реактивы

Для извлечения железа (III) использовали раствор от выщелачивания Североонежского боксита HCl ≈ 6 моль \cdot дм⁻³. Основными минералами, входящими в состав боксита, являются, в мас. %: бемит AlO(OH) ~ 50, каолинит Al₂Si₂O₅(OH)₄ ~ 27, гиббсит Al(OH)₃ ~ 9, гетит FeOOH ~ 5, гематит Fe₂O₃ ~ 4, анатаз TiO₂ ~ 3. Химический состав боксита представлен в табл. 1. Исследуемый боксит относится к низкосортным высококремнистым бокситам, что связано с присутствием в нём в большом количестве трудновскрываемых минералов (бемита и каолинита) [9].

Таблица 1

Химический состав боксита Североонежского месторождения

Table 1

The chemical composition of bauxite of the Severoonezhsky field

Вещество	Al_2O_3	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Cr_2O_3	MgO	Ni	Ппп*
Содержание, %	50,00	20,00	7,94	2,94	0,88	0,86	0,52	0,06	15,6

*Ппп — потери при прокаливании при 1000 °С.

В качестве экстрагентов использовали октанол-1 («Ч», производства ЗАО «Вектон», Россия), а для его разбавления фирменный растворитель, состоящий из смеси алифатических углеводородов фракции C₁₁–C₁₅ Isopar L производства ExxonMobil Chemical, Бельгия. Некоторые физические свойства органических реагентов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Некоторые физические свойства органических реагентов [9, 12] *Table 2*

Some physical properties of organic reagents [9, 12]

Реагент	Молярная масса, г∙моль ⁻¹	Температура вспышки, °С	Растворимость, г.дм ⁻³ , 20 °С	Плотность, г·см ⁻³ , 20 °С	Вязкость, мПа∙с, 25 °С
Октанол	130,136	81	0,54	0,829	7,288
Isopar L	172,000	68	Незначительная	0,77	1,286

Концентрацию железа в водной фазе определяли методом атомноабсорбционной спектрометрии на приборе AAnalyst 400 (США), а алюминия методом атомно-эмиссионной спектрометрии на эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICPE-9000 фирмы Shimadzu (Япония). Концентрацию металлов в органической фазе определяли по разнице их содержания в исходном растворе и рафинате.

Методика эксперимента

Выщелачивание боксита проводили раствором соляной кислоты с концентрацией 6–7 моль дм⁻³. Выбор концентрации кислоты обусловлен последующей экстракцией железа из раствора выщелачивания. Схема установки для выщелачивания показана на рис. 1. Боксит крупностью < 0,1 мм высыпали в реактор, наливали раствор HCl в соотношении T : $\mathcal{K} = 1 : 5$. Смесь нагревали до 80 °C и проводили выщелачивание в течение двух часов. По окончании выщелачивания смесь фильтровали на воронке Бюхнера с использованием вакуумного насоса. Фильтрат отправляли на стадию экстракции железа, а осадок промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 105 °C до постоянной массы.

Жидкостную экстракцию проводили интенсивным встряхиванием смеси водной и органической фаз при различных соотношениях О : В в течение 5 мин при температуре 25 °C. Реэкстракцию промытой органической фазы проводили дистиллированной водой в течение 5 мин при температуре 25 °C. После расслоения фаз отделяли органическую фазу от водной.

Полученные результаты и их обсуждение

В ходе работы изучено влияние крупности боксита на его выщелачивание. Обнаружено, что при размере частиц 74–100 мкм извлечение Fe 6-молярной HCl в раствор составляет 72 %, а частиц с размером < 74 мкм — 83 %. Извлечение алюминия в жидкую фазу при уменьшении частиц возрастает практически в 2 раза. Повышение концентрации HCl до 7 моль дм⁻³ способствует увеличения извлечения Fe до 80 %. Следует отметить, что с увеличением концентрации HCl растёт степень извлечения кальция с 67 до 100 %. Повышенное содержание кальция в растворе негативно влияет на селективность экстракционного извлечения железа спиртами.

Изучена кинетика выщелачивания боксита. На рис. 2 представлена зависимость степени извлечения железа и алюминия в органическую фазу от времени выщелачивания.





Рис. 2. Кинетика выщелачивания боксита: $T: \mathcal{K} = 1: 5, C(HCl) = 6$ моль·дм⁻³, размер частиц 74 мкм Fig. 2. Kinetics of bauxite leaching: T: W = 1: 5, C(HCl) = 6 mol·dm⁻³, particle size is 74 microns

Рис. 1. Установка для выщелачивания Североонежского боксита Fig. 1. Installation for leaching of Severoonezhsky bauxite

Из полученных данных по кинетике выщелачивания боксита следует, что железо через 15 мин обработки боксита на 75 % переходит в водную фазу. В дальнейшем увеличение времени выщелачивания до 3 ч приводит к постепенному росту извлечения железа до 85 %. Переход алюминия при этом увеличиваются с 11 до 17 %. Оптимальным временем выщелачивания является 0,5 ч, так как при этом достигается 80 % извлечения железа, а переход алюминия в раствор не превышает 12 %. Результаты по экстракции железа (III) октанолом и его смесью из раствора состава, г∙дм⁻³: Fe — 8,9, Al — 1,75, Ca — 0,85, Mg — 0,08 приведены в табл. 3. Видно, что железо (III) наиболее полно переходит в фазу разбавленного спирта. Кроме того, смесь октанола с разбавителем в меньшей степени экстрагирует кальций.

Таблица 3

Сравнение экстракционной способности концентрированного октанола-1 и его смеси с разбавителем Isopar L по отношению к железу (III)

Table 3

Comparison of the extraction ability of concentrated octanol-1 and its mixture with Isopar L diluent with respect to iron (III)

Ducomonour	Коэффициент распределения	Коэффициент разделения			
Экстрагент	$D_{ m Fe}$	$\beta_{Fe/Al}$	$\beta_{Fe/Ca}$	$\beta_{Fe/Mg}$	
Октанол	0,84	58,07	15,06	1,85	
Октанол (80 %) + Isopar L (20 %)	1,07	73,87	24,93	2,36	

Для смеси октанол (80%) — Isopar L (20%) построена изотерма экстракции железа (III) (рис. 3). Из полученной зависимости можно сделать вывод, что железо (III) переходит в органическую фазу за шесть ступеней экстракции. Это связано с тем, что при экстракции происходит снижение концентрации соляной кислоты и способность к извлечению железа (III) у спирта падает.



Рис. 3. Изотерма экстракции железа (III) из раствора выщелачивания боксита. $C(Fe) = 13,25 \text{ г}\cdot \text{дм}^{-3}$

Fig. 3. Extraction isotherm of iron (III) from the leaching solution of bauxite. $C(\text{Fe}) = 13,25 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$

С целью увеличения экстракции железа (III) проводили предварительное насыщение октанола-1 концентрированной соляной кислотой. Из табл. 4 следует, что предварительное насыщение раствором HCl ведёт к увеличению извлечения железа (III) в фазу экстрагента, а также способствует повышению коэффициента разделения Fe и Al.

Таблица 4

Влияние предварительного насыщения экстрагента соляной кислотой на экстракцию железа (III)

Table 4

The effect of pre-saturation of the extractant with hydrochloric acid on the extraction of iron (III)

Экстрогонт	Коэффициент	Коэффициент	
Экстрагент	распределения <i>D</i> _{Fe}	разделения β _{Fe/Al}	
Октанол	1,32	91,06	
Октанол (80 %) + Isopar L (20 %)	1,33	91,78	
Октанол + НС1	2,28	157,17	
Октанол (80 %) + Isopar L (20 %) + HCl	2,88	199,09	

Примечание. C(HCl) = 6 моль дм⁻³; состав раствора выщелачивания, г дм⁻³: Fe — 13,25, Al — 1,75.

Note. $C(\text{HCl}) = 6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; the composition of the leaching solution, $g \cdot \text{dm}^{-3}$: Fe — 13,25, Al — 1,75.

Для проверки возможности многократного применения солянокислых растворов после удаления железа (III) их повторно использовали для выщелачивания боксита. (рис. 4). Видно, что через 1 ч уже около 70 % железа переходит в раствор, извлечение алюминия при этом составляет около 10 %. Из полученных результатов можно сделать вывод о возможности многократного использования солянокислых растворов. При повторном использовании будет происходить накопление алюминия в растворе, однако этот элемент является хорошим высаливателем [10], способствующим экстракции железа (III).



Рис. 4. Кинетика выщелачивания боксита. Т : $\mathcal{K} = 1 : 5$. Состав раствора выщелачивания, г·дм⁻³: Al — 10,73, Fe — 2,6; C(HCl) = 6 моль·дм⁻³ Fig. 4. Kinetics of bauxite leaching. T : W = 1 : 5. The composition of the leaching solution, g · dm⁻³: Al — 10,73, Fe - 2,6; C (HCl) = 6 mol · dm⁻³

Заключение

Выщелачивание железа (III) из боксита хлороводородной кислотой является перспективным методом его предварительной очистки. Данная операция позволяет удалить бо́льшую часть железа, что облегчает дальнейшую переработку боксита для получения глинозёма.

Показана возможность экстракционного извлечения железа (III) октанолом из раствора солянокислотного выщелачивания боксита. Найдено, что для повышения экстракции железа (III) целесообразно проведение предварительного разбавления октилового спирта до концентрации 80 об. % алифатическим разбавителем и насыщение органической фазы хлороводородной кислотой.

Установлена возможность повторного использования растворов для выщелачивания боксита после экстракционного извлечения железа.

Литература

- Состояние и перспективы развития кислотных способов получения глинозёма / А. В. Панов и др. // Сборник докладов четвёртого международного конгресса «Цветные металлы — 2012». Красноярск, 2012. С. 272–277.
- 2. Лайнер Ю. А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами. М.: Наука, 1982. 208 с.
- 3. Валеев Д. В., Лайнер Ю. А., Пак В. И. Автоклавное разложение бемиткаолинитовых бокситов соляной кислотой // Перспективные материалы. 2015. № 7. С. 42–48.
- 4. Пат. 2671350 Рос. Федерация, МПК С 01 F 7/52. Способ получения полиоксихлорида алюминия из боксита / Валеев Д. В.; патентообладатель ООО «Алюмина». № 2017144012 от 15.12.2017 г.; опубл. 20.11.2018.
- 5. Экстракционные процессы извлечения железа из производственных растворов / А. Ю. Золотов и др. // Сб. статей «Металлургия цветных и редких металлов». М., 2002. С. 118–130.
- 6. Mahi P., Bailey N. T. The use of coal spoils as feed materials for alumina recovery by acid-leaching routes. 4. The extraction of iron from aluminiferous solutions with amines, in particular Alamine 336 // Hydrometallurgy. 1985. Vol. 13 (3). P. 293–301.
- Cui L., Cheng F., Zhou J. Preparation of high purity AlCl₃ · 6H₂O crystals from coal mining waste based on iron (III) removal using undiluted ionic liquids // Separation and Purification Technology. 2016. Vol. 167. P. 45–54.
- 8. Mohammed W. T., Mageed A. Kh. Extraction of Iron from Aqueius Chloride Media in Presence of Aluminium // Iraqi Journal of Chemistry and Petroleum Engineering. 2009. Vol. 10, No. 2. P. 35–42.
- 9. PubChem. Open Chemistry Database [Электронный ресурс]. URL: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov (дата обращения: 29.03.2019).
- 10. Дегтев М. И. Закономерности экстракции ионов железа (III) из хлороводородных растворов алифатическими спиртами // Вестник Пермского университета. 2013. Вып. 1 (9). С. 37–46.
- 11. Combined oxidation and 2-octanol extraction of iron from a synthetic ilmenite hydrochloric acid leachate / X. Wangb et al. // Separation and Purification Technology. 2016. Vol. 158. P. 96–102.
- 12. Chemicals coating. Промышленная химия. Каталог товаров [Электронный pecypc]. URL: http://www.exxol.ru/catalog/?ELEMENT_ID=310 (дата обращения: 05.04.2019).

Сведения об авторах

Соколов Артем Юрьевич

Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, sokolovartyom@yandex.ru

Валеев Дмитрий Вадимович

кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, dvaleev@imet.ac.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, cobaltag@yandex.ru

Sokolov Artem Yurievich

Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity; Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, sokolovartyom@yandex.ru

Valeev Dmitry Vadimovich

PhD (Eng.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, dvaleev@imet.ac.ru

Kasikov Alexander Georgievich

PhD (Chem.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, cobaltag@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.340-345 УДК 546.05, 615.9

В. В. Строкова, Е. О. Кузьмин, В. В. Нелюбова, П. С. Баскаков

Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, г. Белгород, Россия

ОЦЕНКА ФИТОТОКСИЧНОСТИ ГИДРОЗОЛЯ НАНОКРЕМНЕЗЕМА

Аннотация. Изучены экологичность монодисперсного гидрозоля нанокремнезема методом фитотоксичности. Показано, что высокие дозировки добавки могут привести к снижению интенсивности прорастания зерен овса как тест-культуры. Малые концентрации, рекомендуемые при использовании нанокременезема в качестве компонента строительных растворов, обеспечивают увеличение роста зерен, что, вероятно, связано с биоцидной функцией материала.

Ключевые слова: наночастицы, наноугрозы, фитотоксичность, нанокремнезем.

V. V. Strokova, E. O. Kuzmin, V. V. Nelyubova, P. S. Baskakov

Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov, Belgorod, Russia

ESTIMATION OF PHYTOTOXICITY OF NANOSILICA HYDROSOL

Abstract. In this paper, the ecological compatibility of monodisperse nanosilica hydrosol by the method of phytotoxicity was studied. It is shown that high dosages of the additive can lead to a decrease in the intensity of germination of oat grains as a test culture. Low concentrations, recommended when using nanosilica as a component of mortars, provide an increase in grain growth, which is probably due to the biocidal function of the material.

Keywords: nanoparticles, nano-threats, phytotoxicity, nanosilica.

В современном мире все больше внимания начинает получать развитие нанотехнологий, т. е. технологий направленного получения и применения наноматериалов — веществ со свойствами, определяемыми характеристическими размерами базовых элементов в единицы-десятки нанометров. Не исключением в данном случае является строительное материаловедение как отрасль науки, связанная с разработкой принципов управления структурообразованием композитов различной структуры и способов твердения. Использование нанотехнологических подходов и нанокомпонентов для модифицирования строительных материалов является эффективным приемом повышения их эффективности в части существенной оптимизации финальных свойств изделия, что доказано многочисленными исследованиями [1–3].

Развитие наноиндустрии способствует возникновению потребностей, связанных с обеспечением безопасности организма человека, выделяется при этом два основных направления: 1) анализ причин возникновения наноугроз; 2) использование наноматериалов при создании систем обеспечения безопасности.

При разработке путей и подходов к оценке безопасности наноматериалов следует рассмотреть особенности их физико-химических свойств и биологического действия. Среди всех особенностей поведения наночастиц можно выделить пять основных [4].

Первая особенность — увеличение химического потенциала веществ на межфазной границе высокой кривизны. Из-за большой кривизны поверхности наночастиц и изменения топологии атомов на поверхности происходит изменение их химических потенциалов. Благодаря этому также происходит изменение растворимости, а также каталитической и реакционной способностей наночастиц.

Вторая особенность — большая удельная поверхность наноматериалов. Наноматериалы имеют высокую удельную поверхность, вследствие чего их адсорбционная емкость и каталитические свойства увеличиваются. Это, как правило, приводит к тому, что увеличивается продуцирование свободных радикалов и далее происходит повреждение биоструктур, таких как липиды, белки, нуклеиновые кислоты.

Третья особенность — небольшие размеры и разнообразие форм наночастиц. Благодаря своим небольшим размерам наночастицы могут связываться с нуклеиновыми кислотами и белками, проникать в клеточные органеллы, встраиваться в мембраны и благодаря этому изменять функции наноструктур. В результате при их действии не происходит иммунный отклик и защитные системы организма не элиминируются наночастицами.

Четвертая особенность — высокая адсорбционная активность. Благодаря высокоразвитой поверхности наночастицы обладают способностью высокоэффективных адсорбентов, т. е. они обладают способностью поглощать на единицу своей массы больше адсорбируемых веществ, чем макроскопические дисперсии. Многие наноматериалы гидрофобны, что вызывает усиливает процессы адсорбции и способность проникать через барьеры организма.

Пятая особенность — высокая способность к аккумуляции. Наночастицы, обладая малым размером, не могут быть распознаны защитными системами организма и, как следствие, не выводятся наружу. В итоге происходит накопление наноматериалов в животных и растениях, что приводит к увеличению их поступления в организм человека.

Таким образом, перед нами возникает необходимость изучения потенциального риска использования наноматериалов и их влияния на живые организмы. Одним из таких материалов является нанокремнезем, который представляет собой очень мелкие шарообразные частички аморфного кремнезема со средней удельной поверхностью около 20 м²/г. По гранулометрическому составу средний размер частиц составляет около 0,1 мкм, т. е. в 100 меньше среднего размера зерна цемента.

В данной работе была произведена оценка фитотоксичности гидрозоля монодисперсного нанокремнезема по эффекту торможения прорастания семян овса.

Методика заключалась в измерении интенсивности прорастания корней семян тест-культуры (злаковых), помещенных в водный раствор исследуемых материалов. В качестве модельной тест-культуры использовались семена овса, характеризующиеся стабильной всхожестью (не менее 95 %) и воспроизводимостью данных по сравнению с семенами других культур.

В качестве исходных продуктов использовались растворы добавок в воде. Учеными БГТУ им. В. Г. Шухова был предложен синтез суспензии нанокремнезема, заключающийся в использовании золь-гель синтеза, где в реакционной смеси используется аммиак в качестве катализатора для гидролиза тетраэтоксисилана и этанол в качестве растворителя [5].

Рабочие концентрации получали при разведении полученных растворов дистиллированной водой.

Зерна тест-культуры проращивались в чашках Петри, в качестве контрольной среды выступала дистиллированная вода. На дно каждой чашки помещали фильтровальную бумагу, на которую выкладывали по 25 семян овса равномерно по всей площади чашки. Все чашки были затворены водной вытяжкой исследуемого материала (по 5 мл) с распределением раствора по всему дну чашки. После приготовления образцы помещались в темный шкаф на 7 суток. По истечению указанного времени был осуществлен контрольный замер длины корней зерна тест-культуры в контрольных и опытных пробах. Объектом измерения у каждого семени являлся корень максимальной длины.

Визуальная оценка исследуемых образцов проводилась независимо от расчетного способа, так как при расчетном способе учитывается лишь длина корня наиболее активного проростка овса, что не даёт полного представления о фитотоксичности исследуемого материала.

Определение фитотоксического эффекта расчетным способом проводили путем сопоставления результатов контрольных и опытных семян тест-культуры. В качестве количественной оценки фитоэффекта выступает расчетная величина $E_{\rm T}$ (эффект торможения), которая определяется по формуле [6]:

$$E_T = \frac{\hat{L}_{\rm K} - L_{\rm off}}{L_{\rm K}} * 100 \%,$$

где L_k — средняя длина корней тест-культуры в контрольном растворе, мм; L_{on} — средняя длина корней тест-культуры в опытном (рабочем) растворе, мм.

При этом порогом фитотоксичности для живых организмов принимается 50 %.



в



C

Прорастание зерен овса при использовании в зависимости от среды экспонирования: a -дистиллированная вода; $\delta -$ с добавкой гидрозоля нанокремнезема 6 %; e -с добавкой гидрозоля нанокремнезема 0,1 %; e -с добавкой обоженного нанокремнезема 0,1 % Germination of oats when used depending on the medium of exposure: a -distilled water; $\delta -$ with the addition of nanosilica hydrosol 6 %; e -with the addition of nanosilica hydrosol 0,1 %; e -with the addition of calcined nanosilica 0,1 %

Визуальная оценка всхожести культур показала не существенное влияние состава среды, в которых произрастали зёрна.

В контрольной среде (рис., *a*) тест-культура дала хорошую всхожесть. На большинстве зерен отсутствуют потемнения, не наблюдается загниваемости.

В остальных чашах зёрна дали хорошую всхожесть, тем не менее наблюдаются не проросшие зёрна и загнивания. Это может свидетельствовать об отсутствии бактерицидных свойств у нанокремнезема.

Стоит отметить, что семена в опытной среде (рис., *в*, *г*) отличаются качественной корневой системой. Контрольная среда обеспечивает большую всхожесть, но корневая система менее развита.

Таблица 1

Результаты измерения длины корней

The results of measuring the length of the roots

Среда Дисти	Дистиллированная	С добавкой і нанокрем	гидрозоля незема	С добавкой обоженного
	вода	6 %	0,1 %	нанокремнезема 0,1 %
L_{cp} , MM	48,72	48,64	61,4	52,68

Таблица 2

Table 2

Результаты расчёта эффекта торможения

The results of the calculation of the braking effect

Срада	С добавкой гидрозоля	С добавкой гидрозоля	С добавкой обоженного	
Среда	нанокремнезема 6 %	нанокремнезема 0,1 %	нанокремнезема 0,1 %	
Ек, %	0,16	-26	-8,13	

Из полученных данных можно сделать вывод, что при малых концентрациях нанокремнезем не влияет на развитие корневой системы у растений.

Гидрозоль в концентрации 6 % имеет наибольшее отрицательное влияние на прорастание семян. Можно сделать вывод, что повышенная концентрация нанокремнезема в почве будет пагубно влиять на рост растений. Стоит отметить, что столь высокие концентрации активного компонента с высокой долей вероятности не будут использоваться при применении добавки в качестве компонента строительных растворов.

Малая концентрация нанокремнезема и его сухая форма показали положительные результаты: длина корней овса оказалась больше, чем в контрольной чаше (рис.). Низкая концентрация нанокремнезема в почве стимулирует рост корневой системы.

Таким образом, можно сделать вывод о низком токсикологическом воздействии нанокремнезема: в малых концентрациях добавка такого компонента не только не снижает вегетативную способность растений, но и обеспечивает интенсификацию их роста.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научнотехнологического комплекса России на 2014–2020 годы», уникальный идентификатор проекта RFMEFI58317X0063.

Литература

1. Володченко А. Н., Лесовик В. С. Силикатные автоклавные материалы с использованием нанодисперсного сырья // Строительные материалы. 2008. № 11. С. 42–44.

Table 1

- 2. Высокодисперсные органосвинецсилоксановые наполнители полимерных матриц / В. И. Павленко и др. // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. 2010. № 2 (154). С. 99–103.
- 3. Морева И. Ю., Евтушенко Е. И. Нанотехнологии в производстве тонкой строительной керамики // Современные наукоемкие технологии. 2007. № 4. С. 70–71.
- 4. Лучинин В. В., Хмельницкий И. К. Безопасность продуктов и процессов наноиндустрии. Нормативно-методическая база: учеб. пособие / СПбГЭТУ «ЛЭТИ». СПб., 2018. 59 с.
- 5. Способ получения гидрозоля монодисперсного нанокремнезема для изготовления бетона: заявка на патент № 2019107997 Рос. Федерация; заявл. 20.03.2019. 7 с.
- 6. МР 2.1.7.2297-07 «Обоснование класса опасности отходов производства и потребления по фитотоксичности».

Сведения об авторах

Строкова Валерия Валерьевна

доктор технических наук, Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, г. Белгород, vvstrokova@gmail.com

Кузьмин Евгений Олегович

магистрант, Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, г. Белгород, kuzmin9731@mail.ru

Нелюбова Виктория Викторовна

кандидат технических наук, доцент, Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, г. Белгород, nelubova@list.ru

Баскаков Павел Сергеевич

кандидат технических наук, Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, г. Белгород, rockbas@ya.ru

Strokova Valeria Valerievna

Dr. Sci. (Eng.), Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov,

Belgorod, vvstrokova@gmail.com

Kuzmin Evgeny Olegovich

Master, Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov,

Belgorod, kuzmin9731@mail.ru

Nelubova Viktoria Viktorovna

PhD (Eng.), Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov,

Belgorod, nelubova@list.ru

Baskakov Pavel Sergeevich

PhD (Eng.), Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov, Belgorod, rockbas@ya.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.346-352 УДК 541.135

Ю. В. Стулов¹, А. М. Драпкин², С. А. Кузнецов¹

¹ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия ²Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, Россия

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВТОРОЙ КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЫ КОМПЛЕКСОВ Sm на кинетику переноса электрона в галогенидных расплавах

Аннотация. Изучено влияние второй координационной сферы комплексов самария на стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары Sm (III) / Sm (II) в галогенидных расплавах. Определены коэффициенты диффузии комплексов самария в расплавах NaCl — KCl — SmF₃, KCl — SmF₃ и CsCl — SmF₃. При переходе от расплава NaCl — KCl — SmF₃ к расплаву KCl — SmF₃ и к расплаву CsCl — SmF₃ коэффициенты диффузии комплексов трехвалентного самария уменьшаются. Стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары Sm (III) / Sm (II) были рассчитаны по методу Николсона во всех изученных расплавах. Стандартные константы скорости переноса заряда уменьшаются при переходе от расплава NaCl — KCl — SmF₃ к расплаву KCl — SmF₃ и к расплаву KCl — SmF₃ и к расплаву CsCl — SmF₃. Полученные результаты объяснены с позиций комплексообразования в солевых расплавах.

Ключевые слова: расплавы, редокс-пара, комплексы самария, циклическая вольтамперометрия, квазиобратимый процесс, стандартные константы скорости переноса заряда.

Yu. V. Stulov¹, A. M. Drapkin², S. A. Kuznetsov¹

¹Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia ²Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

INFLUENCE OF COMPOSITION OF THE SECOND COORDINATION SPHERE OF SAMARIUM COMPLEXES ON ELECTRON TRANSFER KINETICS IN ALKALI HALIDE MELTS

Abstract. The effect of the second coordination sphere of samarium complexes on the standard rate constants of charge transfer of the redox couple Sm (III) / Sm (II) in halide melts was studied. The diffusion coefficients of samarium complexes in NaCl — KCl — SmF₃, KCl — SmF₃ and CsCl — SmF₃ melts are determined. During the transition from the NaCl — KCl — SmF₃ melt to the KCl — SmF₃ melt and the CsCl — SmF₃ melt, the diffusion coefficients of the redox couple Sm (III) / Sm (II) were calculated by the Nicholson method in the all studied melts. Standard charge transfer rate constants decreased by going from the NaCl — KCl — SmF₃ melt to the KCl — SmF₃ melt and to the CsCl — SmF₃ melt. The obtained results are explained from the standpoint of complexation in molten salts.

Keywords: melts, redox couple, samarium complexes, cyclic voltammetry, quasi-reversible process, standard rate constants of charge transfer.

Разработка новых методов переработки отработавшего ядерного топлива — одна из наиболее важных задач современности. С помощью электролиза расплавленных солей можно эффективно отделять актиниды от лантанидов [1]. Для решения этой задачи необходимо систематическое исследование электрохимического поведения лантанидов в расплавленных солях.

Цель данной работы — изучение влияния состава второй координационной сферы комплексов самария на кинетику переноса заряда редокс-пары Sm (III) / Sm (II) в солевых расплавах.

Электрохимические исследования проводили в расплавах NaCl — KCl — SmF₃, KCl — SmF₃ и CsCl — SmF₃ в температурном интервале 973–1173 К методом циклической вольтамперометрии с помощью потенциостата AUTOLAB PGSTAT 20 с пакетом прикладных программ GPES (версия 4.4). Контейнером для расплава служил тигель из стеклоуглерода марки CV-2000, который являлся вспомогательным электродом. Вольт-амперные кривые регистрировали на электроде из вольфрама относительно платинового квазиэлектрода сравнения.

На вольтамперограммах, полученных в расплавах NaCl — KCl — SmF₃, KCl — SmF₃ и CsCl — SmF₃ в диапазоне температур 973–1173 К, фиксировался один пик электровосстановления и соответствующий ему пик электроокисления, которые соответствуют редокс-процессу (рис. 1) [2–5]:



$$\operatorname{Sm}(\operatorname{III}) + e^{-} \leftrightarrow \operatorname{Sm}(\operatorname{II}).$$
 (1)

Рис. 1. Циклическая вольт-амперная кривая в расплаве $NaCl - KCl - SmF_3$ на вольфрамовом рабочем электроде. Скорость поляризации 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0 В·с⁻¹; температура 1073 К; концентрация SmF₃ 6,59 · 10⁻⁵ моль·см⁻³; квазиэлектрод сравнения — Pt

Fig. 1. Cyclic volt-ampere curve in the NaCl — KCl — SmF₃ melt at the tungsten working electrode. Polarization speed is 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0 V·s⁻¹; temperature is 1073 K; SmF₃ concentration is $6,59 \cdot 10^{-5}$ mol·cm⁻³; reference quasi-electrode is Pt

Зависимость тока пика R_1 от квадратного корня скорости поляризации в расплаве NaCl — KCl — SmF₃ приведена на рис. 2. При скоростях поляризации рабочего электрода менее 1,0 $B \cdot c^{-1}$ в расплавах NaCl — KCl — SmF₃, KCl — SmF₃ и CsCl — SmF₃ ток пика прямо пропорционален квадратному корню скорости поляризации, а потенциал пика при тех же скоростях оставался постоянным (рис. 3). Ток пика линейно зависел от концентрации SmF₃, а потенциостатический электролиз при потенциалах катодного пика не приводил к образованию на электроде твердой фазы и электрод не претерпевал видимых изменений. Согласно диагностическим критериям вольтамперометрии [6] до скорости поляризации 1,0 В·с⁻¹ электродный процесс (1) контролируется скоростью диффузии с образованием растворимого в расплаве продукта. Криволинейная зависимость потенциала пика от логарифма скорости изменения потенциала (рис. 3) (для необратимого процесса характерна линейная зависимость в указанных координатах), а также большая разница между потенциалами анодного и катодного пиков, чем расчетная величина для обратимой реакции, указывают на квазиобратимость процесса при скоростях поляризации более 1,0 В·с⁻¹ для всех исследованных расплавов [6].



Рис. 2. Зависимость тока пика от скорости поляризации в расплаве NaCl — KCl — SmF₃. Концентрация SmF₃ 6,59 · 10⁻⁵ моль · см⁻³; температура 973 К





Рис. 3. Зависимость потенциала пика от десятичного логарифма скорости поляризации в расплаве NaCl — KCl — SmF₃. Концентрация SmF₃ 6,59 · 10⁻⁵ моль см⁻³; температура 973 K Fig. 3. Dependence of the peak potential on the decimal logarithm of the polarization rate in the NaCl — KCl — SmF₃ melt. SmF₃ concentration is 6,59 · 10⁻⁵ mol·cm⁻³; temperature is 973 K

Для обратимых процессов с образованием растворимых продуктов справедливо уравнение Рэндлса — Шевчика, которое связывает ток пика с коэффициентом диффузии электроактивных частиц [6]:

 $I_p = 0,446(nF)^{3/2}(RT)^{-1/2}AC(Dv)^{1/2}$, (2) где I_p — ток пика, A; A — площадь электрода, см²; C — концентрация электроактивных частиц, моль см⁻³; n — число электронов; D — коэффициент диффузии электроактивных частиц, см·с⁻¹.

Используя уравнение (2), были рассчитаны коэффициенты диффузии комплексов Sm (III) во всех изученных расплавах. Температурные зависимости коэффициентов диффузии представлены на рис. 4. Используя данные зависимости, можно рассчитать энергию активации диффузии по уравнению:

$$-\Delta U / 2,303R = \partial \log D / \partial (1 / T).$$
(3)



Рис. 4. Линейные зависимости десятичного логарифма *D* комплексов Sm (III) от обратной температуры. Концентрация SmCl₃ 8,21 · 10⁻⁵ моль · см⁻³, концентрация SmF₃ 6,59 · 10⁻⁵ моль · см⁻³
Fig. 4. Linear dependences of the decimal logarithm *D* of Sm (III) complexes on the inverse temperature. SmCl₃ concentration is 8,21 · 10⁻⁵ mol · cm⁻³, SmF₃ concentration is 6,59 · 10⁻⁵ mol · cm⁻³

При переходе от расплава NaCl — KCl — SmF₃ к расплавам KCl — SmF₃ и CsCl — SmF₃ коэффициенты диффузии комплексов трехвалентного самария уменьшаются, что связано с уменьшением контрполяризующего действия катионов калия по сравнению с катионами натрия, что приводит к уменьшению длины связи металл — лиганд в комплексе. Это приводит к увеличению прочности комплекса, что, в свою очередь, уменьшает вклад перескокового механизма в процесс диффузии [7]. Энергия активации диффузии для расплавов NaCl — KCl — SmF₃, KCl — SmF₃ и CsCl — SmF₃ составляла 36, 39 и 44 кДж·моль⁻¹ соответственно.

Стандартные константы скорости переноса заряда (k_s) редокс-пары Sm (III) / Sm (II) были рассчитаны по методу Николсона [8] в расплавах NaCl — KCl — SmF₃, KCl — SmF₃ и CsCl — SmF₃. Значения k_s оставались постоянными при увеличении v в области квазиобратимого протекания процесса (1) и возрастали с увеличением температуры. Это связано с увеличением доли частиц, обладающих энергией, достаточной для преодоления активационного барьера [9].

