



ISSN 2949-1215

Российская Академия Наук

ТРУДЫ

Кольского научного центра РАН

1/2024(15)

СЕРИЯ: ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

0+

Российская Академия Наук
ТРУДЫ

1/2024(15)

Научно-информационный журнал
Основан в 2010 году
Выходит 4 раза в год

Кольского научного центра. Серия: Технические науки

Главный редактор
акад. РАН, д. г.-м. н. С. В. Кривовичев

Заместитель главного редактора
к. б. н. Е. А. Боровичев

Редакционный совет:
акад. РАН, д. г. н. Г. Г. Матишов,
чл.-корр. РАН, д. б. н. В. К. Жиров,
чл.-корр. РАН, д. т. н. А. И. Николаев,
чл.-корр. РАН, д. х. н. И. Г. Тананаев,
д. э. н. Ф. Д. Ларичкин,
д. ф.-м. н. Е. Д. Терещенко,
к. т. н. А. С. Карпов (отв. секретарь)

Редколлегия серии:
чл.-корр. РАН, д. т. н. А. И. Николаев,
чл.-корр. РАН, д. х. н. И. Г. Тананаев,
д. т. н. А. В. Горохов,
д. х. н. С. Р. Деркач,
д. т. н. А. А. Козырев,
д. т. н. Н. В. Коровкин,
д. т. н. С. И. Кривошеев,
д. х. н. С. А. Кузнецов,
д. т. н. С. В. Лукичев,
д. т. н. В. А. Марлей,
д. т. н. М. В. Маслова,
д. т. н. А. В. Маслобоев,
д. т. н. В. А. Маслобоев,
д. т. н. О. В. Наговицын,
д. т. н. А. Г. Олейник,
д. т. н. В. В. Рыбин,
д. т. н. А. Я. Фридман,
д. т. н. М. Г. Шишаев,
к. т. н. Т. Н. Васильева,
к. т. н. И. О. Датъев,
к. х. н. Д. П. Домонов,
к. т. н. О. Г. Журавлева,
к. т. н. А. И. Калашник,
к. т. н. А. С. Карпов,
к. т. н. В. В. Колобов,
к. т. н. Н. М. Кузнецов,
к. т. н. С. М. Маслобоева,
к. т. н. В. А. Минин,
к. т. н. Г. И. Митрофанова,
к. т. н. А. С. Опалев,
к. т. н. В. Н. Селиванов,
к. т. н. И. Э. Семенова,
к. т. н. А. М. Фёдоров

Ответственные редакторы номера:
чл.-корр. РАН, д. т. н. А. И. Николаев,
к. х. н. Д. П. Домонов

Учредитель — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр
Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ РАН)

Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-83502 от 30 июня 2022 г.
выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций.

Научное издание

Редактор С.А. Шарам
Корректор С.А. Шарам
Технический редактор В.Ю. Жиганов
Подписано к печати 08.11.2024.
Дата выхода в свет 28.11.2024.
Формат бумаги 60×84 1/8.
Усл. печ. л. 56,49. Заказ № 19. Тираж 300 экз.
Свободная цена.

Адрес учредителя, издателя и типографии:
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Кольский научный центр Российской академии наук».
184209, г. Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14.
Тел.: 8 (81555) 7-53-50; 7-95-95, факс: 8 (81555) 7-64-25.
E-mail: ksc@ksc.ru. www.ksc.ru.

СОДЕРЖАНИЕ

Атласкин А. А., Атласкина М. Е., Крючков С. С., Степакова А. Н., Сморозин К. А., Воротынецов И. В.	Метод мембранно-абсорбционного газоразделения для задач удаления и улавливания кислых газов.....	13
Багрий И. В.	Спектроскопическое определение температуры электродуговой плазмы.....	18
Балабанов Р. Д., Дьячкова Т. П., Строгонов Д. А., Федюшкина А. Г., Бехелева Ю. В.	Влияние введения оксида графена в состав углеграфитового материала на его физико-механические свойства.....	24
Балабанова Е. А., Тюрнина Н. Г., Тюрнина З. Г., Полякова И. Г.	Синтез и исследование процессов фазообразования, физико-химических и механических свойств в системе $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	29
Барабанов Н. М., Тюрнина Н. Г., Тюрнина З. Г., Мальчукова Е. В., Поволоцкий А. В.	Содопирование ионами лантаноидов как способ управления свойствами боросиликатных стёкол, используемых в фотовольтаике.....	35
Барабанов Н. М., Тюрнина Н. Г., Тюрнина З. Г., Поволоцкий А. В., Полякова И. Г.	Связь структуры ближнего порядка и физико-химических свойств стёкол $x\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{BaO} \cdot (100-2x)\text{B}_2\text{O}_3$	42
Баронин Е. А., Добрынин А. В., Смирнов П. В.	Сорбция цинка из никелевых растворов.....	50
Башлаев Л. А., Голубина Е. Н., Кизим Н. Ф.	Интенсификация экстракции редкоземельных элементов при колебательном воздействии в динамическом межфазном слое.....	55
Белозерова А. А., Майорова А. В., Бардина М. Н.	Исследование процессов сорбции галлия и германия на осадке состава $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$	63
Белозерова А. А., Ординарцев Д. П., Печищева Н. В., Шуняев К. Ю.	Кинетика сорбции ионов мышьяка и сурьмы модифицированным монтмориллонитом.....	68
Бобрева Л. А.	Исследование структурных особенностей кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ по ИК-спектрам поглощения в области валентных колебаний водородных связей.....	73
Бочарова И. В., Куншина Г. Б.	Водорастворимые комплексы германия для синтеза твёрдого электролита $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	79
Бузмареv Г. Д.	Синтез аналога натисита на основе продуктов переработки титансодержащего сырья Кольского полуострова.....	87
Бышик А. А., Мохорт М. С., Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н.	Исследование химического и структурно-функционального состава бурых углей Бринёвского месторождения Республики Беларусь.....	92
Василевич В. Г., Карпович О. И., Величко Г. А.	Температурные зависимости прочностных и вязкоупругих характеристик изделий, получаемых методом FDM-печати.....	98

Веляев Ю. О., Майоров Д. В.	Изучение возможности синтеза метилированного кремнезёма, полученного на основе сернокислотного разложения нефелинового концентрата.....	105
Виноградов В. Ю., Калинин А. М.	Цирконийсодержащие функциональные материалы на основе природного и техногенного минерального сырья Мурманской области.....	111
Гриднева А. А., Мелихова Е. В.	Оптимизация условий титриметрического определения изоцианатов в полиуретановых системах.....	119
Грязнов А. Н., Долматов В. С.	Электрохимический синтез покрытий карбидов хрома на поверхности углеродных волокон в расплаве NaCl-KCl-CrCl ₃ -Cr.....	124
Дашкевич С. А., Гордейко С. А., Герман Н. А.	Получение новых модифицированных канифольных продуктов и применение их для гидрофобизации бумаги и картона по ресурсосберегающим технологиям.....	130
Доминиковская И. В., Шибeka Л. А.	Изучение сорбционных свойств дефеката — отхода сахарной промышленности.....	137
Дорожко Е. Ю.	Применение ГИС-технологий при отборе проб донных отложений Чижовского водохранилища.....	142
Дубровина В. Н., Ефремов В. В., Ахметов О. И., Шичалин О. О.	Синтез и свойства феррита шпинели ZnFe ₂ O ₄ в качестве катодного материала с Zn ²⁺ -ионной проводимостью.....	147
Ершов Д. С., Синельщикова О. Ю., Беспрозванных Н. В.	Сорбционные свойства наночастиц полититанатов калия, допированных ионами никеля.....	154
Жихарева Е. А., Судакова И. Г., Патрушева А. А., Мазурова Е. В., Фетисова О. Ю., Казаченко А. С.	Получение новых композитных материалов на основе хитозана.....	160
Журавлева Я. Ю.	Электропроводность катион-дефицитных производных слоистого перовскита NdBaCo _{2/3} Fe _{2/3} Cu _{2/3} O _{5+δ}	165
Заболотных С. А., Горохов В. Ю., Чеканова Л. Г.	Сорбционное извлечение ионов La(III) на силикагеле, содержащем аминные группы.....	171
Зиневич Д. В., Кузей А. М.	Получение композиционных антикоррозионных покрытий на основе цинк-никелевого сплава.....	177
Зобкова Ю. О., Петракова Н. В., Баранов О. В., Егоров А. А., Комлев В. С.	Церийсодержащие гидроксиапатиты: синтез, структура и люминесцентные свойства.....	182
Игнатенко А. В., Хижняк Т. В.	Бактериальное восстановление хроматов. Возможность применения новых штаммов в системах биоочистки.....	189
Каганович Н. И., Мязин В. А., Малыгин Н. А.	Фитоэкстракция как метод очистки загрязнённых водных объектов и обеспечения безопасности экологических систем.....	196

Кадетова А. В., Токко О. В., Палатников М. Н., Куликовская И. И., Чистякова С. А.	Структурное состояние и нелинейно-оптические характеристики второго порядка кристаллов ниобата лития, легированных редкоземельными элементами.....	201
Казимирская Е. Н., Лихачева А. В.	Изучение физико-химических характеристик материалов, полученных из железосодержащих отходов металлургической промышленности, и их сорбционных свойств.....	207
Кесарев К. А., Корнейков Р. И., Ефремов В. В., Щербина О. Б.	Синтез никелата лития, близкого к стехиометрическому составу, комбинированным подходом.....	212
Ковалев Р. Ю., Никитин А. П.	Исследование свойств продуктов низкотемпературного термоокисления электродного каменноугольного пека.....	221
Ковалева А. В., Денисова Л. Т.	Влияние нефелинового шлама на прочность асфальтобетона.....	228
Ковальчук Н. А., Осипов А. В., Мезенцева Л. П.	Керамические композитные матрицы на основе системы $\text{HfSiO}_4\text{-ZrO}_2$	233
Койгерова А. А., Цветов Н. С.	Влияние температуры экстракции на выход полифенольных компонентов в экстрактах кипрея узколистного на основе глубоких эвтектических растворителей.....	239
Кокатев А. Н., Яковлева Н. М., Чупахина Е. А., Степанова К. В.	Коррозионно-стойкие композитные покрытия на алюминиевых сплавах.....	243
Колобов А.Ю., Потапов А.М., Хохлов В.А.	Получение разбавленных растворов хлоридов лантана (III) и неодима (III) в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl	249
Конкина К. А., Маслова Е. В., Перкин Ю. А.	Получение кварцевой керамики с использованием метода электрофоретического формования.....	255
Крючков С. С., Атласкин А. А., Атласкина М. Е., Степакова А. Н., Сморodin К. А., Воротынцев И. В.	Определение оптимальной конфигурации мембранно-абсорбционного аппарата для задач улавливания и удаления кислых газов.....	260
Кузнецова О. Г., Левин А. М., Анохин А. С., Левчук О. М., Больших А. О.	Сопоставление электрохимических методов переработки металлизированных отходов вольфрама под действием переменного и постоянного тока.....	264
Кузьменков О. А., Калинин А. М.	Синтез церийсодержащих твёрдых растворов на основе силиката гафния с применением механоактивации.....	269
Мануковская Д. В., Шевырев С. Л., Сидоров Н. В.	Автоматизация выделения уровней освещённости картин фоторефрактивного рассеяния света в монокристаллах ниобата лития. Уточнение методики получения фрактальной размерности уровней.....	276
Матусевич О. В., Середа Л. Н., Александров К. А., Кузьмина Н. В., Голинец Е. М., Цветов Н. С.	Поиск и изучение строения гликозидов гидрохинона в экстракте листьев брусники <i>Vaccinium vitis-idaea</i> V. методом газовой хроматомасс-спектрометрии.....	282
Мелентьев А. Б., Самарина Н. С., Логунов М. В., Лукин С. А.	Разработка технологии осветления растворов ОЯТ методом тангенциальной фильтрации для перспективного радиохимического производства.....	289

Миндубаев А. З., Клементьев С. В., Сидоров М. Ю., Байдуллаев З. Т., Гостева А. Н.	Извлечение лития из сподумена двумя штаммами чёрного аспергилла.....	294
Мохорт М. С., Бышик А. А., Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н.	Комплексообразование в растворах экстракционной фосфорной кислоты.....	297
Мосунов А. А., Мутовкин П. А., Веляев Ю. О., Дегтяр А. Д.	Получение гибридных полимерных матриц для создания противообрастающих покрытий и изучение их физико- механических свойств.....	302
Мытько Д. В., Шибeka Л. А.	Изучение процессов извлечения ионов цинка из раствора с помощью целлюлозосодержащего сорбента.....	308
Никитин К. А., Осадчая Т. Ю., Афинеевский А. В., Меледин А. Ю., Сальникова Н. В., Смирнов Е. П.	Селективное жидкофазное восстановление карбона до карвеола на Pd/Al ₂ O ₃	314
Николаева А. Д., Логинов С. В.	Разработка экономически эффективного и экологически корректного способа утилизации отходов содового производства.....	319
Осипенко А. А.	Новый метод калибровки электрода сравнения при изучении физико-химических свойств функциональных материалов.....	325
Петрова С. В., Токко О. В., Кадетова А. В., Палатников М. Н.	Рентгеноструктурные исследования кристаллов ниобата лития, легированных празеодимом.....	332
Репин Д. А., Балабанова Е. А., Тюрнина Н. Г., Тюрнина З. Г.	Катионные и анионные замещения в процессе гидротермального синтеза гидроксиапатита.....	337
Русских А. С., Осинкина Т. В., Жилина Е. М., Красиков С. А.	Межфазное взаимодействие на границе сплав Al-Ti (Nb, Ta, Gd, Y) — оксидная фаза.....	343
Селиванова М. М., Зайцева Ю. М., Смирнова С. С., Маркова Е. Б.	Теоретический анализ эффективности использования редкоземельных металлоорганических каркасных соединений на основе гадолиния в качестве агентов для доставки лекарственных средств.....	350
Середа Л. Н., Ярцева М. А., Цветов Н. С.	Модификация метода определения общего содержания углеводов антропным реактивом.....	355
Слесарев Д. С., Долматов В. С.	Исследование электрокаталитических свойств карбидов хрома синтезированных методом бестокового переноса на углеродных волокнах в расплавленных солях.....	361
Смирнов М. В., Щербина О. Б., Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Маслобоева С. М., Пикулев В. Б.	Влияние соотношения Nb:Ta на люминесцентные свойства, структурные и механические характеристики керамик ортониобатов-танталатов эрбия.....	366
Смирнова М. В., Койгерова А. А., Палатников М. Н., Щербина О. Б., Смирнов А. А., Маслобоева С. М.	Биотестирование люминофоров на основе ортониобатов- танталатов Gd, Er и Yb на тест-модели <i>Drosophila</i> <i>melanogaster</i>	373
Соколов А. Ю., Тарасенко Н. М., Касиков А. Г.	Состав и структура «третьей фазы» на экстракционных переделах АО «Кольская ГМК».....	380

Сучилина Е. М.	Высокоэффективные адсорбенты из наноцеллюлозы.....	386
Титов Р. А., Смирнов М. В., Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Крылов А. С., Втюрин А. Н.	Структурная однородность боросодержащего кристалла ниобата лития.....	395
Тиханова С. М., Попков В. И.	Влияние добавок широкозонных оксидных полупроводников на стабилизацию h -YbFeO ₃ и фотокаталитическую активность нанокмползтов o -YbFeO ₃ / h -YbFeO ₃ /MO ₂ (M = Ce, Ti)	403
Трунов Д. В., Бузмареv Г. Д.	Синтез титаносиликатных сорбентов и тестирование их сорбционных свойств по отношению к цезию из модельных растворов сложного химического состава.....	408
Тюрнина Н. Г., Свиридов С. И., Тюрнина З. Г.	Диффузионное и ионообменное формирование новых стеклообразных материалов и покрытий.....	414
Ульянова А. В., Сенина М. О., Александрова А. Б.	Исследование влияния метода синтеза на формирование микроструктуры алюмомагниевоy шпинели.....	424
Ходер В. Б., Кордикова Е. И., Дьякова Г. Н.	Влияние температурных режимов процесса на характеристики композиционного фотополимерного материала для технологии лазерной стереолитографии.....	429
Щукина Е. С., Виноградова С. В., Закурко Д. В.	Поведение титаномагнетита при его взаимодействии с раствором серной кислоты.....	435
Шелоник М. А.	Оценка влияния соединений азота для роста и развития мицелия в практике грибоводства.....	443
Шибеекая Ю. Г., Разина В. А., Бежин Н. А., Милютин В. В., Тананаев И. Г.	Извлечение ¹³⁷ Cs из растворов различного состава ферроцианидными сорбентами на основе полиакрилонитрильного волокна.....	448
Широков А. И., Ермолин В. С., Логунов М. В.	Разработка и испытания технологии переработки стружки металлического обеднённого урана на заводе РТ-1.....	454
Шрубок А. О., Дуброва М. В.	Применение отходов производства сульфатной целлюлозы при получении битумных вяжущих.....	459
Щукина Е. С., Грязнова Д. В., Шамова И. К.	Изучение условий гранулирования титаносиликатной пасты с использованием кремнезоля.....	465
Яковлев К. А., Майоров Д. В.	Слоистый двойной гидроксид магния и алюминия в качестве модифицирующей добавки алюмооксидной керамики.....	470
Яковлева Н. В., Фармаковский Б. В., Яковлев В. А., Климов В. Н.	Перспективы применения каталитических покрытий, содержащих РЗМ, в устройствах утилизации тепла, применяемых в энергетике.....	474
Ярусова С. Б., Гордиенко П. С., Авраменко А. С., Панасенко А. Е., Черепанова М. В., Орлова Л. Б., Гриценко П. В.	Исследование сорбционных свойств диатомита Пионерского месторождения по отношению к метиленовому синему.....	480

1/2024(15)

Scientific journal
Published since 2010
Publication frequency — four times a year

Russian Academy of Sciences
TRANSACTIONS

Kola Science Centre. Series: Engineering Sciences



Editor-in-Chief
S. V. Krivovichev, Academician of RAS,
Dr. Sc. (Geology & Mineralogy)

Deputy Editor-in-Chief
E. A. Borovichev, PhD (Biology)

Editorial Council:
G. G. Matishov, Academician of RAS, Dr. Sc. (Geography),
V. K. Zhironov, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Biology),
A. I. Nikolaev, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Engineering),
I. G. Tananaev, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Chemistry),
F. D. Larichkin, Dr. Sc. (Economics),
E. D. Tereshchenko, Dr. Sc. (Physics and Mathematics),
A. S. Karpov, PhD (Engineering) — Executive Secretary

Editorial Board:
A. I. Nikolaev, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Engineering),
I. G. Tananaev, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Chemistry),
A. V. Gorokhov, Dr. Sc. (Engineering),
S. R. Derkach, Dr. Sc. (Chemistry),
A. A. Kozirev, Dr. Sc. (Engineering),
N. V. Korovkin, Dr. Sc. (Engineering),
S. I. Krivosheev, Dr. Sc. (Engineering),
S. A. Kuznetsov, Dr. Sc. (Chemistry),
S. V. Lukichev, Dr. Sc. (Engineering),
V. A. Marlej, Dr. Sc. (Engineering),
M. V. Maslova, Dr. Sc. (Engineering),
A. V. Masloboev, Dr. Sc. (Engineering),
V. A. Masloboev, Dr. Sc. (Engineering),
O. V. Nagovitsin, Dr. Sc. (Engineering),
A. G. Oleinik, Dr. Sc. (Engineering),
V. V. Ribin, Dr. Sc. (Engineering),
A. Ya. Fridman, Dr. Sc. (Engineering),
M. G. Shishaev, Dr. Sc. (Engineering),
T. N. Vasileva, PhD (Engineering),
I. O. Datyev, PhD (Engineering),
D. P. Domonov, PhD (Chemistry),
O. G. Zhuravleva, PhD (Engineering),
A. I. Kalashnik, PhD (Engineering),
A. S. Karpov, PhD (Engineering),
V. V. Kolobov, PhD (Engineering),
N. M. Kuznetsov, PhD (Engineering),
S. M. Masloboeva, PhD (Engineering),
V. A. Minin, PhD (Engineering),
G. I. Mitrofanova, PhD (Engineering),
A. S. Opalev, PhD (Engineering),
V. S. Selivanov, PhD (Engineering),
I. E. Semenova, PhD (Engineering),
A. M. Fedorov, PhD (Engineering)

Executive Editors:
A. I. Nikolaev, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Engineering),
D. P. Domonov, PhD (Chemistry)

Founder — Federal State Budget Institution of Science
Federal Research Centre "Kola Science
Centre of the Russian Academy of Sciences"

Mass Media Registration Certificate
ПИ No. ФС77-83502 issued by the Federal Service for Supervision
of Communications, Information Technology and Mass Media
on June, 30 2022

Scientific publication

Editor S.A. Sharam
Proofreader S.A. Sharam
Technical Editor V.Yu. Zhiganov

14, Fersman str., Apatity, Murmansk region, Russia, 184209.
Tel.: 8 (81555) 7-93-80. Fax: 8 (81555) 7-64-25.
E-mail: ksc@ksc.ru. www.ksc.ru.

CONTENTS

Atlaskin A. A., Atlaskina M. E., Kryuchkov S. S., Stepanova A. N., Smorodin K. A., Vorotyntsev I. V.	Membrane-assisted gas absorption method for the removal and capture of acid gases.....	13
Bagriy I. V.	Spectroscopic determination of the temperature of an electric arc air plasma.....	18
Balabanov R. D., Dyachkova T. P., Strogonov D. A., Fedyushkina A. G., Beheleva J. V.	The effect of the introduction of graphene oxide into the composition of carbon graphite material on its physical and mechanical properties.....	24
Balabanova E. A., Tyurnina N. G., Tyurnina Z. G., Polyakova I. G.	Synthesis and investigation of phase formation processes, physico-chemical and mechanical properties in the $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system.....	29
Barabanov N. M., Tyurnina N. G., Tyurnina Z. G., Malchukova E. V., Povolotskiy A. V.	Lanthanide ion doping as a way to control the properties of borosilicate glasses used in photovoltaics.....	35
Barabanov N. M., Tyurnina N. G., Tyurnina Z. G., Povolotskiy A. V., Polyakova I. G.	The relationship between the structure of the short-range order and the physico-chemical properties of glasses $x\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{BaO} \cdot (100-2x)\text{B}_2\text{O}_3$	42
Baronin E. A., Dobrynin A. V., Smirnov P. V.	Zinc sorption from nickel solutions.....	50
Bashlaev L. A., Golubina E. N., Kizim N. F.	Intensification of extraction of rare earth elements at vibration in a dynamic interfacial layer.....	55
Belozerova A. A., Mayorova A. V., Bardina M. N.	Study of sorption processes of gallium and germanium on sediment of composition $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$	63
Belozerova A. A., Ordinartsev D. P., Pechishcheva N. V., Shunyaev K. Yu.	Kinetics of sorption of arsenic and antimony ions by modified montmorillonite.....	68
Bobreva L. A.	Study of structural features of crystals $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ crystals by IR absorption spectra in the region of stretching vibrations of hydrogen bonds.....	73
Bocharova I. V., Kunshina G. B.	Water-soluble germanium complexes for the synthesis of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte.....	79
Byzmarev G. D.	Synthesis of a natisite analogue on the basis of processing of titanium-containing raw materials products from the Kola Peninsula.....	87
Byshyk A. A., Mokhart M. S., Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N.	Study of chemical and structural-functional composition of lignite coals from brinevskoye deposit of the Republic of Belarus.....	92
Vasilevich V. H., Karpovich A. I., Vialichka R. A.	Temperature dependences of strength and viscoelastic characteristics of FDM-printed products.....	98
Velyaev Y. O., Mayorov D. V.	To study the possibility of obtaining methylated silica obtained on the basis of sulfuric acid decomposition of nepheline concentrate.....	105

Vinogradov V. Yu., Kalinkin A. M.	Zirconium containing functional materials based on natural and technogenic mineral raw materials of the Murmansk region.....	111
Gridneva A. A., Melikhova E. V.	Optimization of conditions for titrimetric determination of isocyanates in polyurethane systems.....	119
Gryaznov A. N., Dolmatov V. S.	Electrochemical synthesis of chromium carbides coatings on the surface of carbon fibers in NaCl-KCl-CrCl ₃ -Cr melt.....	124
Dashkevich S. A., Gordeiko S. A., German N. A.	The production of new modified rosin products and their application for the hydrophobization of paper and cardboard on resource-saving technologies.....	130
Dominikovskaya I. V., Shibeka L. A.	Studying the sorption properties of defecate — waste sugar industry.....	137
Dorozhko E. Yu.	Application of GIS technologies in the sampling of bottom sediments of Chizhovsky reservoir.....	142
Dubrovina V. N., Efremov V. V., Akhmetov O. I., Shichalin O. O.	Synthesis and properties of spinel ferrite ZnFe ₂ O ₄ as a cathode material with Zn ²⁺ -ion conductivity.....	147
Ershov D. S., Sinel'shchikova O. Yu., Besprozvannykh N. V.	Sorption properties of potassium polytitanate nanoparticles doped with nickel ions.....	154
Zhikhareva E. A., Sudakova I. G., Patrusheva A. A., Mazurova E. V., Fetisova O. Yu., Kazachenko A. S.	New composite materials based on chitosan.....	160
Zhuravleva Y. Yu.	Electrical conductivity of cation deficient derivatives of NdBaCo _{2/3} Fe _{2/3} Cu _{2/3} O _{5+δ} layered perovskite.....	165
Zabolotnykh S. A., Gorokhov V. Yu., Chekanova L. G.	Sorption extraction of La(III) ions on silica gel containing amine groups.....	171
Zinevich D. V., Kuzey A. M.	Obtaining composite anticorrosion coatings on the basis of zinc-nickel alloys.....	177
Zobkova Y. O., Petrakova N. V., Baranov O. V., Egorov A. A., Komlev V. S.	Cerium-containing hydroxyapatites: synthesis, structure and luminescent properties.....	182
Ignatenko A. V., Khijniak T. V.	Bacterial reduction of chromate. Application of new strains in the bioremediation systems.....	189
Kaganovich N. I., Myazin V. A., Malygin N. A.	Phytoextraction as a method for treatment polluted wastewater and ensuring the safety of ecological systems.....	196
Kadetova A. V., Tokko O. V., Palatnikov M. N., Kulikovskaya I. I., Chistyakova S. A.	Structural state and the second order nonlinear optical characteristics of lithium niobate crystals doped with rare earth elements.....	201
Kazimirskaya E. N., Likhacheva A. V.	Study of the physico-chemical characteristics of materials obtained from iron-containing waste from the metallurgical industry and their sorption properties.....	207

Kesarev K. A., Korneikov R. I., Efremov V. V., Shcherbina O. B.	Synthesis of lithium nickelate of almost stoichiometric composition by combined approach.....	212
Kovalev R. Yu., Nikitin A. P.	Researches of thermo-oxidative treatment of electrode coal pitch	221
Kovaleva A. V., Denisova L. T.	The effect of nepheline sludge on the strength of asphalt concrete.....	228
Kovalchuk N. A., Osipov A. V., Mezentseva L. P.	Ceramic composite matrices based on the $\text{HfSiO}_4\text{-ZrO}_2$ system.....	233
Koygerova A. A., Tsvetov N. S.	The effect of extraction temperature on the yield of polyphenolic components in extracts of <i>Chamaenerion angustifolium</i> (L.) based on deep eutectic solvents.....	239
Kokatev A. N., Yakovleva N. M., Chupakhina E. A., Stepanova K. V.	Corrosion-resistant composite coatings on aluminum alloys....	243
Kolobov A.Yu., Potapov A.M., Khokhlov V.A.	Preparation of LaCl_3 and NdCl_3 dilute solutions in molten equimolar NaCl-KCl mixture.....	249
Konkina K. A., Maslova E. V., Perkin Y. A.	Obtaining quartz ceramics using electrophoretic molding method.....	255
Kryuchkov S. S., Atlaskin A. A., Atlaskina M. E., Stepakova A. N., Smorodin K. A., Vorotyntsev I. V.	Membrane-assisted gas absorption method for the removal and capture of acid gases.....	260
Kuznetsova O. G., Levin A. M., Anokhin A. S., Levchuk O. M., Bolshikh A.O.	Comparison of electrochemical methods for processing metallised tungsten waste under AC and DC currents.....	264
Kuzmenkov O. A., Kalinkin A. M.	Synthesis cerium-containing solid solutions based on hafnium silicate using mechanical activation.....	269
Manukovskaya D. V., Shevyrev S. L., Sidorov N. V.	Automation of separation of illuminance levels of photorefractive light scattering patterns in lithium niobate single crystals. method clarification for obtaining the fractal dimension of levels.....	276
Matusevich O. V., Sereda L. N., Tsvetov N. S., Alexandrov K. A., Kuzmina N. V.	Searching and studying of the structure of hydroquinone glycosides in the extract of lingonberry leaves <i>Vaccinia vitis-idea</i> L. by gas chromato-mass spectrometry method.....	282
Melentev A. B., Samarina N. S., Logunov M. V., Lukin S. A.	The development of a technology for clarification of SNF solutions by cross-flow filtration method for the future radiochemical facility.....	289
Mindubaev A. Z., Klementiev S. V., Sidorov M. Y., Baidullaev Z. T., Gosteva A. N.	Lithium extraction from spodumene by two strains of black aspergillus.....	294
Mokhart M. S., Byshyk A. A., Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N.	Complexation in solutions of wet phosphoric acid.....	297
Mosunov A. A., Mutovkin P. A., Velyaev Yu. O., Degtyar A. D.	Obtaining hybrid polymer matrixes for the creation of antifouling coatings and studying their physical and mechanical properties.....	302
Mytsko D. V., Shibeka L. A.	Study of zinc ion extraction processes from a cellulosecontaining sorbent solution.....	308

Nikitin K. A., Osadchaya T. Yu., Afineevskiy A. V., Meledin A. Yu., Salnikova N. V., Smirnov E. P.	Selective liquid phase reduction of carvone to carveol on Pd/Al ₂ O ₃	314
Nikolaeva A. D., Loginov S. V.	Development of cost-effective and environmentally friendly the correct way to dispose of soda production waste.....	319
Osipenko A. A.	A new method to calibrate the reference electrode "in situ" studying physicochemical properties of functional materials.....	325
Petrova S. V., Tokko O. V., Kadetova A. V., Palatnikov M. N.	X-ray structural studies of lithium niobate crystals doped with praseodymium.....	332
Repin D. A., Balabanova, E. A. Tyurnina N. G., Tyurnina Z. G.	Cationic and anionic substitutions in the process of hydrothermal synthesis of hydroxyapatite.....	337
Russkih A. S., Osinkina T. V., Zhilina E. M., Krasikov S. A.	Interphase interaction at the boundary Al-Ti alloy (Nb, Ta, Gd, Y) — oxide phase.....	343
Selivanova M. M., Zaitseva Yu. M., Smirnova S. S., Markova E. B.	Theoretical analysis of the effectiveness of using rare earth organometallic framework compounds based on gadolinium as agents for drug delivery.....	350
Sereda L. N., Yartseva M. A., Tsvetov N. S.	Modification of the method for determining the total carbohydrate content with an antron reagent.....	355
Slesarev D. S., Dolmatov V. S.	Study of electrocatalytic properties of chrome carbides synthesis by currentless transport method on carbon fibers in molten salts.....	361
Smirnov M. V., Shcherbina O. B., Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Masloboeva S. M., Pikulev V. B.	The effect of Nb:Ta ratio on the luminescent properties, structural and mechanical characteristics of erbium orthoniobates-tantalates ceramics.....	366
Smirnova M. V., Koygerova A. A., Palatnikov M. N., Shcherbina O. B., Smirnov A. A., Masloboeva S. M.	Biotesting of luminophores based on orthoniobate-tantalate Gd, Er and Yb on drosophila melanogaster	373
Sokolov A. Y., Tarasenko N. M., Kasikov A. G.	Composition and structure of a "third phase" at extraction processes of JSC "Kola MMC".....	380
Suchilina E. M.	Highly effective nanocellulose adsorbents.....	386
Titov R. A., Smirnov M. V., Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Krylov A. S., Vtyurin A. N.	Structural uniformity of boron-containing lithium niobate crystal.....	395
Tikhanova S. M., Popkov V. I.	Influence of wide-gap oxide semiconductor additives on the stabilization of h-YbFeO ₃ and photocatalytic activity of o-YbFeO ₃ /h-YbFeO ₃ /MO ₂ nanocomposites (M = Ce, Ti).....	403
Trunov D. V., Byzmarev G. D.	Synthesis of titanosilicate sorbents and testing of their sorption properties towards cesium from model solutions of complex chemical composition.....	408
Tyurnina N. G., Sviridov S. I., Tyurnina Z. G.	Diffusion and ion exchange formation of new glassy materials and coatings.....	414

Ulyanova A. V., Senina M. O., Alexandrova A. B.	Study of the influence of the synthesis method on the formation of alumina-magnesium spinel microstructure.....	424
Khodzer V. B., Kordikova E. I., Dyakova H. N.	The effect of process temperature conditions on the characteristics of composite photopolymer material for laser stereolithography technology.....	429
Shchukina E. S., Vinogradova S. V., Zakurko D. V.	Behavior of titanomagnetite during its interaction with sulfuric acid solution.....	435
Shelonik M. A.	Assessment of the influence of nitrogen compounds for the growth and development of mycelium in the practice of mushroom cultivation.....	443
Shibetskaia I. G., Razina V. A., Bezhin N. A., Milyutin V. V., Tananaev I. G.	¹³⁷ Cs recovery from different composition solutions by ferrocyanide sorbents based on polyacrylonitrile fiber.....	448
Shirokov A. I., Ermolin V. S., Logunov M. V.	Development and testing of a technology for reprocessing depleted uranium metal chips at the RT-1 plant.....	454
Shrubok A. O., Dubrova M. V.	Use of sulphate cellulose production waste in the production of bitumen binders.....	459
Shchukina E. S., Gryznova D. V., Shamova I. K.	Study of conditions for granulation of titanosilicate paste using silica solvent.....	465
Yakovlev K. A., Mayorov D. V.	Layered double hydroxide of magnesium and aluminum as a dopant for alumina ceramics.....	470
Yakovleva N. V., Farmakovskiy B. V., Yakovlev V. A., Klimov V. N.	Prospects for the use of catalytic coatings containing rare earth metals in heat recovery devices used in the energy sector.....	474
Yarusova S. B., Avramenko A. S., Panasenkov A. E., Cherepanova M. V., Gordienko P. S., Orlova L. B., Gritsenko P. V.	Study of sorption properties of diatomite from the Pioneer deposit in respect to methylene blue.....	480

Научная статья
УДК 66.081.6-278
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.001

МЕТОД МЕМБРАННО-АБСОРБЦИОННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ ДЛЯ ЗАДАЧ УДАЛЕНИЯ И УЛАВЛИВАНИЯ КИСЛЫХ ГАЗОВ

А. А. Атласкин¹, **М. Е. Атласкина²**, **С. С. Крючков³**, **А. Н. Степакова⁴**,
К. А. Смородин⁵, **И. В. Воротынцев⁶**

^{1–6}Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

¹atlaskin.a.a@muctr.ru

Аннотация

Исследование посвящено разработке и оптимизации гибридного метода — мембранно-абсорбционного газоразделения в части создания модуля, который обеспечивает повышение эффективности концентрирования целевого компонента при переработке метансодержащих газовых смесей на стадии удаления кислых газов. Было проведено измерение газотранспортных характеристик полволоконных газоразделительных мембран из полисульфона. Измерение проницаемости для мембраны из полисульфона подтверждает перспективность её использования в процессе. Селективность мембраны по парам CO₂/CH₄ и H₂S/CH₄ составила 2,97 и 2,74 соответственно.

Ключевые слова:

мембранно-абсорбционное газоразделение, метан, кислые газы, разделение газов, полые волокна

Благодарности:

исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-79-10288.

Финансирование:

грант РФФ № 23-79-10288.

Для цитирования:

Метод мембранно-абсорбционного газоразделения для задач удаления и улавливания кислых газов / А. А. Атласкин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 13–17. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.001.

Original article

MEMBRANE-ASSISTED GAS ABSORPTION METHOD FOR THE REMOVAL AND CAPTURE OF ACID GASES

A. A. Atlaskin¹, **M. E. Atlaskina²**, **S. S. Kryuchkov³**, **A. N. Stepakova⁴**,
K. A. Smorodin⁵, **I. V. Vorotyntsev⁶**

^{1–6}Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

¹atlaskin.a.a@muctr.ru

Abstract

This study is devoted to the development and optimization of a hybrid method — membrane-absorption gas separation in terms of creating a module that increases the efficiency of concentration of the target component when processing methane-containing gas mixtures at the stage of removing acid gases. The gas transport characteristics of polysulfone hollow fiber gas separation membranes were measured. Permeance measurements of the polysulfone membrane confirm its potential for use in the process. The selectivity of the membrane for CO₂/CH₄ and H₂S/CH₄ pairs was 2.97 and 2.74, respectively.

Keywords:

membrane-assisted gas separation, methane, acid gases, gas separation, hollow fibers

Acknowledgments:

The study was carried out with the financial support of the RSF grant No. 23-79-10288.

Funding:

grant RSF No. 23-79-10288.

For citation:

Membrane-assisted gas absorption method for the removal and capture of acid gases / A. A. Atlaskin [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 13–17. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.001.

Введение

Мембранно-абсорбционный метод газоразделения — комбинированный метод, совмещающий процессы абсорбционного и мембранного газоразделения в объёме одного массообменного аппарата. Исследования мембранно-абсорбционного модуля с радиальной конфигурацией ячейки показали перспективность метода в задачах удаления кислых газов из метансодержащих газовых смесей [1–4]. С целью интенсификации процесса был разработан и создан мембранно-абсорбционный газоразделительный аппарат с половолоконной конфигурацией ячейки. Его ключевой особенностью является применение комбинированной системы из двух типов половолоконных мембран, которые расположены одна внутри другой, а межмембранное пространство заполняется жидким абсорбентом. Процесс газоразделения происходит следующим образом: газовая смесь под давлением подаётся в кожух аппарата, где попадает на внешнюю мембрану, представляющую собой ультрафильтрационное волокно, затем смесь беспрепятственно проникает в слой абсорбента, который растворяет примесные компоненты кислых газов. Растворённый в абсорбенте газ контактирует с поверхностью газоразделительной половолоконной мембраной из полисульфона и растворяется на её поверхности, затем под действием перепада давления десорбируется с внутренней стороны мембраны.

В рамках настоящей работы было проведено исследование проницаемости мембраны из полисульфона для компонентов модельной газовой смеси. Его результатом стало определение проницаемости для индивидуальных газов и компонентов газовой смеси, проведено их сравнение.

Результаты исследований

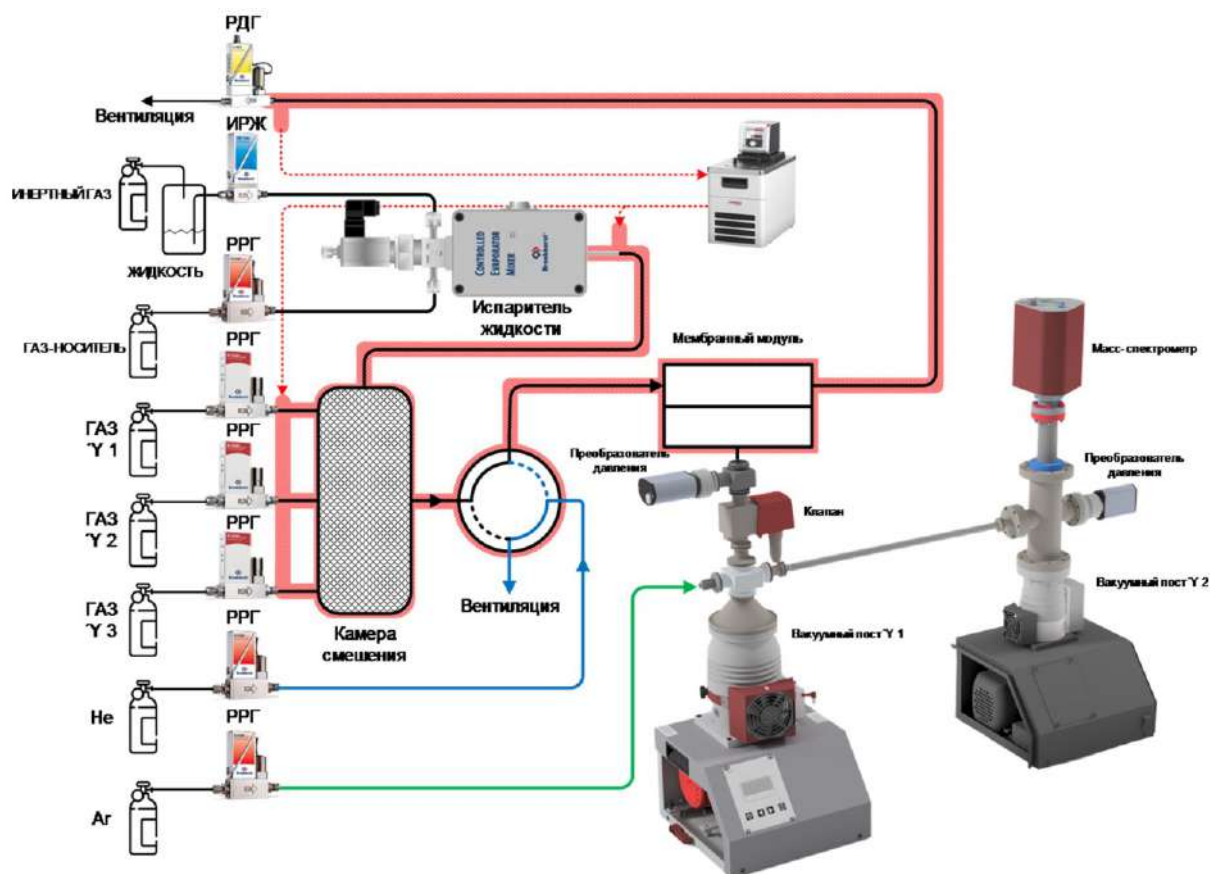
Одна из основных задач — определение подходящей мембраны с учётом её массообменных свойств (проницаемость, селективность) и стабильности в присутствии пластифицирующих компонентов, таких как диоксид углерода и сероводород. Ключевым требованием, предъявляемым к мембране, является высокая проницаемость, в то время как высокая селективность обеспечивается жидким абсорбентом. В связи с этим было проведено экспериментальное исследование газотранспортных свойств мембраны PSF (полисульфон) на экспериментальной установке, сопряжённой с масс-спектрометром. Принципиальная схема такой установки приведена на рисунке. Газораспределительная система включает в себя три регулятора расхода газа (Bronkhorst FG-201CV) для подачи в установку индивидуальных газов, которые могут использоваться по отдельности или в виде газовой смеси, полученной методом динамического смешения потоков в камере смешения. Два других регулятора расхода газа (Bronkhorst F201CV и Bronkhorst F201CM) необходимы для подачи в систему гелия и аргона (если не предусмотрено исследование газопроницаемости в отношении этих газов). Гелий применяют для продувки газораспределительной системы между экспериментами, а аргон — в качестве внутреннего стандарта для масс-спектрометра. Четырёхпортовый двухпозиционный кран соединяет полость высокого давления мембранного модуля с камерой смешения или линией подачи гелия. Полость высокого давления модуля также соединена с регулятором давления газа «до себя» (Bronkhorst P702CM) для поддержания постоянного давления газа в мембранном модуле, полость низкого давления модуля соединена с вакуумным постом, состоящим из мембранного и турбомолекулярного вакуумных насосов (Pfeiffer Hi-Cube ECO 300), обеспечивающим разряжение в подмембранном пространстве. Давление в полости низкого давления определяют с помощью преобразователя давления (Pfeiffer MPT200), диафрагменный клапан с электромагнитным актуатором (Pfeiffer DVC 025 PX) служит для отсечения вакуумного оборудования от газораспределительной системы в случае повреждения мембраны и резкого роста давления. Вакуумный пост далее соединяется с камерой масс-спектрометра (Pfeiffer PrismaPro QMG 250 M2), вакуум в которой обеспечивается вторым постом (Pfeiffer Hi-Cube 80 Eco), а его уровень определяется с помощью второго преобразователя давления той же модели.

Экспериментальная процедура включает в себя следующие этапы. До начала эксперимента мембранный модуль продувается постоянным потоком гелия ($50\text{--}150\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$), в то время как в камеру смешения подаются требуемые газы (общий объёмный расход составляет до $750\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$). В вакуумную часть газораспределительной системы подаётся аргон ($4\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$), если не предусмотрено

иное. Концентрация посторонних газов, которые требуется удалить с помощью продувки мембранного модуля гелием, определяется по масс-спектру, формирующемуся в реальном времени с задержкой обновления показаний 1 мс. После того как примеси были удалены из системы, двухпозиционный кран переключается в положение, соединяющее камеру смешения с полостью высокого давления мембранного модуля (время переключения крана составляет 8 мс). В таком режиме работы системы осуществляется сбор показаний контрольно-измерительных приборов. Величина давления газа в полости высокого давления модуля и объёмные расходы газов регистрируются с помощью программного обеспечения FlowPlot, давление в полости низкого давления модуля и камере масс-спектрометра — с помощью программного обеспечения PV TurboViewer, а запись масс-спектра осуществляется в программном обеспечении PV MassSpec. Таким образом, выполняется сбор всех экспериментальных данных для определения газотранспортных характеристик мембраны. Проницаемость мембраны рассчитывается согласно формуле

$$Q = \frac{J_i}{\Delta p_A}, \quad (1)$$

где J_i — объёмный поток компонента i в пермеате, $\text{см}^3 \text{ мин}^{-1}$; Δp — разница парциальных давлений газа через мембрану, см рт. ст. ; A — площадь мембраны, см^2 .



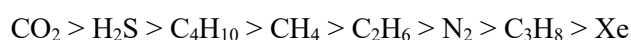
Принципиальная схема установки для определения газотранспортных характеристик мембраны в сопряжении с масс-спектрометром

Программное обеспечение масс-спектрометра позволяет преобразовывать сигнал по каждому определяемому компоненту в величину его парциального давления. Таким образом, объёмный расход пермеата можно определить по формуле

$$\frac{J_i}{J_{\text{Ar}}} = \frac{p_i}{p_{\text{Ar}}}, \quad (2)$$

где J_{Ar} — объёмный расход аргона, $\text{см}^3 \text{ мин}^{-1}$; p_i — парциальное давление компонента i в пермеате, см рт. ст. ; p_{Ar} — парциальное давление аргона в пермеате, см рт. ст.

По результатам исследования полуволоконной мембраны из полисульфона установлены значения проницаемости по ряду газов, входящих в состав рассматриваемой газовой смеси. Так, для мембраны из полисульфона проницаемость уменьшается в ряду



и составляет 322,1, 244,3, 37,2, 30, 22,9, 22,3, 16,9 и 11,2 GPU соответственно.

Показатели проницаемостей мембраны по индивидуальным газам и компонентам исследуемой газовой смеси представлены в табл. 1.

При исследовании газотранспортных характеристик компонентов газовой смеси наблюдается резкое увеличение значений проницаемости, что, вероятнее всего, вызвано пластификацией мембраны под действием диоксида углерода и сероводорода. При этом отмечается значительное снижение селективности мембраны по всем рассмотренным парам газов (табл. 2), однако такие значения сохраняются при длительной эксплуатации мембраны. Так как проницаемость мембраны является ключевой характеристикой, определяющей возможность её применения в мембранно-абсорбционном методе газоразделения, то волокна из полисульфона являются перспективным вариантом.

Таблица 1

Проницаемость мембраны для индивидуальных газов (Q_1 , GPU)
и мембраны для компонентов газовой смеси (Q_2 , GPU)

Проницаемость, GPU	Газовый компонент							
	N ₂	CH ₄	Xe	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂	H ₂ S
Q_1	22,3	30,0	11,2	22,9	16,9	37,2	322,1	244,3
Q_2	103,4	112,1	124,9	131,9	141,2	14,3	332,9	307,2

Примечание. Перепад давления через мембрану 101 кПа, 293,15 К.

Таблица 2

Идеальная селективность мембраны (α_1) для индивидуальных газов
и селективность мембраны (α_2) для компонентов газовой смеси

Селективность	N ₂ /Xe	CH ₄ /Xe	C ₂ H ₆ /Xe	C ₃ H ₈ /Xe	C ₄ H ₁₀ /Xe	CO ₂ /Xe	H ₂ S/Xe
α_1	2,0	2,7	2,0	1,5	3,3	28,7	21,7
α_2	0,8	0,9	1,1	1,1	0,1	2,7	2,5

Выводы

Исследована проницаемость газоразделительной полуволоконной мембраны из полисульфона. Результаты демонстрируют, что проницаемости мембраны для индивидуальных газов слабо применимы для процессов газоразделения, поскольку не учитывают влияния пластифицирующих эффектов на остальные компоненты смеси.

Список источников

1. A highly-efficient hybrid technique — Membrane-assisted gas absorption for ammonia recovery after the Haber-Bosch process / A. N. Petukhov [et al.] // Chemical Engineering J. 2021. Vol. 421 (2), No. 127726.
2. Towards the potential of trihexyltetradecylphosphonium indazolidine with aprotic heterocyclic ionic liquid as an efficient absorbent for membrane-assisted gas absorption technique for acid gas removal applications / A. A. Atlaskin [et al.] // Separation and Purification Technology. 2021. Vol. 257, No. 117835.
3. Comprehensive experimental study of acid gases removal process by membrane-assisted gas absorption using imidazolium ionic liquids solutions absorbent / A. A. Atlaskin [et al.] // Separation and Purification Technology. 2020. Vol. 239, No. 116578.
4. An Efficient Technique for Ammonia Capture in the Haber–Bosch Process Loop — Membrane-Assisted Gas Absorption / A. N. Petukhov [et al.] // Polymers (Basel). 2022. Vol. 14, I. 11. P. 2214.

References

1. Petukhov A. N., Atlaskin A. A., Kryuchkov S. S., Smorodin K. A., Zarubin D. M., Petukhova A. N., Atlaskina M. E., Nyuchev A. V., Vorotyntsev A. V., Trubyanov M. M., Vorotyntsev I. V., Vorotynstev V. M. A highly-efficient hybrid technique — Membrane-assisted gas absorption for ammonia recovery after the Haber-Bosch process. Chemical Engineering Journal, 2021, Vol. 421, Part 2, No. 127726.
2. Atlaskin A. A., Kryuchkov S. S., Smorodin K. A., Markov A. N., Kazarina O. V., Zarubin D. M., Atlaskina M. E., Vorotyntsev A. V., Nyuchev A. V., Petukhov A. N., Vorotyntsev I. V. Towards the potential of trihexyltetradecylphosphonium indazolidine with aprotic heterocyclic ionic liquid as an efficient absorbent for membrane-assisted gas absorption technique for acid gas removal applications. Separation and Purification Technology, 2021, Vol. 257, No. 117835.
3. Atlaskin A. A., Kryuchkov S. S., Yanbikov N. R., Smorodin K. A., Petukhov A. N., Trubyanov M. M., Vorotyntsev V. M., Vorotyntsev I. V. Comprehensive experimental study of acid gases removal process by membrane-assisted gas absorption using imidazolium ionic liquids solutions absorbent. Separation and Purification Technology, 2020, Vol. 239, No. 116578.
4. Petukhov A. N., Atlaskin A. A., Smorodin K. A., Kryuchkov S. S., Zarubin D. M., Atlaskina M. E., Petukhova A. N., Stepakova A. N., Golovacheva A. A., Markov A. N., Stepanova E. A., Vorotyntsev A. V., Vorotyntsev I. V. An Efficient Technique for Ammonia Capture in the Haber-Bosch Process Loop — Membrane-Assisted Gas Absorption. Polymers (Basel), 2022, Vol. 14, I. 11, P. 2214.

Информация об авторах

Артём Анатольевич Атласкин — кандидат технических наук, заведующий лабораторией;
Мария Евгеньевна Атласкина — кандидат технических наук, научный сотрудник;
Сергей Сергеевич Крючков — аспирант, младший научный сотрудник;
Анна Николаевна Степакова — аспирант, младший научный сотрудник;
Кирилл Александрович Смородин — аспирант, младший научный сотрудник;
Илья Владимирович Воротынцев — доктор технических наук, профессор.

Information about the authors

Artem A. Atlaskin — PhD (Engineering), Head of the Laboratory;
Maria E. Atlaskina — PhD (Engineering), Researcher;
Sergei S. Kryuchkov — Postgraduate student, Junior Researcher;
Anna N. Stepakova — Postgraduate student, Junior Researcher;
Kirill A. Smorodin — Postgraduate student, Junior Researcher;
Ilya V. Vorotyntsev — Dr. Sc. (Engineering), Professor.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 544.032.52
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.002

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ

Ирина Валерьевна Багрий

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
bagriy240398@gmail.com*

Аннотация

Рассматривается спектроскопический метод определения температуры электродуговой плазмы. Представлены результаты исследований, проведённых с использованием спектрального анализа эмиссионных линий меди. Указанный метод позволяет определять электронную составляющую температуры. Для электродуговой плазмы при выполнении принципа локального термодинамического равновесия она приблизительно равна средней температуре (энергии) всех типов частиц. Рассчитанная по методу Больцмана температура электродуговой воздушной плазмы равна 5100–5450 К.

Ключевые слова:

эмиссионная спектроскопия, электродуговая плазма, переменный ток, электронные спектры атома меди, определение температуры, метод Больцмана

Для цитирования:

Багрий И. В. Спектроскопическое определение температуры электродуговой плазмы // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 18–23. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.002.

Original article

SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF THE TEMPERATURE OF AN ELECTRIC ARC AIR PLASMA

Irina V. Bagriy

*Saint-Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg, Russia
bagriy240398@gmail.com*

Abstract

The article discusses a spectroscopic method for determining the temperature of an electric arc plasma. The results of studies conducted using spectral analysis of copper emission lines are presented. This method allows you to determine the electronic component of the temperature. For electric arc plasma, when the principle of local thermodynamic equilibrium is fulfilled, this temperature is approximately equal to the average temperature (energy) of all types of particles. The temperature of the electric arc air plasma calculated by the Boltzmann method is 5100–5450 K.

Keywords:

emission spectroscopy, electric arc plasma, alternating current, electronic spectra of a copper atom, temperature determination, Boltzmann method

For citation:

Bagriy I. V. Spectroscopic determination of the temperature of an electric arc air plasma // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 18–23. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.002.

Введение

В последние десятилетия электродуговая плазма стала широко применяться в различных областях, таких как металлургия, энергетика, химическая промышленность и др. [1]. Для эффективного использования плазмы необходимо контролировать её параметры, включая температуру. В данной статье представлен метод спектроскопического определения температуры электродуговой воздушной плазмы, генерируемой высоковольтным однофазным плазмотроном переменного тока, а также результаты проведённых экспериментов и расчётов.

Для измерения температуры электродуговой плазмы переменного тока предпочтительно использовать методы бесконтактного определения, такие как метод атомно-эмиссионной спектроскопии [2]. Спектроскопические методы определения температуры плазмы основаны на измерении интенсивности спектральных линий, испускаемых плазмой [3]. Существует несколько способов расчёта температуры

плазмы по спектральным линиям, в данной работе использовался метод расчёта температуры по относительным интенсивностям — метод Больцмана. В нём используется соотношение между интенсивностью спектральной линии и вероятностью нахождения электрона на определённом энергетическом уровне.

В современном мире широко используются плазмохимические технологии для различных целей, включая создание новых материалов и модификацию поверхностей [4, 5]. Исследование параметров плазмы, включая её температуру, играет важную роль в развитии этих технологий [6, 7]. Эти методы широко применяются для анализа элементного состава материалов и определения различных характеристик образцов. В статье рассматривается метод измерения электронной температуры воздушной плазмы по электронным спектрам переходов атома меди для разработки плазмохимических процессов.

Материалы и методы

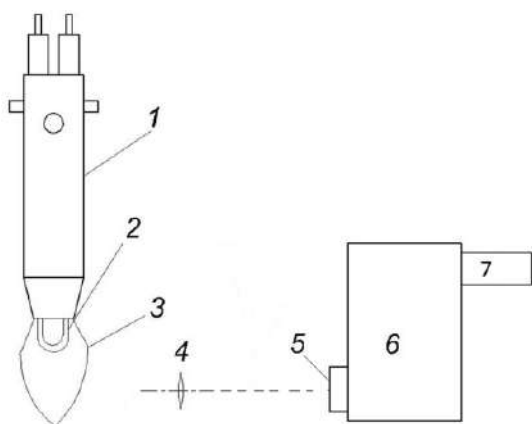


Рис. 1. Схема спектральных измерений:

1 — высоковольтный однофазный плазмотрон переменного тока; 2 — электрическая дуга; 3 — факел; 4 — линза; 5 — дифракционная щель; 6 — спектрометр Andor Shamrock SR-303i-A; 7 — ПЗС камера

Воздушная плазма была получена с помощью однофазного электродугового плазмотрона переменного тока. Для получения спектров был использован спектрометр Andor Shamrock SR-303i-A.

Воздух представляет собой сложную смесь газов. Электрическая дуга зажигается между двумя медными электродами, далее в приэлектродной области происходит испарение меди и возбуждение её атомов. Таким образом, для спектроскопических исследований целесообразно использовать спектры её электронных переходов [8]. Схема спектральных измерений представлена на рис. 1.

В качестве расчётного выбран метод Больцмана, основывающийся на измерении отношения интенсивностей двух спектральных линий одного элемента, находящихся на разных

энергетических уровнях ионизации. Расчёты ведутся по формуле

$$I_{nk} = \frac{h\nu_{nk}}{4\pi} \cdot \frac{A_{nk}g_n}{S} \cdot N \cdot e^{-\frac{E_{nk}}{kT}}, \quad (1)$$

где I_{nk} — интенсивность характерной линии электронного перехода атома меди; h — постоянная Планка; k — постоянная Больцмана; ν_{nk} и A_{nk} — частоты и вероятности соответствующих переходов электрона, g_n — статистический вес соответствующего энергетического уровня; S — статистическая сумма состояний атома водорода; N — концентрация ионов и атомов; E_{nk} — энергия перехода электрона атома водорода с уровня n на уровень k .

По формуле (1) видна зависимость интенсивности от температуры. Для перехода к относительным единицам измерения интенсивности необходимо рассматривать минимум пару спектральных линий и отношение их интенсивностей (2) для выражения температуры (3). В уравнениях (2) и (3) символы β и γ соответствуют двум разным спектральным линиям перехода соответствующего атома:

$$\frac{I_\gamma}{I_\beta} = \frac{\nu_\gamma A_\gamma g_\gamma}{\nu_\beta A_\beta g_\beta} \cdot e^{-\frac{E_\beta E_\gamma}{kT}}; \quad (2)$$

$$T = \frac{\frac{E_\gamma - E_\beta}{k}}{\left[\ln \left(\frac{\nu_\gamma A_\gamma g_\gamma}{\nu_\beta A_\beta g_\beta} \right) - \ln \left(\frac{E_\gamma}{E_\beta} \right) \right]}. \quad (3)$$

Перед началом измерения производилась калибровка по длинам волн с помощью ртутно-аргоновой лампы марки AvaLight-CAL, светящей в диапазоне от 254 до 965 нм, и фиксировались фоны излучения, которые учитывались в последующей спектральной обработке.

Результаты

Перед началом измерения фиксировались фоны излучения, которые учитывались в последующей спектральной обработке. Полученные спектры приведены на рис. 2, а результаты расчётов температуры по этим спектрам и описанному выше методу представлены в таблице.

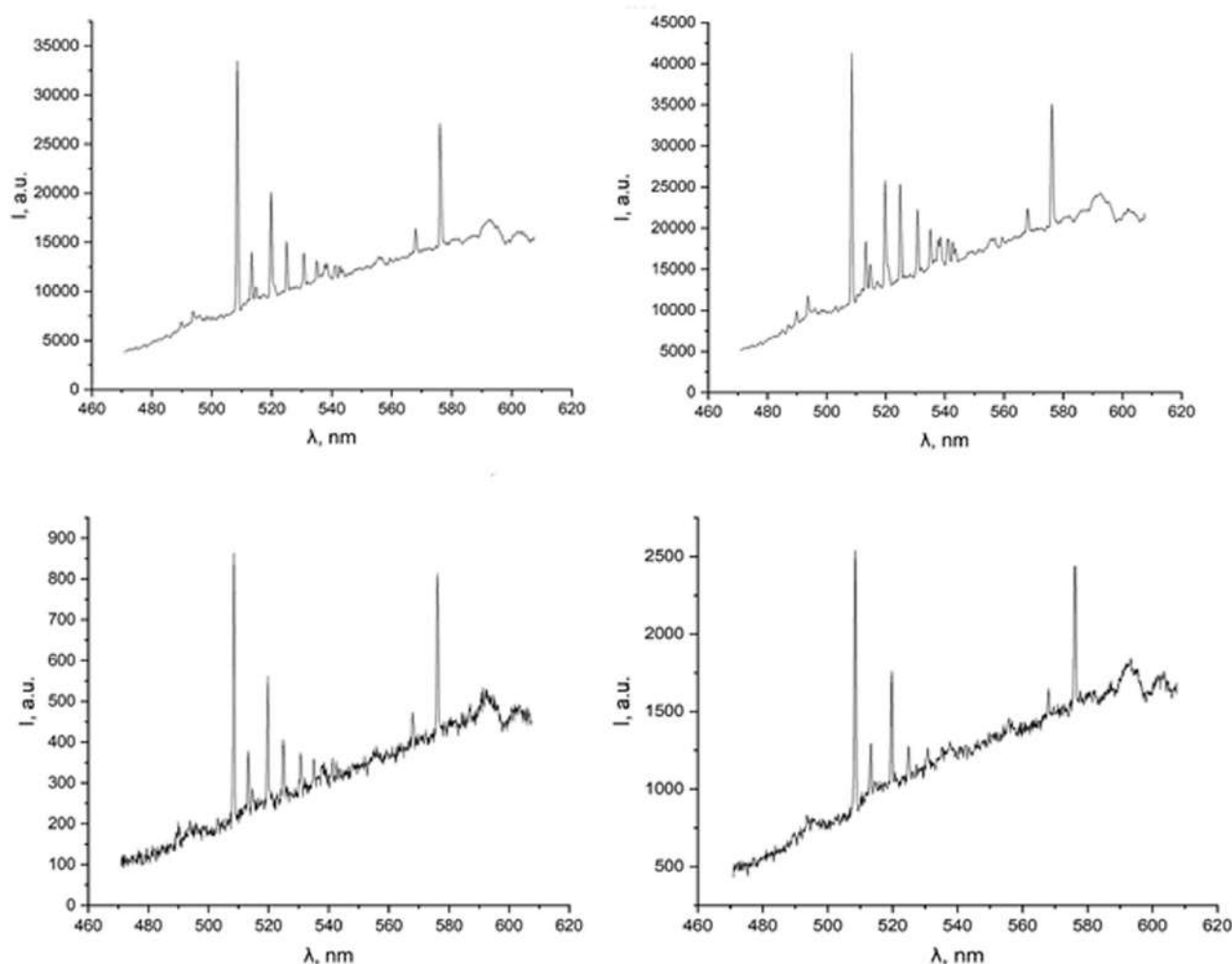


Рис. 2. Полученные спектры

Для расчёта температуры по формуле (3) используются отношения интенсивностей спектральных линий одного элемента с одной степенью ионизации, в данном случае — пять спектральных линий меди с длинами волн 510,554, 515,324, 521,820, 570,024 и 578,213 нм.