Зависимости k_s от обратной температуры представлены на рис. 5. Используя данные зависимости, были рассчитаны энергии активации переноса заряда. Как видно из рис. 5, стандартные константы скорости переноса заряда уменьшаются при переходе от расплава NaCl — KCl — SmF₃ к расплавам KCl — SmF₃ и CsCl — SmF₃.



Рис. 5. Зависимости k_s от обратной температуры в самарийсодержащих расплавах. Концентрация SmF₃ 6,59 · 10⁻⁵ моль см⁻³. Скорость поляризации рабочего электрода 2,0 В·с⁻¹ Fig. 5. Dependences of k_s on the inverse temperature in samarium-containing melts. SmF₃ concentration is 6,59 · 10⁻⁵ mol·sm⁻³. The polarization speed of the working electrode is 2,0 V·s⁻¹

Согласно теории элементарного акта переноса заряда, меньшие по размеру и более прочные комплексы требуют большей энергии реорганизации перед собственно процессом переноса электрона и, следовательно, электродная реакция протекает с более низкой скоростью [10]. Полученные результаты находятся в полном соответствии с этой теорией.

Литература

- 1. Pyrometallurgical Reprocessing of Fast Reactor Metallic Fuel Development of a New Electrorefiner with a Ceramic Partition / T. Koyama et al. // Nucl. Technol. 1995. Vol. 110, No. 3. P. 357–368.
- 2. Electrochemical investigation of the redox couple Sm (III) / Sm (II) on a tungsten electrode in molten LiF CaF_2 SmF₃ / Yu. V. Stulov et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014. Vol. 301, Is. 2. P. 589–595.
- 3. Lantelme F., Berghoute Y. Electrochemical Studies of LaCl₃ and GdCl₃ Dissolved in Fused LiCl KCl // J. Electrochem. Soc. 1999. Vol. 146, Is. 11. P. 4137–4144.
- 4. Novosielova A., Shishkin V., Khohlov V. Redox Potentials of Samarium and Europium in Molten Lithium Chloride // Z. Naturforsch. 2001. 56a. P. 754–756.

- Johnson K. E., Mackenzie J. R. Samarium, Europium, and Ytterbium Electrode Potentials in LiCl — KCl Eutectic Melt // J. Electrochem. Soc. 1969. Vol. 116, Is. 12. P. 1697–1703.
- Nicholson R. S., Shain I. Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems // Anal. Chem. 1964. Vol. 36, Is. 4. P. 706–723.
- Смирнов М. В., Шабанов О. М. Структура расплавленных солей. II. Механизм самодиффузии и соотношение Стокса — Эйнштейна для расплавленных галогенидов щелочных металлов. // Труды Ин-та электрохимии УФ АН СССР. Свердловск, 1966. Вып. 8. С. 55–63.
- 8. Nicholson R. S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics // Anal. Chem. 1965. Vol. 37, Is. 11. P. 1351–1355.
- 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.
- 10. Кришталик Л. И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1982. 224 с.

Сведение 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, stulov@chemy.kolasc.net.ru

Драпкин Александр Михайлович

студент, Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, mounir96@yandex.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, kuznet@chemy.kolasc.net.ru

Stulov Yuriy Viacheslavovich

PhD (Chem.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, stulov@chemy.kolasc.net.ru

Drapkin Aleksandr Mikhailovich

Student, Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, mounir96@yandex.ru

Kuznetsov Sergey Aleksandrovich

Dr. Sci. (Chem.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, kuznet@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.353-361 УДК 548.0:537 + 546.34/.882/.21

М. Н. Палатников¹, В. В. Ефремов¹, О. Б. Щербина¹, А. А. Талалайкин² ¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия ²Апатитский филилал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, Россия

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O₃, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ГОМОГЕННЫХ СМЕСЕЙ Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O₅

Аннотация. Получены смешанные пентаоксиды $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, удовлетворяющие следующим требованиям: составы находятся в низкотемпературной полиморфной модификации, содержат менее 0,07 мас. % фтора и имеют удовлетворительный примесный состав по катионным примесям. Используя полученные гомогенно смешанные пентаоксиды $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, был синтезирован сегнетоэлектрический твердый раствор $Li_{0,07}Na_{0,93}Ta_{0,111}Nb_{0,889}O_3$ со структурой перовскита и проведено исследование его электрофизических свойств. Обнаружено, что данный образец в сравнении с образцом, синтезированным из механической смеси Ta_2O_5 и Nb_2O_5 , обладает более высокой диэлектрической проницаемостью, ионной проводимостью, а температура Кюри снижается на ~75 К.

Ключевые слова: гомогенно смешанные пентаоксиды, сегнетоэлектрик, керамика, диэлектрическая проницаемость, электропроводность, температура Кюри.

M. N. Palatnikov¹, V. V. Efremov¹, O. B. Shcherbina¹, A. A. Talalaykin²

¹Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia ²Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF FERROELECTRIC SOLID SOLUTIONS $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$, SYNTHESIZED ON THE BASIS OF HOMOGENE MIXTURES $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$

Abstract. Mixed pentaoxides Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O₅ were obtained, satisfying the following requirements: the compositions are in low-temperature polymorphic modification, contain less than 0,07 wt. % fluorine and have a satisfactory impurity composition by cationic impurities. Using the obtained homogeneously mixed pentaoxides Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O₅, a ferroelectric solid solution Li_{0,07}Na_{0,93}Ta_{0,111}Nb_{0,889}O₃ with a perovskite structure was synthesized and its electrophysical properties were studied. It was found that this sample, in comparison with the sample synthesized from the mechanical mixture of Ta₂O₅ and Nb₂O₅, has a higher dielectric constant, ionic conductivity, and the Curie temperature decreases by ~ 75 K.

Keywords: homogeneously mixed pentoxides, ferroelectric, ceramics, dielectric constant, electrical conductivity, Curie temperature.

Твердые растворы (ТР) на основе NaNbO₃ активно исследуются на протяжении ряда лет, так как они оказались электроактивными материалами в широкой температурной области и перспективны для практического использования (см., например, [1]). В силу большого числа полиморфных превращений в NaNbO₃ [2–6] и реализации в нем различных полярных состояний [6] уже при небольшом содержании LiNbO₃ возникают в кристаллической решетке Li_xNa_{1-x}NbO₃ различного типа структурные неустойчивости [7]. Они могут быть связаны с изменением симметрии кристаллической решетки,

композиционного и дипольного упорядочения, с возникновением модулированных структур и с образованием кластеров.

Известно, что ход твердофазного взаимодействия при синтезе ТР Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O₃ со структурами перовскита протекает существенно интенсивней и заканчивается при более низкой температуре при использовании низкотемпературных полиморфных модификаций пентаоксидов [8]. Однако состав исходных продуктов может также влиять на характер твердофазного взаимодействия. Так, например, присутствие фтора в исходной смеси усложняет картину протекающих процессов и приводит к образованию примесных фаз LiF и Li₄TaO₄F и соответствующему обогащению продуктов реакции пентаоксидом тантала [9]. Таким образом, с одной стороны, для получения сегнетокерамики Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O₃ с воспроизводимыми свойствами нужно использовать Nb₂O₅ и Ta_2O_5 с концентрацией F < 0,05 мас. %, с другой стороны, желательно, чтобы пентаоксид ниобия был в низкотемпературной кристаллической форме. В ряде работ [10-12] были описаны синтез и сравнительные исследования физических свойств сегнетоэлектрических твердых растворов (СЭ ТР) с общей формулой $Li_x Na_{1-x} Ta_y Nb_{1-y} O_3$, полученных при высоком и нормальном давлении. Показано, что термобарическая обработка оказывает существенное влияние на взаимную растворимость компонентов, а также на микрооднородность и электрофизические свойства. В работах [13, 14] было показано, что помимо способа получения керамических образцов значительное влияние на свойства ТР может оказывать технология синтеза исходной шихты.

Наличие нескольких конкурирующих неустойчивостей делает NaNbO₃ и TP на его основе крайне чувствительными к внешним воздействиям и приводит к возможности сосуществования нескольких фаз в широком интервале температур. Такая чувствительность к внешним воздействиям, с одной стороны, перспективна для применений, а с другой — она же обуславливает сильную зависимость свойств материалов от условий получения, концентрации примесей и термической предыстории, давления и электрического поля. Всё это делает актуальными экспериментальные исследования природы фазовых состояний в твердых растворах на основе ниобата натрия и влияния на них различных внешних факторов.

При получении смеси пентаоксидов ниобия и тантала из соосажденных гидроокисей присутствие одного пентаоксида влияет на полиморфные превращения другого (подавляет превращение низкотемпературного γ -Nb₂O₅ в высокотемпературную форму), и этот факт можно использовать для приготовления смешанных пентаоксидов ниобия и тантала с малым содержанием фтора в низкотемпературной полиморфной модификации.

Исходные концентрированные растворы для получения $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ готовили растворением пентаоксидов металлов в плавиковой кислоте. Необходимые соотношения металлов получали, варьируя соотношения сливаемых растворов пентаоксидов ниобия и тантала. Полученную смесь соосажденных гидроокисей получали быстрым осаждением плавиковокислого раствора аммиачной водой. Осаждение вели в течение 3–5 мин. Полученную смесь гидроокисей отжимали на фильтре, а затем репульпировали по 3 ч с 1–2 %-м раствором аммиака при T : $\mathcal{K} = 1 : 10$ для удаления фторид-ионов, а также промывали водой после репульпации.

Было установлено, что термическая обработка гидроокисей, богатых фтором, нецелесообразна. Для достижения более глубокой очистки гидроокиси от фтора (необходимая концентрация фтора < 0,07 мас. %) производили шесть репульпаций с последующей промывкой водой.

Установлено, что увеличение количества репульпаций позволяет эффективно освобождаться от фторид-ионов. После шести репульпаций концентрация F в смесях $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ составляет < 1,7 мас. %. Более эффективное удаление фторид-ионов из смеси, обогащенной по танталу, при репульпациях и последующих прокаливаниях, вероятно, связано с тем, что гидроокись тантала менее реакционноспособна к комплексообразующим агентам, чем гидроокись ниобия [15].

Сушка гидроокисей при температурах 100 и 150 °C практически не изменяет концентрацию ионов аммония. Из ИК-спектров смеси гидроокисей видно, что полоса деформационных колебаний NH_4^+ при 1420 см⁻¹ в смесях, просушенных при 25 °C (32 ч) и 150 °C (6 ч), практически не изменяется (рис. 1, *а* и δ) и полностью исчезает лишь после прокаливания при 500 °C (6 ч, рис. 1, *в*). В ИК-спектрах (рис. 1, *а* и δ) проявляется также полоса воды при 1650 см⁻¹.



Рис. 1. ИК-спектры смеси y = 0,111. Смесь высушена при температурах, °С: a - 100; 6 - 150; e - 500

Fig. 1. IR spectra of the mixture y = 0,111. The mixture is dried at temperatures, °C: a - 100; b - 150; e - 500

Основная часть примесей удаляется в интервале температур 60-400 °С, выше 500 °С масса смеси остается практически неизменной (см. кривые ТГА на рис. 2). Температурному интервалу удаления основной части примесей соответствует на кривых ДТА глубокий эндотермический эффект (рис. 3, а и б). Причем вплоть до 150 °C он обусловлен удалением воды, а при более высоких температурах наряду с этим процессом начинается разложение оксофторониобатов (танталатов) аммония. Основная часть ионов аммония удаляется уже после прокаливания при температуре ~ 380 °C. Из кривых ДТА и ТГА (рисунки 2, 3) видно, что картина разложения продуктов однотипна с небольшим различием в зависимости от состава смеси и содержания примесей.





Рис. 2. Термогравиметрия смесей $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$: $a - y = 0,068; \ 6 - y = 0,111;$ e - y = 0,363Fig. 2. Thermogravimetry of mixtures

Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O₅: $a - y = 0,068; \ \delta - y = 0,111;$ e - y = 0,363 Рис. 3. Термограммы смесей $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$: $a, e - y = 0,111; \, 6, e - y = 0,068;$ $a, \overline{0}$ — в токе аргона; e, e - y = 0,068; $a, \overline{0}$ — в токе аргона; e, e - y = 0,068; $a, \overline{0}$ — y = 0,111; $\overline{0}, e - y = 0,068;$ $a, \overline{0}$ — in argon current; e, e - in the air

Экзотермические эффекты, укладывающиеся для всех смесей в интервал температур ~ 530–600 °С, свидетельствуют о процессе перехода гидроокисей из аморфного состояния в кристаллическое (рис. 3). Эти процессы не сопровождаются убылью массы (рис. 2). Переход гидроокисей из аморфного состояния в кристаллическое подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Четкие пики экзотермических эффектов кристаллизации соосажденных гидроокисей (см. рис. 3), очевидно, связаны со способностью соединений ниобия и тантала терять индивидуальность в присутствии друг друга [15]. То есть смесь гидроокисей кристаллизуется как единая система.

Состав соосажденной смеси влияет на тип полиморфной модификации пентаоксидов. Ta_2O_5 , присутствующий в смеси пентаоксидов, подавляет превращение Nb_2O_5 в высокотемпературную Н-форму тем более эффективно, чем больше его содержание [15]. Этот процесс зависит не только от соосаждения обоих пентаоксидов, но и от температуры и продолжительности нагревания.

Следовательно, можно видеть, что после прокаливания смесей Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O₅ в течение 6 ч при 700 °C мы получаем продукт в низкотемпературной полиморфной модификации с содержанием фтора 0,03 мас. %.

Таким образом, были получены смешанные пентаоксиды, удовлетворяющие следующим требованиям: составы находятся в низкотемпературной полиморфной модификации, содержат менее 0,07 мас. % фтора и имеют удовлетворительный примесный состав по катионным примесям.

полученных смесей пентооксидов синтезирован Из был сегнетоэлектрический твердый раствор Li_{0.07}Na_{0.93}Ta_{0.111}Nb_{0.889}O₃ со структурой перовскита по обычной керамической технологии. Синтез ТР проводился из соосажденных пентаоксидов $Ta_{2\nu}Nb_{2(1-\nu)}O_5$ с содержанием катионных примесей на уровне $\leq 5 \cdot 10^{-4}$ мас. % и карбонатов Li₂CO₃ и Na₂CO₃ квалификации «ОсЧ». Для сравнения свойств полученного СЭ ТР был так же синтезирован СЭ ТР Li_{0.07}Na_{0.93}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O₃ по классической керамической технологии из оксидов Nb2O5, Ta2O5 и карбонатов Li2CO3 и Na2CO3 квалификации «ОсЧ». Смешанные исходные порошки заданного состава на первом этапе проходили синтез при 950 °C в течении 2 ч. Далее полученные спеки размалывались с дополнительной гомогенизацией смеси в шаровой мельнице КМ-1, прессовались таблеты, которые спекались в печи при 1100 °C в течении 2 ч. Фазовый анализ образцов проводился дифрактометра ДРОН-2 (СиК_а-излучение) с графитовым помошью с монохроматором, который показал, что образцы являются однофазными и представляют собой соединения на основе ниобата натрия.

Для изучения диэлектрических свойств и проводимости исследована дисперсия комплексного импеданса керамических СЭ ТР (геометрия плоского конденсатора, электроды Ag) в диапазоне частот 25–10⁶ Гц в режиме ступенчатого нагрева с помощью измерителя иммитанса Е7-20.

По измеренным Z и φ определялись действительная и мнимая составляющая модуля функции M^* , который, как известно, связана с Z^* соотношением

$$M^* = M'(\omega) + iM''(\omega) = i(\varepsilon_0 s/l)\omega Z^*.$$

М''–М'-диаграммы для каждого образца во всем исследованном температурном диапазоне качественно подобны и их вид представлен на рис. 4.



Рис. 4. Диаграмма комплексного модуля функции для СЭ TP $Li_{0,07}Na_{0,93}Ta_{0,111}Nb_{0,889}O_3$ при различных температурах

Fig. 4. Diagram of the complex modulus of the function for SE SS $Li_{0,07}Na_{0,93}Ta_{0,111}Nb_{0,889}O_3$ at various temperatures

Из полученных данных рассчитаны температурные зависимости решёточного вклада в диэлектрическую проницаемость ε_{∞} экстраполяцией $\omega \rightarrow \infty$ (рис. 5). Из зависимости высокочастотной диэлектрической проницаемости от температуры (рис. 5) видно, что даже при сравнительно низких температурах значения ε_{∞} TP Li_{0,07}Na_{0,93}Ta_{0,111}Nb_{0,889}O₃ примерно в три раза выше, по сравнению

с ТР $Li_{0,07}Na_{0,93}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$. Аномалии в виде максимумов на $\varepsilon_{\infty}(T)$ свидетельствуют, что исследованные образцы испытывают сегнетоэлектрический фазовый переход I рода. При этом температура Кюри для ТР $Li_{0,07}Na_{0,93}Ta_{0,111}Nb_{0,889}O_3$ смещается в область более низких температур (~ 75 К) и ε_{∞} в максимуме зависимости $\varepsilon_{\infty}(T)$ имеет достаточно высокие значения (~ 2,5 · 10³).

Анализ диаграмм импедансов в пределе $\omega \rightarrow 0$ при различной температуре, позволил определить значения статической удельной проводимости объема образцов. Температурные зависимости статической ионной проводимости $\sigma_{SV}(T)$ объема образца для обоих составов представлены на рис. 6, и их вид удовлетворяет закону Аррениуса



Рис. 5. Температурные зависимости высокочастотной диэлектрической проницаемости (ε'∞) СЭ ТР:

 $I = Li_{0,07}Na_{0,93}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3; 2 = Li_{0,07}Na_{0,93}Ta_{0,111}Nb_{0,889}O_3$ Fig. 5. Temperature dependence of high-frequency dielectric constant (ε'_{∞}) of SE SS: $I = Li_{0,07}Na_{0,93}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3; 2 = Li_{0,07}Na_{0,93}Ta_{0,111}Nb_{0,889}O_3$

Несмотря на весьма близкий состав и значения структурных параметров [16] и качественно подобную картину дисперсии импеданса, значения статической объёмной проводимости σ_s исследованных ТР отличаются. Ионная проводимость образцов, синтезированных с применением Ta_{2y}Nb_{2(1-y)}O₅, более чем на порядок превышает этот параметр в TP, полученных на основе механической смеси пентаоксидов Ta₂O₅ и Nb₂O₅ (рис. 6).



Рис. 6. Температурные зависимости статической удельной проводимости СЭ ТР: $1 - Li_{0,07}Na_{0,93}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$; $2 - Li_{0,07}Na_{0,93}Ta_{0,111}Nb_{0,889}O_3$ Fig. 6. Temperature dependencies of static conductivity of SE SS: $1 - Li_{0,07}Na_{0,93}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$; $2 - Li_{0,07}Na_{0,93}Ta_{0,111}Nb_{0,889}O_3$

Считается, что в ТР при размещении в идентичных позициях идеальной структуры атомов разного сорта, но одинаковой валентности (как это происходит при замещении В В-подрешетке ΤP Li_{0.07}Na_{0.93}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O₃ И Li_{0.07}Na_{0.93}Ta_{0.111}Nb_{0.889}O₃ типа ABO₃) упорядочение данных атомов определяется лишь степенями различия их длин межатомных связей с ближайшим окружением. Указанные различия, как правило, невелики, и реальные состояния системы представляют собой неупорядоченные ТР [17]. В неупорядоченных ТР атомы распределяются по узлам решетки хаотично. Трансляционная периодичность для них теряет определенную строгость. То есть если заполнение идентичных позиций структуры осуществляется изовалентными и близкими по размерам атомами, то образуются непрерывные (как при замещении в В-подрешетке) ТР с невысокой степенью кристаллохимического порядка [17]. По-видимому, использование для синтеза ТР Li_{0.07}Na_{0.93}Ta_{0.111}Nb_{0.889}O₃, соосажденных из растворов пентаоксидов $Ta_{2\nu}Nb_{2(1-\nu)}O_5$, в которых изначально расположение атомов ниобия и тантала по узлам решетки достаточно однородно, приводит
к упорядоченному их расположению в керамическом TP, в отличии от TP $Li_{0,07}Na_{0,93}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$, синтезированного из механической смеси пентаоксидов $Ta_{20}O_5$ и Nb_2O_5 . Кроме того, соосажденные пентаоксиды $Ta_{2y}Nb_{2(1-y)}O_5$ чрезвычайно мелкодисперсны (размер зерен $\leq 0,5$ мкм), что приводит к весьма малому размеру зерен в керамических TP $Li_{0,07}Na_{0,93}Ta_{0,111}Nb_{0,889}O_3$ и, соответственно, большой площади межзеренных границ. Последнее, вероятно, и приводит к существенному вкладу межзеренных границ в диэлектрические характеристики и ионную проводимость TP $Li_{0,07}Na_{0,93}Ta_{0,111}Nb_{0,889}O_3$. Таким образом, различие в CЭ, диэлектрических свойствах и проводимости керамики $Li_{0,07}Na_{0,93}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$ и $Li_{0,07}Na_{0,93}Ta_{0,111}Nb_{0,889}O_3$ обусловлено различием в методах получения исходных пентаоксидов, используемых для синтеза TP.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00099/18.

Литература

- Высокоэффективные пьезоэлектрические материалы. Оптимизация поиска / А. Я. Данцигер и др. Ростов н/Д: Поиск, 1995. 92 с.
- Megaw H. D. The seven phases of sodium niobate // Ferroelectrics 1974. Vol. 7. P. 87–89.
- 3. Lefkowitz J., Lukazewicz K., Megaw H. D. The high-temperature phases of sodium niobate and the nature of transitions in pseudosymmetric structures // Acta Cryst. 1966. Vol. 20. P. 670.
- 4. Glozer A. M., Megaw H. D. Studies of the lattice parameters and domains in the phase transitions of NaNbO₃ // Acta Cryst. 1973. Vol. A 29. P. 489–495.
- 5. Ishida K., Honjo G. Soft Modes and Superlattice Structures in NaNbO₃ // Phys. Soc. Japan. 1973. Vol. 34. P. 1279–1288.
- 6. Chen J., Feng D. TEM study of phases and domains in NaNbO₃ at room temperature // Phys. Stat. Sol. (a). 1988. Vol. 109. P. 171–185.
- 7. Резниченко Л. А., Шилкина Л. А. Исследование морфотропных областей в системе твердых растворов NaNbO₃ — LiNbO₃ // Изв. АН СССР, сер. физ. 1975. Т. 39, № 5. С. 1118–1121.
- Палатников М. Н. Материалы электронной техники на основе сегнетоэлектрических монокристаллов и керамических твердых растворов ниобатов-танталатов щелочных металлов с микро- и наноструктурами: автореф. дис. д-ра тех. наук. Апатиты, 2011. 56 с.
- 9. Исследование взаимодействия гидроокиси тантала с карбонатом лития / А. И. Агулянский и др. // Журнал общей химии. 1985. Т. 55, № 9. С. 1923–1926.
- Температурный гистерезис диэлектрической проницаемости для твердых растворов Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1−y}O₃ (y > 0,7), синтезированных при высоком и нормальном давлении / Н. М. Олехнович и др. // ФТТ. 2005. Т. 47, вып. 4. С. 679–685.
- Синтез, фазовые состояния и электрофизические свойства твердых растворов высокого давления Li_xNa_{1-x}NbO₃ / М. Н. Палатников и др. // Неорганические материалы. 2008. Т. 44, № 11. С. 1375–1379.
- 12. Структурные фазовые переходы в твердых растворах Li_xNa_{1-x}NbO₃, синтезированных при высоких давлениях / Ю. В. Радюш и др. // Неорганические материалы. 2004. Т. 40, № 9. С. 1110–1114.

- 13. Влияние дисперсности шихты на электрофизические свойства керамики состава Li_{0,03}Na_{0,97}Ta_{0,05}Nb_{0,95}O₃ / М. Н. Палатников и др. // Неорганические материалы. 2013. Т. 49, № 2. С. 180–189.
- 14. Влияние предыстории исходных компонентов и различных способов синтеза на свойства сегнетоэлектрических твердых растворов Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O₃ со структурой перовскита / В. В. Ефремов и др. // II Всероссийская научная конференция с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (Апатиты, 25– 27 ноября 2015 г.).
- 15. Файербротер Ф. Химия ниобия и тантала: пер. с англ. М.: Химия, 1972. 227 с.
- Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинников В. Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала. СПб.: Наука, 2002. 304 с.
- 17. Jonscher A. K. Dielectric Relaxation in Solids. Chelsea Dielectrics Press, London, 1983, xvi 380 pp.

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, palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Ефремов Вадим Викторович

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты,

efremov@chemy.kolasc.net.ru

Щербина Ольга Борисовна

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

Талалайкин Александр Андреевич

студент, Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, smurf1996@yandex.ru

Palatnikov Mikhail Nikolaevich

Dr. Sci. (Eng.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Efremov Vadim Viktorovich

PhD (Eng.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, efremov@chemy.kolasc.net.ru

Shcherbina Olga Borisovna

PhD (Eng.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, shcerbina@chemy.kolasc.net.ru

Talalaykin Aleksandr Andreevich

Student, Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, smurf1996@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.362-367 УДК 666.3-127

А. Ю.Тетерина¹, Е. В. Соловьёва², А. С. Осокина^{1, 3}, В. С. Комлев¹

¹Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

³Московский политехнический университет, г. Москва, Россия

СОЗДАНИЕ ДВУХСЛОЙНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИКСОВ С ЗАДАННОЙ СТРУКТУРОЙ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Аннотация. Работа направлена на создание биоразлагаемых пористых каркасных материалов, которые сочетают высокую биосовместимость и обладают проангиогенными свойствами, т. е. способностью обеспечить активное прорастание сосудов ткани реципиента и, возможно, образование сосудистого русла *de novo*. Разработаны подходы создания двухслойной матричной структуры на основе биополимеров — альгината натрия и коллагена. Двухслойная структура будет обеспечивать выполнение функций кожного покрова — защитную (от внешних факторов среды) и регенеративную — восстановление эпителиальных тканей дермы. Результаты исследования имеют социальную значимость и вносят вклад в развитие области создания тканевых биополимерных материалов медицинского назначения.

Ключевые слова: кожный покров, ангиогенез, коллаген, альгинат, матрикс, трофические язвы, раневые покрытия.

A. U. Teterina¹, E. V. Solovyova², A. S. Osokina^{1, 3}, V. S. Komlev¹

¹Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, Russia ³Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

CREATION OF TWO-LAYER COMPOSITION POLYMER MATRIXES WITH A GIVEN STRUCTURE OF THE SURFACE FOR FABRIC ENGINEERING

Abstract. The work is aimed at creating biodegradable porous frame materials that combine high biocompatibility and have proangiogenic properties, that is, the ability to provide active germination of vessels of the recipient's tissue and, possibly, the formation of the vascular bed *de novo*. We developed approaches to create a two-layer matrix structure based on biopolymers — sodium alginate and collagen. The two-layer structure will provide the functions of the skin-protective (against external environmental factors) and regenerative — restoration of the epithelial tissues of the dermis. The research results have a social significance and contribute to the development of the field of creating tissue biopolymer materials for medical purposes. *Keywords: skin, angiogenesis, collagen, alginate, matrix, trophic ulcers, scaffold.*

Прогрессивное увеличение количества больных сахарным диабетом (СД) неизбежно приводит к значительному росту пациентов с его поздними осложнениями. В связи с этим современное консервативное лечение хронических раневых дефектов нижних конечностей и предотвращение возможной ампутации остается актуальным в современной медицине. Гибель кожных покровов значительной площади и «изъятие» кожи для аутотрансплантации сопровождаются развитием инфекции и суперинфекции, потерей белков, электролитов, воды, плазмы, патологической регенерацией [1]. В силу высокой

стоимости и частого отторжения аллографты не обеспечивают эффективного Поскольку лечение обширных кожных дефектов требует покрытия. использования кожи или ее искусственных эквивалентов, в последние годы были проведены многочисленные исследования их применения и разработки. Однако до сих пор не создан универсальный носитель клеточных структур, который бы обладал биосовместимостью, абсорбционной способностью в отношении раневого экссудата, предотвращал инфицирование, создавал оптимальную микросреду для регенерации раны, был проницаемым для воды и воздуха, но не высушивал дно раны, был эластичным, моделировал поверхность со сложным рельефом [2]. В настоящее время стало очевидным, что наилучшие результаты в оптимизации процессов реорганизации тканевых дефектов позволяет получить использование природных полимеров, способных осуществлять контроль синтеза и ориентации волокнистых структур [3]. Комбинация таких полимеров с факторами роста позволяет контролировать образование грануляций, ускорять эпителизацию кожных дефектов, получать соединительную ткань, мало отличающуюся от окружающей здоровой кожи. Основным материалом для подобных матриксов является коллаген — основной белок внеклеточного дермального слоя [4]. Благодаря своим биологическим свойствам коллаген ускоряет заживление ран и усиливает адгезию тромбоцитов. Однако применение материалов на основе коллагена имеет комплекс побочных эффектов и ограничений, приводящих к ухудшению состояния раны и чаще всего к ампутации конечности. Альтернативой для тканевой инженерии и реконструкции кожных покровов стало применение биополимеров растительного происхождения благодаря их высокой биосовместимости и исключительной безопасности по сравнению с биополимерами животного происхождения [5-7]. Для создания полного биоинженерного эквивалента кожи необходим клеточный носитель, в котором обитают фибробласты, а мультипотентные стромальные клетки служат основой для кератиноцитов, образующих многослойный эпидермис на своей поверхности, при культивировании in vitro [8, 9]. Для подобных целей в качестве основного компонента наиболее интересным кажется альгинат натрия, который обладает уникальными свойствами, позволяющими образовывать прочные трехмерные матриксы различных структур и широко применять его для регенерации других видов ткани.

В качестве матрикса и носителя лекарственного препарата в работе использовали биоразлагаемые полимеры растительного и животного происхождения — альгинат натрия и коллаген. Создание двухслойной структуры скаффолда с разной архитектоникой поверхностей позволяет воссоздать основные функции кожного покрова — верхний, беспористый слой обеспечивает защитную и барьерную функции от факторов внешней среды, поддержание постоянной температуры, испарение воды; пористая структура второго слоя матрикса с сетью взаимосвязанных пор обеспечивает быструю васкуляризацию и образование соединительной ткани дермы. Комбинирование таких материалов может стать платформой для адресной доставки в зону поражения антибактериальных препаратов, обеспечивая пролонгированную локальную терапию, исключая, таким образом, побочные осложнения.

Пористый матрикс со взаимосвязанной сетью пор получали из гидрогелей биополимеров вспениванием в присутсвии поверхностно-активного вещества 2 %-го водного раствора альгината натрия и 10 %-го раствора коллагена

в широком спектре соотношений с последующей сублимационной сушкой. Внешний беспористый слой наносился покапельно до достижения определенного объема и последующей сушкой при физиологических температурах 35–37 °C. Полная двухслойная структура подвергалась двухфазной сшивке водноспиртовыми растворами двухвалентных металлов и альдегидами.

Полученные материалы подвергали всесторонннему изучению с использованием современных методов исследования. Для исследования микроструктуры полученных на альгинатной основе многокомпонентных клеточных носителей/матриксов в качестве оригинального метода использована сканирующая электронная микроскопия (TeScan Vega II SBU) с локальным энергодисперсионным анализом (INCA). Для оценки механических свойств матриксов испытания прочностных характеристик в биологических жидкостях при 370 °С проведены в камере Instron ElectoPuls E3000. Для определения фазовых и микроструктурных превращений материалов проведен комплекс исследований физико-химических свойств: инфракрасная спектрометрия (ИК), энергодисперсионный анализ (ЭДА), исследование вязкости растворов, водопоглощения, эластичности. влагопроницаемости И Для оценки биосовместимости, адгезионных и ангиогенных свойств альгинатных матриксов использованы современные методы молекулярной биологии и биоинженерии: ПЦР в реальном времени (RT-qPCR) (HIF1a, VEGFa) для оценки экспрессии проангиогенных факторов.

Разработаны двухкомпонентные тканевые эквиваленты на основе альгината натрия и коллагена в широком диапазоне составов с разной архитектоникой поверхностей — беспористая структура и структура с сетью взаимосвязанных пор с достаточными прочностными характеристиками (рис. 1).



Рис.1. Микроструктура двухслойного матрикса на основе альгината натрия и коллагена концентрации (AL/CL 85/15), сшитые катионами бария и глутаровым альдегидом Fig.1. Microstructure of bilayer matrix based on sodium alginate and collagen with

concentration (AL / CL 85 / 15), cross-linked with barium cations and glutaraldehyde

Создан ряд базовых губчатых матриксов на основе чистого коллагена (для использования в качестве эталонов сравнения), а также разработаны основы получения композиционных губчатых матриксов на основе альгината натрия. Были определены основные факторы, влияющие на микроструктуру матриксов в зависимости от соотношения компонентов системы: состав и дисперсность компонентов, концентрация альгината, pH суспензии, состав и соотношение сшивающих ионов (Ca²⁺, Mg²⁺, Zn⁺², Ba²⁺, Sr²⁺), а также условий проведения процесса, включая степень вспенивания, температуру фиксации (-5, -10, -20, -50,

-180 °C) и наличие поверхностно-активных веществ, наиболее эффективных в данной системе. Установлено, что относительно высокими прочностным характеристикам обладают матриксы композиционного состава: 85 % альгината натрия и 15 % коллагена с общей пористостью 90 %, сшитые ионами Ba²⁺ (табл.).