Для определения электронной составляющей температуры вычисляли среднее арифметическое между всеми парами электронных переходов. Результаты расчётов также приведены в таблице, где использовались экспериментальные данные (λ , I) и информация из открытой базы данных NIST Atomic Spectra Database (ASD) (ϵ , E , g). Температуру определяли согласно выражению (3) [9]. Температура электродуговой воздушной плазмы, полученной однофазным плазмотроном переменного тока, равна 5250 ± 50 К.

Расчёт температуры электродуговой плазмы по методу Больцмана

Длина волны (λ), нм					T, K
510,554	515,324	521,820	570,024	578,213	
Энергия (ϵ), эВ					
1,39	3,79	3,82	1,64	1,64	
Энергия (E), 1018 Дж					
8,68	23,66	23,84	10,24	10,24	
Статистический вес (g)					
1,0000	0,2131	0,4674	0,1410	0,6931	5100 ± 50
1,0000	0,2586	0,5466	0,1917	0,8450	5200 ± 50
1,0000	0,2277	0,4925	0,1851	0,7655	5150 ± 50
1,0000	0,3525	0,6657	0,6186	0,7804	5450 ± 50

Обсуждение

Проведённые по формулам (1) и (2) расчёты показали, что температура электродуговой воздушной плазмы варьируется от 5000 до 5500 К. Минимальное значение составляет примерно 5100 К, максимальное — около 5450 К. Использовались константы для соответствующих электронных переходов атомов меди. Определение температуры плазмы в высоковольтном плазмотроне переменного тока с медными электродами методом Больцмана позволило получить значения 5100–5450 К. Эти результаты могут быть полезны для различных промышленных и научных целей, таких как утилизация вредных соединений и создание материалов с уникальными свойствами. Для более глубокого исследования необходимо измерение атомной составляющей температуры.

Спектроскопическое определение температуры плазмы является точным методом измерения её параметров, так как при анализе спектра можно учитывать не только температуру, но и другие физические параметры и химические элементы.

Список источников

1. The future for plasma science and technology / K. D. Weltmann [et al.] // Plasma Processes and Polymers. 2019. Vol. 16, No. 1. P. 1800118. <https://doi.org/10.1002/ppap.201800118>.
2. Laser induced breakdown spectroscopy methods and applications: A comprehensive review / S. K. H. Shah [et al.] // Radiation physics and chemistry. 2020. Vol. 170. P. 108666. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108666>.
3. Electric arc shape and weld bead geometry analysis under the electromagnetic constriction and expansion effect / M. G. Antonello [et al.] // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2022. P. 1–13. <https://doi.org/10.1007/s00170-021-08064-5>.
4. Green M. A. Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost // Progress in photovoltaics: Research and Applications. 2001. Vol. 9, No. 2. P. 123–135. <https://doi.org/10.1002/ppap.201500187>.

5. Hong H. J., Nasrollahi A., Park S. Y. Transparent UV-blocking photonic film based on reflection of cholesteric liquid crystals // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. Vol. 344. P. 117739. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117739>
6. Experimental study on the role of the target electron temperature as a key parameter linking recycling to plasma performance in JET-ILW / B. Lomanowski [et al.] // *Nuclear Fusion*. 2022. Vol. 62, No. 6. P. 066030. doi:10.1088/1741-4326/ac5668.
7. Diagnosis of atmospheric pressure low temperature plasma and application to high efficient methane conversion / S. Kado [et al.] // *Catalysis Today*. 2004. Vol. 89, No. 1–2. P. 47–55. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.11.036>
8. Ali Y. A., Khamis R. A. Spectroscopic study of copper plasma produced by Nd: YAG laser from the nano and bulk copper targets // *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2021. Vol. 1818, No. 1. P. 012008. doi:10.1088/1742-6596/1818/1.
9. NIST Atomic Spectra Bibliographic Databases // National Institute of standards and technology U.S. Department of commerce. URL: <https://www.nist.gov/pml/nist-atomic-spectra-bibliographic-databases> (accessed 24.02.2024).

References

1. Weltmann K. L.-D., Kolb J. F., Holub M., Uhrlandt D., Simek M., Ostrikov K., Hamaguchi S., Cvelbar U., Cernak M., Locke B., Fridman A., Favia P., Becker K. The future for plasma science and technology. *Plasma Processes and Polymers*, 2019, Vol. 16, No. 1, pp. 1800118. <https://doi.org/10.1002/ppap.201800118>.
2. Shah S. K. H., Iqbal J., Ahmad P., Khandaker M. U., Haq S., Naeem M. Laser induced breakdown spectroscopy methods and applications: A comprehensive review. *Radiation physics and chemistry*, 2020, Vol. 170, pp. 108666. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108666>.
3. Antonello M. G., Bracarense A. Q., Silva R. H. G., Pigozzo I. O., Okuyama M. P. Electric arc shape and weld bead geometry analysis under the electromagnetic constriction and expansion effect. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2022, Vol. 5, pp. 1–13. <https://doi.org/10.1007/s00170-021-08064-5>.
4. Green M. A. Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost. *Progress in photovoltaics: Research and Applications*, 2001, Vol. 9, No. 2, pp. 123–135. <https://doi.org/10.1002/ppap.201500187>
5. Hong H. J., Nasrollahi A., Park S. Y. Transparent UV-blocking photonic film based on reflection of cholesteric liquid crystals. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, Vol. 344, pp. 117739. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117739>.
6. Lomanowski B., Dunne M., Vianello N., Aleiferis S., Brix M., Canik J., Carvalho I. S., Frassinetti L., Frigione D., Garzotti L., Groth M., Meigs A., Menmuir S., Maslov M., Pereira T., von Thun C. P., Reinke M., Refy D., Rimini F., Rubino G., Schneider P. A., Sergienko G., Uccello A., Van Eester D. JET Contributors. Experimental study on the role of the target electron temperature as a key parameter linking recycling to plasma performance in JET-ILW. *Nuclear Fusion*, 2022, Vol. 62, No. 6, pp. 066030. doi:10.1088/1741-4326/ac5668.
7. Kado Sh., Sekine Y., Nozaki T., Okazaki K. Diagnosis of atmospheric pressure low temperature plasma and application to high efficient methane conversion. *Catalysis Today*, 2004, Vol. 89, No. 1–2, pp. 47–55. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.11.036>.
8. Ali Y. A., Khamis R. A. Spectroscopic study of copper plasma produced by Nd: YAG laser from the nano and bulk copper targets. *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2021, Vol. 1818, No. 1, pp. 012008. doi:10.1088/1742-6596/1818/1.

9. NIST Atomic Spectra Bibliographic Databases. National Institute of standards and technology U.S. Department of commerce. Available at <https://www.nist.gov/pml/nist-atomic-spectra-bibliographic-databases> (accessed 24.02.2024).

Информация об авторе

И. В. Багрий — студентка.

Information about the author

I. V. Bagriy — Student.

Статья поступила в редакцию 03.04.2024; одобрена после рецензирования 05.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 03.04.2024; approved after reviewing 05.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 661.666.2; 621.893
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.003

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА В СОСТАВ УГЛЕГРАФИТОВОГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Р. Д. Балабанов^{1✉}, Т. П. Дьячкова², Д. А. Строгонов³, А. Г. Федюшкина⁴, Ю. В. Бехелева⁵

^{1,3–5}НИИГрафит, Москва, Россия

^{1,2}Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

¹balabanoff98@gmail.com✉

Аннотация

Исследовалось влияние введения оксида графена на физико-механические свойства антифрикционного материала. В качестве исходных компонентов использовались: графит мелкозернистый, природный графит, каменноугольный пек и оксид графена. Методика получения образцов включала предварительное дробление сырья, приготовление шихты, горячее смешивание, приготовление пресс-порошка, прессование и обжиг. Проведено сравнение физико-механических характеристик экспериментальных образцов: кажущейся плотности, предела прочности при сжатии, объемной усадки и изменения массы после обжига. Показано, что введение оксида графена способствует изменению структуры и свойств углеграфитового материала, в частности, существенно увеличиваются объемные усадки и прочностные характеристики.

Ключевые слова:

оксид графена, антифрикционные материалы, прочность

Для цитирования:

Влияние введения оксида графена в состав углеграфитового материала на его физико-механические свойства / Р. Д. Балабанов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 24–28. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.003.

Original article

THE EFFECT OF THE INTRODUCTION OF GRAPHENE OXIDE INTO THE COMPOSITION OF CARBON GRAPHITE MATERIAL ON ITS PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES

R. D. Balabanov^{1✉}, T. P. Dyachkova², D. A. Strogonov³, A. G. Fedyushkina⁴, J. V. Beheleva⁵

^{1,3–5}JSC “NIIgrafit”, Moscow, Russia

^{1,2}Tambov State Technical University, Tambov, Russia

¹balabanoff98@gmail.com✉

Abstract

In this work the influence of graphene oxide introduction on physical and mechanical properties of antifriction material was investigated. Fine-grained graphite, natural graphite, coal pitch and graphene oxide were used as initial components. The technique of obtaining samples included preliminary crushing of raw materials, preparation of charge, hot mixing, preparation of press powder, pressing and firing. The physical and mechanical characteristics of experimental samples were compared: apparent density, compressive strength, volumetric shrinkage and mass change after firing. It is shown that the introduction of graphene oxide contributes to changes in the structure and properties of carbon graphite material, in particular, the volumetric shrinkage and strength characteristics increase significantly.

Keywords:

graphene oxide, antifriction materials, strength

For citation:

The effect of the introduction of graphene oxide into the composition of carbon graphite material on its physical and mechanical properties / R. D. Balabanov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 24–28. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.003.

Введение

В связи с динамичным развитием атомной энергетики, ракетно-космической и авиационной техники растут требования к работе машин и аппаратов в условиях высоких температур, больших механических нагрузок и скоростей скольжения в различных средах, в том числе в агрессивных

жидкостях, вакууме, окислительных газовых атмосферах. В экстремальных условиях применение традиционных смазок для элементов трения ограничено, поэтому существует потребность в создании новых антифрикционных материалов нового типа. Благодаря термической и химической стабильности, высокой тепло- и электропроводности и превосходным триботехническим характеристикам графит является универсальным компонентом антифрикционных самосмазывающихся материалов.

Основным сырьём для получения углеграфитовых материалов является кокс, каменноугольный пек и естественный графит. При их совмещении используются такие технологические операции, как холодное прессование смеси тонкодиспергированных углеродных порошков заданного состава, термообработка при температуре 1250 °С, пропитка и графитация при температуре 2300–2500 °С [1]. Для достижения определённых характеристик антифрикционного материала могут применяться и иные подходы, подразумевающие кардинальное изменение сырьевых компонентов или внедрение новых технологических переделов. Так, в патенте [2] в качестве исходного сырья в роли одного из наполнителей применяют бой искусственного графита. Предложенный способ базируется на образовании дополнительной коксовой матрицы путём уплотнения заготовок среднетемпературным пеком, что позволяет повысить прочностные свойства материала и создать требуемую поровую структуру. Пропитка импрегнатом такого рода обязует проводить последующую высокотемпературную обработку, что значительно увеличивает как время получения материала, так и его себестоимость. В связи с этим нахождение новых способов повышения физико-механических свойств можно рассматривать как одну из возможностей решения вышеуказанной проблемы.

Другим способом повышения функциональных характеристик антифрикционных материалов является использование наномодификаторов. Так, углеродные наноструктуры (УНС) (нанотрубки, нановолокна, оксид графена и др.) за последние десятилетия нашли широкое применение в качестве наполнителей разнообразных композиционных материалов. Введение углеродных наноматериалов в состав различных композитов позволяет повысить физико-механические, теплофизические свойства, улучшить электропроводность. Так, в работе [3] показано, что введение многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) в пеки (каменноугольный, нефтяной, смоляной) способствует увеличению содержания высокосконденсированной не растворимой в толуоле α -фракции при сохранении неизменным содержания низкомолекулярной γ -фракции, отвечающей за реологические свойства пека. Также введение МУНТ позволяет получить менее пористую, более изотропную и однородную коксовую матрицу. Однако при традиционных способах смешивания МУНТ практически невозможно равномерно распределить в пековой или полимерной матрицах, из-за чего эффективность наномодифицирования оказывается значительно ниже ожидаемой [4].

В работе [5] показано, что введение оксида графена (ОГ), содержащего значительное количество функциональных групп, в высокотемпературный пек вносит ощутимый вклад в свойства коксопексовой композиции — происходит улучшение физико-механических и теплофизических показателей. Функционализированные УНТ также демонстрируют лучшие эффекты при использовании в составе композитов, например, в исследовании [6] достигнуто 25 %-е увеличение прочности на разрыв композита на основе эпоксидной смолы.

В любом случае для достижения положительного влияния на свойства различных матриц, в том числе углеграфитовых, требуется установление оптимальных концентраций и рациональных режимных параметров введения УНС.

Объекты и методы исследования

В данной работе исследовали влияние концентрации и способа совмещения оксида графена с углеграфитовым материалом на физико-механические свойства разрабатываемого антифрикционного композита. Для этого были выбраны следующие исходные материалы: графит мелкозернистый марки МПГ-7 (производства АО «НИИГрафит» по ТУ 1915-051-00200851), природный графит ГАК-1 (ГОСТ 17022), каменноугольный пек высокотемпературный (производства ООО «Мини-Макс» по ГОСТу 1038) и оксид графена в виде суспензии (производства ООО

«Нанотехцентр», г. Тамбов). Методика получения экспериментальных образцов включала следующие этапы: предварительное дробление сырья, приготовление шихты, горячее смешивание, приготовление пресс-порошка, прессование и обжиг. Соотношение компонентов выбрали такое же, как в работе [2] с той лишь разницей, что содержание естественного графита составляло 8 мас. %, а при введении оксида графена уменьшали содержание искусственного графита. В качестве критериев оценки эффективности наномодифицирования выбрали ряд физико-механических параметров (кажущуюся плотность, предел прочности при сжатии, объёмные усадки и массовые изменения после обжига).

В табл. 1 представлены данные о гранулометрическом составе. Пресс-масса, имеющая в составе ОГ, измельчается, иначе при том же режиме наблюдается более узкое распределение размеров частиц относительно распределения пресс-порошка без ОГ.

Таблица 1

Гранулометрический состав пресс-порошка

Номер образца	D10, мм	D50, мм	D90, мм
1	3,80	17,7	59,6
2	4,65	22,9	51,1
3	4,82	20,9	48,8

Примечание. Здесь и в табл. 2: образец 1 — без оксида графена; образец 2 — содержит оксид графена; образец 3 — содержит оксид графена и прошёл повторное горячее смешивание.

Результаты исследований

Согласно данным (табл. 2), введение оксида графена способствует изменению ряда параметров материала. Во-первых, заметно существенное уменьшение плотности зелёных заготовок, содержащих ОГ, что говорит об уменьшении пластичности пресс-порошка. Во-вторых, введение ОГ повышает в 3 раза объёмные усадки и более чем в 2 раза повышает прочность. Дополнительное смешивание способствует некоторому снижению физико-механических показателей антифрикционного материала, что, возможно, связано с изменением реологических свойств пека.

Таблица 2

Физико-механические характеристики исследуемых образцов

Номер образца	Плотность образцов, г/см ³		Пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Изменение массы, %	Объёмная усадка, %
	зелёных	обожжённых				
1	1,59	1,57	23,5	35,5	7,11	5,43
2	1,46	1,59	18,5	97,5	9,70	15,56
3	1,49	1,58	19,8	68,8	9,31	13,66

Выводы

Исследование подтверждает положительное влияние введения УНС, таких как оксид графена, на физико-механические свойства антифрикционного материала, однако необходимо продолжить исследования для оптимизации способа введения и количественного содержания УНС в материал для достижения наилучших результатов.

Список источников

1. Белогорский В. Д. Антифрикционный графит и его применение в промышленности. М.: Знание, 1974. 154 с.
2. Способ получения самосмазывающегося материала на основе искусственного мелкозернистого графита: пат. 2748329 Рос. Федерация. № 2020127800; заявл. 20.08.20; опубл. 24.05.21, Бюл. 15. 8 с.
3. Бейлина Н. Ю. Получение и применение каменноугольного пека, модифицированного углеродными наноструктурами // Материалы IV Междунар. науч.-практ. конф. «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» (Тамбов, 6–8 октября 2021 г.). 2021. С. 270–273.
4. Дьячкова Т. П., Ткачев А. Г. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. М.: Спектр, 2013. 57 с.
5. Камаева Ю. В., Сидорова Е. В., Парфильева Я. В. Влияние модификации пековой матрицы оксидом графена на свойства углеродных материалов, полученных на ее основе // Тезисы докладов XV Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии». Москва, 7–9 июня 2023. М., 2023. С. 104–105.
6. Влияние углеродных нанотрубок на прочность полимерного композита «эпоксидная смола — углеродные нанотрубки» / А. Ю. Крюков [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. № 4. С. 31–33.

References

1. Belogorsky V. D. *Antifrikcionnyj grafit i ego primeneniye v promyshlennosti* [Antifriction graphite and its application in industry]. Moscow, Znanie, 1974, 154 p.
2. *Sposob polucheniya samosmazyvayushchegosya materiala na osnove iskusstvennogo melkozernistogo grafita*, patent 2748329 Rossijskaya Federaciya, No. 2020127800 [A method for obtaining a self-lubricating material based on artificial fine-grained graphite, patent 2748329 Russian Federation, No. 2020127800], zayavl. 20.08.20, opubl. 24.05.21, Bul. 15, 8 p. (In Russ.).
3. Beilina N. Yu. Poluchenie i primeneniye kamennougol'nogo peka, modifitsirovannogo uglerodnymi nanostrukturami [Production and application of coal pitch modified with carbon nanostructure]. *Materialy IV Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii "Grafen i rodstvennyye struktury: sintez, proizvodstvo i primeneniye"* (g. Tambov, 6–8 oktyabrya 2021 g.) [Materials of the IV International Scientific and practical Conference "Graphene and related structures: synthesis, production and application"]. Tambov, 6–8 October 2021, pp. 270–273. (In Russ.).
4. Dyachkova T. P., Tkachev A. G. *Metody funktsionalizatsii i modifitsirovaniya uglerodnykh nanotrubok* [Methods of functionalization and modification of carbon nanotubes]. Moscow, Spektr, 2013, 57 p.
5. Kamaeva Yu. V., Sidorova E. V., Perfilieva Ya. V. Vliyanie modifikatsii pekovoy matricy oksidom grafena na svoystva uglerodnykh materialov, poluchennykh na ee osnove [The effect of modification of the pitch matrix by graphene oxide on the properties of carbon materials obtained on its basis]. *Tezisy dokladov XV Mezhdunarodnoj konferencii "Uglerod: fundamental'nye problemy nauki, materialovedenie, tekhnologii"* (g. Moskva, 7–9 iyunya 2023 g.) [Collection of abstracts of the XV International Conference "Carbon: fundamental problems of science, materials science, technology" (Moscow, 7–9 June 2023)]. Moscow, 2023, pp. 104–105. (In Russ.).
6. Kryukov A. Yu., Shumyantsev A. V., Potapova K. A., Morozov A. N., Desyatov A. V. Vliyanie uglerodnykh nanotrubok na prochnost' polimernogo kompozita "epoksidnaya smola — uglerodnye nanotrubki" [The influence of carbon nanotubes on the strength of the polymer composite "epoxy resin — carbon nanotubes"]. *Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2020, Vol. 34, No. 4, pp. 31–33. (In Russ.).

Информация об авторах

Роман Дмитриевич Балабанов — аспирант, младший научный сотрудник;
Татьяна Петровна Дьячкова — доктор химических наук, профессор;
Дмитрий Александрович Строгонов — аспирант, научный сотрудник;
Анна Генриховна Федюшкина — аспирант, начальник группы изостатических графитов;
Юлия Вадимовна Бехелева — аспирант, инженер.

Information about the authors

Roman D. Balabanov — Postgraduate student, Junior Researcher;
Tatyana P. Dyachkova — Dr. Sc. (Chemistry), Professor;
Dmitry A. Strogonov — Postgraduate student, Researcher;
Anna G. Fedyushkina — Postgraduate student, Head of the Isostatic Graphite Group;
Julia V. Beheleva — Postgraduate student, Engineer.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 544.016
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.004

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В СИСТЕМЕ $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

**Екатерина Александровна Балабанова¹, Наталья Геральдовна Тюрнина²,
Зоя Геральдовна Тюрнина³, Ирина Георгиевна Полякова⁴**

¹⁻⁴Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН), Санкт-Петербург, Россия

¹balabanova.e.a@yandex.ru_0000-0003-1784-7542

²turnina.ng@iscras.ru, 0000-0001-9410-8917

³turnina.zg@iscras.ru, 0000-0003-3134-7309

⁴ira_pp@list.ru, Scopus ID 57192396310

Аннотация

В системе $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ методом твердофазового синтеза синтезировано пять образцов. Степень взаимодействия исходных реагентов в процессе синтеза контролировалось с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK_α -излучения. Идентификация кристаллических фаз проводилась с помощью базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2. В исследованных образцах были идентифицированы следующие кристаллические фазы: $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, SrAl_2O_4 , Sr_2SiO_4 , SrSiO_3 и $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$.

Приведены результаты исследования физико-химических и механических свойств образцов, синтезированных в системе $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Определены значения температурного коэффициента линейного расширения, плотности, температуры плавления, модуля Юнга. Значения полученных характеристик керамических образцов делают их перспективными для авиационно-космической техники и электроники.

Ключевые слова:

алюмосиликаты стронция, РФА, ТКЛР, плотность, модуль Юнга, температура плавления, фазообразование, СЭМ

Благодарности:

работа выполнена в рамках государственного задания на НИР ИХС РАН (№ 1023032900385-8-1.4.3), субсидия Минобрнауки РФ.

Финансирование:

государственное задание НИР ИХС РАН (№ 1023032900385-8-1.4.3), субсидия Минобрнауки РФ.

Для цитирования:

Синтез и исследование процессов фазообразования, физико-химических и механических свойств в системе $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / Е. А. Балабанова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 29–34. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.004.

Original article

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHASE FORMATION PROCESSES, PHYSICO-CHEMICAL AND MECHANICAL PROPERTIES IN THE $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ SYSTEM

Ekaterina A. Balabanova¹, Natalia G. Tyurnina², Zoya G. Tyurnina³, Irina G. Polyakova⁴

¹⁻⁴I. V. Grebenshchikov Institute of Chemistry of Silicates of RAS (ICS RAS), Saint Petersburg, Russia

¹balabanova.e.a@yandex.ru_0000-0003-1784-7542

²turnina.ng@iscras.ru, 0000-0001-9410-8917

³turnina.zg@iscras.ru, 0000-0003-3134-7309

⁴ira_pp@list.ru, Scopus ID 57192396310

Abstract

In the $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system, 5 samples were synthesized by solid-phase synthesis. The degree of interaction of the initial reagents in the synthesis process was controlled using X-ray phase analysis on a DRON-3M diffractometer using CuK_α radiation. The crystal phases were identified using the PDF-2 powder diffractometry database. The following crystalline phases were identified in the samples: $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$; SrAl_2O_4 ; Sr_2SiO_4 ; SrSiO_3 ; $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$. The results of a study of the physico-chemical and mechanical properties of samples synthesized in the $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system are presented. The temperature coefficients of linear expansion, values of densities, melting temperatures, and Young's modulus are determined. The obtained characteristics of ceramic samples make them promising for aerospace engineering and electronics.

Keywords:

strontium aluminosilicates, X-ray phase analysis, temperature coefficients of linear expansion, density, Young's modulus, melting points, phase formation, SEM

Acknowledgments:

the work was performed within the framework of the state assignment for research and Development of the ICS RAS (No. 1023032900385-8-1.4.3), subsidized by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

Funding:

state assignment for research and Development of the ICS RAS (No. 1023032900385-8-1.4.3), a subsidy from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

For citation:

Synthesis and investigation of phase formation processes, physico-chemical and mechanical properties in the SrO-Al₂O₃-SiO₂ system / E. A. Balabanova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 29–34. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.004.

Введение

При разработке керамических материалов с полезными свойствами необходимо учитывать характеристики и особенности соединений, которые определяют фазовый состав керамики. Керамические материалы на основе системы SrO-Al₂O₃-SiO₂ (SAS) представляют значительный интерес, поскольку характеризуются одновременно хорошими диэлектрическими свойствами и повышенной термостойкостью при сравнительно низкой плотности. Стронциевый полевоы шпат SrAl₂Si₂O₈ представляет особый интерес для разработки радиопрозрачных керамических материалов в связи с его высокой температурой плавления, низким коэффициентом термического расширения, а также благодаря низким значениям диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в широком температурном и частотном диапазоне [1–4].

Исследования системы SAS [5–7] показали, что в ней существуют следующие трёхкомпонентные соединения: SrAl₂Si₂O₈, Sr₂Al₂SiO₇ и Sr₆Al₁₈Si₂O₃₇. Изучение свойств керамик на основе этих соединений в системе SAS позволит расширить научные знания и потенциал применения в различных областях, включая разработку новых керамических материалов, в том числе радиопрозрачных.

Целью данной работы являлся синтез образцов, исследование процессов фазообразования, а также изучение физико-химических и механических свойств соединений в системе SrO-Al₂O₃-SiO₂.

Результаты исследований

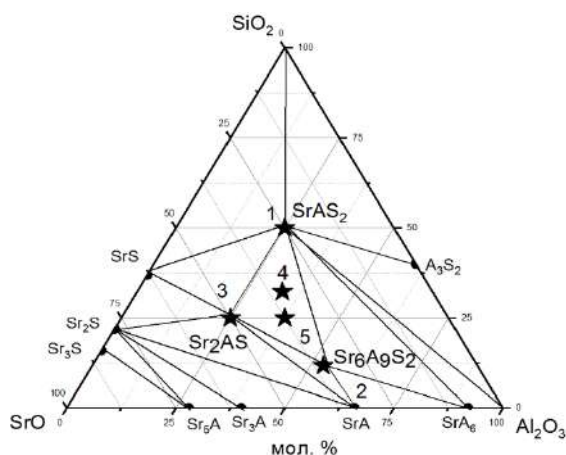


Рис. 1. Диаграмма треугольников сосуществующих фаз системы SrO-Al₂O₃-SiO₂ в субсолидусной области при температуре 1350 °C [5], ★ — синтезированные образцы

В данной работе методом твердофазового синтеза (ТФС) при температуре 1250 °C и изотермической выдержке в течение 12 и 24 ч в системе SAS было синтезировано пять образцов со стехиометрией, отвечающей тройным соединениям в бариевой и стронциевой алюмосиликатных системах; взятые в следующих соотношениях SrO:Al₂O₃:SiO₂: 1:1:2; 6:9:2; 2:1:1; 1:1:1; 3:3:2. Химический состав образцов приведён на рис. 1 и в таблице.

Идентификация кристаллических фаз (рис. 2 и табл.) синтезированных образцов проводилась методом рентгенофазового анализа (РФА), при помощи базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2. Оценка количественного состава была выполнена методом Ритвельда с помощью программы RietToTensor [8].

Термообработка и повторное прокалывание при температуре 1250 °C в течение 12 ч не привели к изменениям в качественном фазовом составе, а количественный состав изменился менее чем

на 5 %. Таким образом, указанной температуры и времени недостаточно для получения монофазных образцов, отвечающих стехиометрии $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (3) и $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$ (2). Образцы 4 и 5 также не достигают равновесного состава, согласно триангуляции [5]. Только для образца 1 результаты РФА показывают образования однофазного образца, отвечающего стехиометрии $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Качественный и количественный состав керамических образцов,
синтезированных при температуре 1250 °С в течение 12 и 24 ч в системе SAS

№ п/п	Химический состав по синтезу (при выдержке 12 ч), мол. %			Качественный анализ	Количественный анализ	Качественный анализ	Количественный анализ
	SrO	Al ₂ O ₃	SiO ₂				
				12 ч		24 ч	
1	25 (25,30)	25 (22,47)	50 (52,24)	SrAl ₂ Si ₂ O ₈	100	SrAl ₂ Si ₂ O ₈	100
2	35,3 (36,03)	52,93 (50,61)	11,77 (13,36)	Sr ₆ Al ₁₈ Si ₂ O ₃₇	19	Sr ₆ Al ₁₈ Si ₂ O ₃₇	31
				SrAl ₂ O ₄	65	SrAl ₂ O ₄	58
				SrSiO ₃	16	SrSiO ₃	11
3	50 (48,65)	25 (24,36)	25 (27,00)	SrAl ₂ O ₄	53	SrAl ₂ O ₄	43
				SrSiO ₃	26	SrSiO ₃	43
				Sr ₂ SiO ₄	21	Sr ₂ SiO ₄	14
4	33,3 (32,92)	33,3 (31,70)	33,34 (35,37)	SrSiO ₃	29	SrSiO ₃	29
				SrAl ₂ Si ₂ O ₈	64	SrAl ₂ Si ₂ O ₈	58
				Sr ₂ Al ₂ SiO ₇	7	Sr ₂ Al ₂ SiO ₇	13
5	37,5 (38,18)	37,5 (33,86)	25 (27,96)	SrAl ₂ O ₄	52	SrAl ₂ O ₄	42
				SrSiO ₃	38	SrSiO ₃	30
				Sr ₂ Al ₂ SiO ₇	10	Sr ₂ Al ₂ SiO ₇	28

Примечание. В скобках указаны данные по анализу.

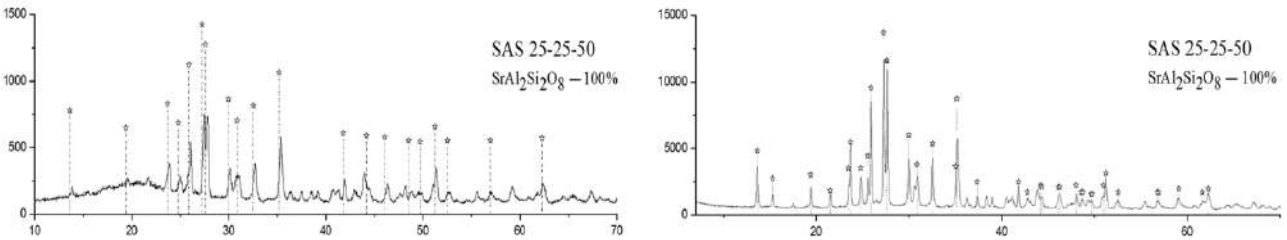


Рис. 2. Дифрактограммы образца 1, обработанного при температуре 1250 °С
в течение 12 (слева) и 24 ч (справа) в системе SAS

Элементный состав образцов и равномерность распределения компонентов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа Melytec SM-32, оснащённого рентгеновским энергодисперсионным спектрометром (EDS) — Oxford Instruments. Для снятия наведённого заряда на исследуемую поверхность образцов осаждали тонкий слой углерода.

В настоящей работе были получены значения физико-химических и механических свойств синтезированных образцов при температуре 1250 °С в течение 12 ч, а именно температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), открытая пористость, плотность, модуль Юнга,

температура плавления. Плотность образцов — в интервале от 2,747 до 3,397 г/см³, значения модуля Юнга — от 22 до 50 ГПа. Температура плавления образцов находится в интервале от 1564 до 1647 °С, коэффициент термического расширения — в пределах от $5,37 \cdot 10^{-6}$ до $10,55 \cdot 10^{-6}$ для рассматриваемых керамических образцов. Открытая пористость образцов получена от 25 до 36 %.

Анализ морфологии поверхности керамических образцов с использованием изображений, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 3, 4), термообработанных при 1250 °С в течение 12 и 24 ч, свидетельствует о том, что заметные различия в размерах частиц отсутствуют. Наблюдается сравнительно похожий рельеф поверхности, характеризующийся выраженными порами (что отображается как тёмные области на изображении).

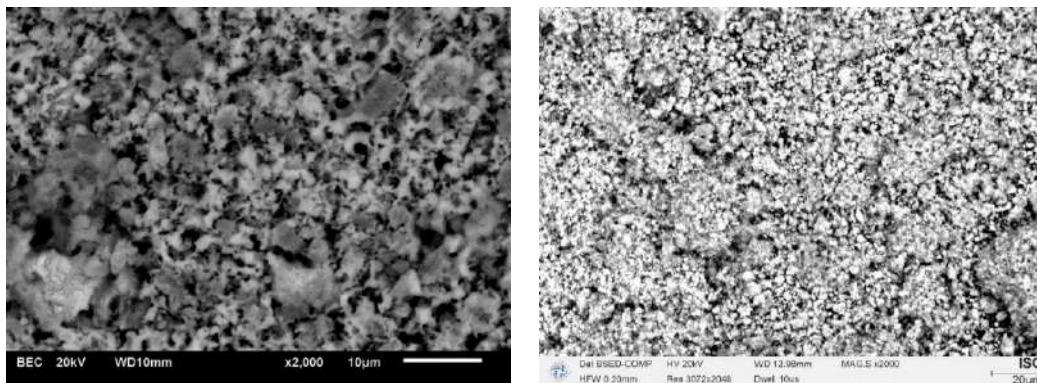


Рис. 3. СЭМ-изображение образца 2, обработанного при температуре 1250 °С в течение 12 (слева) и 24 ч (справа)

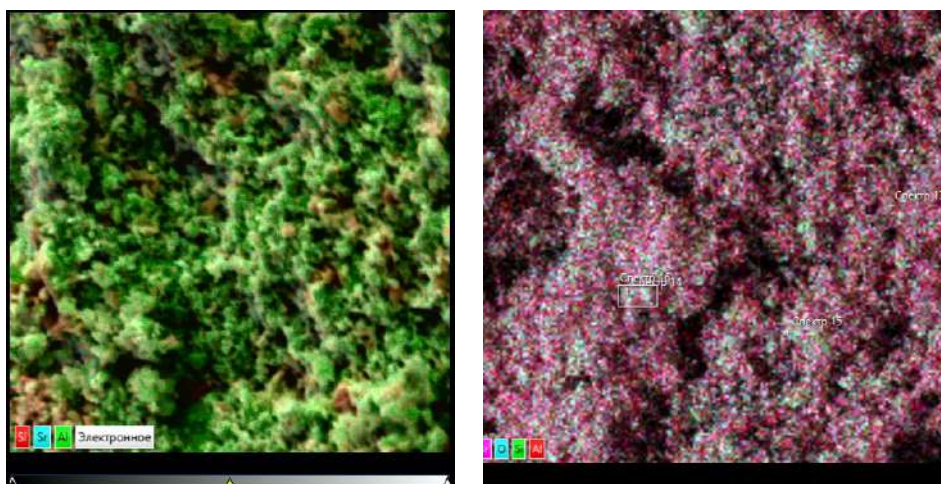


Рис. 4. Распределение элементов по данным ЭДС образца 2, обработанного при температуре 1250 °С в течение 12 (слева) и 24 ч (справа)

Полученные значения температур ликвидуса образцов в данной исследовательской работе соответствуют указанным значениям температур плавления в источнике [9]. Исследования, посвящённые ТКЛР в изученном диапазоне концентраций в системе $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, слабо представлены в литературе. Для образца 4 этот показатель согласуется с результатами работы [10].

В ходе работы установлено, что плотность образцов варьируется от 2,747 до 3,397 г/см³. Модуль Юнга находится в пределах от 22 до 50 ГПа, температура плавления образцов — в интервале от 1564 до 1647 °С. Коэффициент термического расширения колеблется от $5,37 \cdot 10^{-6}$ до $10,55 \cdot 10^{-6}$ для рассматриваемых керамических образцов. Открытая пористость образцов — от 25 до 36 %.

Выводы

Данные РФА (см. рис. 2) свидетельствуют об образовании в синтезированных образцах кристаллических фаз, удовлетворительно соответствующих триангуляции, представленной в работе [5]. Изучены физико-химические и механические свойства керамических образцов системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, такие как модуль Юнга, плотность, температура плавления, ТКЛР, пористость. Полученные значения физико-химических характеристик свидетельствуют о потенциальной возможности использования исследованных керамик в качестве функциональных материалов в авиационно-космической техники и электроники.

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение диэлектрических свойств в системе $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, а также на оптимизацию технологии синтеза стеклообразных и керамических материалов исследуемых систем для понижения температуры синтеза и снижения пористости образцов керамики.

Список источников

1. Технологические аспекты создания радиопрозрачных стеклокристаллических материалов на основе высокотемпературных алюмосиликатных систем (обзор) / А. С. Чайникова [и др.] // Труды ВИАМ. 2015. № 11. С. 24–37.
2. Перспективные радиопрозрачные керамические материалы для ракетной и космической техники / Г. В. Лисачук [и др.] // Вестник НТУ. Серия: Химия, химическая технология и экология. 2014. № 28. С. 72–79.
3. Structure of the $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system (review) / G. N. Shabanova [et al.] // Glass and Ceramics. 2003. Vol. 60, No. 1–2. P. 43–46.
4. Ceramic radiotransparent materials on the basis of $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ systems / G. V. Lisachuk [et al.] // J. Silicate Based Composite Mater. 2015. Vol. 67, No. 1. P. 20–23.
5. Тройные системы. Вып. 3. / В. Р. Барзаковский [и др.] // Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. Л.: Наука, 1972. 448 с.
6. Shukla A. Development of a critically evaluated thermodynamic database for the systems containing alkaline-earth oxides. Montreal, 2012. 349 p.
7. Dear P. S. Sub-Liquidus Equilibria for the Ternary System $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Bull. Virginia Polytechnic Institute. 1957. Vol. 50, No. 11. P. 3–13.
8. Rietveld to tensor: program for processing powder X-Ray diffraction data under variable conditions / R. S. Bubnova [et al.] // Glass Physics and Chemistry. 2018. Vol. 44. P. 33–40. 10.1134/S1087659618010054.
9. Starczewski M. Treatise on solid-state reactions in the ternary system $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Zeszyty naukowe Politechniki Śląskiej: Chemia. 1964. Vol. 22. S. 5–75.
10. Космическая техника / Г. В. Лисачук [и др.] // Ракетное вооружение. 2015. Т. 74, № 3.

References

1. Chainikova A. S., Vaganova M. L., Schegoleva N. E., Lebedeva Y. E. Tekhnologicheskie aspekty sozdaniya radioprozrachnykh steklokristallicheskih materialov na osnove vysokotemperaturnykh alyumosilikatnykh sistem (obzor) [Technological aspects of the creation of radio-transparent glass-crystal materials based on high-temperature aluminosilicate systems (review)]. *Trudy VIAM* [Works of VIAM], 2015, No. 11, pp. 24–37. (In Russ.).
2. Lisachuk G. V., Krivobok R. V., Zakharov A. V., Fedorenko E. Y., Trusova Y. D. Perspektivnye radioprozrachnye keramicheskie materialy dlya raketnoj i kosmicheskoy tekhniki [Promising radio-transparent ceramic materials for rocket and space technology]. *Vestnik NTU. Seriya: Himiya, himicheskaya tekhnologiya i ekologiya* [Bulletin of NTU. Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology], 2014, No. 28, pp. 72–79. (In Russ.).
3. Shabanova G. N., Taranenkova V. V., Korogodskaya A. N., Kristich E. V. Structure of the $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system (review). *Glass and Ceramics*, 2003, Vol. 60, No. 1–2, pp. 43–46.

4. Lisachuk G. V., Kryvobok R. V., Fedorenko E. Y., Zakharov A. V. Ceramic radiotransparent materials on the basis of BaO-Al₂O₃-SiO₂ and SrO-Al₂O₃-SiO₂ systems. *J. Silicate Based Composite Mater.*, 2015, Vol. 67, No. 1, pp. 20–23.
5. Barzakovskij V. P., Bojkova A. I., Kurceva N. N., Lapin V. V., Toropov N. A. *Diagrammy sostoyaniya silikatnyh sistem: Trojnye sistemy* [Diagrams of the state of silicate systems: Triple systems]. Leningrad, Nauka, 1972, Vyp. 3, 448 p.
6. Shukla A. Development of a critically evaluated thermodynamic database for the systems containing alkaline-earth oxides. Montreal, 2012, 349 p.
7. Dear P. S. Sub-Liquidus Equilibria for the Ternary System SrO-Al₂O₃-SiO₂. *Bull. Virginia Polytechnic Institute*, 1957, Vol. 50, No. 11, pp. 3–13.
8. Bubnova R., Firsova V., Volkov S., Filatov S. Rietveld To Tensor: Program for Processing Powder X-Ray Diffraction Data under Variable Conditions. *Glass Physics and Chemistry*, 2018, Vol. 44, pp. 33–40. 10.1134/S1087659618010054.
9. Starczewski M. Treatise on solid-state reactions in the ternary system SrO-Al₂O₃-SiO₂. *Zeszyty naukowe Politechniki Śląskiej: Chemia*, 1964, Vol. 22, pp. 5–75.
10. Lisachuk G. V., Krivobok R. V., Zakharov A. V., Fedorenko Ye. Yu., Prytkina M. S., Ryabinin A. V. Kosmicheskaya tekhnika [Space technology]. *Raketnoye vooruzheniye* [Missile armament], 2015, Vol. 74, No. 3. (In Russ.).

Информация об авторах

Е. А. Балабанова — аспирант, младший научный сотрудник;

Н. Г. Тюрнина — кандидат химических наук, заместитель директора по научной работе;

З. Г. Тюрнина — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

И. Г. Полякова — старший научный сотрудник.

Information about the authors

E. A. Balabanova — Graduate Student, Researcher;

N. G. Tyurnina — PhD (Chemistry), Associate Director;

Z. G. Tyurnina — PhD (Chemistry), Researcher.

I. G. Polyakova — Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.

The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.005

СОДОПИРОВАНИЕ ИОНАМИ ЛАНТАНОИДОВ КАК СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В ФОТОВОЛЬТАИКЕ

Н. М. Барабанов¹, Н. Г. Тюрнина², З. Г. Тюрнина³, Е. В. Мальчукова⁴, А. В. Поволоцкий⁵

^{1,5}Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

^{1–3}Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН), Санкт-Петербург, Россия

⁴Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

¹barabanovnikita14@gmail.com

²turnina.ng@iscras.ru

³turnina.zg@iscras.ru

⁴elf_mal@mail.ru

⁵alexey.povolotskiy@spbu.ru

Аннотация

Рассмотрен вопрос влияния содопирования ионами церия и гадолиния на структуру алюмоборосиликатного стекла. Обнаружено, что составы с большим содержанием Gd_2O_3 демонстрируют тенденцию к стеклообразованию, повышая степень полимеризации кремниевой сетки и в то же время сдвигая равновесие $BO_3^0 \leftrightarrow BO_4^-$ влево, что находит отражение в наибольшем снижении температурного коэффициента линейного расширения для данного состава по сравнению с матричным стеклом.

Ключевые слова:

алюмоборосиликатное стекло, структура, ближний порядок, содопирование

Благодарности:

работа выполнена в рамках государственного задания на НИР ИХС РАН (№ 1023032900385-8-1.4.3), субсидия Минобрнауки России.

Финансирование:

государственное задание на НИР ИХС РАН (№ 1023032900385-8-1.4.3), субсидия Минобрнауки России.

Для цитирования:

Содопирование ионами лантаноидов как способ управления свойствами боросиликатных стекол, используемых в фотовольтаике / Н. М. Барабанов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 35–41. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.005.

Original article

LANTHANIDE ION DOPING AS A WAY TO CONTROL THE PROPERTIES OF BOROSILICATE GLASSES USED IN PHOTOVOLTAICS

N. M. Barabanov¹, N. G. Tyurnina², Z. G. Tyurnina³, E. V. Malchukova⁴, A. V. Povolotskiy⁵

^{1,5}Saint-Petersburg State University, Institute of Chemistry, Saint Petersburg, Russia

^{1–3}I. V. Grebenshchikov Institute of Chemistry of Silicates of RAS (ICS RAS), Saint Petersburg, Russia

⁴A. F. Ioffe Institute of Physics and Technology of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia

¹barabanovnikita14@gmail.com

²turnina.ng@iscras.ru

³turnina.zg@iscras.ru

⁴elf_mal@mail.ru

⁵alexey.povolotskiy@spbu.ru

Abstract

The paper considers the effect of sodoping with cerium and gadolinium ions on the structure of aluminosilicate glass. It was found that compositions with a high content of Gd_2O_3 show a tendency to glass formation, increasing the degree of polymerization of the silicon mesh and at the same time shifting the equilibrium $BO_3^0 \leftrightarrow BO_4^-$ to the formation of symmetric boron triangles, which is reflected in the greatest decrease in TCLE for this composition compared with matrix glass.

Keywords:

aluminoborosilicate glass, structure, short range order, sodoping

Acknowledgments:

the work was performed within the framework of the state assignment for research and Development of the ICS RAS (№ 1023032900385-8-1.4.3), subsidized by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

Funding:

state assignment for research and Development of the ICS RAS (No. 1023032900385-8-1.4.3), a subsidy from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

For citation:

Lanthanide ion doping as a way to control the properties of borosilicate glasses used in photovoltaics / N. M. Barabanov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 35–41. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.005.

Введение

Возможность управления оптическими свойствами стёкол путём введения ионов лантаноидов (редкоземельных (РЗ)), меняющих своё зарядовое состояние, привлекательна для различных применений в медицине, оптоэлектронике и фотовольтаике. Известно, что материалы, используемые на внешних поверхностях высокоорбитальных спутников, подвергаются воздействию ионизирующих излучений космического пространства — электронов и протонов радиационных поясов Земли и магнитосферной плазмы [1, 2]. Ионизирующее излучение различного рода является одним из основных факторов, влияющих на их работу и ответственных за деградацию их параметров. Обычная практика предохранения солнечных элементов от воздействия радиации в космическом пространстве — это применение защитных покрытий, предназначенных для поглощения ионизирующего излучения. Такие покрытия, помимо высокой эффективности поглощения ионизирующего излучения, должны обладать высокой радиационно-оптической стойкостью. В настоящее время для защитных покрытий на низких околоземных орбитах используется боросиликатное стекло К-208 [3]. Радиационно-оптическая стойкость стекла данного состава обусловлена включением в него оксида церия CeO_2 , поскольку присутствие в матрице двух его зарядовых состояний (Ce^{3+} , Ce^{4+}) в определённом соотношении обеспечивает не только радиационную устойчивость, но и отсекает вредное ультрафиолетовое излучение [3]. Улучшить защитную функцию стеклянного покрытия возможно либо путём оптимизации его состава, либо через повышение её радиационно-оптической стойкости. Нами предполагается, что изменение состава матричного стекла путём одновременного введения двух РЗ элементов позволит получить стекло, обладающее улучшенными оптическими и структурными характеристиками. Ранее было показано, что увеличение концентрации РЗ ионов в боросиликатном стекле приводит к уменьшению количества радиационных дефектов и структурных модификаций, а включение в состав ионов гадолиния приводит к увеличению ширины запрещённой зоны боросиликатного стекла [4]. При этом РЗ-содопирование изменяет радиационно-оптические характеристики боросиликатного стекла нелинейно в зависимости от концентрационного соотношения РЗ содопантов [5]. Поэтому цель данной работы состояла в исследовании влияния эффекта содопирования ионами церия и гадолиния на структуру алюмоборосиликатного стекла.

Для достижения поставленной задачи структурные особенности стёкол исследовались методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), проведён анализ полученных результатов.

Экспериментальная часть

Алюмоборосиликатные стёкла, содопированные Ce, Gd ионами, получены путём добавления сверх 100 % в исходную шихту 1 вес. % смеси $\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$ в пропорциях ($\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$) 1:3, 1:1 и 3:1 (25:75, 50:50 и 75:25 %). Состав шихты, вес. %: 59,13 SiO_2 , 6,38 Al_2O_3 , 18,24 B_2O_3 , 12,82 Na_2O , 3,5 ZrO_2 . В качестве исходных реагентов использовали H_3BO_3 , Na_2CO_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , Gd_2O_3 и SiO_2 . Все реагенты марки ч. д. а. Для гомогенизации навеска перетиралась в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 в течение 30 мин. Стёкла были синтезированы путём плавления смеси исходных компонентов в воздушной атмосфере муфельной печи ПМ-1800 в платиновых тиглях при температуре 1550 °С в течение 2 ч. Степень взаимодействия исходных реагентов в синтезированных образцах контролировалось с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Для регистрации спектров комбинационного рассеяния света (КРС) использовался спектрометр SENTERRA II (Bruker). Спектры были записаны в диапазоне $200\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ с разрешением 3 см^{-1} . Измерение спектров КРС проводилось в ресурсном центре «Оптические и лазерные методы исследования вещества» Научного парка СПбГУ.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) определялся при помощи dilatометра. Измерениям подвергались образцы синтезированных стёкол, предварительно измельчённых в агатовой ступке до тонкости зёрен порядка $60\text{--}80\text{ мкм}$ и спрессованных в виде параллелепипедов размером $10\times5\times5\text{ мм}$, массой $0,5\text{--}0,7\text{ г}$ в зависимости от плотности образца. ТКЛР исследовали на автоматической установке с использованием программируемого терморегулятора Термодат-16, кварцевого dilatометра и цифрового измерителя Tesatronic TT-80 с собственным измерительным щупом TESA GT 21HP на воздухе в интервале температур $25\text{--}550\text{ °C}$ при нагреве с постоянной скоростью $3\text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Результаты и обсуждение

Основными базовыми структурными группировками боросиликатных стёкол являются треугольники бора BO_3^0 и тетраэдры кремния Q (0–4), где цифра обозначает количество мостиковых атомов кислорода. Введение в состав этих стёкол оксидов-модификаторов по-разному сказывается на кремниевой и боратной подсетках.

В случае боратной сетки взаимодействие модификатора с ней заключается в трансформации симметричных треугольников боросольных колец в тетраэдры бора BO_4^- , способствующие развитию этой сетки в пространстве. Такое воздействие модификаторов приводит, в частности, к росту T_g и снижению ТКЛР, однако достижение такой концентрации модификатора, при которой в кольце образуется больше двух тетраэдров, приводит к обратному процессу деструкции тетраэдров и формированию треугольников бора с немостиковыми атомами кислорода (мета- и пироборатных треугольников).

Взаимодействие же модификатора с кремниевой сеткой следует рассматривать с точки зрения равновесия базовых структурных единиц Q_n ($n = 0\text{--}4$). Отсутствие возможности у атома кремния изменить свою кислородную координацию приводит к накоплению немостиковых атомов кислорода в структуре стекла, что выражается в повышении величины ТКЛР и снижении T_g .

Таким образом, при анализе структуры смешанных боросиликатных стёкол удобно опираться на их индивидуальные базовые и надструктурные группировки, несмотря на то, что боросиликатная сетка в действительности является смешанной.

Анализ структуры исследованных стёкол в рамках нашей работы проводился на основе данных спектров комбинационного рассеяния света (рис. 1).

В спектрах выделяется ряд характеристичных областей, первая из них — высокочастотная в интервале $1250\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, обычно характеризует исключительно колебания симметричных и ассиметричных треугольников бора. Однако для исследованных стёкол её анализ затруднён вследствие малой примеси оксида европия к реактиву Gd_2O_3 , что привело к перекрытию аналитической области узкой полосой люминесценции катиона европия

с максимумом при 1500 см^{-1} . Следует отметить, что концентрация примеси лежит в пределах погрешности рентгеновского энергодисперсионного анализа, вследствие чего её влияние на структуру можно считать незначительным.

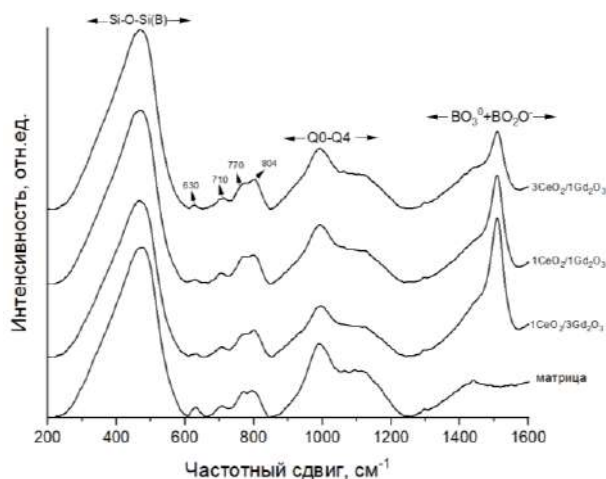


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния алюмоборосиликатного стёкол с различным соотношением $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$

В интервале $850\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ находится аналитическая область кремниевых тетраэдров Q_n . Зафиксированная полоса является сложной и ассиметричной, что указывает на наличие в структуре исследованных стёкол тетраэдров различной степени полимеризации. Известно, что полосы колебаний тетраэдров Q_n смещаются в область более низких частот по мере увеличения степени их деполимеризации. Для получения количественных данных о распределении базовых структурных группировок кремния данная спектральная область была представлена с точки зрения суперпозиции гауссовых линий. Для проведения деконволюции были использованы четыре гауссовы полосы. Положение полосы, ответственной за колебания тетраэдров Q_4 , было принято равным 1159 см^{-1} , Q_3 — 1085 см^{-1} , Q_2 — 989 см^{-1} и Q_1 — 916 см^{-1} . Отсутствие полосы кремниевых тетраэдров Q_0 , обычно находящейся в районе 880 см^{-1} , свидетельствует, в свою очередь, об отсутствии данной базовой группировки в составе исследованных стёкол.

Среднечастотная область в интервале $600\text{--}850\text{ см}^{-1}$ характеризует распределение надструктурных группировок бора. В спектре фиксируются полосы с максимумами при 804 , 770 , 750 , 710 и 630 см^{-1} , отражающие колебания бороксольных колец, триборатных группировок с одним тетраэдром бора,

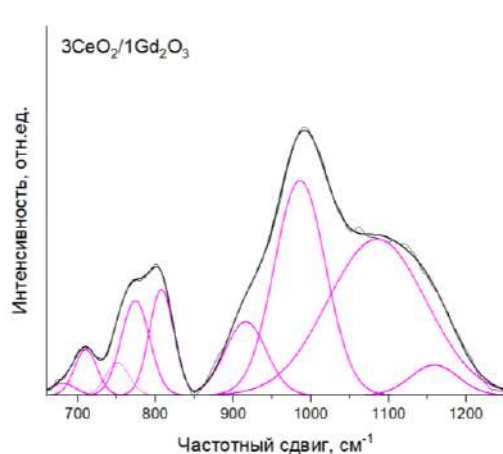


Рис. 2. Типичный пример деконволюции спектра КРС в диапазоне $600\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ для стекла с соотношением $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$, равным 3/1

диборатных группировок с двумя тетраэдрами бора, метабортных группировок с одним немостиковым атомом кислорода, пиробортных группировок с двумя немостиковыми атомами кислорода соответственно. Для данного спектрального интервала также была проведена деконволюция спектра для извлечения информации о структурных преобразованиях боратной сетки. Деконволюция проводилась с использованием пяти гауссовых линий. Положение полосы колебаний бороксольных колец принималось равным 808 см^{-1} , три-, ди-, мета- и пиробортных группировок — 774 , 751 , 710 и 680 см^{-1} соответственно. Пример суммарного спектра деконволюции спектральных интервалов колебаний боратных и кремниевых группировок представлен на рис. 2.

Проанализировать результаты деконволюции спектра КРС в диапазоне $600\text{--}850\text{ см}^{-1}$ можно через отношение интегральной интенсивности полосы бороксольных колец к сумме интегральных интенсивностей полос три- и диборатных группировок. Это отношение можно рассматривать как свидетельство степени трансформации исходной структуры боратного стекла в более полимеризованную форму (рис. 3а). Согласно полученным данным, доля нетрансформированных бороксольных колец для матричного стекла является наименьшей. Это значит, что в составе матрицы большая часть исходных симметричных треугольников была преобразована в тетраэдры бора, что можно рассматривать как большую степень полимеризации боратной сетки матричного стекла. В то же время наименьшая степень трансформации бороксольных колец наблюдается для стекла с соотношением $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$, равным 1/3. Этот факт может указывать на то, что Gd_2O_3 оказывает на боратную сетку воздействие, обратное тому, что обычно оказывают щелочные и щелочноземельные ионы, сдвигая равновесие $\text{BO}_3^0 \leftrightarrow \text{BO}_4^-$ влево. Для стекла с равным отношением оксидов редкоземельных элементов в это же время наблюдается наибольшее значение степени трансформации бороксольного кольца среди стёкол с редкоземельными оксидами, а для образца с отношением $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$, равным 3/1, оно выше, чем для состава с большим содержанием Gd_2O_3 , но ниже, чем для матричного стекла и стекла с равным отношением $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$. Таким образом, в случае боратной сетки матричное стекло оказывается более полимеризованным, чем все исследованные стёкла, содержащие оксиды CeO_2 и Gd_2O_3 .

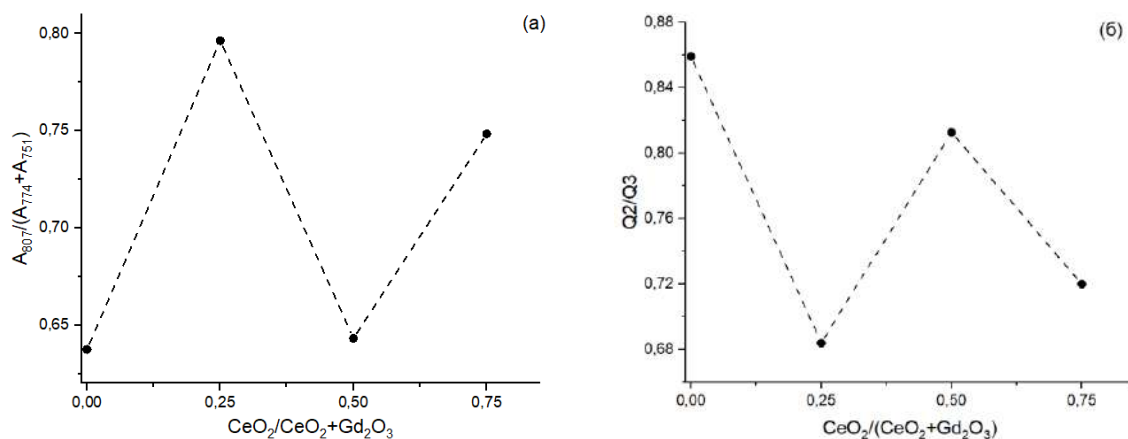


Рис. 3. Зависимость отношения интегральной интенсивности полос:
а — борксолевых колец к сумме интегральных интенсивностей полос три- и диборатных группировок
и б — кремниевых тетраэдров Q2/Q3 от соотношения редкоземельных оксидов

Полученные результаты деконволюции спектра КРС в диапазоне $850\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ показывают, что основными структурными группировками силикатной сетки в исследованных стёклах являются тетраэдры кремния Q2 и Q3, по этой причине целесообразно проследить изменение полимеризации кремниевой сетки через отношение интегральных интенсивностей полос деконволюции Q2 и Q3. Зависимость этого отношения от состава исследованных стекол представлена на рис. 3б, она отражает наименьшую степень полимеризации кремниевой сетки матричного стекла. В то же время для состава с наибольшим содержанием Gd_2O_3 тенденция в преобразовании кремниевой сетки обратная (по сравнению с таковой для боратной сетки). Наибольшая степень полимеризации кремниевой сетки, выраженная через максимальное значение интегральной интенсивности полосы Q3 и минимальное значение интегральной интенсивности полосы Q2 для данного состава, отражает тот факт, что оксид гадолиния в данном случае выступает в роли стеклообразователя, а не модификатора. Этот же вывод можно сделать и для боратной сетки, где оксид гадолиния не ведёт себя как типичный модификатор. В случае же образца с равным отношением оксидов редкоземельных элементов наблюдается наиболее близкое к матричному отношение интегральных интенсивностей полос Q2 и Q3. Таким образом, в случае обоих сеток, равенство весовых количеств CeO_2 и Gd_2O_3 наиболее сильно приближает допированное стекло к матричному.

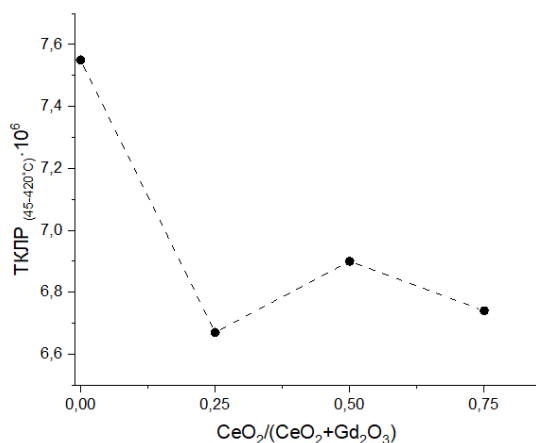


Рис. 4. Зависимость ТКЛР для интервала 45–420 °С от соотношения редкоземельных оксидов

Такая нелинейность свойств исследуемых стекол напоминает явление полищелочного эффекта. В случае же образца с отношением редкоземельных оксидов $3\text{CeO}_2/1\text{Gd}_2\text{O}_3$ величина отношения Q2/Q3 ближе к таковой у состава с отношением $1\text{CeO}_2/3\text{Gd}_2\text{O}_3$, как и в случае боратной сетки. Эффекты полимеризации/деполимеризации для кремниевой и боратной сетки в исследованных образцах, таким образом, имеют разный характер. Определить решающее влияние эффектов деполимеризации боратной сетки и полимеризации кремниевой сетки в случае внедрения в состав матричного стекла оксидов церия и гадолиния можно по измерению значений ТКЛР и построению его зависимости от состава (рис. 4).

Как и следовало ожидать, матричное стекло обладает наибольшим значением ТКЛР, в то время как образец с соотношением $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$, равным 1/3, обладает наименьшим его значением. Этот факт указывает на решающее влияние большей степени полимеризации кремниевой сетки в случае стекла с наивысшим содержанием оксида гадолиния, несмотря на то, что для данного образца боратная сетка оказалась более деполимеризованной (наблюдалась наименьшая степень трансформации симметричных треугольников в тетраэдры бора), чем матричное стекло и стекло с другим соотношением редкоземельных оксидов. В данном случае решающий вклад кремниевой сетки обусловлен большим содержанием SiO_2 в составе исследованных стёкол. Стекло же с равным отношением оксидов CeO_2 и Gd_2O_3 демонстрирует наивысшее значение ТКЛР среди всех редкоземельных стёкол, что связано с близостью его структуры к структуре матричного стекла.

Выводы

В результате проведённого исследования определено влияние оксидов церия и гадолиния на формирование структурной сетки боросиликатного стекла. Обнаружено, что составы с большим содержанием Gd_2O_3 демонстрируют тенденцию к стеклообразованию, повышая степень полимеризации кремниевой сетки и, в то же время, сдвигая равновесие $\text{BO}_3^0 \leftrightarrow \text{BO}_4^-$ влево, что находит отражение в наибольшем снижении ТКЛР для данного состава по сравнению с матричным стеклом. Обнаружено аномальное отклонение свойств и структуры боросиликатного стекла, содопированного оксидом церия и гадолиния в равном весовом отношении. Для этого состава структура обеих сеток стекла наиболее близка к структуре недопированного стекла. Таким образом, показано, что изменением концентрационных соотношений содопантов (состава стекла) можно оказывать влияние на структурные модификации.