> Физико-химические свойства двухслойных матриксов на основе альгината натрия и коллагена

Physico-chemical properties of two-layer matrices based on sodium alginate and collagen

Двухкомпонентный матрикс ALG/CL, %	100/0	85/15	50/50	0/100
Общая пористость, %	92 ± 1	90 ± 1	96 ± 1	9 ± 1
Размер пор, мкм	66 ± 15	57 ± 15	124 ± 15	270 ± 15
Толщина стенок, мкм	$2,3 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,2$

Из всех исследованных сшивающих ионов только катионы Ba^{2+} позволяют получать биосовместимые губчатые носители с необходимыми прочностными характеристиками. Использование катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} приводило к получению губчатых матриксов с высокой скоростью деградации при культивировании на них клеточных составов, а катионы Sr^{2+} , обеспечивая необходимую прочность, обладали низкой биосовместимостью с фибробластами кожи. Таким образом, разработанная процедура позволила получить композиционные альгингат-коллагеновые губчатые и пленочные матриксы с содержанием альгината 100, 85 и 50 % и коллагена 0, 15, 50 и 100 % соответственно (рис. 2).



Рис. 2. Микроструктура поверхности плёночного матрикса на основе альгината натрия и коллагена
Fig. 2. Microstructure of the surface of the film matrix based on sodium alginate and collagen

Основу любого биоинженерного тканевого эквивалента составляет клеточный носитель-каркас, к свойствам которого предъявляются особые требования, поскольку именно им в основном определяется функционирование биоимпланта и его интеграция в ткани реципиента, а в дальнейшем и его полное замещение нативной тканью. Важную роль при этом играет не только биосовместимость матрикса, но и его проангиогенные свойства, т. е. способность обеспечивать активное прорастание сосудов из ткани-реципиента (ангиогенез) и, возможно, формирование сосудов *de novo* (васкулогенез). Полная биосовместимость полученных двухкомпонентных тканевых эквивалентов на основе альгината натрия и коллагена, а также высокие адгезивные свойства позволяют надеяться на их высокую эффективность при лечении раневых повреждений кожи (рис. 3).

Таким образом, эффективным материалом в качестве двухслойного тканевого эквивалента являются пористые биосовместимые матриксы на основе альгината натрия, рассматриваемые в данной работе в качестве носителей активных лекарственных компонентов и факторов роста. Ожидается, что включение плазмы пациента (или донора) позволит увеличить ангиогенные свойства и ускорить регенерацию кожного покрова. Создание функциональных тканевых эквивалентов, в том числе посредством аддитивных технологий, позволит, наряду с прямым регенерирующим действием, осуществить адресную доставку в зону раны антибактериального препарата и снизить риск возникновения инфекции, чтобы избежать хирургического вмешательства.



Рис. 3. Адгезивные свойства двухслойных матриксов альгинатных матриксов AG-CL (85 % AG / 15 % CL):

1 — FDA прижизненная окраска 10-дневной культуры sFв (фибробласты кожи человека); 2 — sadMSC (мультипотентные стромальные клетки подкожной жировой клетчатки); 3 — фазово-контрастное изображение 10-дневной культуры PKC

Fig. 3. The adhesive properties of the two-layer matrices of alginate matrices AG-CL (85 % AG / 15 % CL):

I — FDA lifetime color of 10-day culture sFv (human skin fibroblasts); *2* — sadMSC (multipotent stromal cells of the subcutaneous fatty tissue); *3* — phase-contrast image of 10 day culture PKC

Авторы работы выражают благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН Комлеву В. С.; за помощь в работе всем сотрудникам лаборатории № 20 ИМЕТ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 19-33-70042 мол_а_мос).

Литература

- 1. Nanofibrous structured biomimetic strategies for skin tissue regeneration / Jayarama Reddy V. et al. // Wound Repair Regen. 2013. Vol. 21. P. 1–16.
- Pectin-chitosan-PVA nanofibrous scaffold made by electrospinning and its potential use as a skin tissue scaffold / H. Y. Lin et al. // J Biomater. Sci. Polym. 2013. Vol. 24. P. 470–484.
- 3. Fibrillar structure and mechanical properties of collagen / P. Fratzl et al. // J. Struct. Biol. 1998. Vol. 122. P. 119–122.
- 4. Towards ready-to-use 3-D scaffolds for regenerative medicine: adhesion-based cryopreservation of human mesenchymal stem cells attached and spread within alginate–gelatin cryogel scaffolds / A. Katsen-Globa et al. // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2014. Vol. 25. P. 857–871.
- Preparation of macroporous alginate-based aerogels for biomedical applications / S. Quraishi et al. // J. Supercrit. Fluids. 2015.
- 6. Drug loaded bi-layered sponge for wound management in hyperfibrinolytic conditions / A. Mohandas et al. // J. Mater. Chem. B. 2015. Vol. 3. P. 5795.
- A denatured collagen microfiber scaffold seeded with human fibroblasts and keratinocytes for skin grafting / M. Kempf et al. // J. Biomaterials. 2011. Vol. 32. (21). P. 4782–92.
- 8. Fabrication, properties and bioapplications of cellulose/collagen hydrolysate composite films / Y. Pei et al. // Carbohydr. Polym. 2013. Vol. 92, Is. 2. P. 1752–60.
- Shevchenko R., James S. L., James S. E. A review of tissue-engineered skin bioconstructs available for skin reconstruction // J. R. Soc. Interface. 2010. Vol. 67 (43). P. 229–58.

Сведения об авторах

Тетерина Анастасия Юрьевна

кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения

им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, a.y.teterina@gmail.com

Осокина Анастасия Сергеевна

студентка, Москвовский политехнический университет, г. Москва; Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва

Соловьёва Елена Викторовна

кандидат медицинских наук, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва

Комлев Владимир Сергеевич

член-корреспондент РАН, доктор технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва

Teterina Anastasia Yuryevna

PhD (Eng.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, a.y.teterina@gmail.com

Osokina Anastasia Sergeevna

Student, Moscow Polytechnic University, Moscow; Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow

Solovyova Elena Viktorovna

PhD (Medicine), National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow

Komlev Vladimir Sergeevich

Corresponding Member of RAS, Dr. Sci. (Eng.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.368-375 УДК 546.284

О. А. Тимощик¹, Е. А. Щелокова², А. Г. Касиков²

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, Россия ² Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ НА ЕГО СВОЙСТВА

Аннотация. Рассмотрена возможность получения осажденного диоксида кремния из отвальных шлаков медно-никелевого производства. Изучено влияние pH осаждения, концентрации серной кислоты, температуры и продолжительности процесса на осаждение диоксида кремния и его свойства (удельную поверхность, пористость и размер частиц). Определены области минимальной растворимости SiO₂ в зависимости от pH осаждения. Установлено, что образцы, полученные в кислой области, характеризуются наиболее высокой удельной поверхностью. По данным инфракрасной спектроскопии определены области дегидратации и дегидроксилирования полученных образцов.

Ключевые слова: аморфный кремнезем, удельная поверхность, шлак, полимеризация.

O. A. Timoshchik¹, E. A. Shchelokova², A. G. Kasikov²

¹Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia ²Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

INFLUENCE OF CONDITIONS FOR OBTAINING AMORPHOUS SILICA BY SOL-GEL METHOD ON ITS PROPERTIES

Abstract. The possibility of obtaining precipitated silicon dioxide from waste slag of copper-nickel production is considered. The effect of pH deposition, sulfuric acid concentration, temperature and duration of the process on the deposition of silicon dioxide and its properties (specific surface area, porosity and particle size) were studied. The areas of minimum solubility of SiO₂ depending on the pH of deposition were determined. It is established that the samples obtained in the acidic region are characterized by the highest specific surface area. The areas of dehydration and dehydroxylation of the obtained samples were determined by infrared spectroscopy.

Keywords: amorphous silica, specific surface area, waste, polymerization.

Введение

Одним из самых распространенных элементов в земной коре является кремний, который содержится преимущественно в виде кремнезема и различных силикатов. Диоксид кремния широко используется в различных областях: в стекольной и шинной промышленности, металлургии, при изготовлении керамики и эмалей, в качестве добавок в бетон. Высокодисперсный аморфный кремнезем применяется в качестве сорбентов, катализаторов, в хроматографии в качестве носителя и др.

Направление промышленного применения кремнезема определяется его свойствами (концентрацией примесей, площадью удельной поверхности, диаметром и объемом пор) [1–4]. Аморфный кремнезем с различными физикохимическими характеристиками может быть получен следующими методами: осаждением кремнезема из силикатов щелочных металлов минеральными кислотами, смешением силикатов щелочных металлов с легко гидролизующимися солями, гидролизом галогеновых соединений кремния, кремнийорганический термическим разложением соединений или четыреххлористого кремния [5]. Недостатком последнего способа является его взрывоопасность и сложность оформления технологического процесса. Гидрохимические способы переработки кремнийсодержащего сырья менее энергозатратны и более просты в исполнении.

Осажденный диоксид кремния получают при переработке различных горных пород и отходов производств [6–9]. Одним из таких отходов являются отвальные шлаки медно-никелевого производства, из которых кремнийсодержащий кек может быть выделен при серно- или солянокислотной переработке [10]. Анализ литературных данных показал, что при получении осажденного диоксида кремния помимо чистоты крайне важно выделить высокодисперсный продукт с требуемой удельной поверхностью частиц [9].

В связи с чем целью данной работы являлось исследование влияния различных физико-химических факторов на осаждение и свойства кремнезема.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов для растворения кремнезема в щелочном растворе использовали кремнийсодержащий кек, полученный в результате солянокислотной обработки отвального шлака Кольской ГМК, и кремнезем, выделенный из раствора выщелачивания шлака серной кислотой, получение которых описано в работе [11]. Кремнийсодержащие порошки растворяли в 2 N NaOH при температуре 20 °C в течение 1-2 ч с получением растворов Na₂SiO₃. Растворы силиката натрия, полученные при растворении кремнийсодержащего кека после солянокислотного выщелачивания (раствор I), содержали 40 г/л SiO₂, 0,18 г/л Fe и 0,3 г/л Al. Растворы жидкого стекла, полученные при растворении кремнезема выщелачивания после сернокислотного (раствор II), характеризующиеся минимальным содержанием примесей (< 10⁻³ г/л), были использованы нами в качестве модельного раствора. Для получения аморфного кремнезема в качестве реагента-осадителя использовали серную кислоту. При измерении pH использовали pH-метр pH-150МИ с электродом и термодатчиком. Термостатирование растворов осуществлялось в термостате марки «ТЖ-TC-01» с точностью ±1 °C. Осадок от раствора, содержащего сульфат натрия, отделяли вакуум-фильтрованием центрифугированием. или Осадок промывали дистиллированной водой и сушили до постоянного веса при температуре 100 °C.

Исследования образцов методом ИК-Фурье спектроскопии проводили на спектрофотометре Nicolet 6700 FT-IP в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см⁻¹. О дисперсности продуктов судили по результатам измерения свободной удельной поверхности S_{ya} методом низкотемпературной термической десорбции азота БЭТ на лабораторном измерителе удельной поверхности и пористости FlowSorb II 2300. На основе полученных значений S_{ya} рассчитывали размер частиц осадка по формуле:

$$d = 6000 / S_{\text{уд.}} \cdot \gamma,$$

где d — средний размер частиц, нм; S_{yg} — свободная удельная поверхность, м²/г; γ — удельный вес порошка, г/см³.

Результаты и обсуждение

Для определения влияния условий осаждения аморфного кремнезема из растворов силиката натрия на свойства SiO₂ изучены следующие параметры: концентрация осадителя (серной кислоты), температура, продолжительность процесса, pH осаждения и время выдержки.

Известно, что полимеризация SiO₂ в значительной степени зависит от pH раствора, при котором протекает данный процесс [1, 2, 4, 12]. Как следствие, pH должно влиять на остаточную концентрацию кремнезема в растворе, который может оказывать негативное влияние на протекание ряда гидрометаллургических процессов, включающих жидкостную экстракцию [13–15]. В этой связи в первую очередь исследовали влияние pH осаждения на остаточную концентрацию SiO₂ в маточном растворе. Для определения влияния pH осаждения кремнезема при проведении опытов поддерживались следующие условия: $C_{SiO_2\mu cx.} = 40,0$ г/л; температура 20 °C; концентрация осадителя 14 % H₂SO₄, продолжительность 1 ч и pH осаждения в интервале 0,5–10. Полученные результаты представлены на рис. 1.



Рис. 1. Влияние pH на осаточное содержание кремния: 1 — раствор I; 2 — раствор II Fig. 1. The effect of pH on the residual silicon content: 1 — solution I; 2 — solution II

Согласно полученным результатам, максимальная степень извлечения SiO₂ из исходных растворов наблюдается при pH = 2 и 7, причем наличие примесей (Fe и Al) оказывает влияние на ингибирование полимеризации диоксида кремния [16]. Из литературных данных известно, что реакция полимеризации SiO₂ протекает в присутствии как ионов OH⁻, так и ионов H⁺, однако движущей силой процесса полимеризации выступают ионы OH⁻ [2]. В диапазоне pH от 0 до 2 дефицит ионов OH⁻ приводит к образованию катионных частиц Si–O–H⁺. Заряженные частицы отталкиваются и это осложняет полимеризацию и осаждение частиц. В точке, когда электрокинетический потенциал близок к нулю (pH = 2), отсутствует отталкивание частиц и происходит их слипание. С ростом pH от 2 до 5,5 количество гидроксил-ионов, служащих катализаторами полимеризации возрастает, что приводит к образованию отрицательно заряженных частиц Si–O–H⁻. В этом диапазоне степень ассоциации олигомеров уменьшается и, как следствие, растет остаточное содержание SiO₂ в растворе. При переходе в нейтральную область (pH = 5,5–7) скорость процесса полимеризации превышает скорость процесса деполимеризации или растворения, степень извлечения SiO₂ резко возрастает. При pH > 7 скорость растворения начинает преобладать над скоростью полимеризации из-за значительного увеличения количества ионов OH⁻.

Вследствие различного механизма полимеризации кремнезема в кислой и нейтральной областях можно предположить, что это должно сказаться на свойствах кремнеземов. В исходный раствор силиката натрия (раствор II, C_{SiO2исх.} = 40,0 г/л) постепенно добавляли раствор серной кислоты заданной концентрации до рН = 2 и 7, затем пульпу выдерживали в течение 2 ч, осадок отделяли центрифугированием и промывали дистиллированной водой. Характеристика аморфного кремнезема в зависимости от условий получения представлены в табл. 1. Как видно из представленных в табл. 1 данных, пористая структура SiO₂ зависит от условий его приготовления. Образцы, полученные в кислой области, характеризуются меньшим размером частиц, объемом и размером пор и более развитой удельной поверхностью. Образцы, выделенные в нейтральной области, имеют больший объем и размер пор и невысокую удельную поверхность. Данный факт авторы работы [2] объясняют тем, что в нейтральной среде кремнеземы имеют небольшое количество натрия в структуре. При водной промывке Na⁺ заменяется на H⁺, при этом образуются внутриглобулярные группы Si-O-H⁺ (которые отсутствуют у кислых кремнеземов). Отмечено, что удельная поверхность образцов кремнезема с увеличением концентрации серной кислоты повышается, что, по-видимому, связано с увеличением дегидратирующего действия серной кислоты на мицеллы кремнекислоты. В свою очередь, это обуславливает упрочнение скелета и меньшую его деформируемость при сушке. Полученные результаты согласуются с литературными данными [1–4].

Таблица 1

Удельная поверхность (S_{yd}), размер (d_{nop}) и объем пор (V_{nop}), средний размер частиц ($d_{частиц}$) в зависимости от условий получения аморфного кремнезема *Table 1*

Specific surface area, size and pore volume, average particle size depending on the conditions for obtaining amorphous silica

$C_{ m H2SO4},\%$	pН	$d_{\text{пор}}$, нм	$V_{ m пор},{ m cm^3/r}$	$S_{ m yд.},{ m m}^2/{ m r}$	$d_{ m частиц}$, нм
14	7	6,02	0,41	273,3	10,64
14	2	2,30	0,22	385,72	9,04
25	7	5,73	0,55	382,70	8,74
55	2	2,08	0,23	441,85	7,91
08	7	2,99	0,40	532,11	5,14
98	2	2,12	0,09	599,58	4,08

Изучено влияние температуры процесса осаждения SiO_2 на удельную поверхность и остаточное содержание SiO_2 в маточном растворе (табл. 2). Термостатирование проводилось в течение 60 мин, pH осаждения 2, концентрация осадителя 14 % H_2SO_4 . Установлено, что по мере увеличения

температуры процесса осаждения с 20 до 80 °С удельная поверхность SiO₂ резко падает. Рост частиц при гидротермальной обработке происходит за счет ускорения реакции полимеризации и увеличения растворимости SiO₂ [1, 2].

Таблица 2

Влияние температуры на удельную повехность частиц SiO₂, полученных из жидкого натриевого стекла

Table 2

The effect of temperature on the specific surface area of SiO₂ particles obtained from liquid sodium glass

Температура, °С	20	30	40	60	80
С _{SiO2маточный р-р} , г/л	0,15	0,14	0,17	0,27	0,31
$S_{\rm yg.},{ m M}^2/{ m \Gamma}$	385,72	286,16	149,35	135,08	79,50

Исследование зависимости удельной поверхности частиц SiO₂ от времени старения показало, что удельная поверхность уменьшается с увеличением времени выдержки гидрогеля в маточноем растворе (табл. 3). Изменение S_{ya} . приосходит из-за сближения первичных глобул в агрегатах (физическое старение) и превращения агрегатов глобул во вторичные частицы за счет конденсации поверхностных ОН-групп первичных частиц с образованием силоксановых связей и отщеплением воды (химическое старение) [3].

Таблица 3

Влияние продолжительности старения на удельную поверхность частиц SiO₂ из жидкого натриевого стекла

Table 3

The effect of aging on the specific surface area of SiO₂ particles from liquid sodium glass

Продолжительность старения	2 часа	1 день	2 дня	3 дня
<i>S</i> уд., м ² /г	382,7	236,1	140,7	101,3

Примечание. Условия эксперимента: раствор II ($C_{SiO_2ucx.} = 40,0$ г/л); pH = 7; $C_{H_2SO_4} = 35$ %).

Проведены ИК-спектрометрические исследования образцов с различной удельной поверхностью (рис. 2, *A* и *B*). В области 3300–3700 см⁻¹ наряду с валентными колебаниями адсорбированной воды проявляется группа сигналов, соответствующих колебаниям различных силанольных групп и обертона деформационных колебаний воды. В спектральном диапазоне 1000–1250 см⁻¹ наблюдается глубокая полоса поглощения с минимумом пропускания в интервале 1085–1093 см⁻¹ и слабым плечом в области 1185–1189 см⁻¹, связанная с продольными, поперечными и смешанными колебаниями Si–O–Si-связей. Интенсивность ИК-полос и положение двух основных полос при 1085–1093 и 3440–3480 см⁻¹, характерных для различных форм аморфного кремнезема. Пик поглощения в области 957–964 см⁻¹ соответствует колебаниям связей Si–OH. Полосы в интервалах 799–801 и 467–469 см⁻¹ соответствуют валентным асимметричным колебаниям мостикового кислорода Si–O–Si и валентным

симметричным колебаниям Si–O–Si. Сигнал в области 1637 см⁻¹ относится к колебаниям адсорбированных молекул воды. В образце SiO₂ с S_{ya} . 599,58 м²/г после сушки при 200 °C происходит удаление молекулярно-адсорбированной воды, о чем свидетельствует практически полное удаление полосы поглощения в областях 3300–3700 и 1637 см⁻¹. При прокаливании данного образца при t = 1000 °C исчезает полоса в области 930–960 см⁻¹, что свидетельствует о полном удалении силанольных групп с поверхности кремнезема [17].



Рис. 2. ИК-спектры пропускания образцов SiO₂: $A - S_{yg.} = 599,58 \text{ м}^2/\Gamma; B - S_{yg.} = 79,5 \text{ м}^2/\Gamma; C - \text{образец A (200 °C)};$ D - образец A (1000 °C)Fig. 2. IR transmittance spectra of SiO₂ samples: $A - S = 599,58 \text{ m}^2/\text{g}; B - S = 79,5 \text{ m}^2/\text{g};$ C - sample A (200 °C); D - sample A (1000 °C)

Выводы

Определены области минимальной растворимости кремнезема в зависимости от pH осаждения. Обнаружено, что наиболее развитая удельная поверхность получается при низких значениях pH. Установлено, что величина удельной поверхности зависит от температуры и снижается с ее увеличением свыше 30 °C. Определены области дегидратации и дегидроксилирования кремнеземов, полученных в кислой и нейтральной областях.

Литература

1. Чуйко А. А., Горлов Ю. И. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции / отв. ред. В. М. Чертов; АН Украины. Ин-т химии поверхности. Киев: Наук. думка, 1992. 248 с.

- 2. Чукин Г. Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. 172 с.
- Модифицированные кремнезема в сорбции, катализе и хроматографии / Г. В. Лисичкин и др.; отв. ред. Г. В. Лисичкин. М.: Химия, 1986. 248 с.
- 4. Шабанова М. А. Коллоидная химия нанодисперсного кремнезема. Эл. изд. М.: Лаборатория знаний, 2016. 331 с.
- 5. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. 512 с.
- 6. Пат. 2593861 Рос. Федерация, С 1 С 01 В 33 / 18. Способ получения высокодисперсного диоксида кремния / Габдуллин А. Н., Никоненко Е. А., Катышев С. Ф., Вайтнер В. В., Молодых А. С., Байкова Л. А., Косарева М. А.; заявл. 30.04.2015; опубл. 10.08.2016; Бюл. № 22.
- Пат. 2394764 Рос. Федерация, С 1 С 01 И 33 / 12 В 82 В 1 / 00. Способ получения диоксида кремния / Земнухова Л. А., Федорищева Г. А.; заявл. 15.04.2009; опубл. 20.07.2010.
- Пат. 2625114 Рос. Федерация, С 1 С 01 В 33/18, С 01 В 33/193. Способ получения тонкодисперсного аморфного микрокремнезема золь-гель методом / Селяев В. П., Седова А. А., Куприяшкина Л. И., Осипов А. К., Селяев П. В.; заявл. 22.04.2016; опубл. 11.07.2017, Бюл. № 20.
- Осаждение аморфного диоксида кремния из силикатных растворов, полученных после переработки минеральной высококремнистой руды / Е. Г. Бочевская и др. // Вестник науки и образования. 2017. Т. 1, № 12 (36). С. 18–23.
- Касиков А. Г. Ппроблемы и перспективы вовлечения в хозяйственный оборот отвальных продуктов медно-никелевого производства // Север и рынок: формирование экономического порядка. 2013. № 1 (32). С. 48–52.
- Получение аморфного кремнезема из шлаков цветной металлургии и его использование для магнезиальных вяжущих / В. В. Тюкавкина и др. // Химическая технология. 2014. Т. 15, № 3. С. 167–172.
- Chan S. H. A review on solubility and polymerization of silica // Geothermics. 1989. Vol. 18 (1–2). P. 49–56.
- Bampole D. L., Mulaba-Bafubiandi A. F. Removal performance of silica and solid colloidal particles from chalcopyrite bioleaching solution: effect of coagulant (Magnafloc Set #1597) for predicting an effective solvent extraction // Engineering Journal. 2018. Vol. 22 (5). P. 124–129.
- Jääskeläinen E., Paatero E., Nyman B. Adsorption of hydroxyoxime-based extractants on silica and mica particles in copper extraction processes // Hydrometallurgy. 1998. Vol. 49. P. 151–166.
- 15. Queneau Paul B., Berthold Cornelius E. Silica in hydrometallurgy: an overview / Canadian Metallurgical Quarterly. 1986. Vol. 2 (3). P. 201–209.
- Zuhl R. W., Zahid A. Solution chemistry impact on silica polymerization by inhibitors // Mineral Scales in Biological and Industrial Systems. P. 173–200.
- 17. Zhuravlev L. T. // Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2000. Vol. 173. P. 1–38.

Сведения об авторах

Тимощик Ольга Александровна

студентка, Апатитский филиал Мурманского государственного

технического университета, г. Апатиты, drope.dead@yandex.ru

Щелокова Елена Анатольевна

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, e-shchelokova@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, cobaltag@yandex.ru

Timoshchik Olga Aleksandrovna

Student, Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, drope.dead@yandex.ru

Shchelokova Elena Anatolevna

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, e-shchelokova@mail.ru

Kasikov Alexander Georgievich

PhD (Chem.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, cobaltag@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.375-383 УДК 535:361:456.34:882

Р. А. Титов, Н. В. Сидоров, Н. А. Теплякова, М. Н. Палатников

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

ВЛИЯНИЕ БОРА НА ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

Аннотация. Выполнен анализ исследований монокристаллов LiNbO₃ : В (0,83 и 1,24 мол. % B₂O₃ в шихте), выращенных методом Чохральского из шихты, полученной с использованием гомогенно легированного прекурсора Nb₂O₅ : В и твердофазной лигатуры. По увеличению *T*с кристаллов LiNbO₃ : В рассчитана концентрация Li₂O и количество структурных дефектов Nb_{Li} в выращенных монокристаллах. Установлено, что примесь бора приближает к единице коэффициент распределения лития и ниобия в процессе роста, тем самым кристаллав, приближаются по упорядочению структурных единиц к стехиометрическим кристаллам.

Ключевые слова: монокристалл, ниобат лития, легирование, катионы бора, фоторефрактивный эффект, комбинационное и фотоиндуцированное рассеяние света.

R. A. Titov, N. V. Sidorov, N. A. Teplyakova, M. N. Palatnikov

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

INFLUENCE OF BORON ON GROWING OF LITHIUM NIOBATE SINGLE CRYSTALS

Abstract. The analysis of the studies of single crystals of LiNbO₃: B (0,83 and 1,24 mol. % B₂O₃ in the charge) was performed. Doping LiNbO₃: B single crystals was carried out by both adding the dopant to the re-extract, when obtaining ultra-pure niobium pentoxide, and the solid phase ligature method. The concentration of Li₂O and Nb_{Li} defects in grown single crystals is

calculated from the increase in *T*c of LiNbO₃: B crystals. It is established that the boron impurity brings to 1 the distribution coefficient of lithium and niobium in the growing process. Thus, $LiNbO_3$: B crystals grown from a congruent melt approach the stoichiometric crystals in ordering the structural units of the cation sublattice.

Keywords: single crystal, lithium niobate, doping, cation B^{3+} , photorefractive effect, Raman and photoinduced light scattering.

Введение

В настоящее время актуально получение композиционно однородных монокристаллов ниобата лития (LiNbO₃), обладающих высокой стойкостью к повреждению оптическим излучением. Технологии выращивания номинально чистых и легированных кристаллов LiNbO₃ из конгруэнтного расплава ($R = \text{Li} / \text{Nb} \approx 0,946$) в настоящее время хорошо отработаны. Основная задача, которая стоит перед исследователями, — получение кристаллов LiNbO₃ высокой композиционной однородности, обладающих повышенным структурным упорядочением катионов вдоль полярной оси и стойких к оптическому повреждению. На сегодняшний день в промышленности используются, главным образом, кристаллы конгруэнтного состава (Li / Nb = 0,946) как наиболее макроскопически однородные по составу вдоль оси роста.

Идеальные стехиометрические кристаллы LiNbO₃ не имеют многочисленных дефектов, возникающих по причине нестехиометрии. Однако стехиометрический состав очень часто не соответствует конгруэнтному составу, из-за чего выращивание соединений стехиометрического состава становится затруднительным. Это происходит по причине того, что в пограничном слое расплав — кристалл наблюдается разделение ионов. Для нестехиометрических оксидных соединений с широкой областью гомогенности, каким является ниобат лития, разделение ионов происходит даже при конгруэнтном составе [1].

В данной работе предпринята попытка объяснить причины повышенного упорядочения структурных единиц катионной подрешётки и повышенного сопротивления повреждению оптическим излучением кристаллов LiNbO₃, выращенных из конгруэнтного расплава, легированных бором. Были получены и исследованы два кристалла: LiNbO₃ : В (0,83 и 1,24 мол. % в шихте). Результаты для кристаллов, легированных бором, сравнивались с результатами, полученными для номинально чистых LiNbO_{3crex}. и LiNbO_{3kohr}.

Эксперимент

Все кристаллы выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке «Кристалл-2». Номинально чистые конгруэнтные кристаллы LiNbO_{3конг}. и LiNbO₃: В (0,55–1,24 мол. % в шихте) выращивались из расплава конгруэнтного состава. Кристалл LiNbO_{3crex}. выращивался из расплава с содержанием Li₂O \approx 58,6 мол. %. Кристалл LiNbO₃: В (1,24 мол. % В₂O₃ в шихте) был получен с использованием гомогенного легирования бором прекурсора Nb₂O₅ [2]. Кристалл LiNbO₃: В (0,83 мол. % В₂O₃ в шихте) — методом прямого твердофазного легирования [3].

Результаты и их обсуждения

Согласно фазовой диаграмме системы Li₂O — Nb₂O₅ [4] (рис., *a*) ниобат лития обладает широкой областью гомогенности и является фазой переменного состава, что позволяет выращивать кристаллы с различным отношением *R*. При *R*

 $\approx 0,946$ кристалл является конгруэнтным, поскольку состав кристалла соответствует составу расплава. Во всех других случаях состав расплава не соответствует составу растущего из него кристалла, в том числе и при R = 1.

Оптическая и структурная однородность выращенного монокристалла LiNbO₃ зависит, в первую очередь, от способа выращивания, а также от состава и качества шихты. Изначальный строго конгруэнтный состав шихты перестаёт быть строго конгруэнтным после введения в неё легирующего компонента. Это, в свою очередь, приводит к увеличению разнообразия ионных комплексов в расплаве вблизи фронта кристаллизации. Из всего разнообразия ионных комплексов в первую очередь будет протекать кристаллизация тех комплексов, чья температура является солидусной (Тс) [5]. При этом в процессе кристаллизации уменьшается объём и изменяется состав расплава, что приводит к снижению содержания ионных комплексов, способных образовывать кристалл с неизменной концентрацией примеси. Коренным образом изменённый состав расплава способствует образованию дефектной структуры: ячеистого роста, кристаллизации фаз иного состава, неоднородному распределению легирующего компонента вдоль оси роста и др. Таким образом, легированные кристаллы LiNbO₃ можно вырастить из расплава методом Чохральского с равномерным распределением легирующего компонента вдоль оси роста кристалла только при кристаллизации строго определённой части расплава.



Фазовая диаграмма системы $Li_2O - Nb_2O_5$ области $LiNbO_3(a)$; фазовая диаграмма системы $Li_2O - B_2O_3$ области $Li_2B_4O_7(\delta)$ Phase diagram of the $Li_2O - Nb_2O_5$ system of the $LiNbO_3$ region (*a*); phase diagram of the $Li_2O - B_2O_3$ system of the $Li_2B_4O_7$ region (δ)

Легирование шихты для получения кристаллов LiNbO₃ неметаллическим элементом (бором) имеет свои необычные особенности [6]. Согласно данным авторов [5], бор не должен входить в кристалл ниобата лития [6], поскольку фаза LiNbO₃ не имеет области растворимости бора в твёрдом состоянии. Но соединения бора могут использоваться в качестве флюса. Таким образом, единственной кристаллизующейся фазой из двухфазной области является LiNbO₃ конгруэнтного состава. В то же время при кристаллизации LiNbO₃ будет происходить рост концентрации бора в расплаве, приводящий к росту вязкости расплава и снижению температуры кристаллизации. Таким образом, выращенный монокристалл LiNbO₃ по химическому составу и структурным особенностям будет соответствовать кристаллу, выращенному из нелегированного расплава. Причём такой кристалл будет отличаться более высоким упорядочением структурных единиц и более низкой концентрацией точечных и комплексных дефектов по сравнению с кристаллом конгруэнтного состава. По количеству основных точечных дефектов Nb_{Li} (ионов Nb⁵⁺, находящихся в позициях ионов Li⁺) он будет приближаться к кристаллу стехиометрического состава.

Изучение состава расплава, механизмов кристаллизации и способов повышения структурной однородности кристаллов ниобата лития подробно рассмотрено в работах Uda [7–10]. В работах [7, 8] они исследовали электродвижущую силу кристаллизации (ЭДС) во время роста кристалла LiNbO₃ методом микровытягивания (m-PD). Механизм ЭДС кристаллизации LiNbO₃ из расплава они объяснили с помощью модели, в которой разделение ионов в расплаве образует суммарный заряд на границе кристалл — расплав, приводящий к развитию ЭДС. В работе [11] были предложены следующие механизмы реакций, возникающих при диссоциации и ионизации в расплаве ниобата лития:

$$2\text{LiNbO}_3 = \text{Li}_2\text{O} + \text{Nb}_2\text{O}_5, \tag{1}$$

$$L_{12}O = L_1' + OL_1^{-},$$
(2)

$$Nb_2O_5 = Nb_2O_4V^{2+} + O^{2-}$$
 (3)

Авторы работы [1] рассчитали равновесный коэффициент распределения k_0 для семи химических соединений (LiNbO₃, Li₂O, Nb₂O₅, Li⁺, OLi⁻, Nb₂O₄V²⁺, O²⁻) и пришли к выводу, что в расплаве каждый ион в отдельности обладает собственным и неединичным значением k_0 . Это говорит о том, что каждый ион накапливается либо истощается в пограничном слое кристалл — расплав, т. е. $k_0 < 1$ либо $k_0 > 1$ соответственно.