Список источников

1. Модель космоса // Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов: науч.-информ. изд. / под ред. Л. С. Новикова. 2007. Т. 2. 1144 с.
2. Ferguson, D. Wimberly S. C. The Best GEO Daytime Spacecraft Charging Index // 51th AIAA Aerospace Sci. Mtg. (AIAA 2013-0810). 2013. January. doi:10.2514/6.2013-810.
3. Защитные покрытия солнечных батарей космических аппаратов с большим ресурсом / В. А. Летин [и др.] // Автономная энергетика: технический прогресс и экономика. 2008–2009. № 24–25. С. 3–13.
4. Radiation Effects and Optical Properties of Aluminoborosilicate Glass Doped with RE Ions / E. V. Malchukova [et al.] // Glass Physics and Chemistry. 2018. Vol. 44 (4). P. 356–363.
5. Aluminoborosilicate glasses codoped with rare-earth elements as radiation-protective covers for solar cells / E. V. Malchukova [et al.] // Semiconductors. 2015. Vol. 49 (6). P.736–740.

References

1. Model' kosmosa [Space model]. *Vozdejstvie kosmicheskoy sredy na materialy i oborudovanie kosmicheskikh apparatov* [The impact of the space environment on spacecraft materials and equipment. Scientific and informational publication], 2007, Vol. 2, 1144 p. (In Russ.).
2. Ferguson D., Wimberly S. C. The Best GEO Daytime Spacecraft Charging Index. 51th AIAA Aerospace Sci. Mtg. (AIAA 2013-0810), 2013, January, doi:10.2514/6.2013-810.
3. Letin V. A., Ecenko L. S., Ageeva T. A., Surkova V. F., Letin V. A., Ecenko L. S., Ageeva T. A., Surkova V. F. *Zashchitnye pokrytiya solnechnykh batarej kosmicheskikh apparatov s bol'shim resursom* [Protective coatings of solar panels of spacecraft with a large resource]. *Avtonomnaya energetika: tekhnicheskij progress i ekonomika* [Autonomous Energy: Technical Progress and Economics], 2008–2009, No. 24–25, pp. 3–13. (In Russ.).
4. Malchukova E. V., Nepomnyashchikh A. I., Bouton B., Terukov E. I. Radiation Effects and Optical Properties of Aluminum borosilicate Glass Doped with Regions. *Glass Physics and Chemistry*, 2018, Vol. 44 (4), pp. 356–363.

5. Malchukova E., Abramov A., Nepomnyashchikh A. I. Terukov E. I. Aluminum borosilicate glasses codoped with rare-earth elements as radiation-protective covers for solar cells. Semiconductors, 2015, Vol. 49 (6), pp. 736–740.

Информация об авторах

Никита Максимович Барабанов — студент-магистр;

Наталья Геральдовна Тюрнина — кандидат химических наук;

Зоя Геральдовна Тюрнина — кандидат химических наук;

Евгения Валерьевна Мальчукова — доктор физико-математических наук;

Алексей Валерьевич Поволоцкий — доктор физико-математических наук, профессор.

Information about the authors

Nikita M. Barabanov — Master's Degree Student;

Natalia G. Tyurnina — PhD (Chemistry);

Zoya G. Tyurnina — PhD (Chemistry);

Evgenia V. Malchukova — Dr. Sc. (Physics and Mathematics);

Alexey V. Povolotskiy — Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor.

Статья поступила в редакцию 09.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 09.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.006

СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ $x\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{BaO} \cdot (100-2x)\text{B}_2\text{O}_3$

Н. М. Барабанов¹, Н. Г. Тюрнина², З. Г. Тюрнина³, А. В. Поволоцкий⁴, И. Г. Полякова⁵

^{1,4}Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

^{2,3,5}Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН), Санкт-Петербург, Россия

¹barabanovnikita14@gmail.com

²turnina.ng@iscras.ru

³turnina.zg@iscras.ru

⁴alexey.povolotskiy@spbu.ru

⁵ira_pp@list.ru

Аннотация

При помощи ИК-спектроскопии проведены исследования структуры ближнего порядка стёкол одного из разрезов системы Na_2O - BaO - B_2O_3 . Определены значения доли тетраэдрического бора и её зависимость от состава. Показана корреляция между базовыми структурными единицами и температурой стеклования.

Ключевые слова:

стёкла, бор, базовые структурные группировки, ближний порядок, температура стеклования

Благодарности:

работа выполнена в рамках государственного задания на НИР ИХС РАН (№ 1023032900385-8-1.4.3), субсидия Минобрнауки РФ.

Финансирование:

государственное задание на НИР ИХС РАН (№ 1023032900385-8-1.4.3), субсидия Минобрнауки РФ.

Для цитирования:

Связь структуры ближнего порядка и физико-химических свойств стёкол $x\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{BaO} \cdot (100-2x)\text{B}_2\text{O}_3$ / Н. М. Барабанов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 42–49. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.006.

Original article

THE RELATIONSHIP BETWEEN THE STRUCTURE OF THE SHORT-RANGE ORDER AND THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF GLASSES $x\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{BaO} \cdot (100-2x)\text{B}_2\text{O}_3$

**N. M. Barabanov¹, N. G. Tyurnina², Z. G. Tyurnina², A. V. Povolotskiy⁴,
I. G. Polyakova⁵**

^{1,4}Saint-Petersburg State University, Institute of Chemistry, Saint Petersburg, Russia

^{2,3,5}I. V. Grebenshchikov Institute of Chemistry of Silicates of RAS (ICS RAS), Saint Petersburg, Russia

¹barabanovnikita14@gmail.com

²turnina.ng@iscras.ru

³turnina.zg@iscras.ru

⁴alexey.povolotskiy@spbu.ru

⁵ira_pp@list.ru

Abstract

Using IR spectroscopy, studies of the structure of the near-order glasses of one of the sections of the Na_2O - BaO - B_2O_3 system were carried out. The values of the tetrahedral boron fraction and its dependence on the composition are determined. The correlation between the basic structural units and the glass transition temperature is shown.

Keywords:

glasses, boron, basic structural groupings, short-range order, glass transition temperature

Acknowledgments:

the work was performed within the framework of the state assignment for research and Development of the ICS RAS (No. 1023032900385-8-1.4.3), subsidized by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

Funding:

state assignment for research and Development of the ICS RAS (No. 1023032900385-8-1.4.3), a subsidy from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

For citation:

The relationship between the structure of the short-range order and the physico-chemical properties of glasses $x\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{BaO} \cdot (100-2x)\text{B}_2\text{O}_3$ / N. M. Barabanov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 42–49. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.006.

Введение

Боратные стёкла обладают рядом незаменимых в технологических областях свойств. Так, известно, что боратное стекло является одним из наилучших поглотителей всех типов нейтронов (тепловых, медленных и быстрых), что обусловлено высоким природным содержанием изотопа B^{10} [1, 2]. Кроме того, такие стёкла отличаются высокой рентгенопрозрачностью, а также имеют перспективы применения в качестве оптических фильтров и оптоволокон [3, 4]. Важным качеством бинарных щёлочно-боратных стекол является широкий интервал стеклования с редкоземельными оксидами, что делает их удобной матрицей для создания ряда твердофазных люминофоров и сцинтилляторов. Кроме того, боратные, по сравнению с боросиликатными стеклами, характеризуются существенно меньшими температурами тепловой обработки, что делает их перспективной заменой существующим матрицам для остекловывания радиоактивных отходов. Однако малая химическая и термическая устойчивость стеклообразного борного ангидрида и бинарных стекол на его основе ограничивает возможности их применения в технологии.

Существующая модель боратных стекол подразумевает, что исходная структура стеклообразного борного ангидрида составлена из плоских треугольников BO_3^0 , которые объединяются в трёхчленные циклы — борксольные кольца. Введение в его состав оксидов щелочных и щелочноземельных металлов приводит к трансформации треугольников борксольных колец в тетраэдры бора BO_4^- , обладающие эффективным зарядом группировки, равным -1 . Формирование тетраэдров бора позволяет боратной сетке развиваться в трёх направлениях пространства, что приводит к росту температуры стеклования (T_g) и снижению коэффициента термического линейного расширения (ТКЛР) [5–7]. При этом известно, что существование трёх тетраэдров в пределах одного кольца невозможно, и поэтому начиная с определённой концентрации щелочного или щелочноземельного оксида вместо тетраэдров формируются треугольники с немостиковыми атомами кислорода, что приводит к обратным тенденциям для T_g и ТКЛР. Такая нелинейная зависимость свойств боратного стекла от содержания оксидов модификаторов названа борной аномалией. Между структурой ближнего порядка боратного стекла и его свойствами существует зависимость, которую обычно выражают через долю четырёхкоординированного бора (N_4) [8]. Этот параметр не является исчерпывающим для объяснения свойств боратного стекла, однако экспериментально определяем и удобен для количественного анализа.

Разработка перспективных составов боратных стекол требует понимания корреляции между их структурой, составом и свойствами. Бинарные щелочные и щелочноземельные боратные стёкла исследованы подробно, в то время как данных о более сложных тройных системах имеется крайне ограниченное количество. В связи с чем в настоящей работе по данным ИК-спектроскопии были определены тенденции в изменениях структуры и установлена зависимость доли N_4 от состава стекол одного из разрезов тройной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$, а также показана связь между структурой исследованных стекол и их физико-химическими характеристиками.

Экспериментальная часть

Боратные стекла синтезировали из разреза концентрационного треугольника, содержащего равные количества щелочного и щелочноземельного оксида с общей формулой $x\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{BaO} \cdot (100 - 2x)\text{B}_2\text{O}_3$. Составы полученных образцов представлены в таблице. Для синтеза шихту, состоящую из Na_2CO_3 (ч. д. а.), BaCO_3 (ч. д. а.) и H_3BO_3 (ч. д. а.) и предварительно перемешанную, нагревали в платиновом тигле до температуры 1200°C и выдерживали в течение 2 ч с дальнейшей отливкой на стальную изложницу и последующим отжигом при 450°C для фиксации низкотемпературной равновесной структуры.

Составы исследованных образцов

Номер образца	Содержание оксида, мол. %		
	Na ₂ O	BaO	B ₂ O ₃
1	7,5	7,5	85,0
2	10,0	10,0	80,0
3	12,5	12,5	75,0
4	16,67	16,67	66,7
5	20,0	20,0	60,0

(ДТА), который проводили на дериватографе Q-1500 в температурном интервале 20–1000 °C со скоростью 10 °C /мин.

Результаты и обсуждение

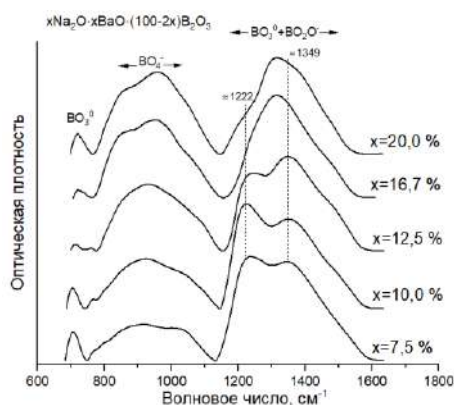


Рис. 1. ИК-спектры стёкол $x\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{BaO} \cdot (100 - 2x)\text{B}_2\text{O}_3$

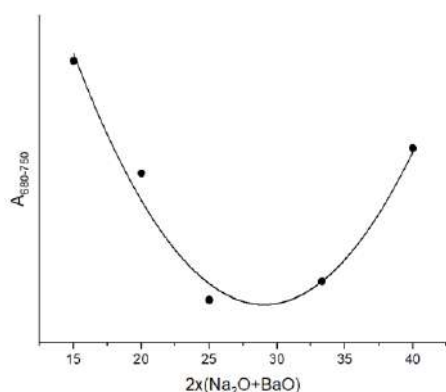


Рис. 2. Зависимость интегральной интенсивности спектрального интервала 680–750 см⁻¹ от суммарного содержания оксидов бария и натрия в составе исследованных стёкол. Соотношение Na₂O/BaO равно 1

Для идентификации структурных изменений в стёклах использовали метод нарушенного полного внутреннего отражения ИК-спектроскопии (НПВО). Исследования проводили на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 8700 (Thermo Scientific) в диапазоне волновых чисел 600–1800 см⁻¹. Измерение ИК-спектров проводилось в ресурсном центре «Оптические и лазерные методы исследования вещества» Научного парка СПбГУ.

Температуру стеклования T_g определяли при помощи дифференциального термического анализа

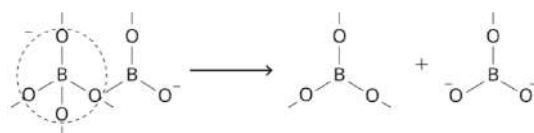
ИК-спектры исследованных стёкол представлены на рис. 1. Спектры имеют вид, типичный для боратных стёкол, и разделяются на три характеристичных области. Низкочастотная малоинтенсивная область в интервале 680–780 см⁻¹ отвечает за деформационные колебания В-О-В в симметричных треугольниках BO_3^0 [9–11] и присутствует в спектре чистого стеклообразного борного ангидрида.

Область средних частот в диапазоне 750–1150 см⁻¹ отсутствует в спектре чистого стеклообразного борного ангидрида и отражает валентные колебания В-О в тетраэдрических группировках бора BO_4^- [12–13]. Поскольку в данном спектральном интервале отсутствуют полосы, ответственные за колебания тригональных группировок бора, её можно рассматривать как характеристику структурных преобразований боратного стекла.

Высокочастотный интервал 1150–1630 см⁻¹ включает в себя полосы валентных колебаний как симметричных треугольников BO_3^0 , так и асимметричных с различным числом немостиковых атомов кислорода, в частности мета- BOO_2^- и пироборатных BOO_2^{2-} [14].

Анализ полученных спектров следует начать с низкочастотной области, где наблюдается асимметричная полоса, интегральная интенсивность которой нелинейно изменяется с ростом содержания оксидов натрия и бария в составе стёкол. Наличие данной полосы в спектре чистого стеклообразного борного ангидрида позволяет рассматривать её как свидетельство присутствия симметричных треугольников бора в структуре боросодержащих колец. При изменении содержания x от 7,5 до 12,5 мол. % интегральная интенсивность данной полосы уменьшается (рис. 2). Это можно объяснить тем фактом, что в области исследованных составов наблюдается активная

трансформация симметричных треугольников бора BO_3^0 в борксольных кольцах в тетраэдры бора BO_4^- с формированием надструктурных группировок, таких как три- и пентаборатные с одним тетраэдром бора в составе, и ди- и ди-триборатные с двумя, то есть доля исходных борксольных колец уменьшается, что приводит к снижению интегральной интенсивности низкочастотной полосы. Однако в интервале x от 12,5 до 20 мол. % интегральная интенсивность этой области начинает расти, что свидетельствует о повторном формировании симметричных треугольников в структуре стекла в высокощелочной области. Это явление объясняется с точки зрения распределения надструктурных и базовых группировок в стёклах состава $16,67\text{Na}_2\text{O} \cdot 16,67\text{BaO} \cdot 66,7\text{B}_2\text{O}_3$ и $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{BaO} \cdot 60\text{B}_2\text{O}_3$. В этих стёклах, помимо нарастания содержания тетраэдрических группировок бора, наблюдается и обратный процесс их разрушения с образованием метаборатных BOO_2^- и пироборатных $\text{B}_2\text{O}_7^{2-}$ треугольников. Формирование метаборатного треугольника в надструктурной группировке, содержащей тетраэдр бора, может приводить к активации механизма диспропорционирования такой группировки на симметричный треугольник структуры борксольного кольца и пироборатный треугольник с двумя немостиковыми атомами кислорода. Наличие пироборатных треугольников для названных составов фиксируется в спектрах комбинационного рассеяния, не вошедших в представленную работу:



Среднечастотная область, ответственная за колебания связей в тетраэдрах бора, содержит в себе, по данным [15], значительное количество отдельных полос, характеризующих колебания связей В-О в тетраэдрах, находящихся в разных надструктурных группировках. При этом анализ распределения надструктурных группировок в боратном стекле по данным ИК-спектроскопии затруднён, поэтому в настоящей работе анализировалось только изменение интегральной интенсивности среднечастотной области по мере роста содержания оксидов бария и натрия.

Отмечается, что при переходе от $x = 7,5$ к $x = 20$ мол. % интегральная интенсивность спектрального интервала $750\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ возрастает. Это характеризует усиление механизма трансформации симметричных треугольников бора в тетраэдры бора с ростом содержания оксидов бария и натрия для стёкол вплоть до состава $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{BaO} \cdot 60\text{B}_2\text{O}_3$, для которого рост интегральной интенсивности области средних частот всё ещё наблюдается, но уже замедлен. Это связано с пограничным характером данного состава, при котором параллельно протекает обратный процесс деструкции тетраэдров бора и формирование группировок с немостиковыми атомами кислорода.

Высокочастотная область спектра характеризуется интенсивной асимметричной полосой, в интервале x от 7,5 до 12,5 мол. % разделяющейся на два визуально фиксируемых плеча, при этом низкочастотное плечо с максимум около 1220 см^{-1} сначала растёт, затем исчезает для составов с $x > 12,5$ мол. %, что позволяет считать его связанным с борксольными кольцами, доля которых постепенно уменьшается до нуля для составов с наибольшим значением x . Имеющиеся данные [16] подтверждают связь этой полосы со структурой чистого стеклообразного борного ангидрида. Асимметрия же плеча и его рост от состава с $x = 7,5$ мол. % к составу с $x = 10$ мол. % указывает на вклад в общую интенсивность полосы, отвечающей колебаниям мостиковой связи В-О-В между борксольным кольцом и надструктурной группировкой, содержащей тетраэдр бора. В интервале составов от $x = 7,5$ мол. % к $x = 10$ мол. %, по-видимому, решающий вклад в интенсивность этого плеча вносит наблюдаемый ранее рост доли тетраэдров бора, которому противопоставляется снижение доли симметричных треугольников бора в борксольных кольцах. Дальнейшая же деградация данного плеча обусловлена практически полным исчезновением борксольных колец в составах с меньшим содержанием борного ангидрида.

Высокочастотное плечо с максимум около 1349 см^{-1} относится к валентным колебаниям метаборатных треугольников с одним немостиковым атомом кислорода [17]. Для составов

с $x > 12,5$ мол. % высокочастотное плечо становится доминирующим. Это указывает, как уже было сказано ранее, на активацию постепенного процесса разрушения тетраэдрических группировок с формированием мета- и пироборатных треугольников. На формирование треугольников с двумя немостиковыми атомами кислорода указывает и наблюдаемое усиление асимметрии высокочастотной полосы для состава с $x = 20$ мол. %.

Для расчёта доли тетраэдрического бора в структуре стёкол по данным ИК-спектроскопии необходимо определить отношение суммарной интегральной интенсивности спектрального интервала тетраэдрического и тригонального бора A_r :

$$A_r = \frac{A_4}{A_3}, \quad (1)$$

где A_4 отражает интегральную интенсивность интервала $750\text{--}1150\text{ см}^{-1}$, A_3 — сумму интегральных интенсивностей низко- и высокочастотной областей.

Доля N4 далее рассчитывается согласно выражению

$$N4 = \frac{A_r}{A_r + \alpha}, \quad (2)$$

где α — коэффициент пропорциональности, был введён для спектроскопии комбинационного рассеяния света, как параметр, позволяющий учесть различное сечение рассеяния боратных группировок и сопоставить результаты расчётов с прямыми результатами измерений в методе ЯМР.

По данным [18], для бинарной системы $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3$ он составляет 1,1, для системы $\text{BaO}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3$ — 1,3. Из-за отсутствия значений данного коэффициента для тройных систем в представленной работе он был принят равным 1,2 — как среднее между бинарными системами. Теоретическое изменение доли N4 описывается выражением

$$N4 = \frac{2x}{1 - 2x} \quad (3)$$

и не учитывает фактора деструкции тетраэдров с образованием мета- и пироборатных треугольников.

Результаты расчётов доли N4 и график её зависимость от состава представлены на рис. 3а и сопоставлены с теоретическими величинами, рассчитанными по уравнению (3). Здесь же (рис. 3б) отражена зависимость T_g от состава.

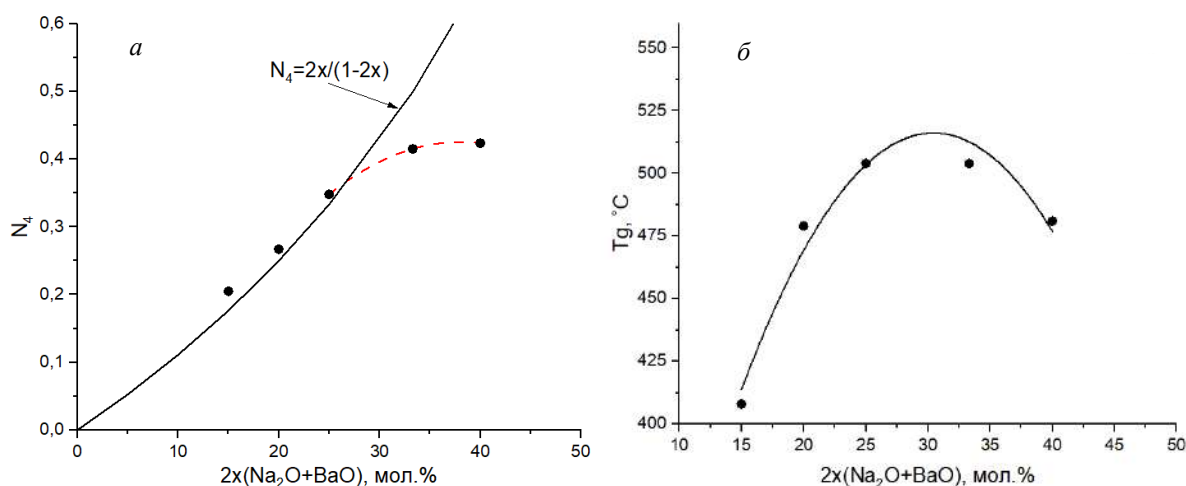


Рис. 3. Зависимость экспериментально рассчитанной и определённой теоретически доли N4 от суммарного содержания оксидов бария и натрия в составе (а); зависимость T_g от суммарного содержания оксидов бария и натрия в составе (б). Соотношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{BaO}$ равно 1

Согласно данным рис. 3а, видно, что полученные экспериментальные величины близки, но несколько отклоняются в большую сторону от рассчитанных по уравнению (3) в области линейной зависимости N4 от состава. Это может быть связано как с несколько разной степенью конвертации симметричных треугольников в тетраэдры для катионов Na^+ и Ba^{2+} , так и с произвольным выбором коэффициента α в уравнении (2). Тем не менее выбор значения этого коэффициента как среднего между бинарными системами можно считать правомерным вследствие близости экспериментальных значений к теоретической кривой. Положение экспериментальных точек и область отклонения от линейности коррелирует с данными литературы для бинарных систем. Корреляция между значениями T_g (см. рис. 3б) и N4 наиболее ярко проявляется для образцов с $x \leq 12,5$ мол. %, то есть для образцов, в которых доля мета- и пироборатных треугольников ещё мала. Далее, несмотря на продолжающийся, хотя и замедленный рост доли N4 для стёкол с $x > 12,5$ мол. %, величина T_g уменьшается. Это связано с наблюдаемым ранее в литературе доминирующим влиянием фактора формирования треугольников с немостиковыми атомами кислорода на изменение температуры стеклования и ТКЛР.

Выводы

Исследована структура ближнего порядка боратных стёкол серии $x\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{BaO} \cdot (100-2x)\text{B}_2\text{O}_3$. Установлено, что с ростом содержания оксидов бария и натрия симметричные треугольники бора трансформируются в тетраэдры. При этом в интервале x от 12,5 до 20 мол. % наблюдается повторное формирование симметричных треугольников, связанное с диспропорционированием тетраэдрических надструктурных группировок, сопровождаемое появлением в структуре пироборатных треугольников. Рассчитана доля N4 для исследованных составов, которая лежит в интервале $0,2 \leq x \leq 0,42$. Показано, что изменения в значениях T_g хорошо описываются зависимостью N4 от содержания оксида натрия и бария в линейной области графика, после чего корреляция нарушается вследствие формирования мета- и пироборатных треугольников, оказывающих на эту характеристику большее влияние, чем содержание тетраэдров бора.

Список источников

1. Barium-borate-flyash glasses: As radiation shielding materials / S. Sukhpal [et al.] // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-beam Interactions with Materials and Atoms. 2008. Vol. 266 (1). P. 140–146.
2. Saeed A. Elastic, transparent, and thermally stable borate glass reinforced by barium as an efficient gamma ray attenuator // Materials Today Communications. 2024. Vol. 38. P. 108361.
3. Development of Optical Material Based on Glass Doped Rare Earth for Photonic Devices / M. Djamel [et al.] // Materials Today: Proceedings. 2021. Vol. 43 (3). P. 2531–2537.
4. Sallam O. I., Abdel-Galil A., Moussa N. L. Tuning of smart cobalt doped borate glasses by electron beam as band-pass filters // Optics & Laser Technology. 2023. Vol. 162. P. 108361.
5. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. III. Relation between the rearrangement of super-structures and the properties of glass / T. Yano [et al.] // J. Non-Cryst. Solids. 2003. Vol. 321. P. 157–168.
6. Yiannopoulos Y. D., Chryssikos G. D., Kamitsos E. I. Structure and properties of alkaline earth borate glasses // Phys. Chem. Glasses. 2001. Vol. 42 (3). P. 164–72.
7. Kamitsos E. I., Karakassides M. A., Chryssikos G. D. Vibrational spectra of magnesium-sodium-borate glasses. 2. Raman and mid-infrared investigation of the network structure. // J. Phys. Chem. 1987. Vol. 91 (5). P. 1073–1079.
8. Aguiar P., Ongio G., Affatigato M. Alkali Dependence of Tetrahedral Boron in Alkali Borate Glasses. // Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B. 2006. Vol. 47. P. 393–396.
9. Doweidar H., el Damrawi G., Agammy E. F. Structural correlations in $\text{BaO-PbO-B}_2\text{O}_3$ glasses as inferred from FTIR spectra // Vibrational Spectroscopy. 2014. Vol. 73. P. 90–96.

10. Kamitsos E. I., Chrysikos G. D. Borate glass structure by Raman and infrared spectroscopies // J. Molecular Structure. 1991. Vol. 247. P. 1–16.
11. Infrared Reflectance Spectra of Lithium Borate Glasses / E. I. Kamitos [et al.] // J. Non-Crystalline Solids. 1990. Vol. 126 (1–2). P. 52–67.
12. Kamitsos E. I. Infrared Studies of Borate Glasses // Physics and Chemistry of Glasses. 2003. Vol. 44 (2). P. 79.
13. Stoch L., Sroda M. Infrared Spectroscopy in the Investigation of Oxide Glasses Structure // J. Molecular Structure. 1999. Vol. 511–512. P. 77–84.
14. Gautam C., Yadav A. K., Singh A. K. A Review on Infrared Spectroscopy of Borate Glasses with Effects of Different Additives // ISRN Ceramics. 2012. P. 1–17.
15. Short-range structure, the role of bismuth and property-structure correlations in bismuth borate glasses / C. P. E. Varsamis [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. 2021. Vol. 23.
16. El-Ghany S., Nabhan E., Saudi H. A. Effect of gamma ray on some properties of bismuth borate glasses containing different transition metals // SN Applied Sciences. 2020. Vol. 2.
17. IR analysis of borate glasses containing three alkali oxides / G. Balachander [et al.] // Science Asia. 2013. Vol. 39. P. 278.
18. Transition and post-transition metal ions in borate glasses: Borate ligand speciation, cluster formation, and their effect on glass transition and mechanical properties / D. Möncke [et al.] // J. Chemical Physics. 2016. Vol. 145.

References

1. Sukhpal S., Ashok K., Kulwant T., Gurmeh M. Barium-borate-flyash glasses: As radiation shielding materials. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-beam Interactions with Materials and Atoms, 2008. Vol. 266, No. 1, pp. 140–146.
2. Saeed A. Elastic, transparent, and thermally stable borate glass reinforced by barium as an efficient gamma ray attenuator. Materials Today Communications, 2024, Vol. 38, pp. 108361.
3. Djamal M., Yuliantini L., Hidayat R., Boonin K., Yasaka P., Kaewkhao J. Development of Optical Material Based on Glass Doped Rare Earth for Photonic Devices. Materials Today: Proceedings, 2021, Vol. 43, No. 3, pp. 2531–2537.
4. Sallam O. I., Abdel-Galil A., Moussa N. L. Tuning of smart cobalt doped borate glasses by electron beam as band-pass filters. Optics & Laser Technology, 2023, Vol. 162, pp. 108361.
5. Yano T., Kunimine N., Shibata S., Yamane M. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. III. Relation between the rearrangement of super-structures and the properties of glass. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, Vol. 321, pp. 157–168.
6. Yiannopoulos Y. D., Chrysikos G. D., Kamitsos E. I. Structure and properties of alkaline earth borate glasses. Physics and Chemistry of Glasses, 2001, Vol. 42, No. 3, pp. 164–72.
7. Kamitsos E. I., Karakassides M. A., Chrysikos G. D. Vibrational spectra of magnesium-sodium-borate glasses. 2. Raman and mid-infrared investigation of the network structure. The Journal of Physical Chemistry, 1987, Vol. 91, No. 5, pp. 1073–1079.
8. Aguiar P., Ongio G., Affatigato M. Alkali Dependence of Tetrahedral Boron in Alkali Borate Glasses. Physics and Chemistry of Glasses — European Journal of Glass Science and Technology Part B, 2006, Vol. 47, pp. 393–396.
9. Doweidar H., el Damrawi G., Agammy E. F. Structural correlations in BaO-PbO-B₂O₃ glasses as inferred from FTIR spectra. Vibrational Spectroscopy, 2014. Vol. 73, pp. 90–96.
10. Kamitsos E. I., Chrysikos G. D. Borate glass structure by Raman and infrared spectroscopies. Journal of Molecular Structure, 1991, Vol. 247, pp. 1–16.
11. Kamitos E. I., Patris A. P., Karakassides M. A., Chrysikos J. D. Infrared Reflectance Spectra of Lithium Borate Glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990, Vol. 126, No. 1–2, pp. 52–67.
12. Kamitsos E. I. Infrared Studies of Borate Glasses. Physics and Chemistry of Glasses, 2003, Vol. 44, No. 2, pp. 79.

13. Stoch L., Sroda M. Infrared Spectroscopy in the Investigation of Oxide Glasses Structure. *Journal of Molecular Structure*, 1999, Vol. 511–512, pp. 77–84.
14. Gautam C., Yadav A. K., Singh A. K. A Review on Infrared Spectroscopy of Borate Glasses with Effects of Different Additives. *ISRN Ceramics*, 2012, pp. 1–17.
15. Varsamis C. P. E., Makris N., Valvi C., Kamitsos E. I. Short-range structure, the role of bismuth and property-structure correlations in bismuth borate glasses. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, Vol. 23.
16. El-Ghany S., Nabhan E., Saudi H. A. Effect of gamma ray on some properties of bismuth borate glasses containing different transition metals. *SN Applied Sciences*, 2020, Vol. 2.
17. Balachander G., Shareefuddin L., Sayanna R., Venudhar Y. C. IR analysis of borate glasses containing three alkali oxides. *Science Asia*, 2013, Vol. 39, pp. 278.
18. Möncke D., Kamitsos E., Palles D., Limbach R., Winterstein-Beckmann A., Honma T., Yao Z. Y., Rouxel T., Wondraczek L. Transition and post-transition metal ions in borate glasses: Borate ligand speciation, cluster formation, and their effect on glass transition and mechanical properties. *The Journal of Chemical Physics*, 2016, Vol. 145.

Информация об авторах

Никита Максимович Барабанов — магистрант;

Наталья Геральдовна Тюрнина — кандидат химических наук;

Зоя Геральдовна Тюрнина — кандидат химических наук;

Алексей Валерьевич Поволоцкий — доктор физико-математических наук, профессор.

Ирина Георгиевна Полякова — старший научный сотрудник.

Information about the authors

Nikita M. Barabanov — Master's Degree Student;

Natalia G. Tyurnina — PhD (Chemistry);

Zoya G. Tyurnina — PhD (Chemistry);

Alexey V. Povolotskiy — Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor;

Irina G. Polyakova — Researcher.

Статья поступила в редакцию 09.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 09.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 544.726
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.007

СОРБЦИЯ ЦИНКА ИЗ НИКЕЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

Егор Андреевич Баронин¹, **Алексей Владимирович Добрынин²**, **Павел Владимирович Смирнов³**

^{1–3}Кольская горно-металлургическая компания, научно-технический центр, Мончегорск, Россия

¹baroninEA@kolagmk.ru

Аннотация

Приведены результаты исследования применения полимерных модифицированных смол отечественных и зарубежных производств с целью определения наиболее устойчивых соединений в растворах солей, содержащих кислоты. Исследованы условия применения испытуемых смол для определения: устойчивости в агрессивных средах при изменении окислительно-восстановительного потенциала и кислотности раствора, количества циклов сорбции-десорбции, влияния смол на последующие процессы производства.

Ключевые слова:

сорбция, металл, условия, цинк, раствор

Для цитирования:

Баронин Е. А., Добрынин А. В., Смирнов П. В. Сорбция цинка из никелевых растворов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 50–54. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.007.

Original article

ZINC SORPTION FROM NICKEL SOLUTIONS

Egor A. Baronin¹, **Alexey V. Dobrynin²**, **Pavel V. Smirnov³**

^{1–3}Kola mining-metal company, research and technical centre, Monchegorsk, Russia

¹baroninEA@kolagmk.ru

Abstract

The results of a study of the use of modified polymer resins of domestic and foreign production are presented in order to determine the most stable compounds in solutions of salts containing acids. The conditions for using the test resins were studied to determine: stability in corrosive environments with changes in the redox potential and acidity of the solution, the number of sorption-desorption cycles, and the influence of resins on subsequent production processes.

Keywords:

sorption, metal, conditions, zink, solution

For citation:

Baronin E. A., Dobrynin A. V., Smirnov P. V. Zinc sorption from nickel solutions // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 50–54. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.007.

Введение

Одним из основных продуктов производства ПАО «ГМК «Норильский никель» является металлический никель, производимый электрохимическим способом с получением марок, удовлетворяющих потребности на мировом рынке. Чтобы повысить качество выпускаемой продукции, необходимо улучшить качество сырья и промежуточных продуктов из-за влияния примесных компонентов при получении высокочистых металлов методами электроэкстракции.

В данной статье, ввиду проведения исследования на многокомпонентной смеси, рассматривается способ очистки от цинка (из-за его физико-химических свойств элемент является одним из наиболее трудновыводимых из растворов). Одним из наиболее известных способов, применимых к рассматриваемой схеме производства, является сорбционная технология с использованием модифицированных полимерных смол.

Чтобы сравнить эффективность различных марок и производителей на идентичных растворах с одинаковым распределением веществ, лабораторные опыты по определению сорбции цинка из раствора никелевого электролита проводились одновременно.

В нашем исследовании показаны условия проведения процесса сорбции на многокомпонентных смесях с использованием материалов отечественного и зарубежного производства.

Цель данной работы заключалась в подтверждении (с оптимизацией режимов процесса) применимости рассматриваемой технологии либо в её опровержении.

При изучении свойств смол рассматривались следующие параметры:

- сорбционная ёмкость по исследуемому компоненту (цинк);
- наличие/отсутствие органических соединений в растворе до и после сорбции, обусловленное возможностью поглощения смолой органических веществ или разрушением полимерной основы;
- изменение общего состава раствора;
- изменение физико-химических свойств раствора (окислительно-восстановительный потенциал, кислотность и проч.).

Результаты исследований

Раздел 1. Отечественное производство.

Представителем отечественного производства является смола производства «ГП Смолы» марки АМП-п (анионит макропористый пиридиниевый — пористый), представляющая собой непрозрачные сферические частицы от белого до светло-жёлтого цвета, с макропористой структурой матрицы и пиридиниевой функциональной группой. Данная смола была выбрана ввиду проявления цинком амфотерных свойств, с предположением о возможности взаимодействия с функциональной группой, ввиду подобия протекания реакции полимеризации органических веществ.

Статическая обменная ёмкость определялась в лабораторных масштабах с использованием 5 г навески смолы, 500 мл модельного раствора электролита (содержание Zn — 200 мг/л) для подтверждения заявленных производителем характеристик ёмкости по цинку (20 г на 1 кг смолы). Однако полученные результаты оказались отличны от заявленных по причине того, что был получен раствор с остаточным содержанием цинка 85 мг/л (или масса поглощённого металла составила 57,5 мг). Соответственно, полученный результат отражает ёмкость, равную 11,5 г цинка на 1 кг смолы. При десорбции растворами, согласно сопроводительной документации на смолу, получен раствор с содержанием цинка 60 мг/л (или масса десорбированного металла составила 60 мг).

Следующий опыт производился в динамических условиях с изучением объединённых проб раствора электролита. Очищаемый электролит (содержание цинка 200 мг/л) был пропущен через колонну сорбции ёмкостью 65 мл (для достижения эффективной высоты слоя) при объёмной скорости потока 1 л/ч. Также электролиты определялись на содержание органики. После сорбции содержание цинка в электролите составило менее 0,1 мг/л. Органические вещества определялись методом хроматографии, без измерения их количественного содержания. Результаты определения органических веществ до и после сорбции приведены на рисунке (а и б соответственно) и в табл. 1. Результаты анализа по содержанию органики в электролитах показали снижение содержания органики.

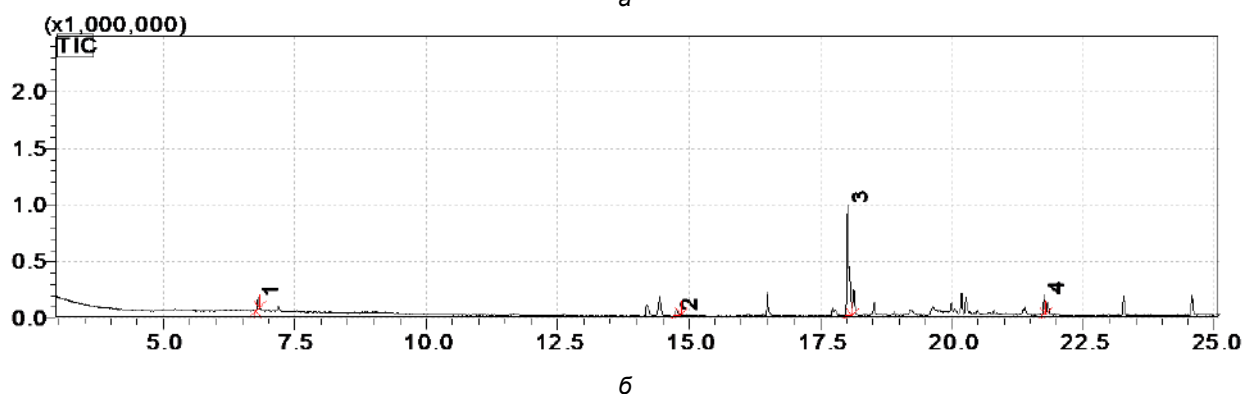
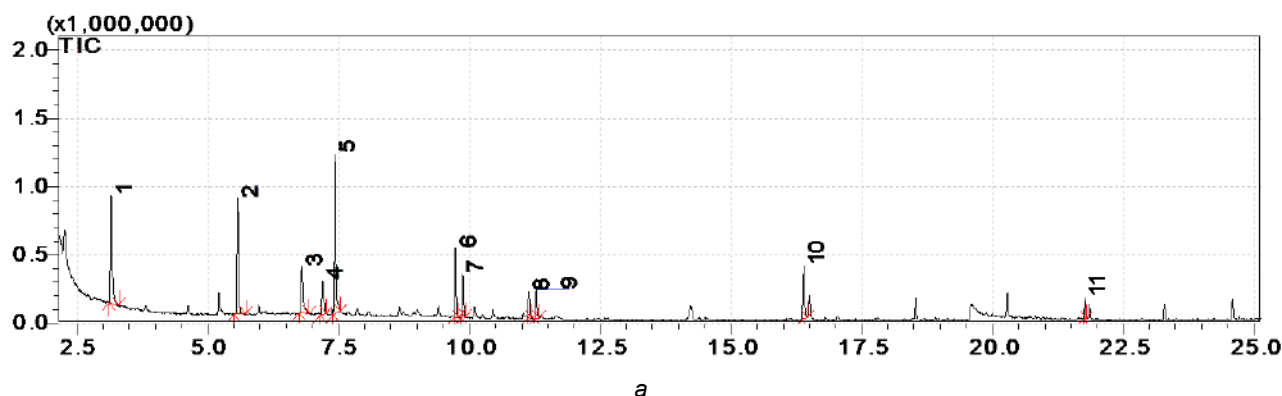
Таблица 1

Характеристика пиков и соответствие соединений

Номер пика	Время удержания, мин	Площадь,		Сходимость соединения, %	Соединение
		отн. ед.	%		
До сорбции					
1	3,152	1 943 547	17,88	96	3-Methyl-3-chloro-1-butene
2	5,571	1 726 816	15,88	96	Butane, 2,3-dichloro-2-methyl-
3	6,795	793 459	7,30	90	3-Hydroxy-3-methyl-2-butanone
4	7,192	625 707	5,76	88	Butane, 1,3-dichloro-3-methyl-
5	7,429	2 413 059	22,20	81	2-Pentyne, 1-chloro-
6	9,732	911 469	8,38	78	Propanal, 2,3-dichloro-2-methyl-
7	9,875	559 989	5,15	77	Propanal, 2,3-dichloro-2-methyl-
8	11,137	370 681	3,41	71	Cyclopentane, 1,1-dichloro-

Окончание таблицы 1

Номер пика	Время удержания, мин	Площадь,		Сходимость соединения, %	Соединение
		отн. ед.	%		
9	11,277	378 663	3,48	67	Cyclopentane, 1,1-dichloro-
10	16,391	894 188	8,22	64	Benzene, 1,2,4-trichloro-5-(chloromethyl)-
11	21,765	254 451	2,34	93	Dibutyl phthalate
После сорбции					
1	6,795	180468	5,21	89	3-Hydroxy-3-methyl-2-butanone
2	14,765	136194	3,93	84	1,3-Dioxane, 4-phenyl-
3	18,016	2807342	81,06	84	Benzenemethanol, alpha-(2-nitropentyl)-
4	21,755	339330	9,80	92	Dibutyl phthalate



Хроматограмма органических веществ в электролите до (а) и после (б) сорбции

Лабораторные результаты исследования были признаны удовлетворительными, поэтому были проведены опытно-промышленные испытания. Результаты кампании по сорбции представлены в табл. 2, из данных которой видно, что при проведении десорбции удаляется примерно столько цинка, сколько его поступает с катодитом на сорбцию за сутки (оценочный баланс: $7 \text{ м}^3/\text{ч} \cdot 0,15 \text{ г/м}^3 \text{ Zn} \cdot 24 \text{ часа}$, то есть $25,2 \text{ г Zn}$ поступает за 1 сут). При десорбции с элюатом удалено $37,4 \text{ г}$ за первые 7 ч и $23,7 \text{ г}$ за первые 6 ч в ходе повторения опробования элюата. При осмотре поверхности катода выявлены дефекты поверхности, что проявляется при наличии взвеси или загрязняющих веществ в электролите.

Проведена проверка работоспособности смолы из сорбционных колонн в лабораторных условиях: по сравнению с исходной смолой ёмкость по цинку снизилась на 14 %. Возможно, это связано с тем, что окислительно-восстановительный потенциал электролита до сорбции находится

в интервале 800–1000 мВ, в то время как после неё он снижается до 480–550 мВ, из-за чего полимерная матрица смолы разрушилась. При уточнении свойств смолы производитель подтвердил предположение и рекомендовал её использование в растворах с окислительно-восстановительным потенциалом ниже 600 мВ.

Таблица 2

Итоги сорбции и десорбции при промышленных испытаниях АМП-п

Время с начала десорбции, ч	Расход воды, л	Содержание Zn в элюате, мг/дм³		Удалено Zn, г	
				с элюатом за 1 ч	накопительным итогом
Сорбция					
0	0				0
1	193	1,8		0,35	0,35
2	177	20,5		3,63	3,98
3	171	60		10,26	14,24
4	175	38		6,65	20,89
5	169	22		3,72	24,61
6	127	18		2,29	26,9
7	301	35		10,54	37,44

Время десорбции, ч	Расход воды, л	Содержание в элюате, мг/дм³		Удалено Zn, г	
		Zn ⁻	Cl ⁻	с элюатом за 2 ч	с элюатом накопительным итогом,
Десорбция					
0					
2	470	26,0	7,34	12,22	12,22
4	599	19,0	0,93	11,38	23,60
6	663	0,15	0,59	0,10	23,70
8	651	0,025	0,46	0,02	23,72
10	474	0,05	0,63	0,02	23,74
10	2857				23,74

В ходе промышленных испытаний удалось оптимизировать технологию очистки электролита путём введения перекиси водорода, чтобы стабилизировать на необходимом уровне окислительно-восстановительный потенциал и оптимизировать режим десорбции с использованием одновременной подачи в колонну растворов сульфита натрия и серной кислоты. Для исключения попадания органических веществ в ванну электролиза используются колонны сорбции с активированным углём.

Раздел 2. Зарубежное производство.

Представителем зарубежного производства является компания Sunresin, которая выпускает различные марки с торговым наименованием Seplite. Как описано в разделе 1, испытания проводили на одинаковых растворах в идентичных условиях (для сравнения ёмкости всех образцов).

Seplite LSC790 представляет собой непрозрачные сферические частицы белого цвета, с макропористой структурой матрицы и функциональной группой ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты. Данная смола была выбрана из-за способности сорбировать множество примесных элементов с возможностью применения единого типа материала в множестве технологических процессов.

Результат сорбции оказался неудовлетворительным из-за недостаточной сорбционной ёмкости смолы. Содержание цинка в модельном растворе 200 мг/л, а в очищенном растворе — 162,5 мг/л. Таким образом, ёмкость составила 7,5 г металла на 1 кг сорбента. По причине низких показателей сорбции исследуемая смола была признана неподходящей.

Seplite LSC750 представляет собой непрозрачные сферические частицы от белого до жёлтого цвета, с макропористой структурой матрицы и комбинированной функциональной амин-карбоксильной и амин-фосфорной кислоты. Данная смола, как и Seplite LSC790, была выбрана по причине способности сорбции множества примесных элементов с возможностью применения единого типа материала в множестве технологических процессов.

Результат сорбции тоже оказался неудовлетворительным из-за недостаточной сорбционной ёмкости смолы. Данный электролит был проанализирован, и были получены подобные значения концентраций, как и в исходном модельном растворе (содержание цинка — 200 мг/л), с учётом погрешности измерений. Из-за низких показателей сорбции исследуемая смола также была признана неподходящей.

Seplite LSC495 представляет собой непрозрачные сферические частицы от светло-жёлтого до коричневого цвета, с бис-пиколиламиновой функциональной группой. Данная смола была выбрана ввиду её способности сорбировать множество примесных элементов с возможностью применения единого типа материала в множестве технологических процессов.

Результат сорбции также был неудовлетворительным вследствие недостаточной сорбционной ёмкости с применением модельного раствора электролита (содержание цинка — 200 мг/л). Электролит был проанализирован с получением подобных концентраций цинка, как и в исходном модельном растворе (с учётом погрешности измерений), однако получены перспективные показатели по прочим металлам, в частности по меди (сорбционная ёмкость составила 13,4 г меди на 1 кг сорбента).

На основе полученных нами данных по сорбции сопутствующих материалов исследуемая смола была признана перспективной для очистки растворов электролитов от меди.

Выводы

Исследован процесс сорбционной очистки никелевого электролита с применением различных ионообменных смол для определения сорбционной ёмкости, чтобы подтвердить или опровергнуть свойства для оптимизации технологии применения на действующем производстве.

Информация об авторах

Е. А. Баронин — магистрант (химик);
А. В. Добрынин — магистрант (химик);
П. В. Смирнов — специалист (химик).

Information about the authors

E. A. Baronin — Master's Degree Student (chemist);
A. V. Dobrynin — Master's Degree Student (chemist);
P. V. Smirnov — Specialist (chemist).

Статья поступила в редакцию 02.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 02.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 541.18
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.008

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЭКСТРАКЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ КОЛЕБАТЕЛЬНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ В ДИНАМИЧЕСКОМ МЕЖФАЗНОМ СЛОЕ

Леонид Александрович Башлаев¹, Елена Николаевна Голубина², Николай Федорович Кизим³

^{1–3}Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева,
Новомосковск, Россия

¹Leonid270501@yandex.ru

²Elena-Golubina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1024-1687>

³nphk@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2109-2672>

Аннотация

Исследована кинетика экстракции хлоридов лантаноидов [Ho (III), Pr (III), Nd (III), Yb (III)] в статичной и проточной системах с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой в инертном разбавителе (гептане, толуоле, тетрахлорметане) при отсутствии и наличии локального колебательного воздействия в межфазном слое. Показано влияние природы РЗЭ, растворителя и начальной концентрации экстрагента на коэффициент ускорения экстракции.

Ключевые слова:

экстракция, резонанс, интенсификация, редкоземельный элемент

Финансирование:

работа поддержана грантом Правительства Тульской области в сфере науки и техники ДС/104 от 27.09.2023.

Для цитирования:

Башлаев Л. А., Голубина Е. Н., Кизим Н. Ф. Интенсификация экстракции редкоземельных элементов при колебательном воздействии в динамическом межфазном слое // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 55–62. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.008.

Original article

INTENSIFICATION OF EXTRACTION OF RARE EARTH ELEMENTS AT VIBRATION IN A DYNAMIC INTERFACIAL LAYER

Leonid A. Bashlaev¹, Elena N. Golubina², Nicolay F. Kizim³

^{1–3}Novomoskovsk Institute of D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology,
Novomoskovsk, Russia

¹Leonid270501@yandex.ru

²Elena-Golubina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1024-1687>

³nphk@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2109-2672>

Abstract

The kinetics of extraction of lanthanide chlorides [Ho (III), Pr(III), Nd (III), Yb (III)] in static and flow systems with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid in an inert diluent (heptane, toluene, carbon tetrachloride) was studied in the absence and presence of local vibration in the interfacial layer. The influence of the nature of rare earth elements, the solvent and the initial concentration of the extragent on the coefficient of acceleration extraction is shown.

Keywords:

extraction, resonance, intensification, rare earth element

Funding:

the work was supported by a grant from the Government of the Tula region in the field of science and technology DS/104 dated 09/27/2023.

For citation:

Bashlaev L. A., Golubina E. N., Kizim N. F. Intensification of extraction of rare earth elements at vibration in a dynamic interfacial layer // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 55–62. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.008.

Введение

Редкоземельные элементы (РЗЭ) играют ключевую роль в современном мире, поскольку их применение продолжает расти в различных областях народного хозяйства. Жидкостная экстракция широко используется для концентрирования, выделения и разделения редких, рассеянных и радиоактивных элементов. На практике её проводят в эмульсионном режиме, используя смесители-отстойники, центробежные экстракторы, пульсационную аппаратуру и обычно применяя в качестве экстракционного реагента три-н-бутилфосфат (ТБФ) или ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК). Недостатки метода: сложное аппаратное оформление, повышенный расход энергии, так как при использовании перемешивающих устройств энергия затрачивается на диспергирование одной жидкости в другой. Нередко происходит образование стойких эмульсий, снижающих эффективность жидкостной экстракции [1, 2]. При экстракции РЗЭ формируются межфазные взвеси, существенно снижающие скорость экстракции. На практике для подавления процесса структурообразования в систему вводят алифатические спирты (например, октанол-1), однако это приводит к потерям экстракционного реагента и извлекаемого элемента, к загрязнению окружающей среды. Кроме того, образующиеся межфазные плёнки способны прилипать к лопастным мешалкам и при высокой скорости их вращения перемешивание оказывается неэффективным, так как приводит к скольжению жидкости и уменьшению гидродинамических потоков. В устройствах без принудительного перемешивания скорость массопереноса невысока.

Интенсификация экстракции может быть достигнута разными способами, в том числе вибрационным воздействием на систему. В вибрационных экстракторах, используемых, в частности, в пищевой промышленности, применяют колебания невысокой частоты и малой амплитуды. Размещённый внутри экстрактора пакет тарелок с отверстиями, который совершает возвратно-поступательное движение, улучшает перемешивание фаз [3]. Вибрационное воздействие на систему приводит к диспергированию жидкости, при этом резко увеличивается площадь межфазной поверхности [1]. При вибрации может быть достигнута высокая турбулентность в объёмах фаз даже при сохранении сплошности межфазной поверхности [4].

В связи с этим представляется целесообразной разработка новой доэмульсионной технологии, основанной на локальном подводе энергии к динамическому межфазному слою. Перспективной является плёночная аппаратура, в которой одна жидкость стекает по стенкам, а вторая по её поверхности. Однако плёночные экстракторы не получили широкого распространения из-за низкой скорости межфазного массообмена. Основное сопротивление массопереносу сосредоточено в переходном слое. Кроме того, при экстракции редкоземельных элементов растворами Д2ЭГФК снижение скорости экстракции связано с самопроизвольным образованием межфазных плёнок (структурно-механического барьера), блокирующих межфазную поверхность. С целью повышения проницаемости межфазного слоя В. В. Тарасовым с сотрудниками [5, 6] был предложен принципиально новый подход, заключающийся в воздействии на динамический межфазный слой (ДМС) движущейся лентой, пересекающей поверхность раздела фаз и совершающей возвратно-поступательное движение. Метод оказывается эффективным в начале процесса, поскольку снижает вероятность образования межфазной плёнки в это время.

Ранее в работах [7, 8] нами были определены резонансные частоты внешнего механического воздействия на которых может повысить скорость экстракции в 2–4 раза [9–11].

Целью работы является интенсификация процесса экстракции РЗЭ при локальном колебательном воздействии в динамическом межфазном слое.

Экспериментальная часть

При проведении экспериментов использовали соли лантаноидов PrCl_3 , NdCl_3 , ErCl_3 , HoCl_3 , YbCl_3 квалификации х. ч., ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК), разбавители (тетрахлорметан, гептан и толуол (все квалификации х. ч.)). Д2ЭГФК (техн.) очищали по обычной методике [11].

Опыты в статичной системе (рис. 1) проводили на установке, состоящей из стеклянной ячейки, вибрирующего элемента, питание которого осуществлялось от генератора низкочастотных сигналов. Вибратор представлял собой высокочастотную электродинамическую головку с жёстко закреплённым

в центре диффузора стержнем из нержавеющей стали (диаметр — 0,05 см, длина — 4,3 см), завершающимся вибрирующим элементом, имеющим в сечении вид равнобедренного треугольника, обращённого к поверхности раздела фаз вершиной (рис. 1а).

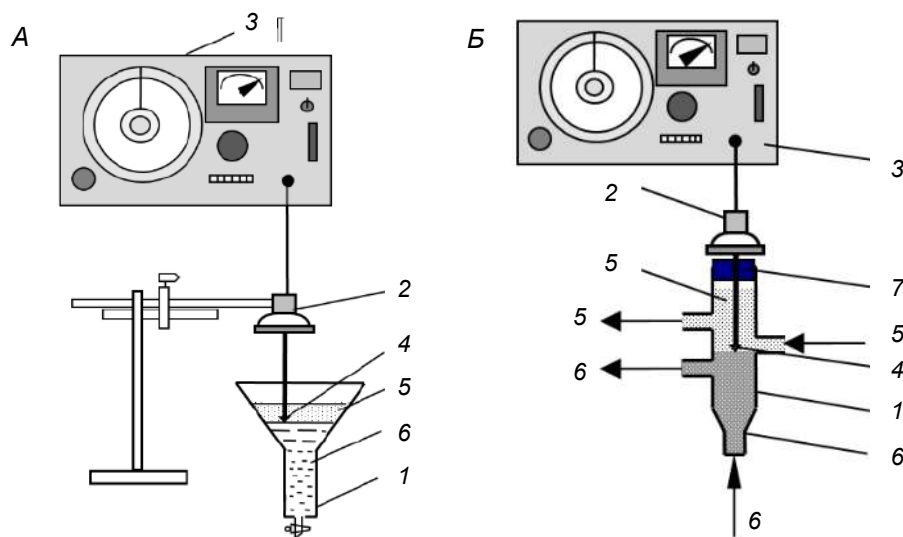


Рис. 1. Схемы установки для проведения экстракции.

А — статическая система: 1 — конусообразная стеклянная ячейка; 2 — вибратор; 3 — генератор низкочастотных сигналов, 4 — вибрирующий элемент; 5 и 6 — жидкость с меньшей и большей плотностью.

Б — проточная система: 1 — стеклянная ячейка, 2 — вибратор, 3 — генератор низкочастотных сигналов, 4 — вибрирующий элемент; 5 и 6 — менее и более плотная жидкость; 7 — крышка

В ячейку конусообразной формы помещали водный раствор соли Ln (III) и аккуратно по стенке ячейки приливали раствор Д2ЭГФК в разбавителе.

Экстракцию РЗЭ в динамической системе проводили на установке (рис. 1б), которая представляла собой ячейку цилиндрической формы диаметром 10 мм, с четырьмя штуцерами, замкнутым контуром водной фазы и замкнутым контуром органической фазы. Жидкости перекачивали насосами, водный раствор — перистальтическим насосом, органический раствор — специально изготовленным из нержавеющей стали центробежным насосом. Объём каждой фазы в каждом опыте составлял 10 мл. Все соединения контура органической фазы, включая трубопроводы, выполнены из фторопласта.

Через заданный промежуток времени опыт прекращали, фазы разделяли и фотоколориметрически определяли концентрацию Ln (III) в органической и водной фазах [9].

Для оценки влияния различных факторов на процесс экстракции при наложении механических колебаний использовали коэффициент ускорения экстракции (E), определяемый по выражению

$$E = C_f / C,$$

где C_f — концентрация Ln (III) в органической фазе за определённое время при колебательном воздействии в динамическом межфазном слое; C — концентрация Ln (III) в органической фазе, извлекаемого за то же время, но в отсутствие колебательного воздействия виброэлементом.

Результаты и их обсуждение

Процесс извлечения РЗЭ растворами Д2ЭГФК основан на протекании химических реакций между извлекаемым элементом и экстракционным реагентом. Образующийся ди-(2-этилгексил)фосфат лантаноида накапливается в межфазной области, формирует межфазную пленку и снижает скорость экстракции.

Граница раздела двух несмешивающихся жидкостей не является неподвижной и характеризуется собственными частотами колебаний. Если на систему при частоте, равной собственным колебаниям, подводить дополнительную энергию, то в системе возникает резонанс, приводящий к резкому

увеличению амплитуды колебаний. Спектральный состав спонтанной поверхностной конвекции представлен в работе [12]. Резонансная частота коррелирует с межфазным натяжением [13], наличие градиентов которого обуславливает возникновение и развитие в системе спонтанной поверхностной конвекции. Эффект интенсификации в проточной системе ниже, чем в статичной (рис. 2 и табл.).

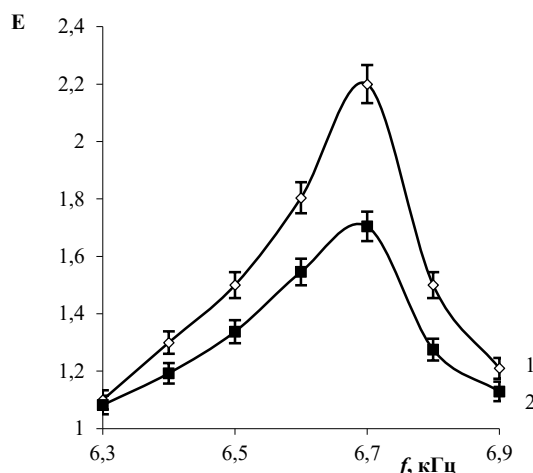


Рис. 2. Влияние частоты колебаний на коэффициент ускорения экстракции в статичной (1) и проточной (2) системах 0,05 М раствор Рг (III) pH 5,3/0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (40 мин после момента приведения фаз в контакт)

Движущиеся потоки жидкости могут частично увлекать межфазные образования из динамического межфазного слоя в органическую фазу и растворяться в ней. Это приводит к повышению обновления поверхности и более высокой локальной концентрации Д2ЭГФК и, как следствие, к увеличению количества извлечённого РЗЭ к заданному времени. Локальный подвод энергии к динамическому межфазному слою приводит к формированию вблизи вибрирующего элемента области свободной от межфазных образований, через которую экстракция протекает более интенсивно.

Влияние механических колебаний на извлечение Ln (III) в проточной системе
0,10 М раствор РЗЭ pH 5,3/0,05 М раствор Д2ЭГФК в разбавителе
(через 1 ч после приведения фаз в контакт)

Ln (III)	Разбавитель	<i>E</i>	Степень извлечения, %	
			без колебаний	с колебаниями
Проточная система				
Pr (III)	Гептан	1,48	12,3 ± 1,0	18,2 ± 0,9
Ho (III)	Гептан	1,65	13,7 ± 0,8	22,6 ± 1,0
Yb (III)	Гептан	1,99	14,0 ± 1,0	27,8 ± 1,1
Ho (III)	Толуол	1,58	6,3 ± 0,05	10,0 ± 0,8
Ho (III)	Тетрахлорметан	1,31	7,5 ± 0,05	9,8 ± 0,8
Статичная система				
Pr (III)	Гептан	2,75	1,42 ± 0,07	4,51 ± 0,07
Ho (III)	Гептан	3,50	1,55 ± 0,03	5,42 ± 0,05
Yb (III)	Гептан	4,20	1,64 ± 0,05	6,88 ± 0,1
Ho (III)	Толуол	1,72	1,09 ± 0,05	1,87 ± 0,08
Ho (III)	Тетрахлорметан	1,26	0,57 ± 0,05	0,72 ± 0,05

Резонансная частота не зависит от формы экспериментальной ячейки, вида вибрирующего элемента и его положения в ячейке. От этих параметров зависит эффект интенсификации процесса экстракции РЗЭ. Различие в коэффициентах ускорения экстракции связано с особенностями распространения и взаимодействия колебаний.

На рис. 3 представлено влияние начальной концентрации Д2ЭГФК на коэффициент ускорения экстракции. При низких концентрациях скорость накопления ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида мала, невысока и скорость структурообразования в межфазном слое, влияние механических колебаний невелико. Однако при повышении начальной концентрации экстракционного реагента влияние механических колебаний возрастает, поскольку в системе формируется структура, а локальное колебательное воздействие приводит к ее разрушению по слабым коагуляционным контактам. В системах с гептаном и одинаковой концентрацией Д2ЭГФК для элементов иттриевой подгруппы эффект интенсификации более выражен, чем для систем с толуолом, поскольку выше градиент межфазного натяжения, определяющий интенсивность спонтанной поверхностной конвекции.