Во время роста кристаллов из оксидного расплава, характеризующегося высокой степенью диссоциации, на границе роста может возникать собственное электрическое поле по двум причинам [9]: 1) эффект Зеебека в жидкой и твердой фазах; 2) электродвижущая сила кристаллизации (ЭДС) на границе роста. ЭДС кристаллизации возникает из-за разницы в концентрации между катионами и анионами в пограничном слое растворенного вещества как результат разделения ионных частиц. При выращивании кристалла LiNbO₃, обладающего широкой разница концентраций катионов областью гомогенности, И анионов в пограничном слое растворенного вещества обусловлена особенностями фазовой диаграммы [12]. Напротив, для кристалла Li₂B4O7, обладающего очень узкой областью гомогенности, конгруэнтный состав совпадает со стехиометрическим, поэтому в его пограничном слое не возникает ЭДС [11].

Известно, что коэффициент равновесного распределения не всегда равен единице в точке конгруэнтного плавления. Если материал имеет очень узкую область гомогенности (например, соединение $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, конгруэнтный состав которого совпадает со стехиометрическим), то коэффициенты распределения его составляющих частиц равны единице (рис., δ) [13]. Напротив, LiNbO₃ — материал с достаточно широкой областью гомогенности, чей конгруэнтный состав отличается от стехиометрического и всегда демонстрирует разделение ионов в пограничном слое, даже в случае выращивания кристалла из расплава конгруэнтного состава (рис., a) [13]. Большинство оксидных расплавов проявляют электропроводность, что предполагает присутствие в расплаве заряженных частиц. Диссоциация LiNbO₃, как было сказано выше, протекает с образованием Li₂O и Nb₂O₅, которые ионизируются до Li⁺, OLi⁻, Nb₂O₄V²⁺ и O²⁻ соответственно. Концентрация этих ионов зависит от состава и температуры расплава. Считается, что коэффициенты распределения равны единице при конгруэнтном составе, поскольку линия солидуса совпадает с линией ликвидуса и, таким образом, состав твердой и жидкой фаз идентичны. Однако это положение не может быть справедливым для химических компонентов (в частности, ионов), входящих в состав расплава [13].

Для соединения LiNbO₃, характеризующегося достаточно широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме, коэффициент равновесного распределения ионов не равен единице, что приводит к возникновению ЭДС. Это происходит по причине того, что равенства

$$\mu_{S(T)}^{\text{Li}_2 0} = \mu_{S(T,0)}^{\text{Li}_2 0} \ \text{i} \ \alpha_{S(T)}^{\text{Li}_2 0} = X_{S(T)}^{\text{Li}_2 0} = 1,$$

где $\mu_{S(T)}^{\text{Li}_20}$ — химический потенциал Li₂O в твёрдой фазе при температуре *T*; $\mu_{S(T,0)}^{\text{Li}_20}$ — стандартный химический потенциал Li₂O в твёрдой фазе при температуре *T*; $\alpha_{S(T)}^{\text{Li}_20}$ — активность Li₂O в твёрдой фазе при температуре *T*; $X_{S(T)}^{\text{Li}_20}$ — чистая концентрация Li₂O в твердом LiNbO₃ при температуре *T* не выполняются для соединения LiNbO₃ конгруэнтного состава, поскольку состав области твёрдых растворов, уравновешенный с жидкой фазой, не является постоянным и изменяется в зависимости от температуры ликвидуса [13].

Известно, что стехиометрический состав определяется как состав, который состоит из элементов с целочисленным соотношением по их количеству. Несмотря на это, в работе [8] авторы выдвинули иную концепцию: состав является стехиометрическим тогда, когда активность всех составляющих его элементов равна единице. Это позволяет сфокусироваться не только на составе, но и на тонких особенностях дефектной структуры оксидного материала. Так, авторами [9] был выращен кристалл ниобата лития конгруэнтного состава из расплава конгруэнтного состава, легированный Mg, который в то же время оказался стехиометрическим, cs-MgO : LN, поскольку не наблюдалось разделение ионных частиц в расплаве. Равновесный коэффициент распределения всех ионов был равен единице при рассмотрении тройной конгруэнтной системы MgO — Li_2O — Nb₂O₅ = 4,5 : 50,0 [9], как в случае со стехиометрическим Li₂B₄O₇.

В работах [14, 15] было отмечено, что температура Кюри (Tc), т. е. температура фазового перехода, при которой наблюдается переход из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу, протекающий со смещением катионов Li и Nb в центросимметричное положение кислородных октаэдров, варьируется с изменением стехиометрии и концентрации легирующей примеси. О'Вгуап в своей работе [14] привёл формулы, выведенные из экспериментальных данных для определения концентрации Li₂O в выращенном монокристалле ниобата лития (табл.). В наших работах [15] проведена серия собственных экспериментов и выведены аналогичные формулы на основе собственных данных (табл.). В то же время в работе [10] приводится формула, позволяющая рассчитать концентрацию дефектов Nb_{Li} в кристаллах ниобата лития в зависимости от температуры Кюри (табл.).

Расчёт концентрации Li₂O (в мол. %) и дефектов Nb_{Li} (в мол. %) в кристаллах LiNbO_{3конг.} и LiNbO₃: В (0,83 и 1,24 мол. % в шихте) по температуре Кюри

Calculation of the concentration of Li₂O (mol. %) and defects of Nb_{Li} (mol. %) in LiNbO_{3cong.} and LiNbO₃: B (0,83 and 1,24 mol. % in charge) crystals correspond to the Curie temperature

Тс	Конг.	0,83 мол. % В ₂ О ₃	1,24 мол. % В ₂ О ₃
	1145	1189	1190
$T_{C} = -637,30 + 36,70 \cdot C(Li_{2}0) [14]$	48,56	49,76	49,76
$T_{C} = 9095,2 - 369,05 \cdot C(Li_{2}0) + 1,228 \cdot C^{2}(Li_{2}0) $ [14]	48,57	49,54	49,56
$T_C = -442,77 + 32,617 \cdot C(Li_2 0) [15]$	48,68	50,03	50,06
$T_{C} = -11328 + 477,77 \cdot C(Li_{2}0) - 4,551 \cdot C^{2}(Li_{2}0) $ [15]	48,68	50,28	50,33
$T_C = 3,7827 \cdot C^2(Nb_{Li}) - 49.47 \cdot C(Nb_{Li}) + 1186.6 [17]$	0,9	0	0

На основе данных таблицы можно заключить, что с увеличением концентрации бора в шихте ниобата лития и, как следствие, в расплаве наблюдается увеличение содержания оксида лития в выращенных монокристаллах. С точки зрения классического определения стехиометрической структуры кристалла необходимо выполнение чередования Li, Nb и вакантного октаэдра с одновременным условием сохранения стехиометрии (R = Li / Nb = 1). Приближение структуры кристалла LiNbO₃ : В к стехиометрической подтверждают данные КРС, свидетельствующие об изменении порядка чередования основных, легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла [16]. В этой работе по концентрационной зависимости ширин линий КРС было установлено, что в кристаллах LiNbO₃: В наблюдается область повышенного упорядочения структурных единиц катионной подрешетки. В исследованной серии монокристаллов существенно понижено количество дефектов Nb_{Li}, благодаря чему кристаллы характеризуется более низким эффектом фоторефракции по сравнению с кристаллом конгруэнтного состава [16], что хорошо коррелирует с значением $C(Nb_{Li})$, приведённым в таблице. Несмотря на то что данные формулы позволяют приводить достаточно условные расчёты, прослеживается прямая зависимость увеличения содержания лития в кристалле и приближение структуры исследуемых кристаллов к стехиометрической с одновременным снижением величины *C*(Nb_{Li}).

При плавлении ниобата лития происходит существенная перестройка анионной структуры, в результате которой координация атомов ниобия изменяется с октаэдрической на тетраэдрическую. Сильная ковалентная связь подразумевает возможность сохранения структуры оксианионов в расплавленном состоянии. Можно предположить, что боросодержащие полианионы, концентрация которых увеличивается с увеличением бора в шихте, образуют устойчивые ковалентные связи с ниобийсодержащими полианионами в расплаве, тем самым связывая избыток ниобия. Это, в свою очередь, способствует выравниванию активностей лития в твёрдой и жидкой фазах, что приводит k_0^{Li} к 1. В расплаве LiNbO₃ конгрузнтного состава структуры происходит перестройка расплава за счёт присутствия комплексообразующего элемента (бора), в результате чего расплав по соотношению Li / Nb становится в большей степени стехиометрическим. Рост содержания лития в расплаве и, как следствие, в кристалле с одновременным снижением концентрации основных структурных дефектов Nb_{Li} объяснят высокую стойкость кристалла к повреждению оптическим излучением и повышенное упорядочение структурных единиц катионной подрешётки. С этой точки зрения кристаллы LiNbO₃ : В по стехиометрии приближаются к R = 1 и в то же время схожи с кристаллом cs-LiNbO₃ : Mg, который является конгруэнтным и стехиометрическим одновременно. В работе [17] было установлено, что диффузионный механизм фоторефракции преобладает в кристаллах с болышим содержанием мелких электронных ловушек. Согласно нашим экспериментальным данным, кристалл LiNbO₃ : В обладает $E_D = 25$ V/ст против 1749 V/ст у кристалла стехиометрического состава, выращенного из расплава с избытком оксида лития. Эти данные характеризуют превосходство кристаллов LiNbO₃ : В над кристаллом стехиометрического состава, выращенного из расплава с избыточным содержанием оксида лития (58,6 мол. % Li₂O).

Заключение

Легирующая добавка бора входит в структуру кристалла LiNbO₃ на уровне следовых количеств. Но, несмотря на это, при изменении концентрации бора в шихте происходит увеличение упорядочения основных, легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла. Структурируя расплав, примесь бора приближает k_0 лития и ниобия к единице. Тем самым по упорядочению структурных единиц номинально чистые кристаллы LiNbO₃ : В в большей степени становятся похожи на кристалл стехиометрического состава. В то же время добавка бора уменьшает количество дефектов Nb_{Li} и, вероятно, снижает содержание неконтролируемых примесей, тем самым понижая эффект фоторефракции в монокристалле. Таким образом, в работе показано, что путём структурирования расплава неметаллическим элементом (бором) можно эффективно регулировать композиционную однородность, особенности вторичной структуры, в том числе количество точечных дефектов катионной подрешетки, влияющих на величину фотоэлектрических полей в кристалле ниобата лития.

Литература

- 1. Tiller W. A., Uda S. Intrinsic LiNbO₃ melt species partitioning at the congruent melt composition I. Static interface case // J. Cryst. Growth. 1993. Vol. 129. P. 328–340.
- Сравнение структуры и оптической однородности кристаллов LiNbO₃: Mg, выращенных из шихты различного генезиса / М. Н. Палатников и др. // Неорганические материалы. 2013. Т. 49, № 7. С. 765–770.
- 3. Получение и свойства кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов конгруэнтного состава, легированных бором / М. Н. Палатников и др. // Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение. 2015. № 31. С. 434–438.
- Abrahams S. C., Reddy J. M., Bernstein J. L. Ferroelectric lithium niobate single crystal x-ray diffraction study at 24° C // J. Phys. Chem. Solids. 1966. Vol. 27. P. 997–1012.
- Can H., Shichao W., Ning Y. Subsolidus phase relations and the crystallization region of LiNbO₃ in the system Li₂O — B₂O₃ — Nb₂O₅ // Journal of Alloys and Compounds. 2010. Vol. 502. P. 211–214.
- 6. Структурный беспорядок кристаллов LiNbO₃: В и его проявление в спектре комбинационного рассеяния света / Н. В. Сидоров и др. // Журнал прикладной спектроскопии. 2016. Т. 83, № 5. С. 707–714.

- 7. Influence of impurity doping on the partitioning of intrinsic ionic species during the growth of LiNbO₃ crystal from the melt / H. Kimura et al. // J. Cryst. Growth. 2009. Vol. 311. P. 1553–1558.
- 8. Fujii S., Uda S. Growth of congruent-melting lithium tantalite crystal with stoichiometric structure by MgO doping // J. Crystal Growth. 2013. Vol. 383. P. 63–66.
- 9. Kimura H., Uda S. Conversion of non-stoichiometry of LiNbO₃ to constitutional stoichiometry by impurity doping // J. Crystal Growth. 2009. Vol. 311. P. 4094–4101.
- Koyama C., Nozawa J. Investigation of defect structure of impurity-doped lithium niobate by combining thermodynamic constraints with lattice constant variations // J. Appl. Phys. 2015. Vol. 117. P. 014102(1–7).
- 11. Uda S., Tiller W. A. The dissociation and ionization of LiNbO₃ melts // J. Cryst. Growth. 1992. Vol. 121. P. 155–190.
- 12. Koh S., Uda S., Huang X. Partitioning of ionic species and crystallization electromotive force during the melt growth of LiNbO₃ and Li₂B₄O₇ // Journal of Crystal Growth. 2007. Vol. 306. P. 406–412.
- Uda S. Activities and equilibrium partition coefficients of solute constituents in the melts of oxide materials with and without solid solution // J. Crystal Growth. 2008. Vol. 310. P. 3864–3868.
- O'Bryan H. M., Gallagher P. K., Brandle C. D. Congruent composition and Li rich phase boundary of LiNbO₃ // J Am Ceram Soc. 1985. Vol. 68. P. 493–496.
- Palatnikov M. N., Sidorov N. V. Effects of nonstoichiometry and doping on the Curie temperature and defect structure of lithium niobate // Inorganic Materials. 2000. Vol. 36, No. 5. P. 489–493.
- Структурный беспорядок и оптические характеристики конгруэнтных кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов, легированных бором / Н. В. Сидоров и др. // Сибирский физический журнал. 2018. Т. 13, № 2. С. 70–79.
- Фотоэлектрические поля и особенности вторичной структуры номинально чистых кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты, легированной бором / Н. В. Сидоров и др. // Журнал технической физики. 2019. (В печати).

Сведения об авторах

Титов Роман Алексеевич

аспирант, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, romantitrov@mail.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,

sidorov@chemy.kolasc.net.ru

Теплякова Наталья Александровна

кандидат физико-математических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты,

tepl_na@chemy.kolasc.net.ru Палатников Михаил Николаевич

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

Titov Roman Alekseevich

Postgraduate, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, romantitrov@mail.ru

Sidorov Nikolai Vasilyevich

Dr. Sci. (Phys. & Math.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, sidorov@chemy.kolasc.net.ru

Teplyakova Natalya Alexandrovna

PhD (Phys. & Math.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, tepl_na@chemy.kolasc.net.ru

Palatnikov Mikhail Nikolayevich

Dr. Sc. (Eng.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.383-388 УДК 66.091:546.34'73:621.355

Е. С. Трапезникова¹, Р. И. Корнейков²

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, Россия ²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

СИНТЕЗ КОБАЛЬТАТА ЛИТИЯ КАК КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Аннотация. Представлены результаты по изучению условий синтеза кобальтата лития. Разработана принципиальная схема комбинированного способа получения монофазного наноразмерного кобальтата лития стехиометрического состава, основанного на использовании золь-гель метода с твердофазным окончанием. Установлено влияние условий синтеза (концентрационный, временной и температурный параметры процесса) на физические свойства целевого продукта.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, катодные материалы, кобальтат лития, золь-гель метод, твердофазный метод.

E. S. Trapeznikova¹, R. I. Korneikov²

¹Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia ²Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

THE SYNTHESIS OF LITHIUM COBALT OXIDE AS A CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM ION BATTERIES

Abstract. This article presents the results of the study of the conditions for the synthesis of lithium cobalt oxide. A schematic diagram of a combined method for producing monophase nanoscale lithium cobalt oxide of stoichiometric composition based on the use of the sol-gel method with solid-phase termination, was developed. The influence of synthesis conditions (concentration, time and temperature parameters of the process) on the physical properties of the target product was established.

Keywords: Li-ion battery, cathode materials, lithium cobalt oxide, sol-gel method, solid-phase method.

Среди всех автономных источников питания литий-ионные аккумуляторы занимают лидирующие позиции. Первые литий-ионные аккумуляторы были созданы не так давно, но масштабы их использования только увеличиваются. Они широко используются как в предметах повседневной жизни, так и в военной технике и медицине. На сегодняшний день проблема повышения эффективности работы литий-ионных аккумуляторов остается актуальной, что подтверждается наличием огромного количества публикаций на эту тему. Основная цель большинства работ заключается в улучшении качества катодных материалов [1].

Кобальтат лития (LiCoO₂) является одним из наиболее часто используемых катодных материалов. Он обладает высоким напряжением, циклируется в диапазоне напряжений 2,5–4,3 В, высокой удельной энергией порядка 150–190 (Вт·ч·кг⁻¹), а длительность циклирования в режиме разряд/заряд составляет 500–1000 циклов.

В зависимости от метода синтеза могут быть получены две формы LiCoO₂. При процессе, протекающем при высоких температурах, образуется соединение слоистой структуры, а при более низких — соединение со структурой, характерной для шпинели. В настоящее время используется в производстве в основном высокотемпературная форма, так как слоистая структура обеспечивает высокую ионную проводимость. Она может быть получена при использовании метода твердофазного синтеза, температура при этом достигает 700–850 ^оС. К недостаткам метода относится длительность процесса термообработки и, соответственно, высокие энергозатраты, а также низкодисперсность конечного продукта [2]. Другим способом получения кобальтата лития является золь-гель технология, в которой устраняются недостатки твердофазного синтеза. Этот процесс сокращает время тепловой обработки и требует более низких температур. Однако метод предусматривает использование дорогостоящих сильных окислителей [3, 4].

Цель настоящей работы заключалась в синтезе монофазного наноразмерного кобальтата лития без использования дорогостоящих окислителей, определение физических свойств синтезированных соединений.

Для синтеза целевых продуктов в работе использовались растворы заданной концентрации, приготовленные из реактивов: LiOH·H₂O (ИМП) — 2,3 м·л⁻¹; CoCl₂· 6H₂O марки «ч. д. а.» (ГОСТ 4525-77) — 1 м·л⁻¹. Золь-гель метод получения кобальтата лития основан на предварительном переводе кобальта до высшей степени окисления с формированием прекурсора оксогидроксида кобальта (СоО(ОН)) с последующим замещением протонов гидроксидных групп на катионы лития при температуре. В основе окисления кобальта в предлагаемом подходе лежит использование кислорода воздуха при пропускании последнего через суспензию гидроксида кобальта (II) в щелочной среде [5]. В подогретый раствор гидроксида лития медленно вводили раствор, содержащий кобальт (Li: Со = 5 :1), при постоянном репульпировании и барботировании. Процесс формирования продукта осуществляли при T = 90 °C в течение 1 ч. После окончания процесса синтеза твердую фазу от жидкой отделяли фильтрованием, осадок сушили и прокаливали при 500 °С. Согласно результатам рентгенофазового анализа (РФА), прокаленный образец состоит из нескольких фаз (рис. 1). В образце присутствует в виде примесной фазы литийнезамещенный оксид кобальта в разной степени окисления (CoO и Co_2O_3), который образуется при термической обработке свыше 150-180 °С по реакции [6]:

 $12\text{CoO(OH)} \rightarrow 4\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}.$

Кроме того, в виде остатка маточного электролита в образцах присутствует и моногидрат хлорида лития. Существенное увеличение соотношения лития к кобальту при синтезе (10-кратный избыток), согласно результатам РФА, также не приводит к формированию монофазного продукта — кобальтата лития.



Рис. 1. Дифрактограмма прокаленного немонофазного образца Fig. 1. XRD pattern of the calcined non-monophase sample

Таким образом, золь-гель подход синтеза кобальтата лития в указанных условиях не обеспечивает получение монофазного LiCoO₂. С целью получения монофазного кобальтата лития стехиометрического состава предложено на завершающей стадии использовать твердофазное окончание, а именно после репульпирования и барботирования проводить упаривание суспензии и прокаливание сформированной твердой фазы. Согласно результатам рентгенофазового анализа, это и обеспечивает получение монофазного образца (рисунки 2, 3).



Рис. 2. Дифрактограмма неотмытого образца, полученного «комбинированным» подходом Fig. 2. XRD pattern of the unwashed sample obtained by the "combined" method

Из рисунков видно, что продукт содержит примесную фазу в виде карбоната лития (рис. 2), растворимость которого не велика. Подбор условий гидродинамической обработки дистиллированной водой обеспечивает отмывку целевого продукта от фазы Li₂CO₃ (рис. 3), что согласуется с результатами химического анализа (Li₂O — 15,24 %, Co₂O₃ — 84,72 %). На рис. 4 представлена принципиальная схема получения монофазного кобальтата лития стехиометрического состава.



Рис. 3. Дифрактограмма отмытого образца, полученного «комбинированным» подходом Fig. 3. XRD pattern of the washed sample obtained by the "combined" method



Рис. 4. Принципиальная схема получения монофазного кобальтата лития стехиометрического состава Fig. 4. Schematic diagram of obtaining monophasic lithium cobalt oxide of stoichiometric composition

Исследования по изучению термодеструкции кобальтата лития стехиометрического состава показали, что при длительной термообработке при 800 °C в течение 6 ч деструкция не наблюдалась. Разложение соединения, согласно результатам РФА, начинается при термической обработке выше 900 °C, происходит деструкция фазы LiCoO₂ с образованием восстановленной формы кобальта Co²⁺ в виде CoO (рис. 5).



Рис. 5. Дифрактограмма кобальтата лития, прокаленного при 900 ^оС Fig. 5. XRD pattern of lithium cobalt oxide calcined at 900 ^oC

В работе определены и рассчитаны некоторые физические параметры образцов кобальтатов лития, полученных комбинированным подходом (золь-гель метод с твердофазным окончанием) при различных условиях (отношение катионов металлов Li : Со, время синтеза) (табл.).

Физические параметры некоторых образцов кобальтата лития стехиометрического состава, синтезированных комбинированным способом при различных условиях (*T* = 90 °C)

The physical parameters of some samples of lithium cobalt oxide of stoichiometric composition synthesized by the combined method under different conditions (T = 90 °C)

№ образца	Соотношение Li : Co	Время синтеза, ч	Удельная площадь <i>S</i> _{уд.} , м ² ·г ⁻¹	Средний размер частиц, нм
1	5:1	1	24,51	48
2	5:1	5	34,94	34
3	10:1	1	27,37	43

Из таблицы видно, что увеличение времени гидрохимической обработки при синтезе кобальтата лития с 1 до 5 ч при соотношении катионов металлов Li :

Со = 5 : 1 (образцы 1 и 2) способствует значительному увеличению удельной поверхности (более чем на 40 %) и уменьшению среднего размера частиц образца. Повышение соотношения катионов металлов с 5 : 1 до 10 : 1 увеличивает удельную поверхность образцов, но несущественно (образцы 1 и 3). Рассчитанные средние размеры частиц образцов кобальтатов лития, синтезированных разработанным способом, находятся в диапазоне 30–50 нм.

Таким образом, разработан комбинированный способ синтеза монофазного наноразмерного кобальтата лития стехиометрического состава, основанный на использовании золь-гель и твердофазного методов. Синтезированные таким способом соединения обладают высокими значениями удельной поверхности.

Авторы статьи выражают благодарность доктору технических наук, главному научному сотруднику Иваненко В. И. за помощь в подготовке материала.

Литература

- 1. Ярославцев А. Б., Кулова Т. Л., Скундин А. М. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов // Успехи химии. 2015. Т. 84, № 8. С. 826–852.
- 2. Махонина Е. В., Первов В. С., Дубасова В. С. Оксидные материалы положительного электрода литий-ионных аккумуляторов // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 10. С. 1075–1087.
- 3. Porthault H., Le Cras F., Franger S. Synthesis of LiCoO₂ thin films by sol/gel process// Journal of Power Sources. 2010. No. 195. P. 6262–6267.
- 4. High performances of ultrafine and layered LiCoO₂ powders for lithium batteries by a novel sol–gel process / Z. Chongqiang et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2010. No. 496. P. 703–709.
- 5. Крешков А. П. Основы аналитической химии. М.: Химия, 1970. Т. 1. 472 с.
- 6. Неорганическая химия / Ю. Д. Третьяков и др. М.: Химия, 2001. Т. 1. 472 с.

Сведения об авторах

Трапезникова Екатерина Станиславовна

студентка, Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, trapeznikova_97@mail.ru

Корнейков Роман Иванович

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

Trapeznikova Ekaterina Stanislavovna

Student, Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, trapeznikova_97@mail.ru

Korneikov Roman Ivanovich

PhD (Eng.), Senior Researcher, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, korneikov@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.389-393 УДК 666.3-127; 546.41

Д. Р. Хайрутдинова, О. С. Антонова, М. А. Гольдберг, С. В. Смирнов

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия

ЦЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА, СОДЕРЖАЩИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГРАНУЛЫ ГИПСА

Аннотация. Синтезированы и исследованы композиционные цементы на основе системы трикальцийфосфат (ТКФ) — сульфат кальция (гипс). Второй компонент вводили в цементную пасту (ТКФ) в виде модифицированных магнием гипсовых гранул. Синтезированные магнийзамещенные гипсовые гранулы характеризовались большей растворимостью по сравнению с незамещенным гипсом. Полученные новые композиционные цементные материалы (трикальцийфосфат-магнийзамещенные гранулы) могут найти применение в остеопластике за счет возможности формирования порового пространства в условиях in vivo.

Ключевые слова: сульфат кальция, костные цементы, растворимость, гранулы.

D. R. Khayrutdinova, O. S. Antonova, M. A. Golgberg, S. V. Smirnov

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

TRICALCIUM PHOSPHATE-BASED CEMENTS CONTAINING MODIFIED GYPSUM GRANULES

Abstract. Composite cements based on the tricalcium phosphate (TCP) — calcium sulfate (gypsum) system were synthesized and investigated. The second component was introduced into the cement paste (TCP) in the form of magnesium-modified gypsum granules. Synthesized magnesium-substituted gypsum granules were characterized by greater solubility compared to unsubstituted gypsum. The obtained new composite cement materials (tricalcium phosphate magnesium-substituted granules) can be used in osteoplasty due to the possibility of the formation of pore space in vivo.

Keywords: calcium sulfate, bone cements, solubility, granules.

Одним из подходов в создании материалов для регенерации костной ткани является получение пористых цементных материалов. Получить пористостые кальцийфосфатные цементы возможно за счет использования различных порообразующих компонентов. К таким компонентам можно отнести сульфат кальция (СК), который за счет своей высокой скорости биорезорбции может образовывать поры, поровое пространство в условиях in vivo [1]. В качестве регулировки количества и размера пор перспективным является использование гипсовых гранул [2]. При этом за счет введения добавок в гипсовые гранулы можно как повысить, так и понизить их растворимость [3].

Настоящая работа направлена на разработку и исследование цементных материалов, содержащих магнийзамещенные гранулы их сульфата кальция.

Магнийзамещенный СК получали в соответствии с работой [3]. Из синтезированных порошков получали гранулы методом несмешивающихся жидкостей размером 500–700 мкм. Композиционные материалы получали по цементной технологии путем смешения цементного раствора на основе α-трикальцийфосфата (ТКФ) и гранул с различным соотношением компонентов (табл. 1). Для этого порошок ТКФ смешивали с цементной жидкостью на основе

солей фосфатов магния с последующим добавлением в полученную цементную пасту гранул.

Полученные цементные материалы исследовали на время схватывания, прочность, фазовый состав, растворимость и микроструктуру.

Для исследования механической прочности на сжатие и растворимости готовили образцы размером 4*8 мм. Испытание проводили на пяти образцах на разрывной машине Instron 5581. Растворимость измеряли в 0,9 %-м физиологическом растворе. Для этого образцы помещали в физраствор на 3, 7 и 14 сут, затем их вынимали, сушили при температуре 60 °C и измеряли массу. РФА проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 (Япония) с использованием базы данных JCPDS PCPDFWIN. Время схватывания цементных материалов определяли сопротивлением проникновению в материал иглы диаметром 1 мм прибора Вика под воздействием нагрузки 400 г (стандарт ISO 1566).

Таблица 1

Составы цементных материалов

Table 1

Обознанение	Количество	Размер гранул,	Степень замещения катионов
Обозначение	гранул, %	МКМ	кальция на катионы магния, мол. %
Чистый (МО)	0	Отсутствуют	0
M120	20	500-700	5
M140	40	500-700	5
M220	20	500-700	10
M240	40	500-700	10
M320	20	500-700	20
M340	40	500-700	20
M420	20	500-700	40
M440	40	500-700	40

The compositions of cement materials

Исследование рентгенофазового анализа порошковых материалов показал, что в цементных материалах (рис 1, a, δ) основными фазами с содержанием 20 и 40 мас. % гранул являются гипс, брушит и α -ТКФ. При этом количество гранул не влияет на фазовый состав, а α -ТКФ остаётся в цементных материалах в следствии неполноты прохождения реакции.

Исследование времени схватывания (табл. 2) образцов показало, что увеличение степени замещения по Mg и увеличение количества гранул приводит к уменьшению времени схватывания. Исследование растворимости (табл. 3) показало, что растворимость цементов увеличивается с повышением количества гранул и увеличением степени замещения по Mg. Это можно объяснить увеличением пористости образцов, связанным с большей растворимостью гранул из замещенного сульфата кальция.





Таблица 2

Время схватывания цементных образцов

Table 2

The setting time of cement samples

№ образца	Время схватывания, мин
M120	4–5
M140	5–6
M220	~ 5
M240	~ 4
M320	4
M340	~ 2
M420	2–3
M440	~ 2

Таблица 3

Растворимость цементных образцов

Table 3

Сутки	Массовые потери							
	m120	m140	m220	m240	m320	m340	m420	m420
1	27	28	21	23	23	31	23	38
3	33	35	23	24	24	38	39	38
7	37	24	26	41	32	44	36	55
14	41	51	44	44	39	51	37	54

Solubility of cement samples

На представленных микрофотографиях (рис. 2, *a*, *б*) видно, что с увеличением количества гранул пористость увеличивается. Это связано с растворением гранул и образованием на их месте пор. Материалы выдерживались 3 сут в физиологическом растворе.



а

б

Рис. 2. Шлифы цементных образцов с различным содержанием гранул: a - 20 % гранул; $\delta - 40 \%$ гранул Fig. 2. Sanding cement samples with different granule content: a - 20 % granules; $\delta - 40 \%$ granules

Прочность на сжатие показала, что наиболее прочные цементные материалы (21,2 МПа) содержали 20 % гранул с 10 мол. %-м замещением катионов Ca^{2+} на Mg^{2+} . С увеличением степени замещения по Mg^{2+} прочность цементов имеет тенденцию к уменьшению.

По результатам проделанной работы, можно сделать следующие выводы.

• Получены композиционные цементные материалы системы сульфат кальция (гранулы) — фосфат кальция, содержащие гранулы в количестве 20 и 40 мас. % размером 500–700 мкм.

• Получены порошковые материалы сульфата кальция с замещением по магнию 5, 10, 20 и 40 мол. %, а также гранулы на их основе.

• Показано, что с увеличением степени замещения по магнию растворимость сульфата кальция увеличивается в 1,5 раз.

• Наиболее прочные цементные материалы (21,2 МПа) содержали 20 % гранул с 10 мол. %-м замещением катионов Са²⁺ на Mg²⁺.

• В результате легирования СК материалов и создание на их основе гранул с последующим введением в кальцийфосфатную матрицу были получены КФЦ с возможностью формирования порового пространства в условиях in vivo.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-03-00429.

Литература

- 1. Синтез и свойства костных цементных материалов в системе фосфат кальция— сульфат кальция / В. В. Смирнов и др. // Неорганические материалы. 2017. Т. 53, №. 10. С. 1099–1104.
- Синтез кальцийфосфатных костных цементов, содержащих гипсовые гранулы / Д. Р. Хайрутдинова и др. // Химия, физика, биология: пути интеграции. 2018. С. 44–45.
- 3. Костные цементы на основе магнийзамещенных сульфатов кальция / В. В. Смирнов и др. // ДАН. 2019. Т. 485, №. 1. С. 48–51.

Сведения об авторах

Хайрутдинова Динара Рустамовна

аспирант, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, dvdr@list.ru

Антонова Ольга Станиславовна

младший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения

им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, osantonova@yandex.ru

Гольдберг Маргарита Александровна

кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, naiv.syper@gmail.ru

Смирнов Сергей Валерьевич

младший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, serega_smirnov92@mal.ru

Khayrutdinova Dinara Rustamovna

Graduate Student, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, dvdr@list.ru

Antonova Olga Stanislavovna

Junior Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, osantonova@yandex.ru

Golgberg Margarita Alexandrovna

PhD (Eng.), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, naiv.syper@gmail.ru

Smirnov Sergei Valerjevich

Junior Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, serega_smirnov92@mal.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.394-399 УДК 666.3

И. Н. Хусаинов, Д. И. Вершинин, Н. А. Макаров

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия

ВЛИЯНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ Li₂O — B₂O₃ — SiO₂ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ Li₂O — ZnO — TiO₂

Аннотация. В системе Li₂O — ZnO — TiO₂ разработан материал для технологии низкотемпературного сообжига керамики, который впоследствии можно применять для производства электронных компонентов. Температура спекания материала снижена с 1075 до 950 °C путем введения спекающей добавки эвтектического состава в системе Li₂O — B₂O₃ — SiO₂. Определено влияние добавки на процесс спекания, микроструктуру и диэлектрические свойства полученного материала. Разработанная керамика характеризуется диэлектрической проницаемостью ε 23,1 и фактором диэлектрической добротности Q × f 832 МГц.

Ключевые слова: керамические диэлектрики, LTCC, низкотемпературная сообжиговая керамика, эвтектика.

I. N. Khusainov, D. I. Vershinin, N. A. Makarov

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

INFLUENCE OF THE EUTECTIC ADDITIVE $Li_2O - B_2O_3 - SiO_2$ ON THE PROPERTIES OF CERAMIC IN THE SYSTEM $Li_2O - ZnO - TiO_2$

Abstract. In the Li₂O — ZnO — TiO₂ system, a material for the low-temperature co-firing technology of ceramics, which can then be used for production of electronic components, has been developed. The sintering temperature of the material was reduced from 1075 to 950 °C by introducing a sintering additive of eutectic composition in the Li₂O — B₂O₃ — SiO₂ system. The influence of the additive on the sintering process, microstructure and dielectric properties of the obtained material was determined. The developed ceramics is characterized by dielectric permittivity ϵ 23,1 and quality factor $Q \times f$ 832 MHz.

Keywords: ceramic dielectrics, LTCC, low temperature co-firable ceramic, eutectic additive.

Стремительное развитие технологий беспроводной электроники в последние десятилетия предъявляет качественно новые требования к керамическим материалам, используемым в электронике в качестве подложек для различных электронных компонентов. К этим требованиям следует отнести, в первую очередь, компактность и высокую производительность в СВЧдиапазоне. Миниатюризация и, как следствие, компактность керамических подложек стала возможна благодаря технологии низкотемпературного сообжига керамики (LTCC, HCK) [1]. Данная технология позволяет осуществлять при температурах ниже 961 °C обжиг керамической подложки и вжигание серебряной металлизации в одну стадию, что положительно сказывается на энерго- и ресурсоэффективности производства.

Целью работы является синтез материала для технологии LTCC с температурой спекания ниже 961 °C и следующим уровнем электрофизических свойств: диэлектрическая проницаемость є не ниже 20 и фактор диэлектрической добротности 700–1000 МГц.

Для синтеза низкотемпературной керамики наиболее перспективной признана система Li₂O — ZnO — TiO₂. Согласно результатам исследования [2, 3],

керамика состава Li₂Zn₃Ti₄O₁₂ (ЛЩТ), полученная при температуре 1075 °С, имеет $\varepsilon = 20,6$ и $Q \times f = 1060$ МГц. Однако температура спекания такой керамики слишком высока для ее применения в технологии НСК. Существует ряд способов понижения температуры спекания керамики, среди которых одним из наиболее эффективных является использование спекающих добавок, образующих жидкую фазу в ходе обжига [4]. Таким образом, представляется возможным понизить температуру спекания материала ЛЩТ до 961 °С и ниже. В качестве спекающей добавки использовали состав, отвечающей эвтектической точке в системе Li₂O — B₂O₃ — SiO₂ [5, 6]. В данном исследовании рассмотрена возможность снижения температуры получения плотноспекшегося ЛЩТ путем введения спекающей добавки в системе Li₂O — B₂O₃ — SiO₂ (ЛБС), величину средней плотности и открытой пористости керамики, а также определены такие диэлектрические свойства, как ε и $Q \times f$.

Порошок Li₂Zn₃Ti₄O₁₂ подготовлен по традиционной порошковой технологии. В качестве исходных материалов использовали Li₂CO₃, ZnO и TiO₂ чистоты «ч» и выше. Стехиометрические соотношения исходных компонентов, с учетом потерь при прокаливании, измельчали корундовыми шарами в мельнице планетарного типа в среде ацетона в течение 20 ч.

После измельчения полученную суспензию высушивали при 85 °С. Для дезагрегации после сушки порошок дважды протирали через сито № 05.

Синтез фазы порошка в системе $Li_2O - ZnO - TiO_2$ проводили при температуре 900 °C в окислительной среде. Выдержка при конечной температуре составила 2 ч. Из результатов рентгенофазового анализа (рис. 1) мы предполагаем образование двух фаз состава $Li_2ZnTi_3O_8$ и Zn_2TiO_4 , так как для пиков фаз соответствуют практически одинаковые значения 2 Θ , вследствие чего дифракционные максимумы данных фаз накладываются друг на друга.



Рис. 1. Результаты РФА порошка, полученного при температуре синтеза 900 °C, в системе Li₂O — ZnO — TiO₂ Fig. 1. X-ray analysis results for the powder, obtained at synthesis temperature of 900 °C, in the system Li₂O — ZnO — TiO₂
Порошок модификатора $Li_2O \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$ подготовили методом расплавления и закалки. В качестве исходных компонентов для синтеза использовали Li_2CO_3 , H_3BO_3 и SiO_2 квалификации «ч» и выше. Помол исходных компонентов в соответствии со стехиометрическим составом проводили в мельнице планетарного типа в среде ацетона в течение 20 ч. После сушки и грануляции порошок подвергали расплавлению при 1000 °C с последующей закалкой в проточной воде. Полученный после закалки порошок измельчали на планетарной мельнице с циркониевыми шарами в среде ацетона в течение 4 ч. После сушки и дезагрегации порошок модификатора с размером частиц менее 5 мкм в количестве 3,0 мас. % смешивали с порошком ЛЦТ. Смешивание проводили в мельнице планетарного типа в течение 8 ч.

После смешивания из смеси порошков методом полусухого прессования при давлении 100 МПа формовали образцы в виде балочек и дисков для определения керамических и электрофизических свойств материала соответственно; в качестве связующего использовали 5 %-й раствор поливинилового спирта. Обжиг образцов проводили при температурах 850, 900 и 950 °C. Выдержка при конечных температурах составила 2 ч.

Определение средней плотности и открытой пористости образцов проводили методом гидростатического взвешивания; є и $Q \times f$ — при помощи измерителя иммитанса E7-20 при частоте 1 МГц. Микроструктуру полученных образцов изучали при помощи сканирующей электронной микроскопии.

Согласно результатам определения средней плотности и открытой пористости (рис. 2) введение модификатора в количестве 3,0 мас. % позволяет уже при температуре обжига 850 °С получить плотноспекшийся материал. Максимально спекшегося состояния удается достичь при температуре обжига 950 °С, открытая пористость при этом составляет 0,3 %. Значение средней плотности составляет 4,14 г/см³, а ее изменение во всем исследуемом температурном интервале находится в рамках погрешности метода измерения.



Рис. 2. Результаты определения открытой пористости образцов ЛЦТ + 3,0 мас. % ЛБС Fig. 2. The results of determining the open porosity of the samples LZT + 3,0 wt. % LBS

У разработанных материалов определяли такие диэлектрические свойства, как фактор диэлектрической добротности $Q \times f$ и диэлектрическая проницаемость ε . Измерение указанных свойств производили при частоте 1 МГц. Во всем интервале температур наблюдается увеличение фактора диэлектрической добротности $Q \times f$ от 549 МГц при 850 °C до 832 МГц при 950 °C. Наибольший $Q \times f$ наблюдается при температуре обжига 950 °C и составляет 832 МГц (рис. 3, *a*). Аналогичная зависимость наблюдается и для диэлектрической проницаемости ε образцов: с увеличением температуры обжига значения ε также возрастают. Наибольшие значения ε проявляют образцы, полученные при температуре 950 °C, и составляют 23,1 (рис. 3, δ).



Рис. 3. Результаты определения фактора диэлектрической добротности $Q \times f(a)$ и диэлектрической проницаемости ε (δ) образцов ЛЦТ + 3,0 мас. % ЛБС Fig. 3. The results of determining the dielectric quality factor $Q \times f(a)$ and dielectric constant ε (δ) of LZT samples + 3,0 wt. % LBSi

На рисунке 4 представлены результаты СЭМ образца, полученного при температуре обжига 850 °С. Микроструктура представлена кристаллами двух видов: большими кристаллами неправильной формы с размером от 12 до 25 мкм и более мелкими с размером от 2 до 10 мкм. Возможно, что в ходе спекания происходит активная рекристаллизация одной из двух тугоплавких (Li₂ZnTi₃O₈ или Zn₂TiO₄) фаз через жидкую фазу. При этом наблюдается некоторая остаточная закрытая межкристаллическая пористость порядка 0,5 %.



Рис. 4. Результаты СЭМ для материала, полученного при 850 °C: $a = 1000x; \ \delta = 2500x$ Fig. 4. SEM results for material obtained at 850°C: $a = 1000x; \ \delta = 2500x$

Таким образом, установлено, что введение спекающей добавки эвтектического состава в системе $Li_2O - B_2O_3 - SiO_2$ позволяет снизить температуру получения плотноспекшегося материала в системе $Li_2O - ZnO - TiO_2$ с 1075 до 950 °C без значительного ухудшения электрофизических свойств. Образцы, полученные при 950 °C, показывают следующий уровень керамических и диэлектрических свойств: $\rho_{cp.} = 4,14$ г/см³, $\Pi_o = 0,3$ %, $\varepsilon = 23,1, Q \times f = 832$ МГц. В связи с тем что в исследуемом интервале температуру для образцов, полученных при 950 °C, пористость минимальна, а электрофизические свойства максимальны, полученный результат признан наиболее удовлетворительным. Данный уровень диэлектрических свойств позволяет в дальнейшем применять разработанный материал для производства подложек по технологии HCK.

Следует отметить, что требуются дополнительные исследования фазовых превращений, происходящих при синтезе порошка в системе $Li_2O - ZnO - TiO_2$ с целью получения порошка монофазного состава, так как увеличение количества фаз может приводить к повышению диэлектрических потерь в материале; требуется подбор оптимального количества спекающей добавки $Li_2O \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$ для получения материала с наиболее совершенной микроструктурой и, как следствие, с минимальными диэлектрическими потерями; необходимо провести подбор параметров обжига в исследуемом интервале для регулирования рекристаллизации; необходимо исследование поведения материала при повышенных температурах эксплуатации для установления наличия/отсутствия фазовых превращений, что может непосредственно сказаться на стабильности разрабатываемого материала, а также по определению температурного коэффициента диэлектрической проницаемости TK ϵ , что также позволит определить температурные границы применения материала.

Литература

- Вартанян М. А. Керамика с пониженной температурой спекания на основе систем CaO — B₂O₃ — SiO₂ и CaO — B₂O₃. дис. ... канд. тех. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. 226 с.
- Low temperature cofirable Li₂Zn₃Ti₄O₁₂ microwave dielectric ceramic with Li₂O ZnO — B₂O₃ glass additive / A. Sayyadi-Shahraki et al. // Journal of Material Science: Materials in electronics. 2014. Vol. 25. P. 355–360.
- Investigation of Li₂Zn₃Ti₄O₁₂-based temperature stable dielectric ceramics for LTCC applications / H. Ren et al. // Journal of Material Science: Materials in Electronics. 2018. Vol. 29, Is. 11. P. 9033–9037.
- 4. Макаров Н. А. Керамика на основе Al₂O₃ и системы Al₂O₃ ZrO₂, модифицированная добавками эвтектических составов: дис. ... д-ра тех. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. 394 с.
- Effect of Li–B–Si glass on the low temperature sintering behaviors and microwave dielectric properties of the Li-modified ss-phase Li₂O Nb₂O₅ TiO₂ ceramics / E. Li et al. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2015. Vol. 26. Is. 5. P. 3330–3335.
- Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of Li₂MgSiO₄ Ceramics / S. George et al. // Journal of American Ceramic Society. 2009. Vol. 92. P. 1244–1249.

Сведения об авторах

Хусаинов Ильяс Наильевич

студент, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва

Вершинин Дмитрий Игоревич

ассистент, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,

г. Москва, D.I. Vershinin@yandex.ru

Макаров Николай Александрович

доктор технических наук, профессор, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, nikmak-ivmt@mail.ru

Khusainov Ilyas Nailyevich

Student, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow
Vershinin Dmitriy Igorevich
Assistant Professor, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow,
D.I.Vershinin@yandex.ru
Makarov Nikolay Aleksandrovich
Dr. Sci. (Eng.), Professor, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,

Moscow, nikmak-ivmt@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.400-403 УДК 615.322

Н. С. Цветов^{1, 2}, К. П. Мрясова², А. Л. Шаварда³, В. Г. Николаев² ¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия ²Мурманский арктический государственный университет, филиал в г. Апатиты, г. Апатиты, Россия ³Ботанический институт им. В. Л. Комарова РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

ЭКСТРАКЦИЯ ФЕНИЛПРОПАНОИДОВ ИЗ RHODIOLA ROSEA С ПОМОЩЬЮ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Аннотация. Рассматриваются новые возможности экстракции биологически активных веществ (БАВ) из Rhodiola rosea L. (родиола розовая). Это растение произрастает в полярной зоне России и Европы, в горных районах Алтая, Монголии и Китая и является источником ценных БАВ, таких как салидрозид, родиозин, розавин, розарин, розин, представляющих собой гликозиды коричного спирта и тирозола. Родиола розовая и препараты на ee основе могут применяться в качестве адаптогенов. иммуностимулярторов, ноотропов. Одним из перспективных способов извлечения БАВ является экстракция с использованием глубоких эвтектических растворителей. Целью настоящей работы является оценка применимости трех глубоких эвтектических растворителей для экстракции БАВ, в частности салидрозида, из родиолы розовой. В работе использован метод мацерации для получения экстрактов и метод ВЭЖХ для полуколичественного анализа содержания салидрозида. Установлено, что наиболее подходящим экстрагентом для извлечения салидрозида является смесь хлорид холина + малоновая кислота + метанол. Экстрагенты, содержащие хлорид холина и мочевину, напротив, не извлекают салидрозид из родиолы розовой.

Ключевые слова: лекарственные растения, Rhodiola rosea, экстракция.

N. S. Tsvetov^{1, 2}, K. P. Mryasova², A. L. Shavarda³, V. G. Nikolaev²

¹Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia ²Murmansk Arctic State University, Apatity Branch, Apatity, Russia ³Komarov Botanical Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia

EXTRACTION OF PHENYLPROPANOIDS FROM RHODIOLA ROSEA USING DEEP EUTECTIC SOLVENTS

Abstract. The article discusses the new possibilities of extraction of biologically active substances (BAS) from Rhodiola rosea L. (Rhodiola rosea). This plant grows in the polar zone of Russia and Europe, in the mountainous regions of Altai, Mongolia and China and is a source of valuable biologically active substances such as salidroside, rhodiosin, rosavin, rosarin, rosin, which are glycosides of cinnamon alcohol and tyrosol. Rhodiola rosea and preparations based on it can be used as adaptogens, immunostimulants and nootropics. One of the promising methods for extracting biologically active substances is extraction using deep eutectic solvents. The purpose of this work is to assess the applicability of three deep eutectic solvents for the extraction of biologically active substances, in particular, salidroside, from Rhodiola rosea. Maceration method was used to obtain extracts and the HPLC method was used for the semi-quantitative analysis of the salidroside content. It has been established that the most suitable extractant for salidroside extraction is a mixture of choline chloride + malonic acid + methanol. Extractants containing choline chloride and urea, in contrast, do not extract salidroside from Rhodiola rosea.

Keywords: medicinal plants, Rhodiola rosea, extraction.

Rhodiola rosea (Родиола розовая) семейства Crassulaceae (Толстянковые) является ценным лекарственным растением, распространенным в Арктических зонах, на побережьях и морских утесах России (Горный Алтай, Мурманская область, Полярный Урал), Северной Америки, Европы, а также в горных частях Монголии и Китая. Это растение обладает рядом полезных для человека свойств, адаптогенные, иммуностимулирующие, таких как ноотропные, антидепрессантные и стимулирующие нервную систему [1]. Один из основных биологически активных компонентов родиолы розовой — салидрозид, представляющий собой гликозид тирозола — проявляет противораковую активность и увеличивает продолжительность жизни [2, 3]. Накопление БАВ происходит преимущественно в подземных частях растения, и именно корни и корневища используются для дальнейшей экстракции [1]. Таким образом, родиола розовая является важным природным ресурсом для Мурманской области.

Перспективными экстрагентами БАВ из растительного материала являются глубокие эвтектические растворителеи (deep eutectic solvents, DES) [4–7]. Они представляют собой смесь донора водородных связей (HBD) и акцептора водородных связей (HBA). Есть данные о высокой эффективности таких растворителей для экстракции рутина — гликозида кверцетина. Некоторая схожесть структур рутина и салидрозида (оба являются гликозидами, агликоны содержат гидроксильные группы) позволяет предположить потенциально высокую эффективность экстракции салидрозида с помощью DES.

Целью настоящего исследования явилась оценка применимости глубоких эвтектических растворителей для экстракции салидрозида из подземных частей родиолы розовой.

В работе использованы высушенные корни и корневища родиолы розовой (Компания «Травы и Корни»). Для приготовления DES в качестве HBA использован хлорид холина (99 %, RONGSHENG BIOTECH), в качестве HBD — малоновая кислота (99,5 %, Chemical Line) (DES1), глицерин (Ч, BEKTOH) (DES2) и мочевина (ХЧ, BEKTOH) (DES3). В качестве растворителей сравнения использованы дистиллированная вода, метанол (MeOH, квалификация «ХЧ», BEKTOH) и этанол (EtOH, квалификация «ХЧ», BEKTOH). Поскольку чистые DES имеют достаточно высокую вязкость, их смешивали с растворителями сравнения в соотношении 1 : 1 по объему.

Экстракция производилась методом мацерации. Измельченные сухие корни и корневища родиолы смешивались с экстрагентом в соотношении 1:20 по массе в закрытых стеклянных виалах и выдерживались сутки при T = 50°C. Полученные экстракты центрифугировали на центрифуге ELMI Multi Centrifuge CM 6M и фильтровали.

Анализ содержания салидрозида в полученных экстрактах производился на Agilent 1200. Результаты приведены в таблице. Оценка содержания салидрозида проводилась сравнением площадей пиков для различных экстрактов.

Из данных полуколичественного анализа можно заключить, что наиболее эффективного извлечения салидрозида удалось достичь при использовании смеси DES1 + метанол. При этом DES3, содержащий мочевину, не экстрагировал салидрозид.

Экстрагент	<i>S</i> , мВ·мин
Water	181,51
MeOH	39,07
EtOH	23,71
DES1 + Water	45,40
DES1 + MeOH	199,94
DES2 + Water	40,16
DES2 + MeOH	156,10
DES2 + EtOH	126,98
DES3 + Water	—
DES3 + MeOH	—
DES3 + EtOH	16,88

Результаты полуколичественного анализа экстрактов родиолы розовой The results of a semi-quantitative analysis of Rhodiola rosea extracts

Полученные в работе данные будут использованы для дальнейшего развития исследований по применению глубоких эвтектических растворителей для экстракции БАВ из лекарственных растений.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям, грант «УМНИК» (договор № 0040087).

Литература

- Panossian A., Wikman G., Sarris J. Rosenroot (Rhodiola rosea): Traditional use, chemical composition, pharmacology and clinical efficacy // Phytomedicine. Elsevier. 2010. Vol. 17, No. 7. P. 481–493.
- Recio M. C., Giner R. M., Máñez S. Immunmodulatory and Antiproliferative Properties of Rhodiola Species // Planta Med. 2016. Vol. 82, No. 11–12. P. 952–960.
- 3. Rosenroot (Rhodiola): Potential Applications in Aging- related Diseases / W. Zhuang et al. // Aging and Disease. 2019. Vol. 10, No. 1. P. 134–146.
- New horizons in the extraction of bioactive compounds using deep eutectic solvents: A review / M. H. Zainal-Abidin et al. // Anal. Chim. Acta. Elsevier Ltd. 2017. Vol. 979. P. 1–23.
- 5. Li X., Row K. H. Development of deep eutectic solvents applied in extraction and separation // J. Sep. Sci. 2016.
- 6. Zhao H., Baker G. A. Ionic liquids and deep eutectic solvents for biodiesel synthesis: A review // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2013. Vol. 88, No. 1. P. 3–12.
- 7. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications / Q. H. Zhang et al. // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41, No. 21. P. 7108–7146.

Сведения об авторах

Цветов Никита Сергеевич

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты; Мурманский арктический государственный университет, филиал в г. Апатиты, г. Апатиты, tsvet.nik@mail.ru

Мрясова Кристина Павловна

студентка, Мурманский арктический государственный университет, филиал в г. Апатиты, г. Апатиты, krist.mriasova@yandex.ru

Шаварда Алексей Леонидович кандидат биологических наук, Ботанический институт им. В. Л. Комарова РАН, г. Санкт-Петербург, shavarda@binran.ru Николаев Виктор Григорьевич кандидат физико-математических наук, Мурманский арктический государственный университет, филиал в г. Апатиты, г. Апатиты, nikolaev@arcticsu.ru **Tsvetov Nikita Sergeevich** PhD (Chem.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity; Murmansk Arctic State University, Apatity Branch, Apatity, tsvet.nik@mail.ru Mrvasova Kristina Pavlovna Student, Murmansk Arctic State University, Apatity Branch, Apatity, krist.mriasova@yandex.ru Shavarda Alexey Leonidovich PhD (Bio), Komarov Botanical Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, shavarda@binran.ru Nikolaev Viktor Grigorievich PhD (Phys. & Math.), Murmansk Arctic State University, Apatity Branch, Apatity, nikolaev@arcticsu.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.403-408 УДК 546

А. В. Цырятьева

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

ВЛИЯНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ ДОБАВОК НА ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Аннотация. В качестве добавки, способствующей получению цементных материалов с улучшенными свойствами и самоочищающейся поверхностью, были исследованы нанодисперсные титаносодержащие порошки, являющиеся отходами технологической схемы получения щелочного титаносиликатного сорбента. Изучена фотокаталитическая активность цементных композиций, модифицированных титаносодержащими порошками.

Ключевые слова: диоксид титана, титаносиликатные добавки, цементная композиция, фотокаталитическая активность.

A. V. Tsyryateva

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

INFLUENCE OF SYNTHETIC TITANOSILICATE ADDITIVES ON THE BASIC PROPERTIES OF CEMENT STONE

Abstract. As an additive contributing to the production of cement materials with improved properties and a self-cleaning surface, nanodispersed titanium-containing powders, which are waste products of the technological scheme for the preparation of alkaline titanosilicate sorbent, were investigated. The photocatalytic activity of cement compositions modified by titanium-containing powders was studied.

Keywords: titanium dioxide, titanium additives, cement composition, photocatalytic activity.

Среди известных направлений применения диоксида титана определенную нишу занимает строительство, где он находит применение при производстве цементов, строительных смесей, декоративных бетонов и растворов и др. [1–3]. Фотокатализатор TiO₂ является перспективным материалом для применения в бетонных конструкциях благодаря своей способности к фотокатализу, который ускоряет процессы разложения загрязняющих веществ, при воздействии света. Однако диоксид титана обладает фотокаталитической активностью только под действием УФ-света [4]. Приоритетным направлением последних лет является поиск путей создания смешанных оксидов с фотокаталитической активностью не только в УФ, но и видимом, а также в инфракрасном диапазоне электромагнитного излучения [5]. Допирование диоксида титана другими оксидами, в частности кремнеземом, может оказаться перспективным для получения новых композитных фотокаталитических материалов, а также будет способствовать повышению эксплуатационных характеристик бетона [6–8].

Цель данных исследований состояла в изучении влияния синтетических техногенных продуктов производства титаносиликатного сорбента на прочностные характеристики и фотокаталитические свойства цементного камня.

Для проведения исследований использовались титаносиликатные продукты, которые являются отходами технологической схемы получения щелочного титаносиликатного сорбента со структурой, подобной минералу иванюкиту [9, 10]. Исследуемые порошки отличаются по удельной поверхности, содержанию TiO₂, количеству кристаллогидратной воды, фазовому составу (табл. 1).

Таблица 1

Основные свойства титаносиликатных добавок

Table 1

Основные свойства	Проба 1	Проба 2
Химический состав, мас. %		
SiO ₂	36,5	38,2
TiO ₂	38,7	26,5
Na ₂ O	14,1	11,6
K ₂ O	1,1	3,2
ППП (по ДТА)	9,4	20,2
прочие	0,2	0,3
Площадь удельной поверхности, м ² /г	38,6	14,1
Диаметр пор по адсорбции, нм	11,8	13,3
Объем пор по адсорбции, см ³ /г	0,12	0,04

The main properties of titanosilicate additives

По данным РФА фазовый состав пробы 1 представлен смесью синтетических титаносиликатов, подобных минералам натиститу (Na₂(TiO) (SiO₄)), зориту (Na₄(Ti₂O₂) (Si₂O₆)₂ · 2H₂O) и иванюкиту, минеральный состав пробы 2 выражен кристаллическим соединением с формулой Na_{8,72}Ti₅Si₁₂O₃₈(OH) · (H₂O)_{15,4}.

Для определения фотокаталитических свойств на поверхность цементного камня, модифицированного титаносодержащими добавками, наносили следующие индикаторы: родамин Ж, метиленовый синий, конго красный, метиловый красный. Образцы подвергали воздействию УФ-излучению в течение

24 ч. Для облучения образцов использовали УФ-лампу с интенсивностью излучения 85 м³/ч и длинной волны 254 нм.

Для изучения влияния титаносиликатных добавок на процессы твердения цементного камня изготавливали образцы из цементного теста размерами $2 \ge 2 \le 2 \le 2$ см, которые твердели при температуре $20 \pm 2 \ ^{0}$ С и относительной влажности воздуха 90–95 %. Цементную композицию изготавливали из теста нормальной густоты. В качестве вяжущего был использован СЕМ I 42.5 H (ЗАО «Липецкцемент», г. Липецк). Содержание титаносиликатной добавки в цементной композиции изменялось от 0,5 до 4 мас. %. Титаносодержащие порошки диспергировали в водной среде в течение 10 мин при помощи ультразвукового диспергатора УЗД 2-0.1/22, с целью предотвращения агломерации частиц TiO₂ и равномерного разделения их в объеме цементной матрицы.

Введение нанодисперстных добавок в состав цементной смеси способствует повышенному расходу воды, также на водопотребность влияет количество кристаллогидратной воды, содержащееся в пробе. Для достижения нормальной густоты в состав цементной композиции добавляли суперпластификатор Glenium 51. Так как количество кристаллогидратной воды в пробах разное — 9,4 мас. % в пробе 1 и 20,2 мас. % в пробе 2, то при введении от 0,5 до 4 мас. % титаносиликатной добавки расход Glenium 51 в первом случае составил 0,50–0,65 мас. %, во втором — 0,40–0,43 мас. %.

Эффективность действия добавки сравнивали с образцами, изготовленными без добавки (контрольный состав). Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Прочностные показатели цементной композиции, модифицированной титаносиликатной добавкой

Table 2

Проба	Колич	ество добавки	Glenium,	Прочность при сжатии через сут. твердения, МПа						
проба	мас. %	в пересчете на TiO ₂ , мас. %	мас. %	1	7	28	180			
Контрольный	0	0	0	21,8	56,7	70,9	91,5			
состав										
1	0,5	0,38	0,50	29,1	92,9	109,9	135,1			
	1	0,77	0,65	62,0	111,0	120,9	126,4			
	2	1,55	0,65	50,5	78,1	92,9	110,3			
	4	3,09	0,65	41,6	80,5	84,7	95,4			
2	0,5	0,26	0,40	25,1	87,6	92,5	101,3			
	1	0,53	0,43	44,5	99,1	119,6	122,4			
	2	1,06	0,43	33,8	77,0	91,2	109,5			
	4	2,12	0,43	30,7	79,5	84,8	97,1			

Strength properties of cement composition modified with titanosilicate additive

Примечание. Состав 1:0, В / Ц = 0,26-0,27.

Экспериментальные исследования показали, что титаносиликатные порошки, введенные в состав цементной композиции, улучшают прочностные характеристики и служат ускорителями твердения. Наибольший прирост прочности

цементного камня, содержащего титаносодержащие порошки от 0,5–4 мас. %, наблюдается после 1 сут твердения. У цементных образцов, содержащих пробу 1, прирост прочности составляет 33–184 %, пробу 2 — 15–104 % по отношению к контрольному составу. Через 7 сут твердения прочность увеличивается на 38–96 % (проба 1), на 36–75 % (проба 2); марочная прочность (28 сут) цементного камня возрастает на 19–70 % (проба 1), на 20–69 % (проба 2); через 180 сут твердения прочность цементного камня увеличивается на 4–48 % (проба 1) и на 6–34 % (проба 2) (табл. 2, рис.). Наиболее выражен рост прочности в ранние сроки твердения (1, 7-е сут) у цементных образцов, содержащих пробу 1. Более высокая реакционная способность пробы 1 на ранних сроках твердения, вероятно, обусловлена более развитой удельной поверхностью, а также особенностями ее минерального состава. При дальнейшем твердении (28 и 180 сут) существенной разницы прочностей между цементными композициями, модифицированными данными добавками, не наблюдается.

Оптимальным количеством добавки, при котором цементная композиция обладает максимальной прочностью, является 1 мас. %. При таком содержании добавки концентрация TiO_2 в пробе 1 составляет 0,77 мас. %, а в пробе 2 — 0,53 мас. %. При использовании титаносиликатных добавок в количестве 4 мас. % происходит приближение к показателям прочности контрольного состава, что указывает на нецелесообразность дальнейшего увеличения добавки в составе композиции.



Содержание добавки, мас. %



Для изучения фотокаталитических свойств исследуемых титаносиликатных порошков была проведена визуальная оценка поверхности модифицированного цементного камня, на который были нанесены органические красители. Визуальная оценка подтверждает способность титаносодержащих добавок к окислительной деструкции используемых органических красителей (табл. 3). После 24-часовой экспозиции происходит полная или частичная деструкция использованных красителей, что говорит об эффективности применения данных добавок в качестве фотокатализатора. Существенной разницы в изменении интенсивности окраски между образцами, содержащими 1 и 4 мас. % титаносиликатного порошка, не было обнаружено для обеих проб.

Таблица З

Деструкция органических красителей после 24 ч УФ-облучения

Table 3

	Канинаатра	Изменение интенсивности окраски, % от первоначальной									
Проба	добавки, мас. %	родамин Ж	конго красный	метиленовый синий	метиловый красный						
1	1	85	45	65	100						
	4	85	50	70	100						
2	1	70	40	60	100						
	4	70	40	60	100						

Destruction of organic dyes after 24 hours of UV irradiation

Выводы

1. Использование титаносиликатных продуктов, являющихся отходом производства сорбента, в составе цементных композиций способствует повышению прочности.

2. Эффективность использования титаносиликатных порошков в составе цементных композиций зависит от их состава и дисперсности. Оптимальным количеством добавки, при котором наблюдается максимальный прирост прочности, является 1 % для обеих проб.

3. Цементный камень, модифицированный титаносиликатной добавкой, приобретает способность к самоочищению за счет её фотохимической активности. Наблюдается зависимость фотодеструкции от удельной поверхности титаносиликатного продукта.

Титаносодержащие порошки, являющиеся отходами технологической схемы получения щелочного титаносиликатного сорбента, могут быть использованы в качестве модифицирующей добавки в цементные растворы, для получения быстротвердеющих композиций со специальными свойствами.

Литература

- Богач М., Станек Т., Вишанский Д. Свойства композиций на основе цемента с добавками наночастиц диоксида титана // Цемент и его применение. 2011. № 5. С. 162–166.
- Высококачественные декоративные мелкозернистые бетоны, модифицированные наночастицами диоксида титана / Ю. М. Баженов и др. // Вестник МГСУ. 2012. № 6. С. 73–78.
- 3. Ле Су Г., Бен Хаха М. Влияние наполнителя на гидратацию портландцемента в ранний период // Цемент и его применение. 2012. № 4. С. 46–51.
- 4. Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов. Ч. 2. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на Ті и его сплавах /

К. В. Степанова и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т. 18, № 1. С. 6–27.

- 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.
- Falikman V., Vajner A. Novye vysokoehffektivnye nanodobavki dlya fotokataliticheskih betonov: sintez i iscledovaniya = New high performance nanoadditives for photocatalytic concrete: synthesis and study // Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2015. Vol. 7, No. 1. P. 18–28.
- 7. Titania-silica interfaces / N. Seriani et al. // J. Physical Chemistry C. 2012. Vol. 116. P. 11062–11067.
- Simulated-sunlight-activated photocatalysis of Methylene Blue using ceriumdoped SiO₂ / TiO₂ nanostructured fibers / Y. Liu et al. // Journal of Environmental Sciences. 2012. Vol. 24. P. 1867–1875.
- Gerasimova L. G., Maslova M. V., Nikolaev A. I. Synthesis of the new nanoporous titanosilicates using ammonium oxysulphotitanite // J. Glass Physics and Chemistry. 2013. Vol. 39, No. 5. P. 846–855.
- Пат. 2568699 Рос. Федерация, МПК В 01 J 20 / 02, С 01 В 33 / 20 (2006.01). Способ получения натрийсодержащего титаносиликата / Герасимова Л. Г., Николаев А. И., Щукина Е. С. и др.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2014126038/05; заявл. 26.06.2014; опубл. 20.11.2015, Бюл. № 32.