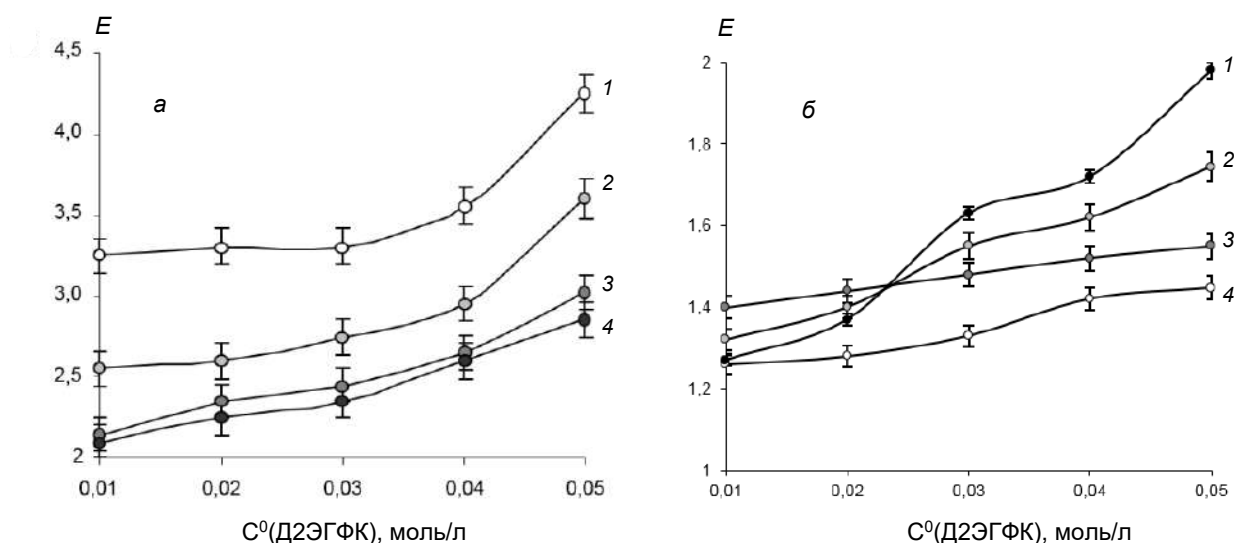


Рис. 3. Влияние начальной концентрации Д2ЭГФК на коэффициент ускорения экстракции в статичной системе при времени контакта фаз 60 мин. Система: 0,1 М раствор Yb (III) (1), Ho (III) (2), Nd (III) (3), Pr (III) (4), pH 5,3/0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (а), толуоле (б)

Более высокие эффекты интенсификации для редкоземельных элементов иттриевой подгруппы обусловлены различием в структуре формирующихся межфазных образований. В случае редкоземельных элементов цериевой подгруппы межфазные образования являются гелеобразными, а для редкоземельных элементов иттриевой подгруппы наблюдаются участки с кристаллической структурой. Более лёгкая деформируемость межфазного слоя в случае экстракции редкоземельных элементов цериевой подгруппы, даже в отсутствие механического воздействия, приводит к более низкой величине коэффициента ускорения экстракции.

Эффект интенсификации для проточной системы определяется скоростями движения водной и органической фаз. Если скорость низкая (рис. 4, кривая 1), то с повышением начальной концентрации Д2ЭГФК коэффициент ускорения экстракции увеличивается аналогично, как и в статичной системе. При более высокой скорости движения органической фазы (рис. 4, кривая 2) коэффициент ускорения экстракции не изменяется с повышением начальной концентрации экстракционного реагента.

Влияние локальных механических колебаний в динамическом межфазном слое на скорость экстракции объясняется изменением гидродинамической обстановки в переходной области системы, изменением проницаемости межфазного слоя, а также образованием вблизи вибрационного элемента области свободной от межфазных образований.

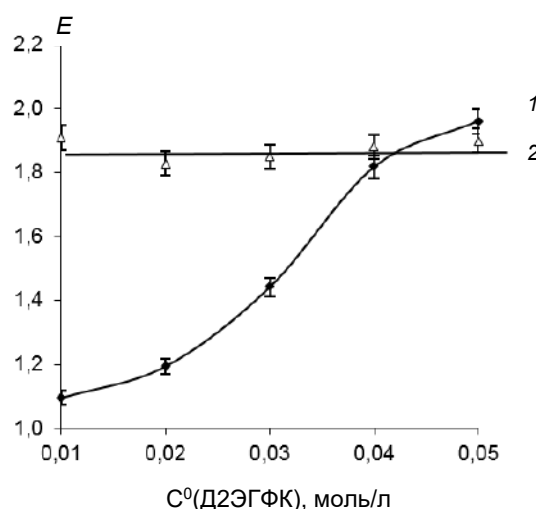


Рис. 4. Влияние начальной концентрации Д2ЭГФК на коэффициент ускорения экстракции через 60 мин в проточной системе 0,05 М раствор Но (III) pH 5,3/0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане: 1 — скорость движения водной и органической фазы 0,5 мл/мин; 2 — скорость движения водной фазы 0,5 мл/мин и органической фазы 2,0 мл/мин

Выводы

Показано, что и в статичной, и в проточной системах локальное колебательное воздействие в динамическом межфазном слое влияет на скорость экстракции в основном через подавление формирования межфазных образований. Движущиеся потоки жидкости могут частично увлекать межфазные образования из переходного слоя в органическую фазу. Это приводит к повышению обновления межфазной поверхности, более высокой локальной концентрации Д2ЭГФК и, как следствие, к интенсификации экстракции. Использование локального колебательного воздействия в динамическом межфазном слое может рассматриваться как новый подход в создании интенсифицированных экстракторов.

Список источников

1. Основы жидкостной экстракции / Г. А. Ягодин [и др.]. М.: Химия, 1981. 400 с.
2. Последние достижения в области жидкостной экстракции / под ред. К. Хансона. М.: Химия, 1974. 645 с.
3. Яцун С. Ф., Мищенко В. Я., Мищенко Е. В. Влияние вибрационного воздействия на процесс экстракции в пищевой промышленности // Изв. вузов. Пищевая технология. 2009. № 4. С. 70–72.
4. Hančil V., Rod V., Řeháková M. Mass transfer cell with vibrational mixing // Chem. Eng. J. 1978. Vol. 16, No. 1. P. 51–56.
5. Тарасов В. В., Чжан Д. С. Динамический межфазный слой в неравновесных системах жидкость/жидкость // ДАН. 1996. Т. 350, № 5. С. 647–649.
6. Тарасов В. В., Чжан Д. С., Ларин Г. Г. Массопередача при периодических возмущениях межфазной границы системы жидкость/жидкость // Теоретические основы химической технологии. 2000. Т. 34, № 2. С. 188–194.
7. Кизим Н. Ф., Голубина Е. Н., Чекмарев А. М. Резонансные свойства межфазной поверхности в системах жидкость/жидкость // ДАН. 2003. Т. 392, № 3. С. 362–364.
8. Голубина Е. Н., Кизим Н. Ф., Чекмарев А. М. Резонансная частота как индикатор состояния динамического межфазного слоя в экстракционных системах с Д2ЭГФК // ДАН. 2012. Т. 447, № 5. С. 519–522.
9. Golubina E., Kizim N., Alekseeva N. Intensification of the extraction of rare earth elements at the local mechanical vibration in the interfacial layer // Chemical Engineering & Processing: Process Intensification. 2018. Vol. 132, No. 10. P. 98–104.

10. Кизим Н. Ф., Голубина Е. Н. Межфазные образования в экстракционных системах с Д2ЭГФК или ТБФ // *Радиохимия*. 2016. Т. 58, № 3. С. 248–254.
11. Кизим Н. Ф., Голубина Е. Н. Влияние внешних факторов на повышение скорости экстракции при колебательном воздействии на динамический межфазный слой // *Журнал прикладной химии*. 2013. Т. 86, № 5. С. 734–739.
12. Способ определения межфазного натяжения: пат. 2210758 Россия МПК 7 G 01 N 13/02, 13/00; заявл. 08.11.01; опубл. 20.08.03. 9 с.
13. Кизим Н. Ф., Голубина Е. Н. Спонтанная поверхностная конвекция и скорость экстракции (реэкстракции) в системах с трибутилфосфатом и ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислотой // *Журнал прикладной химии*. 2020. Т. 93, № 7. С. 1005–1011.

References

1. Yagodin G. A., Kagan S. Z., Tarasov V. V., Ochkin A. V., Sinegribova O. A., Sergievskij V. V., Vygon V. G. *Osnovy zhidkostnoy ekstraktsii* [Fundamentals of liquid extraction]. Moscow, Khimiya, 1981, 400 p.
2. *Posledniye dostizheniya v oblasti zhidkostnoy ekstraktsii* [Recent advances in the field of liquid extraction]. Moscow, Khimiya, 1974, 645 p.
3. Yatsun S. F., Mishchenko V. Ya., Mishchenko E. V. Vliyaniye vibratsionnogo vozdeystviya na protsess ekstraktsii v pishchevoy promyshlennosti [The influence of vibration on the extraction process in the food industry]. *Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya* [News of universities. Food technology], 2009, No. 4, pp. 70–72. (In Russ.).
4. Hančil V., Rod V., Řeháková M. Mass transfer cell with vibrational mixing. *Chemical Engineering Journal*, 1978, Vol. 16, pp. 51–56.
5. Tarasov V. V., Xiang Z. D. Dinamicheskij mezhfaznyj sloj v neravnovesnyh sistemah zhidkost'/zhidkost' [Dynamic interfacial layer in nonequilibrium liquid-liquid systems]. *Doklady Rossijskoj akademii nauk* [Reports of the Russian Academy of Sciences], 1996, Vol. 350, pp. 271–273. (In Russ.).
6. Tarasov V. V., Zhang D. X., Larin G. G. Massoperedacha pri periodicheskikh vozmushcheniyakh mezhfaznoy granitsy sistemy zhidkost'/zhidkost' [Mass transfer under periodic disturbances of the interface of the liquid/liquid system]. *Teoreticheskie osnovy himicheskoy tekhnologii* [Theoretical foundations of chemical technology], 2000, Vol. 34, pp. 188–194. (In Russ.).
7. Kizim N. F., Golubina E. N. Rezonansnye svoystva mezhfaznoj poverhnosti v sistemah zhidkost'/zhidkost' [Resonance properties of the interface in liquid-liquid systems]. *Doklady Rossijskoj akademii nauk* [Reports of the Russian Academy of Sciences], 2003, Vol. 392, pp. 240–242. (In Russ.).
8. Golubina E. N., Kizim N. F., Chekmarev A. M. Rezonansnaya chastota kak indikator sostoyaniya dinamicheskogo mezhfaznogo sloya v ekstrakcionnyh sistemah s D2EGFK [Resonance frequency as an indicator of the state of the dynamic interfacial layer in extraction systems containing di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid]. *Doklady Rossijskoj akademii nauk* [Reports of the Russian Academy of Sciences], 2012, Vol. 447, pp. 220–223. (In Russ.).
9. Golubina E., Kizim N., Alekseeva N. Intensification of the extraction of rare earth elements at the local mechanical vibration in the interfacial layer. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 2018, Vol. 132, pp. 98–104.
10. Kizim N. F., Golubina E. N. Mezhfaznye obrazovaniya v ekstrakcionnyh sistemah s D2EGFK ili TBF [Interfacial Formations in Extraction Systems with HDEHP and TBP]. *Radiohimiya* [Radiochemistry], 2016, Vol. 58, pp. 287–294. (In Russ.).
11. Kizim N. F., Golubina E. N. Vliyaniye vneshnih faktorov na povysheniye skorosti ekstraktsii pri kolebatel'nom vozdeystvii na dinamicheskij mezhfaznyj sloj [Effect of external factors on the increase in the extraction rate in a vibration treatment on the dynamic interfacial layer]. *Zhurnal prikladnoy himii*. [Russian Journal of Applied Chemistry], 2013, Vol. 86, pp. 680–686. (In Russ.).

12. Kizim N. F., Golubina E. N. *Sposob opredeleniya mezhfaznogo natyazheniya. Pat. 2210758 Russia IPC 7 G 01 N 13/02, 13/00*. [Method for determining interfacial tension. Patent 2210758 Russia IPC 7 G 01 N 13/02, 13/00], application 08.11.01, publ. 08.20.03, 9 p.
13. Kizim N. F., Golubina E. N. Spontannaya poverhnostnaya konvekciya i skorost' ekstrakcii (reekstrakcii) v sistemah s tributilfosfatom i di-(2-etilgeksil)-fosfornoj kislotoj [Spontaneous Surface Convection and Extraction (Stripping) Rate in Systems with Tributyl Phosphate and Di(2-ethylhexyl) Hydrogen Phosphate]. *Zhurnal prikladnoj himii*. [Russian Journal of Applied Chemistry], 2020, Vol. 93, pp. 1042–1048. (In Russ.).

Информация об авторах

Л. А. Башлаев — магистрант;

Е. Н. Голубина — доктор химических наук, профессор;

Н. Ф. Кизим — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой фундаментальной химии.

Information about the authors

L. A. Bashlaev — Master's Degree Student;

E. N. Golubina — Dr. Sc. (Chemistry), Professor;

N. F. Kizim — Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the department of fundamental chemistry.

Статья поступила в редакцию 05.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 05.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 544.723
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.009

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ ГАЛЛИЯ И ГЕРМАНИЯ НА ОСАДКЕ СОСТАВА $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$

**Анастасия Анатольевна Белозерова¹, Анна Владимировна Майорова²,
Мария Николаевна Бардина³**

^{1–3}*Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия*

¹*aa_belozerova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1143-9209>*

²*imeturooran@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9016-1358>*

³*maskooooy@mail.ru*

Аннотация

Получены экспериментальные изотермы адсорбции галлия и германия на осадках состава $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$. Вычислены адсорбционные характеристики, и предположен механизм процесса соосаждения галлия и германия на осадках после отделения от макрокомпонентов (Fe, W, Mo, Cr, Ti, Ni, Al, Cu, Co).

Ключевые слова:

галлий, германий, адсорбция

Благодарности:

исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 23-23-00138). Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования «Урал-М».

Финансирование:

грант РНФ № 23-23-00138.

Для цитирования:

Белозерова А. А., Майорова А. В., Бардина М. Н. Исследование процессов сорбции галлия и германия на осадке состава $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 63–67. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.009.

Original article

STUDY OF SORPTION PROCESSES OF GALLIUM AND GERMANIUM ON SEDIMENT OF COMPOSITION $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$

Anastasia A. Belozerova¹, Anna V. Mayorova², Maria N. Bardina³

^{1–3}*Institute of Metallurgy of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia*

¹*aa_belozerova@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-1143-9209>*

²*imeturooran@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9016-1358>*

³*maskooooy@mail.ru*

Abstract

Experimental isotherms of gallium and germanium adsorption on sediments of the composition $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$ were obtained. The adsorption characteristics were calculated and the mechanism of the process of coprecipitation of gallium and germanium on sediments after separation from macrocomponents (Fe, W, Mo, Cr, Ti, Ni, Al, Cu, Co) was proposed.

Keywords:

gallium, germanium, adsorption

Acknowledgments:

the research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation (project No. 23-23-00138). The authors express their gratitude to the Ural-M Collective Use center.

Funding:

RNF Grant No. 23-23-00138.

For citation:

Belozerova A. A., Mayorova A. V., Bardina M. N. Study of sorption processes of gallium and germanium on sediment of composition $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$ // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 63–67. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.009.

Введение

По причине спектральных наложений от компонентов матрицы прямое атомно-эмиссионное с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) определение галлия и германия в металлургических материалах невозможно и требуется их предварительное отделение от хрома, вольфрама, молибдена,

никеля, кобальта и др. Имеются сведения о возможности отделения аналитов от макроколичеств кобальта, никеля, меди, железа с помощью фторида натрия [1]. Данную процедуру использовали для отделения галлия и германия от макрокомпонентов (Fe, W, Mo, Cr, Ti, Ni, Al, Cu, Co). Ранее были найдены оптимальные условия, при которых наблюдается полное соосаждение Ga, Ge на осадке $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$ и их отделение от макрокомпонентов, однако после процедуры осаждения макрокомпонентов полностью извлечь аналиты из осадка для их последующего ИСП-АЭС определения не удаётся (степень извлечения галлия и германия из осадка составляет не более 95 % от исходного содержания). Для полного извлечения аналитов необходимо понимания механизма процесса сорбции галлия и германия на осадке $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$.

Целью данной работы являлось изучение процессов сорбции галлия и германия на осадке состава $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$.

Результаты исследований

Для построения изотерм адсорбции были приготовлены модельные растворы, содержащие Ga (III) и Ge (IV) в диапазоне концентраций от 1 до 100 мг/дм³ и ионы макрокомпонентов Fe (III), W (VI), Mo (VI), Cr (III), Ti (IV), Ni (III), Al (III), Cu (II), Co (II), концентрация которых составляла 200 мг/дм³. Модельный раствор объёмом 25 см³ помещали во фторопластовый стакан, затем добавляли 20 см³ смеси концентрированных азотной и хлорной кислот (3:1) и 1 см³ фтороводородной кислоты (40 мас. %). Добавляли 10 см³ раствора иона Fe (III) (с концентрацией Fe (III) 20 г/дм³). Для отделения макрокомпонентов pH доводили до значений 0–0,3 с использованием индикаторной бумаги, приливая порциями, при постоянном перемешивании 2 М раствор NaOH, затем порциями добавляли 10 г реагента-осадителя NaF.

Растворы оставляли при комнатной температуре и выдерживали их в течение 15 мин до образования осадка. Полученный осадок отфильтровывали через фильтр «белая лента», многократно промывали горячей дистиллированной водой — для перехода отделяемых макрокомпонентов в фильтрат. Полученные фильтраты переносили в мерную колбу объёмом 250 см³, разбавляли дистиллированной водой до метки и перемешивали. Содержание галлия и германия в исходных модельных растворах и фильтратах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Optima 2100 DV фирмы Perkin Elmer. Для измерения эмиссии использовали спектральные линии Ga I 294,364 и Ge I 265,118 нм. Растворы для градуировки ИСП-АЭС спектрометра готовили разбавлением стандартных образцов состава растворов ионов Ga (III) и Ge (IV) с концентрацией 1 мг/см³ в диапазоне концентраций 0,1–10,0 мг/дм³.

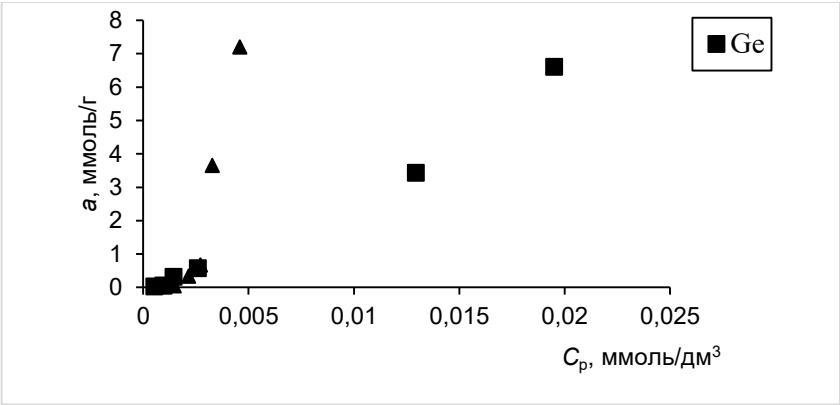
Полученные осадки макрокомпонентов были исследованы с использованием рентгеновского дифракционного анализа (РДА), выполняемого с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (Япония) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с использованием графитового монохроматора. Мощность на рентгеновской трубке — 2 кВт, напряжение U — 40,0 кВ, ток I — 30,0 мА, размеры фокуса — 1,0×10 мм, внешний стандарт — порошок кремния. Съёмка дифракционного спектра проводилась в угловом диапазоне 2Θ , равном 2–80°, в пошаговом режиме с шагом сканирования $\Delta\Theta$ — 0,03° и длительностью накопления импульсов в течение 2 с.

Качественный и количественный анализы проводились с использованием международной картотеки ICDD (The International Centre for Diffraction Data) версия PDF-2, которая включает программный пакет для первичной обработки дифрактограмм, автоматического поиска фаз и выполнения количественного анализа. Встроенная программа полуколичественного анализа использует метод корундовых чисел.

По результатам РДА установлено, что осадки содержат основные фазы: Na_3FeF_6 , NaF, NaHF_2 .

Микроскопические исследования (РЭМ) и электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 40 с энергодисперсионным спектрометром INCA X-Act (Oxford Instruments).

Установлено, что исследуемые осадки представлены в виде агломератов размером 5–200 мкм.



Экспериментальные изотермы адсорбции галлия и германия на осадке $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$

Таблица 1

Модели, применяемые для описания изотерм адсорбции галлия и германия на осадке $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$

Модель	Уравнение	Линейная форма
Ленгмюра [2]	$a = \frac{a_m K_L C_p}{(1 + K_L C_p)}$	$\frac{C_p}{a} - \frac{1}{a_m K_L} + \frac{C_p}{a_m}$
Фрейндлиха [2]	$a = K_F C_p^{\frac{1}{n}}$	$\ln a = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_p$
Дубинина — Радускевича [2]	$\varepsilon = R_0 T \ln \left(1 + \frac{1}{C_p} \right)$ $a = a_m \exp(-k\varepsilon^2)$	$\ln a = \ln a_m - k\varepsilon^2$
Брунауэра — Эмметта — Теллера (БЭТ) [3]	$a = \frac{a_m K_{\text{БЭТ}} C_p C_s}{(C_s - C_p) [C_s + (K_{\text{БЭТ}} - 1) C_p]}$	$\frac{C_p}{a(C_s - C_p)} =$ $= \frac{1}{a_m K_{\text{БЭТ}}} + \frac{(K_{\text{БЭТ}} - 1) C_p}{a_m K_{\text{БЭТ}} C_s}$

Примечания: a — количество сорбируемого Ga или Ge, ммоль/г; C_p — равновесная концентрация Ga или Ge в растворе, ммоль/дм³; K_L — константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции, дм³/ммоль; n — константа изотермы Фрейндлиха, показывающая интенсивность сорбции; K_F — константа изотермы Фрейндлиха, соответствующая сорбционной ёмкости, (ммоль/г)·(л/ммоль)^{1/n}; ε — потенциал адсорбции, отражающий изменение свободной энергии для перемещения молекулы из раствора к адсорбируемой области, (кДж/моль), a_m — адсорбционная ёмкость сорбента при насыщении, k — константа, связанная с энергией адсорбции (моль²/кДж²); $K_{\text{БЭТ}}$ — константа уравнения БЭТ, г/ммоль; C_s — предельная концентрация F в растворе, (г/100 г воды, растворимость NaF при данной температуре).

Для проведения количественного элементного анализа изготовили таблетки из исходных порошков в пресс-форме диаметром 1 см и давлением 40 кН. Исследуемую поверхность таблеток перед измерениями подвергли шлифовке на мелкой наждачной бумаге. По полученным данным установлено, что образцы представлены в виде смеси не менее трёх фаз. При помощи РСМА установлен элементный состав этих фаз. В основной состав фаз входит натрий, фтор, железо, а вольфрам, галлий, германий в следовых количествах. На рисунке представлены экспериментально полученные изотермы

адсорбции галлия и германия на осадке $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$. Для предположения механизма адсорбции галлия и германия на осадке $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$ были изучены различные модели равновесных изотерм адсорбции. В табл. 1 представлены рассматриваемые модели и их линейные формы.

Адсорбционные параметры уравнения Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича, БЭТ были рассчитаны из наклона прямых на графике в соответствующих координатах линейного уравнения и представлены в табл. 2. Из последней видно, что для описания процесса адсорбции галлия и германия на осадке состава $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$ лучше всего подходят модели Дубинина — Радушкевича и Фрейндлиха (наибольший коэффициент корреляции (R^2) в координатах линейного уравнения). Модель Ленгмюра и БЭТ не подходят для описания данного процесса (наименьшее значение R^2). Из полученных данных можно предположить, что на поверхности осадка находится мало активных адсорбционных центров с одинаковой энергией.

Таблица 2

Рассчитанные значения адсорбционных параметров
моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина — Радушкевича и БЭТ

Модель	Параметр модели	Ga	Ge
Ленгмюра	K_L , л/ммоль	265,0	44,99
	a_m , ммоль/г	0,10	1,92
	R^2	0,71	0,37
Фрейндлиха	K_F , (ммоль/г)·(л/ммоль) ^{1/n}	65,55	189,6
	1/n	0,24	1,45
	R^2	0,97	0,96
Дубинина — Радушкевича	k , моль ² /кДж ²	0,072	0,030
	E , кДж/моль	2,6	4,1
	R^2	0,96	0,98
БЭТ	$K_{\text{БЭТ}}$, г/ммоль	1112,1	1,38
	a_m , ммоль/г	9,99	9,09
	R^2	0,35	0,06

Полученные результаты косвенно доказывают, что поверхность осадка $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$ является гетерогенной: активные центры обладают разными величинами энергии.

Модель Дубинина — Радушкевича может быть использована для расчёта средней свободной энергии адсорбции по уравнению

$$E = (-2k)^{-0,5}.$$

По численному значению величины E в уравнении изотермы Дубинина — Радушкевича можно судить о природе сил взаимодействия между галлием, германием и активными центрами на поверхности осадка и определить, является ли закрепление ионов физическим процессом или же оно имеет химический характер. Рассчитанное значение E для галлия и германия составляет 2,6 и 4,1 кДж/моль соответственно. В этом случае, согласно теории [4], закрепление галлия и германия в микропорах осадка носит физический характер ($E < 8$ кДж/моль).

Выводы

Экспериментально получены изотермы адсорбции галлия и германия на осадке состава $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$. Экспериментальные изотермы адсорбции аппроксимируются моделями Дубинина — Радушкевича и Фрейндлиха. Значения величин средней свободной энергии адсорбции галлия и германия на осадке составили менее 8 кДж/моль. Можно предположить, что процесс закрепления галлия и германия на осадке $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$ носит физический характер.

Список источников

1. Майорова А. В., Белозерова А. А., Бардина М. Н. Процедура осаждения макрокомпонентов при определении селена и теллура в металлургических материалах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Журнал аналитической химии. 2021. Т. 76, № 8. С. 691–700.
2. Ayawei N., Ebelegi A. N., Wankasi D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms // Journal of Chemistry. 2017. Id. 3039817.
3. Zhang C., Lu N. Augmented Brunauer-Emmett-Teller Equation for Water Adsorption on Soils // Vadose Zone Journal. 2019. Vol. 18. P. 1-12.
4. Цивадзе А. Ю., Русанов А. И., Фомкин А. А. Физическая химия адсорбционных явлений. М.: Граница, 2011. 304 с.

References

1. Maiorova A. V., Belozeroва A. A., Bardina M. N. Procedura osazhdeniya makrokomponentov pri opredelenii selena i tellura v metallurgicheskikh materialah metodom atomno-emissionnoy spektrometrii s induktivno svyazannoy plazmoj [A procedure for the deposition of macrocomponents in the determination of selenium and tellurium in metallurgical materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry]. *Zhurnal analiticheskoy himii* [Journal of Analytical Chemistry], 2021, Vol. 76, No. 8, pp. 691–700. (In Russ.).
2. Ayawei N., Ebelegi A. N., Wankasi D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017, id. 3039817.
3. Zhang C., Lu N. Augmented Brunauer-Emmett-Teller Equation for Water Adsorption on Soils. *Vadose Zone Journal*, 2019, Vol. 18, pp. 1–12.
4. Tsivadze A. Yu., Rusanov A. I., Fomkin A. A. *Fizicheskaya himiya adsorbtsionnykh yavlenij* [Physical chemistry of adsorption phenomena]. Moscow, Granitsa, 2011, 304 p.

Информация об авторах

А. А. Белозерова — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
М. В. Майорова — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
М. Н. Бардина — инженер.

Information about the authors

A. A. Belozeroва — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
M. V. Mayorova — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
M. N. Bardina — Engineer.

Статья поступила в редакцию 02.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 02.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 544.723
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.010

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ МЫШЬЯКА И СУРЬМЫ МОДИФИЦИРОВАННЫМ МОНТМОРИЛЛОНИТОМ

**Анастасия Анатольевна Белозерова¹, Денис Павлович Ординарцев²,
Надежда Викторовна Печищева³, Константин Юрьевич Шуняев⁴**

^{1–4}Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

¹aa_belozerova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1143-9209>

²denis_ordinartsev@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4216-4770>

³pechischeva@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7281-1342>

⁴k_shun@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1530-5988>

Аннотация

Изучена кинетика сорбции ионов As (III) и Sb (III) модифицированным монтмориллоном. Применение моделей химической кинетики показало, что вклад в общую скорость процесса вносит стадия химического взаимодействия ионов As (III) и Sb (III) с функциональными группами модифицированного алюмосиликата.

Ключевые слова:

мышьяк, сурьма, модифицированный монтмориллонит, кинетика

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук № 122013100200-2 с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № 122013100200-2.

Для цитирования:

Кинетика сорбции ионов мышьяка и сурьмы модифицированным монтмориллоном / А. А. Белозерова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 68–72. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.010.

Original article

KINETICS OF SORPTION OF ARSENIC AND ANTIMONY IONS BY MODIFIED MONTMORILLONITE

Anastasia A. Belozeroval¹, Denis P. Ordinartsev², Nadezhda V. Pechishcheva³, Konstantin Yu. Shunyaev⁴

^{1–4}Institute of Metallurgy of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia

¹aa_belozerova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1143-9209>

²denis_ordinartsev@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4216-4770>

³pechischeva@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7281-1342>

⁴k_shun@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1530-5988>

Abstract

The kinetics of sorption of As (III) and Sb (III) ions by modified montmorillonite was studied. The use of chemical kinetics models showed that the stage of chemical interaction of As (III) and Sb (III) ions with the functional groups of the modified aluminosilicate contributes to the overall rate of the process.

Keywords:

arsenic, antimony, modified montmorillonite, kinetics

Acknowledgments:

the article was carried out with the support of the federal budget on the topic of the state assignment of the Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences No. 122013100200-2 using the equipment of the Ural-M Central Research center.

Funding:

State assignment on the topic of research No. 122013100200-2.

For citation:

Kinetics of sorption of arsenic and antimony ions by modified montmorillonite / A. A. Belozeroval [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 68–72. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.010.

Введение

Известно, что превышение предельно допустимых концентраций мышьяка и сурьмы в окружающей среде, питьевой воде и продуктах питания способно вызвать у людей заболевания различной степени тяжести. Опасное воздействие мышьяка и сурьмы на человека в основном обусловлено потреблением загрязнённой воды. Присутствие этих элементов в природной воде связано с выщелачиванием из горных пород, отложений и техногенных отходов, при этом хорошо известно, что As (III) и Sb (III) более токсичны, чем As (V) и Sb (V) [1].

Достаточно хорошо зарекомендовали себя для очистки водных растворов от мышьяка и сурьмы сорбенты на основе монтмориллонита (ММ) [2–3].

Целью данной работы являлось изучение кинетики сорбции мышьяка (III) и сурьмы (III) на модифицированном монтмориллоните.

Результаты исследований

Синтез монтмориллонита, модифицированного катионным поверхностно-активным веществом (КПАВ) и наночастицами Fe_3O_4 , производили по методике [4]. В качестве исходных материалов были использованы: монтмориллонит $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ММ) BP®-183-FJ, содержание основного вещества — 98 %, КПАВ — додецилдиметилбензиламмония хлорид $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NCl}$. Все остальные реагенты были аналитической чистоты. На протяжении всего эксперимента использовали воду, очищенную на установке УПВА-5.

Исходный раствор концентрацией 1000 мг/дм^3 , содержащий арсенит- и антимонит-ионы, готовили растворением точной навески As_2O_3 (ч., ООО «Новые технологии») и Sb_2O_3 (х. ч., ООО «Химприбор-СПб») в воде в щелочной среде и доводили объём раствора до $0,2 \text{ дм}^3$ в стандартной мерной колбе.