Сведения об авторе

Цырятьева Анна Васильевна

инженер, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, tsyryateva@chemy.kolasc.net.ru

Tsyryatyeva Anna Vasilievna

Engineer, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, tsyryateva@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.408-411 УДК 669.2

В. В. Черепов, А. Н. Кропачев, О. Н. Будин

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва, Россия

ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНАТА ЕВРОПИЯ EuTiO₃ СПОСОБОМ ТВЕРДОФАЗНОГО СПЕКАНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

Аннотация. Приведены результаты исследований по получению титаната европия EuTiO₃ способом твердофазного спекания оксида европия (Eu₂O₃) и диоксида титана (TiO₂) в присутствии углерода (механоактивированного), а также представлены результаты измерения петли гистерезиса на вибрационном магнитометре полученного EuTiO₃.

Ключевые слова: титанат европия EuTiO₃, структура перовскита, твердофазное спекание, мультиферроик.

V. V. Cherepov, A. N. Kropachev, O. N. Budin

National University of Science and Technology (NUST) "MISIS", Moscow, Russia

OBTAINING EUROPIUM TITANATE EUTIO3 BY THE METHOD OF SOLID-PHASE SINTERING AND STUDYING ITS MAGNETIC PROPERTIES

Abstract. The results of the studies on the preparation of europium titanate EuTiO₃ by the method of solid phase sintering of europium oxide (Eu₂O₃) and titanium dioxide (TiO₂) in the presence of carbon (mechanically activated), are presented, and the results of measuring the hysteresis loop of the obtained EuTiO₃ on vibration magnetometer, are presented. *Keywords:* europium titanate EuTiO₃, perovskite structure, solid phase sintering, multiferroic.

Известно, что титанат европия со структурой перовскита EuTiO₃ способен проявлять свойства мультиферроика, это характеризует его как потенциального кандидата для использования в многофункциональных устройствах как гражданского, так и военного назначения. В связи с этим EuTiO₃ является объектом подробных экспериментальных и теоретических исследований, а разработка рациональных (экономически и экологически эффективных) способов получения EuTiO₃ и изучение его свойств — актуальные задачи, решение которых несет большое технологическое и фундаментальное значение [1, 2].

В данной работе приведены результаты исследований по получению титаната европия EuTiO₃ способом твердофазного спекания и изучению его магнитных свойств.

Исходными материалами служили оксид европия (Eu₂O₃), диоксид титана (TiO₂) и углерод (механоактивированный). Шихта была подготовлена в соответствии с уравнением реакции:

$$Eu_2O_3 + C + 2TiO_2 = 2EuTiO_3 + CO.$$
 (1)

Образцы шихтовались с различным избытком углерода (5, 15 и 25 % от стехиометрически необходимого количества для реакции (1)). Из шихты изготавливались брикеты при давлении прессования 400 МПа. Полученные брикеты спекались в вакуумной печи сопротивления при 1200 °C в атмосфере аргона. После завершения процесса они охлаждались, извлекались и измельчались.

Рентгенофазовый анализ всех полученных спёков показал присутствие более 99 % фазы EuTiO₃, вне зависимости от использованного избытка углерода.

Следует отметить, что в большинстве опубликованных работ по данной тематике в качестве восстановителя применяют водород или аргоно-водородную смесь (значительно реже другие восстановители, например гидрид лития). Таким образом, установлено, что использование углерода в качестве восстановителя позволяет получать EuTiO₃ высокого качества. Кроме того, использование углерода упрощает технологический процесс получения данного материала.

При изучении магнитных свойств (измерение петли гистерезиса на вибрационном магнитометре) EuTiO₃, полученного вышеуказанным способом, было выявлено, что при комнатной температуре в полях +/- 9 кЭ насыщение не достигается (рис., *a*), коэрцитивная сила составляет приблизительно 50 Э (3,98 кА/м; рис., *б*).



Петля гистерезиса образца EuTiO₃ (*a*); поведение петли гистерезиса в области малых полей (б) Hysteresis loop of EuTiO₃ sample (*a*); behavior of the hysteresis loop in the field of

small fields (δ)

Полученные результаты позволяют отнести данный материал к классу как магнитотвёрдых, так и магнитомягких материалов (в различных источниках встречается отличная друг от друга классификация), но при расширении исследуемого интервала напряжённости магнитного поля (а также изменении температуры при измерении петли гистерезиса) и использовании более чувствительного оборудования результаты могут быть уточнены.

Основываясь на проведённых экспериментах, сформулирована задача на дальнейшее изучение получаемого материала в части исследования механизма формирования структуры, определяющей характер магнитных свойств системы.

Литература

- Electrical properties of Un-doped and doped EuTiO₃-based perovskites [Электронный pecypc] // White Rose: сайт. URL: http://etheses.whiterose.ac.uk/4064/1/University_of_Sheffield_-final_thesis-1.pdf (дата обращения: 22.03.2019).
- 2. Черепов В. В., Кропачев А. Н., Будин О. Н. Перспективы развития способов синтеза титанатов перовскитоподобной структуры и допирования их редкоземельными элементами // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. №. 6. С. 31–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-31-41

Сведения об авторах

Черепов Владимир Владимирович

аспирант, Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва, tcherepovv@gmail.com

Кропачев Андрей Николаевич

кандидат технических наук, доцент, Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва, kan@misis.ru

Будин Олег Николаевич

аспирант, Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва, о.n.budin@gmail.com

Cherepov Vladimir Vladimirovich

Postgraduate, National University of Science and Technology (NUST) "MISIS", Moscow, tcherepovv@gmail.com

Kropachev Andrey Nikolaevich

PhD (Eng.), Associate Professor, National University of Science and Technology (NUST) "MISIS", Moscow, kan@misis.ru

Budin Oleg Nikolaevich

Postgraduate, National University of Science and Technology (NUST) "MISIS", Moscow, o.n.budin@gmail.com

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.411-418 УДК 541.145: 546.824.31

М. Н. Шиндер¹, М. Л. Беликов²

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, Россия ²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА И ВОЛЬФРАМА

Аннотация. Представлены результаты исследований физико-химических, адсорбционных и фотокаталитических свойств диоксида титана, модифицированного вольфрамом, на примере разложения ферроина и метиленового синего. Выявлены корреляции между удельной поверхностью, фазовым составом, адсорбционными свойствами, электропроводностью и фотокаталитической активностью исследуемых композитов.

Ключевые слова: фотокатализ, диоксид титана, модифицирование, вольфрам, адсорбция, ферроин, метиленовый синий.

M. N. Shinder¹, M. L. Belikov²

¹Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia ²Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

PHYSICO-CHEMICAL AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON TITANIUM DIOXIDE AND TUNGSTEN

Abstract. The article presents the results of the studies of physicochemical, adsorption and photocatalytic properties of titanium dioxide modified with tungsten, case study of ferroin and methylene blue decomposition. The correlations among the specific surface area, phase composition, adsorption properties, electrical conductivity and photocatalytic activity of the composites under study were revealed.

Keywords: photocatalysis, titanium dioxide, modification, tungsten, adsorption, ferroin, methylene blue.

Прорывные работы А. Фуджишимы и К. Хонды в 1970-х гг. открыли путь применения диоксида титана (TiO₂) при конверсии солнечной энергии [1]. С этого момента интерес к TiO₂ как фотокатализатору возобновился с новой силой. Стали разрабатываться разнообразные фотокатализаторы (ФК) на его основе.

 ${
m TiO_2}$ используют для фотокаталитического разложения органических соединений на воздухе и в воде, он может активно использоваться для фотокаталитической очистки стоков от различных органических загрязнителей, но есть ограничения.

Выпускаемые ФК на основе TiO₂ активны лишь в ультрафиолетовом диапазоне ($\lambda \leq 390-400$ нм) света, что обусловлено шириной запрещённой зоны (ШЗЗ) TiO₂ ~ 3,1 эВ. Доля энергии ультрафиолетового света в солнечном спектре на земной поверхности составляет около 4–9 % (рис. 1), что ограничивает использование выпускаемых сегодня промышленных ФК, таких, например, как P-25 фирмы Degussa.

Возникает вопрос о возможности разработки материалов на основе TiO_2 с более эффективным использованием солнечного света. Расширению спектрального диапазона фотокаталитической активности (ФКА) диоксида титана за счет введения модифицирующих добавок в виде ионов переходных металлов посвящён ряд работ [2, 3].

В данной работе в качестве модификатора TiO_2 рассматривается вольфрам (W), ШЗЗ оксида которого 2,2 эВ [4]. Сообщалось, что смеси наноразмерных порошков TiO_2 с WO_3 отличались повышенной ФКА по сравнению с образующими эти смеси оксидами [5].

Композиты на основе TiO_2 и W предлагается получать ранее разработанным способом [2], основанном на совместном щелочном гидролизе солей Ti и W, который обеспечивает получение не только низко модифицированных образцов TiO_2 , но и малоизученных высоко модифицированных вольфрамом образцов (степень модифицирования 5–30 мас. %).

В предыдущих работах [3, 6] композиты на основе TiO₂ и W были частично изучены. Так, например, детально были изучены физико-химические характеристики, а также адсорбционная способность и ФКА на примере ферроина.

Цель работы — изучение особенностей формирования композитов на основе TiO_2 и W, исследование их ФКА на примере различных красителей, а также выявление корреляций ФКА композитов с их адсорбционной способностью, фазовым составом, удельной поверхностью и электропроводностью.

Фотокаталитически активные материалы на основе TiO_2 , модифицированного W (5–30 мас. %), получали в процессе совместного гидролиза солей Ti и W в растворе аммиака согласно методике, описанной в работах [2, 3]. Используемые реактивы соответствовали квалификации «хч». Отделенный осадок промывали большим количеством воды (T : $\mathcal{K} = 1 : 100$) с последующей термообработкой на воздухе.

Изменяемыми параметрами в процессе получения фотокатализаторов являлись степень модифицирования (5÷30 мас. % W) и температура термообработки 400–800 °C.

Продукты синтеза были охарактеризованы методами химического анализа, низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ; FlowSorbII 2300; TriStar 3020 V1.03), термогравиметрии в атмосфере аргона (NETZSCHSTA 409 PS/PG), ренгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-2; излучение CuK_α).

Фотокаталитическую активность изучали в водных суспензиях. Навеску образца массой 0,1 г помещали в колбу с раствором красителя (100 мг/л для ферроина, 50 мг/л для метиленового синего), $V_{p-pa} = 50$ мл. Облучали видимым светом (лампа накаливания 100 Вт) в течение 2 ч, перемешивая на устройстве

ЛАБ ПУ-01. Значение освещенности 2060 лк. Осадок отделяли центрифугированием в течение 15 мин при 6000 об/мин. Декантировали раствор и на спектрофотометре СФ-56 оценивали концентрацию красителя по степени обесцвечивания раствора. Степень ФКА рассчитывали по формуле:

$$E = [(C_0 - C_{\kappa}) / C_0] \cdot 100 \%, \tag{1}$$

где $E - \Phi KA$ образца, %; C_0 - исходная концентрация красителя в растворе; Ск — конечная концентрация красителя в растворе.

Маркировка образцов, например 600-W-5, содержит данные о температуре термообработки — 600 °C, модифицирующем металле — W и его содержании в продукте — 5 мас. %.

Для изучения адсорбции навеску фотокатализатора массой 0,1 г помещали в стеклянную колбу емкостью 250 мл с 50 мл раствора индикатора (красителя). Суспензию, находящуюся в полной изоляции от освещения, выдерживали 2 ч при встряхивании на перемешивающем устройстве ЛАБ-ПУ-01. После разделения центрифугированием определяли остаточную суспензии концентрацию красителя в полученном растворе. Концентрацию красителя определяли по изменению оптической плотности на спектрофотометре СФ-56. О величине адсорбции судили по количеству сорбированного фотокатализатором красителя, отнесенного к единице массы порошка (А, мг/г), рассчитанной по формуле:

$$A = [(C_0 - C)] \cdot V / m,$$
 (2)
где A — адсорбция, мг/г; C_0 — исходная концентрация красителя в растворе, мг/л;
 C — конечная концентрация красителя в растворе, мг/л; V — объем раствора, л;
 m — масса навески исслелуемого порошка, г.

Измерения активной электрической проводимости (q) образцов проводили по двухэлектродной схеме измерителем L, C, R цифровым E7-12 в ячейке зажимной конструкции при температуре 20 °С на частоте 1 МГц. Образцы для измерения готовили в виде прессованных (при давлении 2,5 т) цилиндрических таблеток (d = 1,21 см, h = 0,22-0,38 см), на торцы которых наносили графитовые электроды натиранием мелкодисперсного порошка.

Удельную электропроводность рассчитывали по формуле [4]:

$$\sigma = h / R \cdot S,$$

(3)где h — это толщина таблетки; S — площадь контакта ($S = \Pi \cdot r^2 = 1,1493$ см²); R — сопротивление таблетки (R = 1 / q).

Экспериментальные данные суммированы в таблице и на рисунках 1-7.

Используемый способ синтеза фотокатализаторов на основе диоксида титана и вольфрама позволяет получать порошки с развитой удельной поверхностью. Все образцы, прокаленные при температуре 400 °C, рентгеноаморфны (табл., рис. 2), их удельная поверхность максимально высока. Дальнейшее увеличение температуры термообработки полученных материалов ведет к закономерному сокращению удельной поверхности (табл., рис. 1), которая при 500 и 600 °С остается достаточно высокой (≈ 50-70 м²/г). Снижение удельной поверхности связано с дегидратацией, формированием и последующим ростом кристаллов модифицированного анатаза, а затем рутила.

Из приведенной фазовой диаграммы (рис. 2) порошков TiO₂, модифицированных W, видно, что состав синтезированных нанокомпозитных материалов изменяется с повышением степени модифицирования и температуры термообработки. В своей основе они содержат TiO_2 (рентгеноаморфный, анатаз или рутил в зависимости от состава продукта и условий его термообработки),

активированный катионами W^{6+} , и простой оксид WO_3 , активированный катионами Ti^{4+} . Все регистрируемые фазы — тетрагональной сингонии, что при разработанном методе синтеза обеспечивает хороший электрический контакт, а при проводимости различных типов определяет появление наноразмерных *p-n*-переходов.

Экспериментальные данные по адсорбции различных красителей представлены в таблице и на рисунках 3, 5. Как видно из рисунков 3–6, для исследованных материалов наблюдается симбатная зависимость между величиной массы сорбированного красителя, отнесенной к единице массы фотокатализатора, и ФКА, что совпадает с результатами, описанными в работах [7].







Все исследуемые образцы модифицированного вольфрамом диоксида титана имеют большие значения адсорбции и ФКА по отношению к ферроину и метиленовому синему, чем немодифицированный диоксид титана и коммерческий фотокатализатор P-25 фирмы Degussa.

При этом максимальную ФКА по отношению к ферроину и метиленовому синему имеют образцы диоксида титана, модифицированные 10 и 20 мас. % вольфрама, термообработанные при 600 °С. Образцы, модифицированные 5 и 30 мас. % вольфрама, проявляют меньшую ФКА по отношению к указанным красителям. ФКА, достигнув максимума при температуре термообработки 600 °С, снижается при дальнейшем увеличении температуры термообработки.

W-модифицированные образцы диоксида титана пригодны для фотокаталитической деструкции ферроина и метиленового синего.

Зависимость *A*, мг/г и ФКА (*E*, %) образцов TiO₂ (по ферроину и метиленовому синему) от степени модифицирования W, термообработки, удельной поверхности и фазового состава Dependence of *A*, mg / g and PCA (*E*, %) of TiO₂ samples (on ferroin and methylene blue) on the degree of W modification, heat treatment, specific surface and phase composition

W, мас.	t, ⁰C	<i>S</i> , м²/г	РФА	Ферроин (исх. 100		Метилен	овый синий
%				МГ	/л)	(исх.	50 мг/л)
				A, мг/г	<i>E</i> , %	A, мг/г	<i>E</i> , %
P-25	_	48	a, p	0	0	0	1,2
0	400	155	а	3	56,7	16,8	89,7
0	500	52,4	а	0	0,4	0	0
0	600	34	а	2	2,2	18,2	0
0	800	9,4	р	3	0	0	0
5	400	117	а, ам	12	58	21,7	85,3
5	500	68,6	а	29,1	14,1	9,4	36,1
5	600	63,3	а	10	29,1	18,5	86,8
5	800	17,9	а	16	6,2	5,7	30,8
10	400	150,3	ам	9	50,8	18,1	75,2
10	500	69,8	а	31	39,2	18,4	73,4
10	600	60,4	а	19	59,8	22,9	93,1
10	800	25,0	a, WO ₃	15	23,4	14,2	57,3
20	400	148,4	а	16	24,7	6	22,5
20	500	-	а	33,3	61,4	23,4	92,6
20	600	47,3	а	22	86	24,2	96,1
20	800	15,8	a, WO ₃	12	8,7	6,7	30,8
30	400	112,6	ам	15	2,2	0,4	0,7
30	500	_	ам	34,5	80,1	23,3	93,2
30	600	60,2	а, ам	7	64,4	23,5	95,9
30	800	6,4	a, p, WO ₃	3	14,4	10,3	43,3

Значения удельной проводимости (на примере образцов, термообработанных при 600 °C) с увеличением степени модифицирования TiO₂ вольфрамом растут (рис. достигая максимума образца 7), для 600-W-20 (11,84 · 10⁻⁵ См/см).

Значения удельной проводимости коррелируют с данными по адсорбционным и фотокаталитическим свойствам этих образцов.



Рис. 3. Зависимость адсорбции (*A*, мг/г) ферроина от температуры термообработки при содержании W в диоксиде титана 0, 5, 10, 20, 30 мас. % Fig. 3. Adsorption dependence (*A*, mg /

g) of ferroin on the heat treatment temperature at the content of W in titanium dioxide 0, 5, 10, 20, 30 wt. %



Рис. 5. Зависимость адсорбции (*A*, мг/г) метиленового синего от температуры термообработки при содержании W в диоксиде титана 0, 5, 10, 20, 30 мас. %

Fig. 5. Dependence of adsorption (A, mg / g) of methylene blue on the heat treatment temperature at the content of W in titanium dioxide

0, 5, 10, 20, 30 wt. %



Рис. 4. Зависимость ФКА (*E*, %) диоксида титана от температуры термообработки и степени модифицирования W 0, 5, 10, 20, 30 мас. % на примере разложения ферроина

Fig. 4. Dependence of PKA (E, %) of titanium dioxide on heat treatment temperature and degree of W

modification 0, 5, 10, 20, 30 wt. % on the example of ferroin decomposition



Рис. 6. Зависимость Φ KA (*E*, %) диоксида титана от температуры термообработки и степени модифицирования W 0, 5, 10, 20, 30 мас. % на примере разложения метиленового синего Fig. 6. Dependence of PKA (*E*, %) of titanium dioxide on the heat treatment temperature and degree of W modification 0, 5, 10, 20, 30 wt. % on the example of methylene blue decomposition



Рис. 7. Зависимость удельной проводимости (σ) диоксида титана от степени модифирования вольфрамом. Температура термообработки всех образцов 600 °C Fig. 7. Dependence of specific conductivity (σ) of titanium dioxide on the degree of

tungsten modification. The heat treatment temperature of all samples is 600 °C

Изученные материалы проявляют селективность по отношению к разным красителям, что объясняется различными значениями редокс-потенциалов используемых красителей, определяющих их различную адсорбцию исследуемыми материалами.

Найдены корреляции ФКА со степенью модифицирования диоксида титана вольфрамом, температурой термообработки образцов, фазовым составом, удельной поверхностью, адсорбцией и удельной электропроводностью исследуемых фотокаталитических материалов.

Литература

- 1. Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // Nature. 1972. Vol. 238. P. 37–38.
- Пат. 2435733 Рос. Федерация, МПК С 01 G 23 / 053, В 82 В1 / 00, В 01 J 21 / 06 (2006.01). Способ получения фотокаталитического нанокомпозита, содержащего диоксид титана / Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Калинников В. Т.; заявл. 20.07.2010; опубл. 10.12.2011, Бюл. 34.
- 3. Фотокаталитическая активность модифицированного вольфрамом диоксида титана / Т. А. Седнева и др. // ДАН. 2012. Т. 443, № 2. С. 195–197.
- Физико-химические свойства окислов: справочник / Г. В. Самсонов и др. М.: Металлургия, 1969. 556 с.
- Comparison between the effects of TiO₂ synthesized by photoassisted and conventional sol-gel methods on the photochromism of WO₃ colloids / T. He et al. // J. Colloid and Interface Sci. 2004. Vol. 279, No. 1. P. 117–123.
- 6. Седнева T. A., Локшин Э. П., Беликов M. Л. Адсорбция ферроинафотокаталитическими материалами TiO₂ на основе // Неорганические материалы. 2012. Т. 48, № 5. С. 1–8.
- 7. Сорбционные и фотокаталитические свойства наноразмерных оксидных титан-цинковых композитов / Т. А. Халявка и др. // Теор. и эксп. химия. 2009. Т. 45, № 4. С. 223–227.

Сведения об авторах

Шиндер Маргарита Николаевна

студентка, Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, lal-ka.k@yandex.ru

Беликов Максим Леонидович

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

Shinder Margarita Nikolaevna

Student, Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, lal-ka.k@yandex.ru

Belikov Maksim Leonidovich

PhD (Eng.), Researcher, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, belikov@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.418-426 УДК 543.51, 543.054

М. С. Ширнин¹, А. И. Новиков², С. В. Дрогобужская²

¹Мурманский государственный технический университет, г. Мурманск, Россия

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

СРАВНЕНИЕ СПОСОБОВ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ВАЛОВОМ АНАЛИЗЕ ПОЧВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Аннотация. Рассматриваются способы подготовки проб при проведении валового анализа почв. Для разложения образцов применяли растворение в смеси кислот в полипропиленовых пробирках, в автоклавах с применением микроволновой системы и лазерную абляцию твердых образцов. Полное разложение проб обеспечивают микроволновая система при использовании смеси кислот HF + HNO₃ + HCI или лазерный пробоотбор. Анализ почв после разложения азотной кислотой или царской водкой можно назвать «условно валовым».

Ключевые слова: почвы, валовой анализ, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, лазерный пробоотбор.

M. Shirnin¹, A. Novikov², S. Drogobuzhskaya²

¹Murmansk State Technical University, Murmansk, Russia ²Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

GROSS ANALYSIS OF SOIL BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY AND COMPARISON OF PREPARATION METHODS

Abstract. The article deals with the methods of sample preparation during the gross soil analysis. Dissolution in a mixture of acids in polypropylene tubes, in autoclaves with the use of a microwave system for decomposition of samples and laser sampling of solid samples, were used. Complete decomposition is provided by the microwave system using a mixture of acids HF + $HNO_3 + HCI$ or laser ablation. Soil analysis after decomposition with nitric acid and Aqua Regia can be called "conditionally gross".

Keywords: soil, gross analysis, inductively coupled plasma mass spectrometry, laser ablation.

Введение

Проблема загрязнения почв тяжелыми металлами (TM) имеет глобальный характер, их поступление в почву может привести к тому, что их содержание станет критическим. В связи с этим обстоятельством при проведении экологоаналитических исследований существует необходимость количественной оценки не только элементного, но и фазового состава почвы. Существенно выросло число параметров и элементов, которые следует определять в почвах. При анализе почв выполняют разные виды анализа: *валовой* (элементный, полный, общий), *групповой* (органогенный, фракционный), *вещественный* (содержание химических соединений) и *анализ подвижности* химических элементов (легко усваиваемые растениями элементы). Методы определения состава минеральной части почвы и почвенного органического вещества существенно отличаются друг от друга, так как основаны на разных принципах. Методы химического анализа различны, поскольку почвы отличаются по составу и свойствам. Но даже если рассматривать только валовой анализ, то и здесь подход у разных исследователей различный.

Традиционные методы и методики оценки загрязнения почв и их накопления в растениях основаны на кислотном разложении [1–3] и последующем спектрометрическом анализе полученного раствора [4, 5]. Для определения общего содержания процедуры разложения предполагают использование различных комбинаций кислот в зависимости от природы образца. Как правило, используют различные пропорции азотной, соляной, серной и/или плавиковой кислот [6]. Довольно часто при определении общего содержания элементов используют процедуру разложения царской водкой [6–8], разложение проводят при нагревании. В 1980-х гг. стали популярны микроволновые методы разложения образцов в комбинации с тефлоновыми бомбами и автоклавами, что позволило ускорить процесс переведения образца в раствор [6, 7, 9]. Несмотря на столь разные способы пробоподготовки, авторы считают данный вид анализа общим или валовым, хотя в ряде случаев полного разложения достичь не удается.

Большинство аналитических методов определения концентрации элементов из растворов основаны на спектрофотометрических методах. Среди них наиболее часто используются атомно-абсорбционная спектрометрия [4, 10], атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой [11–20] и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС) [16, 21, 22], которая полностью перекрывает аналитические возможности всех методов. Совершенствование методов ИСП МС привело к разработке нового подхода, такого как лазерная абляция в сочетании с масс-спектрометрией (ЛА ИСП МС). Этот метод обеспечивает высокую чувствительность и позволяет анализировать образцы малого размера в квазинеразрушающем режиме [23–25].

Учитывая столь разнообразные подходы к разложению проб, нами изучены различные способы подготовки проб при валовом анализе почв — разложение смесями кислот и лазерный пробоотбор. На основе полученных данных сделан вывод о наиболее эффективной пробоподготовке для валового и «условно валового» анализов.

Материалы и оборудование

Для исследований использовали стандартный образец почвы СП-3 (ГСО 903-76 — прикаспийская светло-аштановая почва), очищенные концентрированные кислоты HF, HCl и HNO₃, 2 %-й раствор HNO₃ для разбавления образцов и 2 %-й раствор пластификатора, аргон высокой чистоты.

Кислотное разложение проводили в закрытых полипропиленовых пробирках вместительностью 50 или 100 см³, в стеклоуглеродных тиглях или в автоклавах с применением микроволнового излучения.

В качестве вспомогательного оборудования использовали нагревательную плиту LOIP LH-302, систему изотермической перегонки кислот (BERGHOF, Германия) и систему очисти воды Millipore (Millipore Element, США), систему микроволнового разложения MW 4 (BERGHOF, Германия) с автоклавами DAC 100. Прямой ввод образцов осуществляли с помощью установки UP-266 MACRO (New Wave Research, Великобритания) с лазером на основе алюмо-иттриевого граната YAG : Nd (длина волны излучения 266 нм, энергия в импульсе до 20 Дж/см², частота повторения импульсов 1–10 Гц, диаметр пятна абляции 20–780 мкм, длительность импульса 4 нс). Элементный анализ проводили на масс-спектрометре ELAN 9000 DRC-е (Perkin Elmer, США), ввод образца в массанализатор осуществляли в двух режимах: путем распыления раствора в индуктивную плазму с помощью перистальтического насоса и после испарения твердого образца с помощью лазера. Для проведения анализа растворов пробы предварительно разбавляли 2 %-м раствором HNO₃.

Результаты и их обсуждение

Были использованы разные методики подготовки образцов для конечного масс-спектрометрического определения. Для работы выбран образец, в котором аттестованы концентрации ряда элементов, что упрощает процесс сопоставления полученных результатов. При растворении образцов использовали автоклавное разложение HNO₃, разложение смесью HNO₃ + HCl (1 : 3, в закрытых пробирках) и HF + HNO₃ + HCl (2 : 2 : 1, в закрытых пробирках), разложение смесью HF + HNO₃ + HCl (2 : 2 : 1, в автоклавах в микроволновой системе) и лазерный пробоотбор. Навески проб массой 0,1–1,0 г, взятые с точностью 0,0002 г, помещали во фторопластовые стаканы автоклава, пробирки или тигли, добавляли соответствующие кислоты, тигли помещали на электроплитку, а пробирки на водяную баню. По окончании разложения растворы переводили в полипропиленовые пробирки вместимостью 50 или 100 см³, до метки доводили деионизованной водой. Холостую пробу готовили параллельно с каждой отдельной партией анализируемых проб, проводя через все стадии пробоподготовки. Программа для микроволнового кислотного разложения проб почв приведена в табл. 1.

Таблица 1

Программа для кислотного микроволнового разложения проб почв *Table 1*

№ этапа	Время, мин	Мощность, %	Температура внутри автоклава, не более °С				
1	10	32	100				
2	15	60	180				
3	20	70	195				
4	30	52	180				
5	1	0	180				
Вентиляция	—	Охлаждение					

The program for the acid microwave decomposition of soil samples

Для анализа ЛА ИСП МС образцы предварительно доизмельчали в агатовой ступке, смешивали с раствором пластификатора, готовили таблетированные формы и высушивали в сушильном шкафу при температуре 100 °C в течение 1 ч. Такая практика позволяет получить достаточно однородные образцы [26] (рис. 1). Затем пробы помещали в камеру лазерного испарителя, через который пропускали поток аргона, и проводили анализ. Предварительно были выбраны и использовались оптимальные параметры лазерной установки: мощность 80 % от максимальной, диаметр 155 мкм, частота импульсов 7 Гц и скорость сканирования 2 мкм/с [27]. Использование лазерной абляции для пробоотбора позволяет исключить стадию перевода исследуемых образцов в раствор, минимизировать загрязнения, связанные с разложением, снизить, по сравнению с растворами, интерференции, возникающие при анализе методом ИСП МС. При лазерном пробоотборе частицы вещества могут быть соизмеримы с диаметром фокусирующего пятна. Испаряемая и переносимая в плазму часть образца должна соответствовать его составу, поэтому важен размер частиц и однородность пробы. Последнее, как правило, достигается дополнительным измельчением, а также способом проведения пробоотбора, например сканированием образца по поверхности с постоянной скоростью.



Рис. 1. Таблетированные формы исследуемых образцов Fig. 1. Tablet forms of the studied samples

Результаты анализа образца СП-3 методом ИСП МС после применения разных методик подготовки образцов приведены на рис. 2 и в табл. 2.



Рис. 2. Сравнение результатов, полученных при разных способах подготовки пробы для анализа Fig. 2. Comparison of the results obtained with different methods of sample preparation for analysis

Результаты определения элементов в стандартном образце почвы СП-3

Table 2

The results of the determination of elements in the standard soil sample CII-3

Элемент	Ат	тестов	вано	Смесь кислот*		Сме	сь кис	лот ^{**}	Царск	ая в	водка	ЛА ИСП МС			
Элемент							Концен	нтраци	1я, %						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11 1	12	13	14	15	16
Na ₂ O	1,16	±	0,05	0,84	±	0,06	0,47	±	0,08	0,034	±	0,005	1,13	±	0,04
MgO	1,95	±	0,04	1,15	±	0,05	0,054	±	0,020	0,93	±	0,06	2,04	±	0,07
Al ₂ O ₃	12,61	±	0,07	6,34	±	0,08	3,7	±	0,4	2,80	±	0,08	12,0	±	0,5
SiO ₂	65,72	±	0,08	28,1	±	0,7	30,8	±	1,2	0,604	±	0,006	59,8	±	1,6
P_2O_5	0,21	±	0,01	0,093	±	0,027	0,088	±	0,019	0,115	±	0,008	0,212	±	0,009
S общ.	0,028	±	0,008	0,029	±	0,009	0,043	±	0,009	0,091	±	0,025	_	±	_
K ₂ O	2,51	±	0,13	2,08	±	0,17	1,86	±	0,12	0,65	±	0,09	2,46	±	0,08
CaO	2,86	±	0,06	1,99	±	0,09	1,02	±	0,13	1,99	±	0,24	2,82	±	0,18
TiO ₂	0,73	±	0,010	0,444	±	0,011	0,41	±	0,03	0,036	±	0,008	0,78	±	0,07
MnO	0,092	±	0,002	0,072	±	0,008	0,054	±	0,003	0,054	±	0,003	0,087	±	0,006
Fe ₂ O ₃	4,91	±	0,04	3,09	±	0,06	3,40	±	0,20	2,58	±	0,19	4,59	±	0,20
							Концен	грация	а, мг/кг						
Li	24	±	7	23	±	5	16,7	±	2,9	22,4	±	2,1	22,8	±	0,8
Be	2,2	±	0,4	2,4	±	0,5	2,1	±	0,4	0,99	±	0,11	2,9	±	0,04
В	71	±	12	71	±	13	72	±	10	24	±	4	71	±	11
V	110	±	10	103	±	10	66	±	13	63,4	±	2,3	107	±	5
Cr	140	±	10	133	±	11	141	±	12	79	±	7	134	±	6
Со	14	±	1	14	±	2	10,0	±	0,7	7,0	±	0,6	12,8	±	0,6
Ni	56	±	4	57	±	5	48,3	±	1,5	26,1	±	1,9	52	±	2,2
Cu	30	±	1	30	±	2	21,6	±	2,4	14,6	±	1,2	29,6	±	1,18

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Sc	14	±	2	_		_			_			_	13,6	±	0,8
Ga	13	±	2	_		_	-			-		_	12,0	±	0,50
Y	28	±	2	_		_	l		-	١		_	20,8	±	1,7
Zn	73	±	2	62	±	4	47	±	12	30,8	±	1,4	68,2	±	2,0
As	H/a	±	_	19	±	2	12,3	±	2,8	8,2	±	0,7	_		-
Rb	85	±	5	78	±	6	73,7	±	1,5	46	±	5	80,4	±	2,2
Sr	160	±	30	142	±	35	118	±	9	62	±	5	152	±	9
Ag	H/a	±		0,28	±	0,05	0,32	±	0,11	0,16	±	0,11	_		-
Mo	1,1	±	0,2	1,1	±	0,3	0,82	±	0,18	0,42	±	0,04	1,19	±	0,14
Cd	H/a	±		0,28	±	0,03	0,31	±	0,06	0,25	±	0,01		±	
Sn	4,9	±	1	3,7	±	0,6	3,3	±	0,4	2,3	±	0,4	5,43	±	0,16
Sb	H/a	±	_	0,98	±	0,05	0,98	±	0,17	0,34	±	0,03	_		-
Te	H/a	±	_	0,15	±	0,03	0,13	±	0,02	0,11	±	0,02	_		-
Cs	5	±	ориент.	4,58	±	0,08	2,4	±	0,4	3,2	±	0,4	4,97	±	0,25
Ba	470	±	60	471	±	50	491	±	27	500	±	27	442	±	16
W	H/a	±	_	1,89	±	0,15	1,78	±	0,14	0,23	±	0,02	_		_
Tl	H/a	±	_	0,56	±	0,04	0,60	±	0,03	0,22	±	0,01	_		-
Pb	16	±	3	16,5	±	0,5	14,9	±	0,7	13,0	±	0,8	15,5	±	0,4
Bi	H/a	±	_	0,28	±	0,05	0,29	±	0,03	0,23	±	0,03	_		_

*Автоклавное микроволновое разложение смесью кислот. **Разложение образцов смесью кислот в закрытых полипропиленовых пробирках.

Данные рисунка 2 наглядно показывают полученные результаты. Разложение образцов только азотной кислотой нельзя назвать полным валовым анализом, так как не только силикатная фракция, но и ряд других минералов в данных условиях не растворяются. Тоже можно сказать о разложении царской водкой. Данный анализ можно считать лишь «условно валовым». При использовании автоклавного разложения смесью кислот степень перехода элементов в раствор значительно выше и данный способ разложения можно считать полным. Хорошей альтернативой данному методу может служить ЛА ИСП МС. Результаты, полученные с использованием перечисленных способов пробоподготовки, можно сравнить по данным, представленным в табл. 2. Результаты, полученные ЛА ИСП МС, с учетом погрешности не выходят за рамки аттестованных значений. Однако следует учесть, что при использовании данного метода можно будет определить концентрацию только тех элементов, которые аттестованы в данном образце, в отличие от анализа растворов методом ИСП МС.

Выводы

В ходе данной работы было выполнено сравнение разных способов пробоподготовки для проведения валового анализа почв. Наиболее оптимальным при определении большого числа элементов является способ разложения смесью кислот в автоклавах, данный способ хорошо сочетается с методом конечного определения — ИСП МС. В качестве альтернативного метода для валового анализа почв можно рассматривать метод ЛА ИСП МС. Определены оптимальные параметры анализа образцов данным методом. Результаты, полученные разными методами, показали хорошую повторяемость и прецизионность.

Литература

- Application of direct solid analysis of plant samples by electrothermal vaporization

 inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: determination of Cd and
 Si for environmental purposes / P. Masson et al. // Spectrochim. Acta B Atmos.
 Spectrosc. 2007. 62. P. 224–230.
- 2. USEPA. Method 3050: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. United States Environmental Protection Agency (USEPA), Washington, DC, USA. 1990.
- USEPA. Method 3050b. Acid Digestion of Soils, Sediments and Sludges. Revision
 2. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA. 1996.
- 4. Hauptkorn S., Pavel J., Seltner H. Determination of silicon in biological samples by ICP-OES after non-oxidative decomposition under alkaline conditions // Fresenius J. Anal. Chem. 2001. 370. P. 246–250.
- 5. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwaveassisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction / J. Sastre et al. // Anal. Chim. Acta. 2002. 462 (1). P. 59–72.
- Davidson C. M. Methods for the determination of heavy metals and metalloids in soils. Alloway, B. J. (Ed.), Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability // Environmental Pollution. Springer, Netherlands, 2013. P. 97–140.
- Chen M., Ma L. Q. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. // Soil Sci. Soc. Am. J. 2001. 65. P. 491–499.
- Ure A. M. Single extraction schemes for soil analysis and related applications // Sci. Total Environ. 1996. 178. P. 3–10.

- 9. Güven D. E., Akinci G. Comparison of Acid Digestion Techniques to Determine Heavy Metals in Sediment and Soil Samples // Gazi University Journal of Science. 2011. 24 (1). P. 29–34.
- Sacristón Moragas, D. Evaluaciyn de la toxicidad y de la bioacumulaciyn del Cu en un cultivo acumulador (*Lactuca sativa* L.) y otro no-acumulador (*Solanum lycopersicum* L.) en suelos agricolas mediterróneos representativos, como base para la propuesta de estrategias de gestiyn. (Ph.D. thesis). Valencia University, Spain. 2015.
- 11. Sequential extraction of heavy metals in soils from a copper mine: distribution in geochemical fractions / D. Arenas-Lago et al. // Geoderma. 2014. 230–231. P. 108–118.
- Risk of metal mobility in soils from a Pb / Zn depleted mine (Lugo, Spain) / D. Arenas-Lago et al. //Environ. Earth Sci. 2014. 72 (7). P. 2541–2556.
- Cobalt, chromium and nickel contents in soils and plants from a serpentinite quarry / M. Lago-Vila et al. // Solid Earth. 2015. 6 (1). P. 323–335.
- 14. Heavy metal content and toxicity of mine- and quarry soils / M. Lago-Vila et al. // J. Soils Sed. 2016. http://dx.doi.org/10.1007/s11368-016-1354-0 (published online).
- 15. Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICPAES / X. Li et al. // Chem. Geol. 1995. 124 (1–2). P. 109–123.
- Moor C., Lymberopoulou T., Dietrich V. J. Determination of heavy metals in soils, sediments and geological materials by ICP-AES and ICP-MS // Microchim. Acta. 2001.136. P. 123–128.
- Limitations for revegetation in a lead/zinc minesoils (NW Spain) / A. RodrHguez-Seijo et al. // J. Soils Sediments. 2014. 14. P. 785–793.
- Rodrhguez-Seijo A., Andrade M. L. Characterization of soil physico-chemical parameters and limitations for revegetation in serpentine quarry soils (NW Spain) // J. Soils Sed. 2016. http://dx.doi.org/10.1007/s11368-015-1284-2 (published on line).
- 19. Rapid screening of heavy metals and trace elements in environmental samples using portable X-ray fluorescence spectrometry, a comparative study / J. Q. McComb et al. // Water Air Soil Pollut. 2014. 225. P. 2169–2179.
- 20. Analytical techniques for estimation of heavy metals in soil ecosystem: a tabulated review / R. K. Soodan et al. // Talanta. 2014. 125. P. 405–410.
- 21. McBride M. B., Spiers G. Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS // Commun. Soil Sci. Plant Anal. 2001. 32 (1–2). P. 139–156.
- 22. Weng L., Vega F. A., Van Riemsdijk W. H. Strategies in the application of the Donnan membrane technique // Environ. Chem. 2011. 8 (5). P. 466–474.
- Optimisation and validation of a laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry methods for the routine analysis of soils and sediments / L. Arroya et al. // Spectrochimica Acta B. 2009. 64. P. 16–25.
- 24. Analysis of soil and sediment samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry / S. A. Baker et al. // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 1999. 14. P. 19–26.
- 25. Study of solution calibration of NIST soil and glass samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry / M. Bi et al. // Applied Spectroscopy. 2000. 54. P. 639–644.
- 26. Новиков А. И., Очкина А. К., Дрогобужская С. В. Выбор условий приготовления таблетированных форм для ЛА ИСП МС // Матер. межрег. науч.техн. конф. молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов «Научнопрактические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 15–17 апреля 2015 г.). Апатиты: КНЦ РАН, 2015. С. 91–95.

27. Базарова Е. А., Новиков А. И., Дрогобужская С. В. Исследование влияния параметров лазерного излучения на процесс испарения таблетированного образца бадделеитового концентрата // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий: материалы X Межрегиональной науч.-техн. конф. молодых ученых, специалистов и студентов вузов (Апатиты, 20–22 апреля 2016 г.). Апатиты: КНЦ РАН, 2016. С. 20–25.

Сведения об авторах

Ширнин Михаил Сергеевич

студент, Мурманский государственный технический университет, г. Мурманск Новиков Андрей Игоревич

младший научный сотрудник, аспирант, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, 9537519571@mail.ru

Дрогобужская Светлана Витальевна

кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Drogo_sv@chemy,kolasc.net.ru.

Shirnin Michail Sergeevich

Student, Murmansk State Technical University, Murmansk

Novikov Andrey Igor'evich

Junior Researcher, Postgraduate, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, 9537519571@mail.ru

Drogobuzhskaya Svetlana Vital'evna

PhD (Chem.), Associate Professor, Senior Researcher, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.426-433 УДК 544.726:546.91'.95

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

ПРИМЕНЕНИЕ ПАН-ВОЛОКОН ФИБАН ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ОСМИЯ И ИРИДИЯ

Аннотация. Установлены особенности сорбции Os и Ir волокнистыми материалами ФИБАН А-5 и ФИБАН АК-22. Приведены результаты сорбционного извлечения этих элементов из хлоридных и хлоридно-сульфатных растворов. Показана возможность сорбционного извлечения Os и Ir с применением волокон ФИБАН из реальных растворов сложного состава с высоким содержанием макрокомпонентов (Cu, Ni, Fe, Co, Te, Zn).

Ключевые слова: сорбция, сорбционное извлечение, сорбционные волокна, ФИБАН, осмий, иридий.

A. A. Shirokaya, S. V. Drogobuzhskaya

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

SORPTION EXTRACTION OF OSMIUM AND IRIDIUM BY PAN-FIBERS FIBAN

Abstract. The peculiarities of the sorption of Os and Ir by fibrous materials FIBAN A-5 and FIBAN AK-22 are established. The results of sorption extraction from chloride and chloridesulphate solutions are given. The possibility to sorption extraction of Os and Ir from technological solutions with a high content of macrocomponents (Cu, Ni, Fe, Co, Te, Zn) by FIBAN is shown. *Keywords:* sorption extraction, sorption fibers, FIBAN, platinum group metals.

Введение

Уникальные свойства присущи металлам платиновой группы (МПГ), яркими представителями которой являются осмий и иридий. Эпитет «самый» всецело отражает уникальность осмия, поскольку он самый: твердый, хрупкий, химически устойчивый; отличается самой высокой плотностью и является самым тяжелым металлом. Осмий самый сложный для добычи и извлечения элемент и входит в тройку самых дорогих металлов мира. Максимальное количество осмия (до 49 %) обнаруживается в невьянските — природном соединении осмия и иридия. В природе осмий встречается в виде 7 изотопов, 6 из которых являются стабильными. По данным [1] стоимость чистого металла осмия в 2017 г. составляла ~ 13 долл. США за грамм, а стоимость ¹⁸⁷Os варьировалась от 15 000 до 200 000 долл. США за грамм. Области применения осмия общирны: авиация, ракетостроение, медицина, химическая промышленность и др. Иридий также обладает такими свойствами, которые позволяют использовать его в различных областях науки и техники (геологии, палеонтологии, дефектоскопии, автомобилестроении, авиации и др.). Иридий невозможно окислить, он устойчив к кислотной обработке, расплавленным солям и другим реагентам, даже к царской водке. На мировом рынке в 2018 г. стоимость иридия составила ~ 42 долл. США за грамм, по данным Johnson Matthey [2]. Самые дорогие экземпляры находят в метеоритах, стоимость которых составляет от 80 долл. США за грамм.

Исследования последних лет показали, что объекты вторичного платиносодержащего сырья разнообразны по своей природе, содержанию металлов, масштабам накопления и экономической значимости. Вторичные ресурсы, несмотря на большие объемы, характеризуются нестабильным содержанием металлов платиновой группы и цветных металлов. Формы нахождения этих металлов в техногенном сырье таковы, что сырье является неизменным для переработки с использованием традиционных технологических схем. При этом себестоимость извлечения МПГ из техногенных месторождений иногда бывает ниже, чем при обогащении исходных руд и песков, так как из технологической цепочки исключаются дорогостоящие стадии добычи, дробления, измельчения и классификации. Существенным обстоятельством, сдерживающим вовлечение техногенного сырья в переработку, является то, что они рассматриваются крупными горнодобывающими предприятиями, прежде всего, как геотехнические системы, обеспечивающие долговременное хранение горнопромышленных отходов, и в меньшей степени как вторичные минеральные ресурсы [3].

В виду того что запасы осмия и иридия довольно малы и большая часть их теряется при переработке рудно-металльного сырья, в частности на медноникелевом производстве, поскольку платиновые металлы являются спутниками меди и неизбежно проходят по всему циклу обогащения, попадая в различные технологические растворы, промпродукты и отходы производства, существует необходимость поиска оптимальных технологий извлечения этих компонентов из различных сред. Перспективным направлением в данной области является сорбционное извлечение, поскольку этот метод обладает рядом преимуществ (технологичность, высокая эффективность и возможность работы с многокомпонентными системами).

В данной работе сорбционное извлечение проводили с использованием материалов ФИБАН, которые синтезированы на основе полиакрилонитрильных «НИТРОН» Институте ΦΟΧ волокон В HAH Беларуси. Эти полиакрилонитрильные волокна с хорошо развитой поверхностью обладают более высокой скоростью процессов и высокой динамической активностью по сравнению с гранулированными сорбентами. Ряд исследований [4-7] в области извлечения платиновых металлов с применением сорбционных методов доказывает эффективность извлечения металлов платиновой группы содержащих использованием сорбентов, карбоксильные С амино-И функциональные группы. Наличие аминогрупп позволяет рассматривать волокна ФИБАН А-5 и ФИБАН АК-22 как перспективные материалы для селективного извлечения осмия, иридия и других элементов платиновой группы из растворов сложного состава. Объектами, представляющими интерес, являются технологические растворы металлургических предприятий, содержащие осмий, иридий и другие платиновые металлы. Такие растворы могут содержать соляную и серную кислоты. Для определения эффективности волокнистых сорбентов ФИБАН А-5 и ФИБАН АК-22 был проведен ряд исследований по выявлению особенностей сорбционного извлечения осмия и иридия из растворов различного состава.

Материалы и методика исследований

В работе использовали полиакрилонитрильные волокна ФИБАН АК-22 и ФИБАН А-5, которые отличаются по функциональным группам. По сравнению с гранулированными ионоитами, скорость процессов при использовании сорбционных волокон ФИБАН на 1–3 порядка выше, диаметр волокон составляет 20–30 мкм. Волокна относят к полифункциональным ионитам, которые устойчивы в кислых агрессивных средах.

В качестве исходных реагентов использовали: K₂OsCl₆ и IrCl₄·H₂O. Исходные растворы (1 г/дм³) готовили по точной навеске, стабилизируя раствор 3 моль/дм³ HCl. Модельные растворы готовили непосредственно перед проведением эксперимента.

Для оценки состояния осмия и иридия в модельных растворах (солянокислых и сернокислых) регистрировали спектры на спектрофотометре UV-VIS SPECORD M40 (Carl Zeiss, Германия).

Сорбцию осмия и иридия проводили в статическом режиме при комнатной или повышенной (70–80 °C) температуре, время контакта фаз 2 ч, соотношение Т : Ж составляло от 1 : 200 до 1 : 500. Перед проведением эксперимента волокна в хлоридной форме отмывали до рН 3–3,5. Для оценки извлечения осмия и иридия изменяли концентрацию соляной кислоты от 0,5

до 3 моль/дм³ и pH растворов от 1 до 6 при этом [Cl⁻] = 0,2 моль/дм³ либо 1,0 моль/дм³. Влияние серной кислоты на извлечение осмия и иридия волокнами ФИБАН оценивали, варьируя концентрацию H_2SO_4 от 0,5 до 3,0 моль/дм³, при этом концентрация хлорид-ионов составляла 0,5 моль/дм³ либо 1,0 моль/дм³. Массовую концентрацию осмия и иридия определяли методами атомно-эмиссионной спектрометрии (Optima 8300, Perkin Elmer, CША) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ELAN-9000 DRC-e, Perkin Elmer, CША).

Результаты и обсуждение

Для оценки извлечения Os и Ir из хлоридных солянокислых растворов изменяли pH от 1 до 6 при [Cl⁻] = 0,2 и 1,0 моль/дм³ и концентрацию HCl от 0,5 до 3 моль/дм³. С увеличением концентрации хлорид-ионов незначительно снижается степень извлечения иридия и сужается диапазон максимального извлечения осмия.

Исследования по сорбционному извлечению Os и Ir из модельных хлоридных растворов показали, что волокнистые материалы ФИБАН хорошо извлекают эти элементы. На извлечение волокнами ФИБАН А-5 большее влияние оказывает кислотность среды, и довольно хорошие показатели получены в области значений рН. Причем на извлечение волокнами ФИБАН АК-22 кислотность, как и концентрация хлорид-ионов, не оказывает значительного влияния. Иридий практически полностью извлекается при любых условиях эксперимента, а для более полного извлечения осмия необходима нейтрализация растворов до области значений рН ≥ 1.

Для оценки состояния осмия и иридия в сернокислых растворах были получены спектры модельных растворов с сернокислым фоном 2 моль/дм³ в сравнении с исходными солянокислыми растворами (рис., *a*, *б*).

Соединения Ir (IV) способны восстанавливаться до Ir (III) в присутствии хлорид-ионов. Комплексные соединения иридия не отличаются мобильностью, но при снижении кислотности могут претерпевать превращения: из $[IrCl_6]^{3-}$ в $[Ir(H_2O)Cl_5]^{2-}$, $[Ir(H_2O)_2Cl_4]^-$ и др., причем полосы $[IrCl_6]^{3-}$ и $[Ir(H_2O)Cl_5]^{2-}$ довольно слабые и их трудно идентифицировать [8], поэтому максимумы поглощения в области 23–24 и 20 · 10³ см⁻¹ могут соответствовать комплексу $[IrCl_6]^{2-}$. Оосмий при рН 1–2, скорее всего, будет существовать в виде $[OsCl_6]^{2-}$, $[Os(H_2O)Cl_5]^-$ и $[Os(H_2O)_2Cl_4]^-$ [9].

О составе сульфатных комплексов платиновых металлов сведений мало. Известно о существовании соединений типа $[Ir_3O(SO_4)_9]^{9-}$ и $[Ir_3O(SO_4)_6(H_2O)_3]^{4-}$ при концентрации сульфат-иона от 0,5 до 5 моль/л и температуре от 20 до 65 °C [10].

Для оценки влияния серной кислоты на извлечение осмия и иридия моделировали растворы с содержанием H_2SO_4 от 0,5 до 3 моль/дм³ при концентрации хлорид-ионов 0,5 и 1,0 моль/дм³. Эксперименты проводили как при комнатной, так и при повышенной температуре.

Очевидно, что увеличение концентрации серной кислоты в растворе негативно влияет на сорбцию осмия и иридия (таблицы 1 и 2).



Спектры иридия 200 мг/дм³ (*a*) и осмия 20 мг/дм³(δ): 1 — исходный солянокислый раствор; 2 — сернокислый раствор ($C_{H2SO4} = 2$ моль/дм³) Iridium 200 mg/dm³ (*a*) and osmium 20 mg/dm³ (δ) spectra: 1 — initial hydrochloric acid solution; 2 — sulfuric acid solution ($C_{H2SO4} = 2$ mol/dm³)

Таблица 1

Извлечение осмия и иридия из модельных хлоридно-сульфатных растворов волокнами ФИБАН А-5

Table 1

Sorption extraction of osmium and iridium from modelled chloride-sulfate solutions by FIBAN A-5 fibers

		$C(\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4),$ моль/дм 3											
C(C1)	0,:	5	1,	0	2	,0	3,0						
C(CI),	T, °C												
моль/дм	20	70	20	70	20	70	20	70					
	<i>R</i> , %												
Осмий													
0,5	76	71	73	65	68	63	65	57					
1,0	82	74	77	72	74	71	71	66					
Иридий													
0,5	38	79	38	53	35	62	34	58					
1,0	51	82	48	83	40	69	35	59					

Примечание. [Os] = 2,13–4,26 мг/дм³, [Ir] = 1,96–3,92 мг/дм³, $V_{p-pa} = 25-50$ мл; $t_{\text{конт. фаз}} - 2$ ч, $m_{\text{сорб.}} = 0,1$ г.

Отмечено, что изменение температуры оказывает незначительное влияние на извлечение осмия и позволяет в 1,5 раза увеличить степени извлечения иридия при нагревании. Также для извлечения иридия прослеживается влияние концентрации хлорид-ионов в растворе: с увеличением этого значения степени извлечения возрастают.

Таблица 2

Извлечение осмия и иридия из модельных хлоридно-сульфатных растворов волокнами ФИБАН АК-22

Table 2

	$C(\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4)$, моль/дм 3												
$C(C_{1})$	0	,5	1,	0	2	,0	3,0						
C(CI),	T, °C												
моль/дм	20	70	20	70	20	70	20	70					
	<i>R</i> , %												
Осмий													
0,5	96	97	96	96	97	96	99	98					
1,0	94	96	95	96	97	96	98	97					
Иридий													
0,5	99	99	99	99	99	99	99	99					
1,0	98	99	99	99	99	99	98	99					

Sorption extraction of osmium and iridium from modelled chloride-sulfate solutions by FIBAN AK-22 fibers

Примечание. [Os] = 2,13–4,26 мг/дм³, [Ir] = 1,96–3,92 мг/дм³, $V_{p-pa} = 25-50$ мл; $t_{KOHT. \ фаз} - 2$ ч, $m_{cop6.} = 0,1$ г.

Более полное извлечение Os и Ir наблюдается при использовании в качестве сорбента волокна ФИБАН АК-22. Степени извлечения осмия и иридия близки к 100 % при любых условиях эксперимента.

Из реальных растворов сложного состава (табл. 3) осмий и иридий извлекается гораздо сложнее за счет присутствия большого количества матричных компонентов. Несмотря на это, получены хорошие результаты по сорбционному извлечению этих элементов из технологических растворов (табл. 4). Также наблюдается более полное извлечение этих элементов волокнами ФИБАН АК-22.

Таблица 3

Средние значения степеней извлечения осмия и иридия из растворов сложного состава

Table 3

Average values of the degrees of osmium and iridium extraction from the solutions with complex composition

	Os	Ir	Os	Ir						
Образец	<i>R</i> , %									
_	ФИБА	Н АК-22	ФИБАН А-5							
1	77	70	67	68						
2	78	60	52	62						
3	52	20	46	21						
Таблица 4

Состав технологических растворов

Table 4

Composition of technological solutions

Fe	Со	Ni	Cu	Te	Zn	Ru	Rh	Sn	Sb	Os		Ir
	мг/дм ³											
	Образец 1											
5710	240	9240	8800	4870	25,2	76,8	105	36,9	32,3	5,10		25,2
	Образец 2											
4490	2180	86300	4710	880	23,3	6,46	2,87	0,150	0,850	0,810		1,89
	Образец 3											
583	340	10213	3389	103	101	0,28	0,081	0,37	1,5	3,2		0,32

Таким образом, сорбционные волокна ФИБАН перспективны для работы со сложными растворами, содержащими осмий и иридий, и могут быть использованы в технологических процессах.

Литература

- 1. Один из самых дорогих металлов мира осмий и его стоимость за грамм [Электронный ресурс] // Всё о драгоценных металлах: сайт. URL: prodragmetally,ru/dragotsennye-metally (дата обращения: 24.03.2019).
- 2. Price charts [Электронный ресурс] // JM: сайт. URL:
http://www.platinum.matthey.com/prices/price-charts (дата обращения:
24.01.2019).
- 3. Ресурсы благородных металлов в техногенных объектах горнометаллургического комплекса России / Г. В. Петров и др. // Сборник материалов конференции «Успехи современного естествознания». 2013. № 3. С. 145–148.
- Ионообменные равновесия при совместном извлечении платины (II, IV) и родия (III) из солянокислых растворов / А. М. Мельников и др. / ЖФХ. 2012. Т. 86, № 6. С. 1129–1135.
- 5. Извлечение палладия (II) из солянокислых растворов волокнистым сорбентом ФИБАН АК-22 / В. В. Бондарева и др. / Сорб. и хромат. процессы. 2007. Т. 7, № 3. С. 469–472.
- 6. Еламанова Х. Т. Сорбенты, применяемые для извлечения платиновых металлов // Сборник статей междунар. науч.-практич. конф. «Новые информационные технологии в науке». 2017. С. 101–104.
- Сорбционное извлечение платиновых металлов полиакрилонитрильными волокнами ФИБАН / С. В. Дрогобужская и др. // Сборник трудов КНЦ РАН. 2015. Вып. 5 (31). С. 326–329.
- 8. Изучение поведения комплексных соединений иридия в сульфатохлоридных растворах / Н. М. Синицин и др. // Журн. неорг. химии. 1978. Т. ХХШ, вып. 3. С. 741–747.
- Аналитическая химия металлов платиновой группы: сб. обзорных ст. / ред. Ю. А. Золотова, Г. М. Варшал, В. М. Иванова. М.: КомКнига, 2005. 592 с.
- 10. Гинзбург С. И. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. 1972.

Сведения об авторах

Широкая Анна Александровна

аспирант, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, shirokaya@chemy.kolasc.net.ru

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, Drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru, Drogo@mail.ru

Shirokaya Anna Aleksandrovna

Postgraduate, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, shirokaya@chemy.kolasc.net.ru

Drogobuzhskaya Svetlana Vital'evna

PhD (Chem.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru, Drogo@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.433-439 УДК 535.36:548

А. М. Шувалова^{1, 2}, А. А. Габаин², Н. В. Сидоров², Н. А. Теплякова², М. Н. Палатников²

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического

университета, г. Апатиты, Россия

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Аннотация. По параметрам рэлеевского фотоиндуцированного рассеянного света при длине волны возбуждающего излучения 514,5 нм определены значения напряженности фотовольтаического и диффузионного полей в номинально чистых монокристаллах ниобата лития стехиометрического (*R* = Li / Nb = 1, 6 мас. % K₂O) и конгруэнтного (*R* = 0,946) состава, а также в конгруэнтных кристаллах, легированных цинком в широком диапазоне концентраций. Показано, что при длине волны возбуждающего излучения 514,5 нм кристаллы, легированные цинком в определённом диапазоне концентраций, не проявляют в значительной мере эффекта фоторефракции, а также подтверждён ранее сделанный вывод о влиянии диффузионного поля на величину раскрытия индикатрисы ФИРС.

Ключевые слова: монокристалл ниобата лития, фоторефрактивный эффект, фотовольтаическое поле, диффузионное поле.

A. M. Shuvalova^{1, 2}, A. A. Gabain², N. V. Sidorov², N. A. Teplyakova², M. N. Palatnikov²

¹Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia ²Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

PHOTOELECTRIC FIELDS OF LITHIUM NIOBATE SINGLE CRYSTALS WITH ZINC IN A WIDE RANGE OF CONCENTRATION

Abstract. The values of the photovoltaic and diffusion fields intensities in nominally pure lithium niobate single crystals of stoichiometric (R = Li / Nb = 1, 6 Mac. % K₂O) and congruent (R = 0.946) compositions and congruent composition doped with zinc, were determined by the parameters of scattered light at wavelength 514,5 nm. It is shown that at a wavelength of the exciting radiation 514,5 nm, zinc-doped crystals in a certain concentration range do not show a significant degree of photorefraction effect, and a previous conclusion on the influence of the diffusion field on PILS was confirmed.

Keywords: lithium niobate single crystal, photorefraction, photovoltaic field, diffusion field.

Введение

Модифицирование свойств монокристаллов ниобата лития путем легирования продолжает оставаться одним из перспективных способов получения новых материалов, обладающих высокими электрооптическими и нелинейно-оптическими коэффициентами повышенной И стойкостью к лазерному излучению. Кристаллы ниобата лития широко используются на рынке телекоммуникаций, в мобильных телефонах и оптических модуляторах. Их используют как нелинейно-оптические кристаллы для удвоения частоты лазерного излучения, в нелинейной оптике, акустооптических устройствах, в качестве материала для волноводов и т. д. [1–3]. Ниобат лития обладает очень большими коэффициентами электромеханической связи, в несколько раз превышающими подобные показатели у кварца, и очень малыми акустическими потерями. Обширный спектр приложений кристалла ниобата лития обуславливает интерес исследователей к изучению его физических свойств, а также к созданию и разработке новых методов исследования тонких особенностей структуры и физических характеристик кристалла [4]. Одним из таких методов, развиваемых в последние годы, является метод расчёта фотоэлектрических полей в сегнетоэлектрическом кристалле на основании экспериментальных измерению параметров данных по индикатрисы фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС). Такой подход является новым в оценке фоторефрактивных свойств кристалла, позволяющим рассчитать величины фотовольтаического и диффузионного полей и динамику их развития при увеличении интенсивности возбуждающего излучения.

В данной работе были определены величины фотоэлектрических полей (фотовольтаического и диффузионного) в серии кристаллов ниобата лития, легированных цинком в широком диапазоне концентраций. Были исследованы монокристаллы: LiNbO₃: Zn (0,018), LiNbO₃: Zn (0,03), LiNbO₃: Zn (0,52), LiNbO₃ : Zn (0,615), LiNbO₃: Zn (0,88), LiNbO₃: Zn (1,98), LiNbO₃: Zn (2,01), LiNbO₃: Zn (2,02), LiNbO₃: Zn (2,12), LiNbO₃: Zn (2,12, гомогенного легирования), LiNbO₃ : Zn (2,93 мас. %), выращенные из конгруэнтного расплава. Результаты сравнивались с результатами, полученными для номинально чистых конгруэнтных (R = 0,946) и стехиометрических (R = Li / Nb = 1) кристаллов. Исследования проводились путем расчета фотоэлектрических полей по

параметрам ФИРС и посредством качественного анализа полученных картин рассеяния.

Исследованные кристаллы могут быть перспективны для создания материалов для преобразования излучения на периодически поляризованных доменах субмикронных размеров.

Методика эксперимента

Конгруэнтный кристалл и легированные конгруэнтные кристаллы LiNbO3 выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке «Кристалл-2». Методика выращивания подробно описана в [5]. Использовалась оригинальная гранулированная шихта ниобата лития с высокой насыпной плотностью, синтезированная в ИХТРЭМС КНЦ РАН, позволяющая получать абсолютно бесцветные номинально чистые кристаллы ниобата лития. Выращивание кристалла LiNbO₃ (6 мас. % К₂О) происходило из расплава конгруэнтного (48,6 мол. % Li₂O) состава в присутствии щелочного растворителя (флюса) — примеси К₂О. Отсутствие калия в структуре кристаллов становится очевидным из сравнения ионных радиусов Li⁺ и K⁺ (0,68 и 1,38 Å соответственно), поскольку при столь значительном (более чем в два раза) различии ионных радиусов изоморфное замещение родственных элементов щелочной группы в катионной подрешётке кристалла (лития калием) представляется маловероятным. Этот метод является перспективным для получения достаточно крупных монокристаллов, близких к стехиометрическому составу. Кристаллы LiNbO₃ : Zn и LiNbO_{3конгр.} выращивались из расплава конгруэнтного состава. Легирующая примесь вводилась в шихту в виде ZnO квалификации «ОсЧ» (метод прямого легирования). Для выращивания кристалла LiNbO₃ : Zn (2,12 мас %, гомогенного легирования) использовалось гомогенное легирование цинком Nb₂O₅. Особое внимание было уделено контролю концентрации следовых количеств примесных многозарядных катионов (Fe, Rh, Cu, и др.), так как их присутствие, наряду с собственными дефектами с локализованными на них электронами, определяют величину эффекта фоторефракции. Содержание указанных примесей не превышало $5 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-3}$ вес. % [5].

Образцы для исследований имели форму параллелепипедов с ребрами, параллельными кристаллофизическим осям X, Y, Z, а грани тщательно полировались. Ось Z совпадала по направлению с полярной осью кристалла P_s .

Регистрация ФИРС осуществлялась следующим образом. Излучение лазера SpectraPhysics 2018-RM попадает на кристалл, который находится в светонепроницаемой камере, и рассеивается на нём. Рассеянное излучение регистрируется фотодиодом, сигнал с которого поступает на мультиметр. Кристалл устанавливался так, чтобы направление главной оптической оси совпадало с направлением поляризации (вектор E) лазерного излучения. При таком взаимном расположении оси Z и вектора E сечение рассеянного излучения представляло собой «перевернутую восьмерку». Фотодиод располагался так, что имелась возможность изменять его положение в плоскости падения для измерения угла раскрытия индикатрисы и интенсивности рассеянного излучения при разных углах. Нулевое значение угла определяло направление луча накачки. Отрицательный и положительный углы соответствовали отрицательному и положительному направлениям полярной оси соответственно. Сначала фотодиод устанавливался в центральной области картины рассеяния, далее его положение

изменяли с шагом в 3 ° в положительном и отрицательном направлениях и фиксировали показания мультиметра, установленного в режим амперметра. При каждом измерении ожидали стабилизации показания прибора, когда процессы перекачки энергии сводились к минимуму. Расчет величин фотовольтаического и диффузионного полей в исследованных кристаллах осуществлялся в программе Mathcad 15.0.

Съёмка картин ФИРС для их качественного анализа проводилась с помощью установки, подробно описанной в работе [6]. Рассеянное кристаллом излучение регистрировалось цифровой фотокамерой на полупрозрачном экране.

Обработка результатов и выводы

Значения величин напряжённости фотовольтаического и диффузионного полей определялись по формулам, представленным в работе [7]. Результаты представлены в таблице. Показатели преломления необыкновенного и обыкновенного лучей, необходимые для проведения расчётов, определялись из эмпирических уравнений, приведенных в [8].

Значения напряжённости фотовольтаического и диффузионного полей для исследуемых кристаллов при 514,5 нм

The values of the intensity of the photovoltaic and diffusion fields
for the studied crystals at 514,5 nm

N⁰	Кристалл	$E_{\rm pv}$, к ${ m B/cm}$	E_d , к B/c м
1	LiNbO ₃ : Zn (0,018 мас. %)	4,820	1,256
2	LiNbO ₃ : Zn (0,03 мас. %)	6,075	0,650
3	LiNbO ₃ : Zn (0,52 мас. %)	4,730	2,313
4	LiNbO ₃ : Zn (0,615 мас. %)	8,203	1,159
5	LiNbO ₃ : Zn (0,88 мас. %)	4,783	1,384
6	LiNbO ₃ : Zn (1,98 мас. %)	6,551	0,491
7	LiNbO ₃ : Zn (2,01 мас. %)	6,551	0,491
8	LiNbO ₃ : Zn (2,02 мас. %)	6,823	0,220
9	LiNbO ₃ : Zn (2,12 мас. %)	5,303	0,442
10	LiNbO ₃ : Zn (2,12 мас. %, гомог. лег.)	6,551	0,491
11	LiNbO ₃ : Zn (2,93 мас. %)	7,721	0,480
12	LiNbO _{3стех.} (6 мас. % К ₂ О)	6,855	2,508
13	LiNbO _{3kohp} .	6,232	0,810

Из полученных данных видно, что в кристаллах LiNbO₃ : Zn (0,03), LiNbO₃ : Zn (0,615), LiNbO₃ : Zn (1,98), LiNbO₃ : Zn (2,01), LiNbO₃ : Zn (2,02), LiNbO₃ : Zn (2,12), LiNbO₃ : Zn (2,12, гомогенного легирования), LiNbO₃ : Zn (2,93 мас. %) и LiNbO_{3конгр.} большой вклад в перенос заряда даёт фотовольтаический механизм. Стоит отметить, что у перечисленных кристаллов индикатриса ФИРС не раскрывается, а происходит рассеяние падающего излучения на дефектах кристаллической решётки, кроме кристалла LiNbO₃ : Zn (0,615 мас. %) (рис., 2, 6–11, 13). В кристаллах, где значительный вклад в перенос заряда вносит также и диффузионный механизм наблюдается раскрытие индикатрисы ФИРС в виде восьмёрки (рис., 1, 3, 5, 12).



Картины ФИРС кристаллов ниобата лития разного состава: 1 — LiNbO₃: Zn (0,018); 2 — LiNbO₃: Zn (0,03); 3 — LiNbO₃: Zn (0,52); 4 — LiNbO₃: Zn (0,615); 5 — LiNbO₃: Zn (0,88); 6 — LiNbO₃: Zn (1,98); 7 — LiNbO₃: Zn (2,01); 8 — LiNbO₃: Zn (2,02); 9 — LiNbO₃: Zn (2,12); 10 — LiNbO₃: Zn (2,12, гомогенного легирования); 11 — LiNbO₃: Zn (2,93 мас. %); 12 — LiNbO_{3crex} (6 мас. % K₂O); 13 — LiNbO₃: Zn (2,93 мас. %); 12 — LiNbO_{3crex} (6 мас. % K₂O); 13 — LiNbO₃: Zn (2,93 мас. %); 5 — LiNbO₃: Zn (0,03); 3 — LiNbO₃: Zn (0,52); 4 — LiNbO₃: Zn (0,018); 2 — LiNbO₃: Zn (0,03); 3 — LiNbO₃: Zn (0,52); 4 — LiNbO₃: Zn (2,01); 8 — LiNbO₃: Zn (2,02); 9 — LiNbO₃: Zn (1,98); 7 — LiNbO₃: Zn (2,12, homogeneous alloying); 11 — LiNbO₃: Zn (2,93 wt. %); 12 — LiNbO₃stoich. (6 wt. % K₂O); 13 — LiNbO₃cong.

На рисунке приведены типичные временные зависимости картин спеклструктур ФИРС исследованных кристаллов, полученные с использованием линии возбуждения 532,0 нм (P = 160 мВт). Из рисунка видно, что динамика изменения картины ФИРС во времени зависит от концентрации Zn²⁺. При этом для кристаллов LiNbO₃: Zn (0,03), LiNbO₃: Zn (1,98), LiNbO₃: Zn (2,01), LiNbO₃: Zn (2,02), LiNbO₃: Zn (2,12), LiNbO₃: Zn (2,12, гомогенное легирование), LiNbO₃: Zn (2,93 мас. %) и LiNbO_{3конгр.} фоторефрактивный отклик отсутствует, индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах кристаллической решётки. Картина рассеяния сохраняет форму, близкую к кругу, на протяжении всего эксперимента. Такое временное поведение картин ФИРС свидетельствует о низком значении эффекта фоторефракции в данных кристаллах. При этом гораздо больший размер центрального слоя (сечения лазерного луча), наблюдающийся для LiNbO₃ : Zn (1,98) и LiNbO₃ : Zn (2,01 мас. %), указывает на большую рассеивающую способность кристаллов, что свидетельствует об их более высокой дефектности (рис., 6, 7).

Для кристаллов LiNbO₃: Zn (0,018), LiNbO₃: Zn (0,52), LiNbO₃: Zn (0,615), LiNbO₃: Zn (0,88 мас. %) и LiNbO_{3стех.} (6 мас. % K₂O) наблюдается спеклструктура картины ФИРС, существенно изменяющаяся с течением времени (рис., 1, 3–5, 12). При этом индикатриса ФИРС из округлой формы (первые секунды возбуждения ФИРС) со временем трансформируется сначала в эллипсообразную форму, а затем приобретает вид асимметричной восьмерки, вытянутой вдоль полярной оси (рис.). Причем больший лепесток восьмерки со временем развивается по направлению полярной оси. Для этих кристаллов со временем характерно также постепенное «перетекание» интенсивности разных слоев картины ФИРС в направлении полярной оси кристалла. Необходимо отметить и то, что для кристаллов LiNbO₃: Zn (0,52) и LiNbO₃: Zn (0,615 мас. %) наблюдается явно выраженное деление центрального пятна на две половины (рис., 3, 4), что обусловлено двулучепреломлением.

Индикатриса ФИРС в кристаллах LiNbO₃: Zn (0,018), LiNbO₃: Zn (0,52), LiNbO₃: Zn (0,615), LiNbO₃: Zn (0,88 мас. %) и LiNbO_{3crex}. (6 мас. % K₂O) раскрывается в первые 30 с облучения (рис.).

Таким образом, по характеристикам ФИРС выполнена количественная оценка напряженности фотовольтаического и диффузионного полей. По полученным данным сделан вывод о практически полном отсутствии ФИРС в кристаллах LiNbO₃: Zn (1,98), LiNbO₃: Zn (2,01), LiNbO₃: Zn (2,02), LiNbO₃: Zn (2,12), LiNbO₃: Zn (2,12, гомогенного легирования), LiNbO₃: Zn (2,93 мас. %) при данных условиях проведения эксперимента. Это свидетельствует о высокой стойкости кристаллов к повреждению оптическим излучением.

Сделан вывод о том, что наличие ФИРС и величина угла раскрытия ФИРС в кристалле LiNbO₃ определяются не только величиной наведенного двулучепреломления, но и величиной диффузионного поля, при этом величина диффузионного поля выше в кристаллах, характеризующихся повышенной концентрацией мелких ловушек электронов.

Литература

- 1. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
- 2. Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
- Volk T., Wohlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching. Springer, 2008. 258 p.
- 4. Фотоэлектрические поля в кристаллах ниобата лития / А. В. Сюй и др. // Оптический журнал. 2015. 82 (5). С. 1–5.

- 5. Бирюкова И. В. Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития: дис. ... канд. тех. наук. Апатиты, 2005. 132 с.
- 6. Максименко В. А., Сюй А. В., Карпец Ю. М. Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития. М.: Физматлит, 2008. 96 с.
- Goulkov M., Imlau M., Woike Th. Photorefractive parameters of lithium niobate crystals from photoinduced light scattering // Physical Review B. 2008. 77. 235110. P. 1–7.
- 8. Гурзадян Г. Г., Дмитриев В. Г., Никогосян Д. Н. Нелинейно-оптические кристаллы. Свойства и применение в квантовой электронике. М.: Радио и связь, 1991. 160 с.

Сведения об авторах

Шувалова Анастасия Максимовна

студентка, Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты; техник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, shuvanas@gmail.com

Габаин Алексей Анатольевич

старший инженер, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, fleischermed@gmail.com

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,

sidorov@chemy.kolasc.net.ru

Теплякова Наталья Александровна кандидат физико-математических наук. Институт хи

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

Палатников Михаил Николаевич

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

Shuvalova Anastasia Maksimovna

Student, Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity; Technician, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, shuvanas@gmail.com

Gabain Aleksey Anatolevich

Senior Engineer, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, fleischermed@gmail.com

Sidorov Nikolai Vasilyevich

Dr. Sci. (Phys. & Math.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, sidorov@chemy.kolasc.net.ru

Teplyakova Natalya Alexandrovna

PhD (Phys. & Math.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, tepl_na@chemy.kolasc.net.ru

Palatnikov Mikhail Nikolaevich

Dr. Sci. (Eng.), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.440-443 УДК 66.061.34

Г. А. Щеглов¹, Н. С. Цветов^{1, 2}, В. Г. Николаев¹

¹Мурманский арктический государственный университет, филиал в г. Апатиты, г. Апатиты, Россия ²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья

им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

РОЛЬ ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ В ПРОЦЕССЕ РАСТВОРЕНИЯ АЛЮМИНИЯ ИЗ АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВЫХ ХВОСТОВ

Аннотация. Рассматривается влияние физических факторов, таких как перемешивание и температура, на интенсивность перехода алюминия из апатитнефелиновых хвостов в воду. Установлено, что увеличение интенсивности перемешивания приводит к существенному приросту концентрации алюминия в воде уже после первых часов эксперимента, увеличение температуры также оказывает положительный эффект, однако не такой сильный, как от интенсификации перемешивания.

Ключевые слова: апатит-нефелиновые хвосты, алюминий, физические факторы, температура, перемешивание, растворение.

G. A. Shcheglov¹, N. S. Tsvetov^{1, 2}, V. G. Nikolayev¹

¹Murmansk Arctic State University, Apatity Branch, Apatity, Russia ²Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

THE ROLE OF PHYSICAL FACTORS IN THE PROCESS OF DISSOLUTION OF ALUMINUM FROM THE APATITE-NEPHELINE TAILINGS

Abstract. The article considers the influence of physical factors such as mixing and temperature on the intensity of aluminum transition from apatite-nepheline tails to water. It was found that the increase in the mixing intensity leads to a significant increase in the concentration of aluminum in the water after the first hours of the experiment, which can not be said about the change in temperature within 90 °C.

Keywords: apatite-nepheline tails, aluminum, physical factors, temperature, mixing, dissolution.

Нефелин — природный алюмосиликат калия/натрия, породообразующий минерал с обобщенной структурной формулой (Na, K)₂O · Al₂O₃ · 2SiO₂ [1]. Нефелиновые хвосты — продукт обогащения апатит-нефелиновых руд (сфенапатит-нефелиновых и др.) [2], образующийся в процессе вторичной флотации апатитовых хвостов [3]. Выход нефелиновых хвостов составляет до 0,7 т на 1 т апатитового концентрата [1]. Химический состав отходов флотации (хвостов) приведен в табл. 1 [4].

На сегодняшний день одним из наиболее перспективных месторождений апатит-нефелиновых руд в Российской Федерации остается Хибинский массив Кольского полуострова, где происходит добыча и обогащение апатитовой руды на территории АО «Апатит».

Из-за наличия горнодобывающей промышленности в данном районе накапливается большое количество отвалов апатит-нефелиновых хвостов, которые наносят вред городу Апатиты, в связи с тем что в летний период хвосты начинают пылить и часть их содержимого с ветром переносится в город и осаждается на его территории. Поэтому проблема утилизации апатитнефелиновых хвостов является актуальной для данной местности.

Таблица 1

Химический состав хвостов апатит-нефелиновой флотации *Table 1*

Формула	Содержание, мас. %	Формула	Содержание, мас. %
Na ₂ O	8,0–11,0	TiO ₂	2,3–2,5
MgO	0,5–1,1	Fe ₂ O ₃	4,1–4,5
Al ₂ O ₃	23,5–25,0	MnO	0,2–0,4
SiO ₂	42,6–44,0	РЗЭ*	< 0,1
P_2O_5	0,1–0,2	V	< 0,01
K ₂ O	7,0–7,5	F_2	< 0,15
CaO	6,0-7,5	SrO	< 0,1

The chemical composition of apatite-nepheline flotation tails

* Редкоземельные элементы.

Существуют различные подходы к утилизации и использованию отходов горного производства. Одним из перспективных методов является бактериальнохимическое выщелачивание (БХВ), суть которого заключается в применении хемолитотрофных микроорганизмов для выщелачивания металлов из руд и отходов горного производства [5].

Работы по БХВ различных руд уже активно ведутся, а их результаты находят свое применения на производстве. Однако вопросом применимости данного метода к апатит-нефелиновым хвостам еще никто не занимался. В связи с этим данный вопрос начал изучаться в стенах филиала МАГУ в г. Апатиты.

Но прежде чем проводить исследования с бактериальными культурами нужно четко понимать, насколько изучаемое сырье подвержено растворению и в какой степени на него влияет воздействие различных физических факторов, таких, например, как скорость перемешивания раствора и его температура. Это поможет лучше понимать суть процесса и роль непосредственно самих бактерий при проведении БХВ.

Поэтому первым шагом к изучению БХВ апатит-нефелиновых хвостов стала серия опытов, целью которых было выявление роли физических факторов (скорости перемешивания и температуры раствора) при переходе алюминия в воду из хвостов.

Опыты проводились на установке, созданной в нашей лаборатории (рис. 1).



Рис. 1. Лабораторная установка Fig. 1. Laboratory pilot plant Биореактор представляет собой чан объемом 5 л, в котором предусмотрена возможность перемешивания с регулировкой скорости, а также подержания необходимой температуры с помощью термостата (рис. 2).



Рис. 2. Термостат IT Ж-0-03 Fig. 2. Thermostat IT Ж-0-03

Была проделана серия опытов, продолжительность которых составляла 3 ч. В каждом из опытов в установку загружалось 100 г апатит-нефелиновых хвостов и 1 л дистиллированной воды, после чего установка запускалась. Пробы раствора брались и анализировались спустя 1 и 3 ч после начала опыта.

В каждом из опытов изменились частота вращения перемешивающего устройства или температура раствора. После проведения опытов взятые образцы анализировались на атомно-абсорбционном спектрофотометре AA-7000 фирмы SHIMADZU на наличие в растворе Al. Результаты анализа представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты экспериментов

Table 2

Частота вращения,	Температура,	Количество Al в воде, мкг/л			
об/мин	°C	1 ч	3 ч		
40	16	2053,7505	3071,1197		
90	16	5056,2829	8854,1737		
90	30	6256,8647	9580,558		

Experimental results

Из таблицы 2 видно, что увеличение частоты вращения с 40 до 90 об/мин приводит к увеличению в растворе Al в 2,5 раза, а увеличение температуры с 16 до 30 °C привело к увеличению лишь на 1000 мкг/л.

На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что увеличение интенсивности перемешивания приводит к существенному приросту концентрации алюминия в воде, увеличение температуры также оказывает положительный эффект, однако не такой сильный, как от интенсификации перемешивания. Данные результаты стоит брать во внимание при дальнейшем исследовании БХВ апатит-нефелиновых хвостов.

Литература

- 1. Запольский А. К. Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья. Киев: Наук. думка, 1981. 208 с.
- 2. Янчилин А. Б. Получение и свойства аморфного кремнезема при сернокислотной переработке нефелинсодержащего сырья: дис. ... канд. тех. наук. М., 2002. 149 с.
- 3. Складирование отходов химических производств / В. Д. Семенюк и др. М.: Химия, 1983. 120 с.
- 4. Кручинина Н. Е. Алюмокремниевые флокулянты-коагулянты в процессах водоподготовки и водоочистки: дис. ... д-ра. тех. наук. Иваново, 2007. 278 с.
- 5. Хомченкова А. С. Микробиологические аспекты бактериально-химического выщелачивания сульфидных руд // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2015. №. 63.

Сведения об авторах

Шеглов Глеб Андреевич

студент, Мурманский арктический государственный университет, филиал в г. Апатиты, г. Апатиты, Gleb ap@mail.ru

Пветов Никита Сергеевич

кандидат химических наук, зав. научно-исследовательской лабораторией, Мурманский арктический государственный университет, филиал в г. Апатиты, г. Апатиты; и. о. научного сотрудника, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, tsvet.nik@mail.ru

Николаев Виктор Григорьевич

кандидат физико-математических наук, Мурманский арктический государственный университет, филиал в г. Апатиты, г. Апатиты, nikolaev@arcticsu.ru

Shcheglov Gleb Andrevevich

Student, Murmansk Arctic State University, Apatity Branch, Apatity, Gleb_ap@mail.ru **Tsvetov Nikita Sergeevich**

PhD (Chem.), Head of Research Laboratory, Murmansk Arctic State University, Apatity Branch, Apatity; Acting Researcher, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, tsvet.nik@mail.ru **Nikolaev Victor Grigorievich**

PhD (Phys. & Math.), Murmansk Arctic State University, Apatity Branch, Apatity, nikolaev@arcticsu.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.443-449 УДК 661.183.124:549.057:66.017

Н. Ю. Яничева^{1, 2}, Е. С. Житова²

¹Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия ²Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА SIV-С И ЕГО ОБМЕННЫХ ФОРМ

Аннотация. Посредством гидротермального синтеза и ионного обмена получены синтетический аналог иванюкита-Na-C (SIV-C) и его К- и Сs-обменные формы. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и высокотемпературной рентгенометрии проведено исследование их температурных преобразований в области 25–1000 °C. Полученные модификации SIV представляют собой неорганические ионообменные материалы, перспективные для извлечения радионуклидов из жидких радиоактивных отходов и их последующей иммобилизации в керамической минералоподобной матрице. *Ключевые слова: иванюкит, SIV, катионный обмен, минералоподобная керамика, жидкие*

радиоактивные отходы.

N. Yu. Yanicheva^{1, 2}, E. S. Zhitova²

¹Nanomaterials Research Centre of FRC KSC RAS, Apatity Russia ²Saint Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

SYNTHESIS AND THERMAL PROPERTIES OF SIV-C AND ITS ION-EXCHANGED FORMS

Abstract. The synthetic analog of ivanyukite-Na-*C* (SIV-*C*) and its potassium and cesium forms were obtained by hydrothermal synthesis and ion exchange. Their thermal behavior was studied by differential scanning calorimetry and *in situ* high-temperature powder X-ray diffraction in the 25–1000 °C temperature range. The obtained forms of SIV are promising inorganic ion exchangers suitable for the concentration and immobilization of radionuclides in the mineral-based ceramics.

Keywords: ivanyukite, SIV, cation exchange, mineral-based ceramics, radioactive waste.

Введение

В настоящее время для селективного извлечения радионуклидов из жидких радиоактивных отходов (ЖРО), а также тяжелых, цветных и редкоземельных металлов из промышленных растворов и стоков широко исследуются микро- и мезопористые титаносиликаты. Значительная часть данных соединений представлена синтетическими аналогами минералов, обнаруженных в щелочных комплексах Мурманской области (ситинакит, иванюкит, зорит, линтисит и др.). Детальное исследование титаносиликатов группы иванюкита, открытых в 2008 г. в Хибинском массиве, выявило наличие у них катионообменных свойств [1, 2], что подвигло нас на разработку технологии получения и исследование свойств их синтетических аналогов [3, 4].

В данной работе посредством гидротермального синтеза и ионного обмена были получены синтетические аналоги титаносиликатов группы иванюкита (SIV), включающие в свою структуру одновалентные катионы. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (STA 449 F3 NETZSCH) и высокотемпературной рентгенометрии (Rigaku Ultima IV) проведено исследование процесса температурного преобразования полученных форм SIV при нагревании до 1000 °C.

Основой кристаллической структуры всех известных титаносиликатов фармакосидеритового типа является цеолитоподобный каркас $[Ti_4O_4(SiO_4)_3]^4$ [5], отрицательный заряд которого скомпенсирован за счет вхождения в трехмерную систему его каналов катионов щелочных, щелочноземельных и других металлов. Такой трехмерный каркас состоит из октаэдров TiO₆, соединенных по ребрам в кластеры Ti₄O₁₆. Эти кластеры, в свою очередь, состоят из четырех октаэдров TiO₆, которые объединяются через тетраэдры SiO₄, образуя трехмерную систему каналов, заселенных катионами металлов и молекулами воды (рис. 1).

Ранее было установлено, что кристаллическая структура практически всех титаносиликатов фармакосидеритового типа хорошо описывается в рамках кубической пространственной группы *P*-43*m* [5].



Рис. 1. Кристаллическая структура иванюкита-Na-*T* (*a*), проекция на плоскость (001), и кубанитовый кластер в структуре иванюкита-Na-*T* (*б*) [2]

Fig. 1. The crystalline structure of ivaniuqit-Na-T (*a*), projection on the plane (001), and the cubanite cluster in the structure of ivaniukit-Na-T (*δ*) [2]

Исключение составляют иванюкит-Na-T[1] и его синтетический аналог [6], а также натриевый титаносиликат фармакосидеритвого типа, синтезированный в 1997 г. М. С. Дадаховым и В. Т. А. Харрисоном [7]. Высокая концентрация катионов Na⁺ в данных соединениях приводит к ромбоэдрическому (*R3m*) искажению их структуры вследствие возникновения напряжений из-за асимметричного расположения катионов в каналах [1, 2, 6].

Экспериментальная часть

Синтез SIV-С

Исходный титаносиликат SIV-*C*, синтетический аналог иванюкита-Na-*C*, был получен по методике, описанной в работе [6]. Синтез осуществляли с использованием хлоридного раствора пероксокомплексов Ti (IV), полученного добавлением TiCl₄ к раствору пероксида водорода [3]. В качестве кремнийсодержащего реагента был использован коллективный раствор силиката натрия и гидроксидов натрия и калия. Смешение реагентов осуществлялось посредством приливания титансодержащего реагента к кремнийсодержащему при непрерывном перемешивании. Затем производилась выдержка полученной титанокремниевой композиции в автоклаве объемом 450 мл (степень заполнения 70 %) без перемешивания при температуре 160 °C в течение 72 ч. Образовавшуюся твердую фазу отделяли от раствора фильтрованием под вакуумом, промывали 5-кратным объёмом дистиллированной воды и высушивали при температуре 65 °C.

Получение обменных форм SIV

Обменные формы SIV были получены посредством ионного обмена. Для осуществления обменной реакции навеска исходного образца SIV-C была помещена в 1М раствор соли (CsCl и KCl для получения SIV-Cs и SIV-K

соответственно) и выдержана в нём в течение суток при периодическом перемешивании. Далее навеску отделяли от раствора центрифугированием и повторно обрабатывали в течение часа 1М раствором соответствующей соли до полного завершения обменной реакции. Затем навеску промывали дистиллированной водой, твердую фазу отделяли центрифугированием и высушивали при температуре 65 °C.

Результаты и их обсуждения

Синтезированные образцы представляют собой кристаллические порошки белого цвета. По данным рентгенофазового анализа полученные соединения кристаллизуются в кубической пространственной группе *P*-43*m* и являются синтетическими аналогами иванюкита-Na-*C* (SIV-*C*), иванюкита-K (SIV-K) и иванюкита-Cs (SIV-Cs) (рис. 2).

Химический состав полученных образцов был определен массспектрометрическим методом (ELAN 9000 DRC-е) после разложения навески и представлен в таблице.



Рис. 2. Дифрактограммы SIV-*C* (1), SIV-K (2) и SIV-Cs (3) Fig. 2. XRD patterns of SIV-*C* (1), SIV-K (2) и SIV-Cs (3)

Результаты химического и TГ-анализа SIV-*C* и его обменных форм (таблица) приводят к следующим эмпирическим формулам SIV (Ti + Si = 7 *a. p. f. u.*): (Na_{2,59}K_{1,06})_{Σ 3,65} Ti_{4,02}Si_{2,98}O_{15,64}(OH)_{0,36} · 6,63H₂O — SIV-*C*, K_{2,69}Ti_{3,87}Si_{3,13}O_{14,68}(OH)_{1,32} · 5,79H₂O — SIV-K, (Cs_{2,42}Na_{0,04}K_{0,02})_{Σ 2,48}Ti_{4,16}Si_{2,85}O_{15,46}(OH)_{0,54} · 4,68H₂O — SIV-Cs.

Фаза	Na ₂ O	K ₂ O	Cs ₂ O	TiO ₂	SiO ₂	$\mathrm{H_2O}^*$
SIV-C	10,3	6,4		41,0	23,0	15,3 (495 °C)
SIV-K		17,5		42,6	26,0	14,4 (600 °C)
SIV-Cs	0,1	0,1	42,2	41,1	21,2	10,4 (635 °C)

Химический состав различных форм SIV The chemical composition of various SIV forms

Содержание воды определено по данным ТГ-анализа (рис. 3, б). В круглых скобках указана максимальная температура, до которой происходит потеря воды.

На рисунке 3 представлены результаты ДСК и ТГА исходного SIV-*C* и его обменных форм. Из приведённых графиков видно, что SIV и его обменные формы при нагревании претерпевают множество изменений от потери цеолитной воды из каналов титаносиликатного каркаса до полного разрушения его кристаллической структуры и образования новых титанатов и титаносиликатов из её фрагментов.



Рис. 3. Результаты ДСК (*a*) и ТГ (δ) анализа SIV-*C* (*1*), SIV-K (*2*) и SIV-Cs (*3*) Fig. 3. The results of DSC (*a*) and TG (δ) analysis of SIV-*C* (*1*), SIV-K (*2*) и SIV-Cs (*3*)

Проведенные рентгеноструктурные исследования позволили установить, что структура исходного титаносиликата SIV-С (рис. 4) остается неизменной до 250 °С. Дальнейшее прокаливание образца до 400 °С сопровождается постепенным исчезновением рефлексов и приводит к полному разрушению структуры с образованием рентгеноаморфной кристаллической фазы. Экзотермический пик при 663,2 °С (рис. 3, а) соответствует кристаллизации Na, К-титаната со структурой джеппеита, К₂Ті₆О₁₃, количество и кристалличность которого возрастают при последующем нагревании. В работе [8] показано, что прокаливание калийобменной формы синтетического титаносиликата фармакосидеритового типа также приводит к образованию джеппеита, что

хорошо согласуется с полученными нами данными. Исследование процесса термического преобразования SIV-К выявило, что данное соединение имеет более стабильную структуру, устойчивую до 600 °C. Фазовый состав керамики, полученной при нагревании SIV-К до 1000 °C, идентичен таковому SIV-*C*.



Рис.4. Терморентгенограмма SIV-*С* в области 25–900 °С (Pt — платина, j — джеппеит) Fig.4. SIV-C radiograph of in interval of 25–900 °С (Pt — platinum, j — jeppeite)

На терморентгенограмме SIV-Cs [9] и соответствующих графиках ДСК и ТГА (рис. 3) зафиксировано, что кристаллическая структура SIV-Cs разрушается при относительно высокой температуре. Так, аморфизация данной обменной формы происходит при 660 °C, а уже при 690 °C начинает формироваться титанат CsTi₈O₁₆ со структурой голландита. Керамика, полученная при прокаливании SIV-Cs при 1000 °C, состоит из реликтового пирохлора и новообразованных идиоморфных вкрапленников лейцита и рутила [9].

Заключение

Нами установлено, что ряд устойчивости исследованных форм SIV при нагревании имеет следующий вид: SIV-C < SIV-K < SIV-Cs. Прокаливание SIV-*C* и его обменных форм до 1000 °C приводит к формированию устойчивых фаз. Полученные нами результаты говорят о том, что с увеличением размера одновалентного катиона в каналах титаносиликатного каркаса термическая устойчивость SIV повышается. Таким образом, изменяя размер пор и, в свою очередь, величину отрицательного заряда каркаса в процессе синтеза новых обменных форм SIV, можно получать соединения с заданными термическими и ионообменными свойствами, способные извлекать радионуклиды из жидких радиоактивных отходов с их последующей иммобилизацией в керамической матрице.

Благодарности

Авторы выражают признательность д. г.-м. н. Г. Ю. Иванюку и члену-корр. А. И. Николаеву за ценные рекомендации и обсуждение полученных результатов,

д. г.-м. н. С. Н. Бритвину, к.г.-м. н. М. Г. Кржижановской, к. т. н. И. Р. Елизаровой и О. В. Рыбалкиной за помощь в исследованиях. Исследования проводились на базе ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» и аналитической лаборатории ИХТРЭМС КНЦ РАН при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-29-12039) и РНФ (грант 17-77-10023).

Литература

- 1. Ivanyukite-Na-*T*, ivanyukite-Na-*C*, ivanyukite-K, and ivanyukite-Cu: New microporous titanosilicates from the Khibiny massif (Kola Peninsula, Russia) and crystal structure of ivanyukite-Na-*T*/V. N. Yakovenchuk et al. // Am. Mineral. 2009. Vol. 94, No. 10. P. 1450–1458.
- 2. Яничева Н. Ю., Паникоровский Т. Л. Кристаллохимия обменных форм иванюкита // Труды КНЦ РАН. 2017. Т. 5. Химия и материаловедение. Вып. 1. С. 242–248.
- Пат. 2625118 Рос. Федерация, МПК С 01 G 23 / 00, С 01 В 33 / 32, С 30 В 29 / 34, В 01 J 20 / 10, В 01 J 20 / 02, В 01 J 20 / 30. Способ получения модифицированного титаносиликата фармакосидеритового типа / Яничева Н. Ю., Ганичева Я. Ю., Касиков А. Г., Яковенчук В. Н., Николаев А. И., Калашникова Г. О., Иванюк Г. Ю. по заявке 2016121043 от 24.05.2016.
- 4. Sorption of cesium and strontium radionuclides onto crystalline alkali metal titanosilicates / V. V. Milyutin et al. // Radiochemistry. 2017. Vol. 59, No. 1. P. 65–69.
- Baur W. H. Rigid frameworks of zeolite-like compounds of the pharmacosiderite structure-type // Microporous Mesoporous Mater. 2012. Vol. 151. P. 13–25.
- Синтез аналогов иванюкита-Na-T и иванюкита-Na-C из сырья Кольского полуострова / Н. Ю. Яничева и др. // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2018. Т. 15. С. 414–417.
- Dadachov M. S., Harrison W. T. A. Synthesis and Crystal Structure of Na₄[(TiO)₄(SiO₄)₃] · 6H₂O, a Rhombohedrally Distorted Sodium Titanium Silicate Pharmacosiderite Analogue // J. Solid State Chem. 1997. Vol. 134, No. 2. P. 409–415.
- Crystal chemistry and energetics of pharmacosiderite-related microporous phases in the (K₂O)–(Cs₂O)–(SiO₂)–(TiO₂)–(H₂O) system / H. Xu et al. // Micropor. Mesopor. Mat. 2004. Vol. 72. P. 209–218.
- Application of titanium-containing sorbents for treating liquid radioactive waste with the subsequent conservation of radionuclides in Synroc-type titanate ceramics / S. N. Britvin et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. Vol. 50, No. 4. P. 598–606.

Сведения об авторах

Яничева Наталия Юрьевна

кандидат технических наук, младший научный сотрудник, Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, mage13@bk.ru

Житова Елена Сергеевна

кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, zhitova_es@mail.ru

Yanicheva Nataliya Yurievna

PhD (Eng.), Junior Researcher, Nanomaterials Research Centre of FRC KSC RAS, Apatity, mage13@bk.ru

Zhitova Elena Sergeevna

PhD (Geol. & Mineralogy), Senior Researcher, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, zhitova_es@mail.ru