Значение pH устанавливали при помощи иономера И160-МИ (ООО «Измерительная техника») посредством добавления растворов $0,1$ и 1 М HCl (о. с. ч., ООО «СИГМА-ТЕК») и $0,1$ и 1 М NaOH (ч. д. а., ООО «УфаХимПроект»). Изучение кинетики сорбции As (III) и Sb (III) проводили в статических условиях методом ограниченного объёма при pH 4, оптимальное значение pH было установлено ранее [2, 5]. Навеску модифицированного ММ (ММ:КПАВ: Fe_3O_4) помещали в пробирку с раствором объёмом 25 см^3 , содержащим ионы мышьяка или сурьмы (концентрация — 10 мг/дм^3). Сорбцию проводили при оптимальных условиях (масса сорбента $0,25 \text{ г}$ — для мышьяка, $0,40 \text{ г}$ — для сурьмы). Далее пробирку помещали в ротационный смеситель, проводили процесс сорбции определённое время ($0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 180 \text{ мин}$), затем добавляли $0,3 \text{ см}^3$ коагулянта — полиакриламид линейный неионогенный (молярная масса $2,5 \text{ МД}$) и отфильтровывали. Содержание мышьяка и сурьмы в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре SpectroBlue фирмы SPECTRO Analytical Instruments. Спектральные линии — As I $189,042$ и Sb I $206,833 \text{ нм}$. Растворы для калибровки спектрометра готовили разбавлением аттестованных стандартных образцов растворов ионов As (III) и Sb (III) с концентрацией $0,1$ и $1,0 \text{ мг/см}^3$ соответственно.

Количество адсорбированного As (III) или Sb (III) на 1 г сорбента (A — количество сорбированного вещества в момент достижения сорбционного равновесия, мг/г) рассчитывали по формуле

$$A = \frac{(C_0 - C_p)V}{m}, \quad (1)$$

где V — объём раствора, дм^3 ; m — масса сорбента, г ; C_0 — исходное содержание As (III) или Sb (III) в растворе, мг/дм^3 ; C_p — равновесное содержание As (III) или Sb (III) в растворе, мг/дм^3 .

Для обработки полученных экспериментальных данных по кинетике сорбции использовали модели псевдо-первого порядка (2), псевдо-второго порядка (3) и Еловича (4) [6], которые в линейной форме представлены следующими уравнениями:

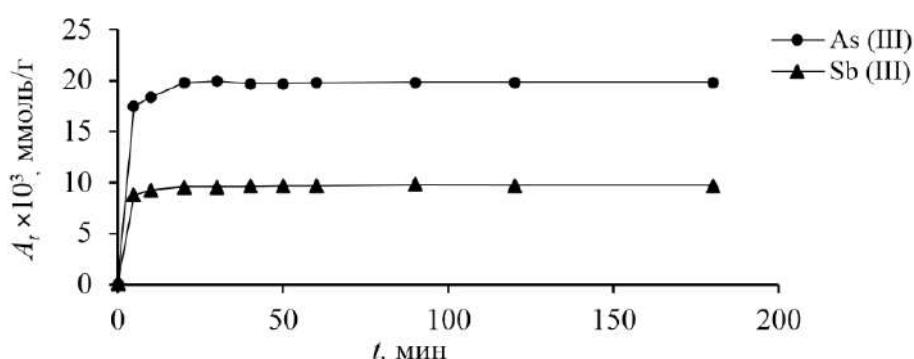
$$\ln (A - A_t) = \ln A - k_1 t \ln a = \ln a_m - k_2 t; \quad (2)$$

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A^2} + \frac{t}{A}; \quad (3)$$

$$A_t = \frac{1}{\beta} \ln (\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t, \quad (4)$$

где A_t — количество сорбированного вещества в момент времени t , мг/г; k_1 — константа скорости сорбции Псевдо-первого порядка, 1/мин; k_2 — константа скорости сорбции псевдо-второго порядка, г/мг·мин; α — константа начальной скорости адсорбции, мг/г·мин; β — десорбционная константа, г/мг; t — время, мин.

Кинетические кривые сорбции ионов As (III) и Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ изображены на рисунке. Из полученных зависимостей видно, что равновесие в системе «ион As (III)/Sb (III) — сорбент» достигается для ионов As (III) в течение 60 мин, для ионов Sb (III) — 90 мин.



Кинетические кривые сорбции ионов As (III) и Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄.

Условия измерений: $C_{As(III)/Sb(III)}$ — 10 мг/дм³, pH — 4, T — 298 ± 2 К

Математическая модель химической кинетики, наилучшим образом описывающая интегральные кинетические кривые, была определена путём сравнения коэффициентов корреляции (R^2) зависимостей в линейных координатах моделей псевдо-первого, псевдо-второго порядков и Еловича. Наилучшим образом сорбция ионов As (III) и Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ описывается моделью химической кинетики псевдо-второго порядка (табл.), предполагающей, что химическая реакция лимитирует процесс сорбции; по-видимому, это связано с химическим взаимодействием ионов As (III) и Sb (III) с функциональными группами модифицированного алюмосиликата [3].

Результаты обработки кинетических кривых сорбции ионов As (III) и Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ моделями химической кинетики

Ион	Коэффициент корреляции R^2		
	Модель псевдо-первого порядка	Модель псевдо-второго порядка	Модель Еловича
As (III)	0,55	1,00	0,67
Sb (III)	0,90	1,00	0,81

Выводы

Изучение кинетических кривых сорбции ионов As (III) и Sb (III) ММ: КПАВ:Fe₃O₄ из раствора показало, что равновесие в системе «ион-сорбент» достигается для ионов As (III) в течение 60 мин, для ионов Sb (III) — 90 мин. Наилучшим образом сорбция ионов As (III) и Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ описывается моделью химической кинетики псевдо-второго порядка.

Список источников

1. Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption / G. Ungureanu [et al.] // J. Environ. Manag. 2015. Vol. 151. P. 326–342.
2. Очистка водных растворов от As (III) и As (V) с использованием модифицированного монтмориллонита / А. А. Белозерова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23 (5). С. 858–867.
3. Anjum A., Datta M. Adsorptive Removal of Antimony (III) Using Modified Montmorillonite: A Study on Sorption Kinetics // J. Anal. Sci., Methods Instrum. 2012. Vol. 2 (3). P. 167–175.
4. Removal of Cr (VI) from wastewater by modified montmorillonite in combination with zero-valent iron / D. P. Ordinartsev [et al.] // Hydrometallurgy. 2022. Vol. 208. Id. 105813.
5. Сорбция Sb (III) из растворов с использованием модифицированного монтмориллонита / И. А. Холманских [и др.] // Физика. Технологии. Инновации: тез. докл. X Междунар. молодёжной науч. конф., посвящённой 120-летию со дня рождения академиков И. В. Курчатова и А. П. Александрова (Екатеринбург, 15–19 мая 2023 г.). Екатеринбург: Изд-во АМБ, 2023. С. 483–484.
6. Highly efficient removal of antimonite (Sb (III)) from aqueous solutions by organoclay and organozeolite: kinetics and isotherms / S. Bagherifam [et al.] // Appl. Clay Sci. 2021. Vol. 203. ID 106004.

References

1. Ungureanu G., Santos S., Boaventura R., Botelho C. Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. Journal of Environmental Management, 2015, Vol. 151, pp. 326–342.
2. Belozeroва А. А., Печихичева Н. В., Ordinartsev D. P., Kholmanskikh I. A., Shunyaev K. Yu. Ochistka vodnyh rastvorov ot As (III) i As (V) s ispol'zovaniem modifitsirovannogo motmorillonita [Purification of aqueous solutions from As (III) and As (V) using modified motmorillonite]. Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy [Sorption and chromatographic processes], 2023, Vol. 23, No. 5, pp. 858–867. (In Russ.).
3. Anjum A., Datta M. Adsorptive Removal of Antimony (III) Using Modified Montmorillonite: A Study on Sorption Kinetics. Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation, 2012, Vol. 2, No. 3, pp. 167–175.
4. Ordinartsev D. P., Pechishcheva N. V., Estemirova S. Kh., Kim A. V., Shunyaev K. Yu. Removal of Cr (VI) from wastewater by modified montmorillonite in combination with zero-valent iron. Hydrometallurgy, 2022, Vol. 208, id. 105813.
5. Kholmanskikh I. A., Belozeroва А. А., Ordinartsev D. P., Pechishcheva N. V., Shunyaev K. Yu. Sorbciya Sb (III) iz rastvorov s ispol'zovaniem modifitsirovannogo montmorillonita [Sorption of Sb (III) from solutions using modified montmorillonite]. Fizika. Tekhnologii. Innovacii: tezisy dokladov X Mezhdunarodnoj molodezhnoj nauchnoj konferencii, posvyashchennoj 120-letiyu so dnya rozhdeniya akademikov I. V. Kurchatova i A. P. Aleksandrova (Ekaterinburg, 15–19 maya 2023 g.) [Physics. Technologies. Innovations: abstracts of the X International Youth Scientific Conference dedicated to the 120th anniversary of the birth of academicians I. V. Kurchatov and A. P. Alexandrov]. Ekaterinburg, AMB Publishing House, 2023, pp. 483–484.

6. Bagherifam S., Brown T. C., Fellows C. M., Naidu R., Komarneni S. Highly efficient removal of antimonite (Sb (III)) from aqueous solutions by organoclay and organozeolite: kinetics and isotherms. Applied Clay Science, 2021, Vol. 203, id. 106004.

Информация об авторах

А. А. Белозерова — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
Д. П. Ординарцев — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
Н. В. Печищева — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;
К. Ю. Шуняев — доктор химических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

A. A. Belozeroва — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
D. P. Ordinartsev — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
N. V. Pechishcheva — PhD (Chemistry), Leading Researcher;
K. Yu. Shunyaev — Dr. Sc. (Chemistry), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 04.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 04.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 535.375.54
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.011

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ ПО ИК-СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ В ОБЛАСТИ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Любовь Александровна Бобрева

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия
l.bobreva@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5367-295X>*

Аннотация

Методом ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний OH-групп исследованы кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 и 0,46 мас. %). Установлено, что полосы поглощения на ИК-спектре связаны с нарушением стехиометрии в кристалле вследствие дефицита лития и образования точечных дефектов (V_{Li} , Nb_{Li} и др.). При наличии таких дефектных центров и атома водорода, связанного с атомом кислорода водородной связью, в структуре кристалла формируются комплексные дефекты $V_{\text{Li}}\text{-OH}$, $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-OH}$ и др. Вхождение легирующей примеси меди приводит к существенной деформации кислородного октаэдра из-за большого ионного радиуса катиона Cu^{2+} и увеличения длин O-O связей. На ИК-спектре регистрируется новая полоса поглощения с частотой 3487 см^{-1} , соответствующая комплексному дефекту $V_{\text{Li}}\text{-OH}$. Расчёт объёмной концентрации OH-групп показал их наибольшее значение для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 мас. %) и наименьшее для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,46 мас. %), что связано с изменением локализации катионов меди в структуре кристалла и формированием комплексных дефектов: $\text{Cu}^{3+}\text{-OH}$ и $V_{\text{Li}}\text{-OH}$.

Ключевые слова:

ниобат лития, ИК-спектры, OH-группы, легирование, комплексные дефекты

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0016.

Для цитирования:

Бобрева Л. А. Исследование структурных особенностей кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ по ИК-спектрам поглощения в области валентных колебаний водородных связей // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 73–78. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.011.

Original article

STUDY OF STRUCTURAL FEATURES OF $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ CRYSTALS BY IR ABSORPTION SPECTRA IN THE REGION OF STRETCHING VIBRATIONS OF HYDROGEN BONDS

Lyubov A. Bobreva

*I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia
l.bobreva@ksc.ru <http://orcid.org/0000-0001-9686-0563>*

Abstract

Single crystals $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0.015 wt.%) and $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0.46 wt.%) were studied by IR absorption spectroscopy in the area of valent vibrations of OH-groups. It was found that the absorption bands in the IR spectrum are associated with related to stoichiometry disturbances in the crystal due to the presence of point defects (V_{Li} , Nb_{Li}) and complex $V_{\text{Li}}\text{-OH}$ defects formed with them. The inclusion of a copper dopant leads to a significant deformation of the oxygen octahedron due to the large ionic radius of the Cu^{2+} cation and an increase in the O-O lengths. A new absorption band with a frequency of 3487 cm^{-1} , corresponding to the $V_{\text{Li}}\text{-OH}$ complex defect, is recorded in the IR spectrum. Calculation of the volume concentration of OH groups showed the highest value for the $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ crystal (0.015 wt.%) and the lowest for $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0.46 wt.%), which is associated with a change in the localization of copper cations in the crystal structure and the formation of complex defects: $\text{Cu}^{3+}\text{-OH}$ and $V_{\text{Li}}\text{-OH}$.

Keywords:

lithium niobate, single crystal, IR spectra, OH groups, doping, complex defects

Funding:

the state assignment on the topic of research No. FMEZ-2022-0016.

For citation:

Bobreva L. A. Study of structural features of $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ crystals by ir absorption spectra in the region of stretching vibrations of hydrogen bonds // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 73–78. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.011.

Кристалл ниобата лития (LiNbO_3) принадлежит к нестехиометрическим фазам переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме [1]. Фоторефрактивную чувствительность кристалла LiNbO_3 можно повысить с помощью легирования примесями переходных металлов (Fe, Cu, Cr). Введение фоторефрактивных ионов влияет на фотоэлектрический эффект. Такие кристаллы могут быть использованы для создания голографических устройств, способных сохранять данные [2].

Кристаллы LiNbO_3 , как правило, обладают высокой степенью дефектности, главным образом это дефекты замещения атомов лития атомами ниобия (Nb_{Li}) внутри кислородного октаэдра. В идеальном стехиометрическом кристалле последовательность чередования катионов вдоль полярной оси имеет вид: $[\text{Li}]-[\text{Nb}] - [\square]$ ($\square$ — вакантный октаэдр) [1]. В структуре катионной подрешётки идеального кристалла конгруэнтного состава нарушен порядок расположения катионов, в ней присутствуют ещё и точечные дефекты. Отрицательно заряженные точечные дефекты (V_{Li}) образуются вследствие дефицита лития в структуре кристалла. Формирование положительно заряженных точечных дефектов (Nb_{Li}) связано с избытком ниобия в кристаллической решётке LiNbO_3 [1]. Введение легирующей примеси вносит изменения в расположении катионов вдоль полярной оси Z , в кристаллической структуре LiNbO_3 легирующая примесь при этом может занимать как позиции катионов Li и Nb, так и свободный октаэдр, тем самым позволяя направленно изменять свойства кристалла LiNbO_3 [1–3].

Дефектную структуру кристалла LiNbO_3 можно исследовать методом ИК-спектроскопии в области валентных колебаний водородных связей. Вхождение легирующих примесей как в основные позиции катионов Li, Nb, так и в свободный октаэдр влияет на интенсивность и число полос поглощения на ИК-спектре вследствие изменения длины связи (Me-O и O-O) и искажения кислородного каркаса. При увеличении концентрации допирующей примеси выше концентрационного порога, при котором наблюдается перестройка катионной подрешётки кристалла, возможно появление новых полос поглощения в колебательном спектре.

В искажённой кислородной плоскости имеется три длины O-O связи (272, 288 и 336 пм), на которых может расположиться атом водорода, присутствующий в структуре кристалла, выращенного в воздушной атмосфере. Атом водорода, образуя водородную связь с атомом кислорода, формирует дефект в виде гидроксильного комплекса OH^- . Присутствие атома водорода в структуре кристалла LiNbO_3 приводит к изменениям основных параметров полос поглощения на ИК-спектре в области валентных колебаний OH^- -групп. Это происходит за счёт того, что атом водорода имеет малый размер и обладает высокой чувствительностью к изменениям кристаллического поля, возникающим при изменении отношения Li/Nb и легировании кристалла. Присутствие атомов водорода в структуре кристалла LiNbO_3 приводит к образованию с основными (Li^+ и Nb^{5+}) и легирующими катионами (Me) комплексных дефектов: $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$, $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-OH}$, Me-OH , Me-OH-Me [2, 4].

Цель данной работы — методом спектроскопии ИК-поглощения в области валентных колебаний водородной связи исследовать особенности локализации легирующей примеси Cu^{2+} и их влияние на комплексные дефекты, связанные с OH^- -группами в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 и 0,46 мас. %).

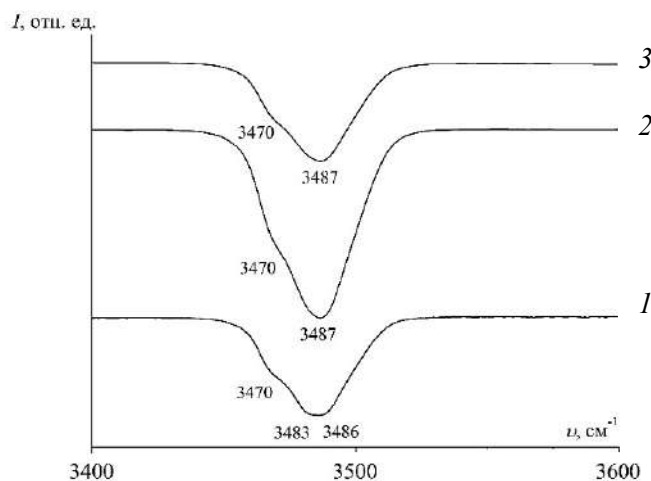
Методика эксперимента

Кристаллы выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского по единой методике на установке «Кристалл-2». Применялся метод прямого легирования конгруэнтного расплава, когда легирующая примесь вводится в расплав в виде соответствующего оксида квалификации о. с. ч. Подробно методика роста кристаллов и приготовления шихты описана в работе [3]. Кристаллические образцы для исследований имели форму прямоугольных параллелепипедов (размеры $\sim 8 \times 7 \times 6$ мм³) с рёбрами, совпадающими по направлению с кристаллофизическими осями X , Y , Z , где ось Z — полярная ось кристалла. Грани параллелепипедов тщательно полировались. Регистрация спектров производилась с помощью спектрометра Bruker VERTEX 70х.

Результаты и их обсуждение

Легированные кристаллы конгруэнтного состава обладают широкой полосой поглощения на ИК-спектре, состоящей из нескольких перекрывающихся компонентов. Многокомпонентность полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям OH^- -групп связана с разным расположением атомов водорода в структуре кристалла LiNbO_3 [2, 4]. На положение атома водорода влияет отношение R (Li/Nb) и концентрация легирующей примеси. Полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям OH^- -групп, можно разделить на несколько групп по диапазонам частот. К первой группе относятся полосы поглощения с частотой $3465\text{--}3490\text{ см}^{-1}$, связанные с нарушением стехиометрии кристалла вследствие формирования точечных дефектов $\text{V}_{\text{Li}}\text{Nb}_{\text{Li}}$. Диапазон частот полос поглощения второй группы на ИК-спектре $3490\text{--}3590\text{ см}^{-1}$ относится к образованию комплексных дефектов ($\text{Me}_{\text{Nb}}\text{--OH}$, $\text{Me}_{\text{Li}}\text{--OH--Me}_{\text{Nb}}$), формирующихся в результате изменения механизма вхождения легирующей примеси в структуру кристалла. К третьей группе с частотой $3100\text{--}3450$ и $3550\text{--}3580\text{ см}^{-1}$ относятся полосы поглощения, связанные с формированием в структуре легированных кристаллов кислородно-октаэдрических кластеров.

На рисунке приведены спектры ИК-поглощения монокристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 и 0,46 мас. %). Все наблюдаемые нами полосы поглощения имеют одинаковую поляризацию, перпендикулярную сегнетоэлектрической оси Z . В таблице приведены значения параметров линий спектров ИК-поглощения исследуемых кристаллов в области частот, соответствующих валентным колебаниям OH^- -групп. Регистрируемые полосы поглощения связаны с отклонением состава кристалла LiNbO_3 от стехиометрического, вследствие дефицита катионов Li^+ в его структуре [2, 3]. В кристалле конгруэнтного состава отношение R (Li/Nb) меньше единицы. Согласно сплит-модели Li -вакансий, в структуре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ будут появляться точечные дефекты: отрицательно заряженные V_{Li}^- (вакансии Li) и положительно заряженные $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ (катионы Nb , расположенные в позициях катионов Li). Один точечный дефект ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$) приводит к появлению четырёх вакансий в позициях лития (V_{Li}^-) [5]. Отрицательно заряженный точечный дефект (V_{Li}^-) притягивает атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, и формирует комплексный дефект $\text{V}_{\text{Li}}\text{--OH}$, на ИК-спектре ему соответствуют полосы поглощения в диапазоне частот $3465\text{--}3490\text{ см}^{-1}$ (см. рис. и табл.).



Спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп монокристаллов:
1 — $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$; 2 — $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 мас. %); 3 — $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,46 мас. %)

Медь является фоторефрактивной легирующей добавкой, поскольку под действием света ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$) изменяет заряд [6]. Таким образом, кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 и 0,46 мас. %) проявляют фоторефрактивную реакцию не только потому, что содержат внутренние дефекты с локализованными

на них электронами, как в конгруэнтном кристалле LiNbO_3 конг, но и из-за того, что ионы меди перезаряжаются под действием света [7]. На ИК-спектрах поглощения для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 мас. %) наблюдается рост интенсивности полос поглощения, для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,46 мас. %) регистрируется увеличение полуширины (см. рис. и табл.). Вхождение легирующей примеси Cu^{2+} связано с разупорядочением катионной подрешётки и заметной деформацией кислородных октаэдров за счёт увеличения длин связи О-О. На ИК-спектре регистрируется новая полоса поглощения с частотой 3487 см^{-1} , связанная с этими преобразованиями.

Параметры линий в ИК-спектрах поглощения и концентрация OH^- -групп ($\text{C}(\text{OH}^-)/\text{см}^{-3}$) в кристаллах LiNbO_3 конг, $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 и 0,46 мас. %)

Кристалл	ν	I	S	Концентрация OH^- -групп, см^{-3}
LiNbO_3 конг	3470	0,044	10,224	$3,26 \cdot 10^{17}$
	3483	0,184	23,075	
	3486	0,338	27,848	
	3490	0,060	12,510	
$\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 мас. %)	3470	0,111	14,648	$6,64 \cdot 10^{17}$
	3481	0,253	22,261	
	3487	0,130	16,372	
	3500	0,114	16,971	
$\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,46 мас. %)	3470	0,060	13,854	$3,47 \cdot 10^{17}$
	3487	0,111	20,558	
	3490	0,114	17,760	
	3501	0,050	17,675	

Трансформации, наблюдаемые на ИК-спектре, коррелируют с изменениями в спектре комбинационного рассеяния света (КРС). Колебательные спектры обладают высокой чувствительностью к изменению взаимодействий между структурными единицами, а следовательно, и к различным перестройкам структуры кристалла (в том числе к перемене состояния его дефектности), возникающим при изменении состава. В работе [7] при исследовании спектра КРС в области частот ($500\text{--}800\text{ см}^{-1}$) для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 мас. %) регистрировались две интенсивные линии с частотой 580 и 630 см^{-1} . Полуширина этих линий была больше, чем в кристалле стехиометрического состава. Это может быть связано с искажениями кислородных октаэдров NbO_6 вследствие введения в структуру кристалла катионов меди Cu^{2+} , которая имеет больший ионный радиус ($0,80\text{ Å}$), что приводит к уширению линий спектра КРС [7].

Из спектра ИК-поглощения можно рассчитать концентрацию OH^- -групп по методу Клавира [8]. Точность расчёта определяется сложностью спектра ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп.

Данные таблицы показывают, что для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 мас. %) наблюдается более высокая концентрация OH^- -групп, в кристалле LiNbO_3 конг она минимальна. Уменьшение концентрации дефектов, обусловленных присутствием OH^- -групп в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}$ (0,015 и 0,46 мас. %) связано с разными механизмами вхождения легирующей примеси в структуру кристалла. Ионные радиусы катионов Nb^{5+} ($0,66\text{ Å}$), Li^+ ($0,68\text{ Å}$) и Cu^{2+} ($0,80\text{ Å}$) почти одинаковы [9]. Катионы Cu^{2+} могут заменять основные позиции как Li , так и Nb . Это связано с высокой подвижностью катионов меди по сравнению с катионами ниобия [10]. Согласно данным [11], когда концентрация катионов Cu^{2+} не превышает (0,05 мас. %), легирующая примесь замещает не позиции Li , а основные позиции Nb . Таким образом, образуется точечный дефектный центр (Cu^{3-}). Данный дефектный центр притягивает атом водорода, формируя комплексный дефект $\text{Cu}^{3-}\text{-OH}$. Концентрация катионов меди минимальна,

поэтому не проводит к смещению полос поглощения на ИК-спектре в длинноволновую область. Некоторое количество атома водорода притягивается также к отрицательно заряженным точечным дефектам (V_{Li}^-), формируя комплексный дефект V_{Li} -ОН. Концентрация ОН-групп для кристалла $LiNbO_3:Cu$ (0,015 мас. %) будет увеличиваться за счёт образования двух видов комплексных дефектов — Cu^{3-} -ОН и V_{Li} -ОН. Увеличение концентрации легирующей примеси Cu приводит к изменению локализации катионов меди в структуре кристалла. Катионы Cu^{2+} располагаются в основных позициях Li , формируя точечный дефект Cu_{Li}^+ [11]. Таким образом, атом водорода отталкивается от положительно заряженного точечного дефекта (Cu_{Li}^+) и формируется только один вид комплексного дефекта V_{Li} -ОН, поэтому концентрация ОН-групп для кристалла $LiNbO_3:Cu$ (0,46 мас. %) уменьшается.

Заключение

Исследованы спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН-групп кристаллов $LiNbO_3:Cu$ (0,015 и 0,46 мас. %). Все наблюдаемые на ИК-спектре изменения обусловлены нарушением стехиометрии в кристаллах. Вхождение легирующей примеси Cu^{2+} связано с разупорядочением катионной подрешётки и заметной деформацией кислородных октаэдров за счёт увеличения длины связи О-О. На ИК-спектре регистрируется новая полоса поглощения с частотой 3487 см^{-1} соответствующая комплексному дефекту V_{Li} -ОН. Расчет объёмной концентрации ОН-групп показал наименьшее значение для кристалла $LiNbO_3:Cu$ (0,46 мас. %) и наибольшее — для $LiNbO_3:Cu$ (0,015 мас. %) из-за изменения локализации катионов меди в структуре кристалла и формирования двух видов комплексных дефектов: Cu^{3-} -ОН и V_{Li} -ОН.

Список источников

1. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров [и др.]. М.: Наука, 2003. 256 с.
2. Growth, defect structure, and THz application of stexiometric lithium niobate / K. Lengyel [et al.] // Applied Physics Reviews. 2015. Vol. 2. P. 040601–040628.
3. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития / М. Н. Палатников [и др.]. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 241 с.
4. Hydrogen in lithium niobate / J. M. Cabrera [et al.] // Advances in Physics. 1996. Vol. 45, No. 5. P. 349–392.
5. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions / N. Iyi [et al.] // Journal Solid State Chemistry. 1992. Vol. 101. P. 340–352.
6. Raman spectra of copper-doped lithium niobate crystals as a function of excitation wavelength / A. A. Kruk [et al.] // J. Appl. Spectrosc. 2014. Vol. 1. P. 1–6.
7. Photorefractive properties of lithium niobate single crystals doped with copper / N. V. Sidorov [et al.] // J. Appl. Spectrosc. 2013. Vol. 80. P. 226–23.
8. Klauer S., Wohlecke M., Kapphan S. Influence of the H-D isotopic substitution on the protonic conductivity in $LiNbO_3$ crystal // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45. P. 2786–2799.
9. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. Vol. 32. P. 751–767.
10. Kuang M.-Q., Wu Sh.-Y., Zhang H.-M. Theoretical studies on the local structure and spin Hamiltonian parameters for the orthorhombic Cu^{2+} center in $LiNbO_3$ // Optik. 2012. Vol. 123, No. 18. P. 1601–1604.
11. Tsuboi T., Grinberg M., Kaczmarek S. M. Site symmetries of Cu ions in $LiNbO$ crystals // J. Alloys and Compounds. 2002. Vol. 341. P. 333–337.

References

1. Sidorov N. V., Volk T. R., Mavrin B. N., Kalinnikov V. T. *Niobat litiya: defecty, fotorefractciya, kolabatelniy spektr, polyaritony* [Lithium Niobate: Defects, Photorefraction, Vibrational Spectra Polaritons]. Moscow, Nauka, 2003, 255 p.

2. Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfavi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgar K. Growth, defect structure, and THz application of стехиометрический литий ниобат. *Applied Physics Reviews*, 2015, Vol. 2, P. 040601–040628.
3. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Makarova O. V., Biryukova I. V. *Fundamentalnye aspekty tekhnologii silno legirovannykh kristallov niobata litiya* [Fundamental aspects of technology of heavily alloyed lithium niobate crystals]. Apatity, KSC RAS, 2017, 241 p.
4. Cabrera J. M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R. and Diéguez E. Hydrogen in lithium niobate. *Advances in Physics*, 1996, Vol. 45, No. 5, pp. 349–392.
5. Iyi N., Kitamura K., Izumi F., Yamamoto J. K., Hayashi T., Asano H., Kimura S. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions. *Journal Solid State Chemistry*, 1992, Vol. 101, pp. 340–352.
6. Kruk A. A., Sidorov N. V., Yanichev A. A., Palatnikov M. N. Raman spectra of copper-doped lithium niobate crystals as a function of excitation wavelength. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2014, Vol. 1, pp. 1–6.
7. Sidorov N. V., Yanichev A. A., Gabain A. A., Palatnikov M. N., Smirnov A. N. Photorefractive properties of lithium niobate single crystals doped with copper. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2013, Vol. 80, P. 226–23.
8. Klauer S., Wohlecke M., Kapphan S. Influence of the H-D isotopic substitution on the protonic conductivity in LiNbO_3 crystal. *Physical Review B*, 1992, Vol. 45, pp. 2786.
9. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica*, 1976, Vol. 32, pp. 751–767.
10. Kuang M.-Q., Wu Sh.-Y., Zhang H.-M. Theoretical studies on the local structure and spin Hamiltonian parameters for the orthorhombic Cu^{2+} center in LiNbO_3 . *Optik*, 2012, Vol. 123, No. 18, pp. 1601–1604.
11. Tsuboi T., Grinberg M., Kaczmarek S. M. Site symmetries of Cu ions in LiNbO_3 crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, Vol. 341, pp. 333–337.

Сведения об авторе

Л. А. Бобрева — кандидат технических наук, научный сотрудник.

Information about the author

L. A. Bobreva — PhD (Engineering), Researcher.

Статья поступила в редакцию 09.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 09.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 541.135.4
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.012

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГЕРМАНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ТВЁРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$

Ирина Витальевна Бочарова¹, Галина Борисовна Куншина²

^{1,2}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

¹i.bocharova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2421-4295>

²g.kunshina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6530-7607>

Аннотация

Получены водорастворимые цитратный и оксалатный комплексы германия (IV). Методами ДСК/ТГ, РФА и ИК-спектроскопии изучено термическое разложение цитратного и оксалатного прекурсоров твёрдого электролита состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) со структурой NASICON. Использование оксалатного прекурсора LAGP обеспечивает образование монофазного продукта при температуре 650 °С с ионной проводимостью на уровне $4,2 \cdot 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре.

Ключевые слова:

водорастворимые комплексы германия, цитратный прекурсор, оксалатный прекурсор, литийпроводящий твёрдый электролит, ионная проводимость

Благодарности:

авторы выражают благодарность канд. хим. наук Н. С. Цветову за проведение дифференциально-термического анализа образцов.

Финансирование:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН № FMEZ-2022-0015.

Для цитирования:

Бочарова И. В., Куншина Г. Б. Водорастворимые комплексы германия для синтеза твёрдого электролита $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 79–86. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.012.

Original article

WATER-SOLUBLE GERMANIUM COMPLEXES FOR THE SYNTHESIS OF $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ SOLID ELECTROLYTE

Irina V. Bocharova¹, Galina B. Kunshina²

^{1,2}I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

¹i.bocharova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2421-4295>

²g.kunshina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6530-7607>

Abstract

Water-soluble citrate and oxalate complexes of germanium (IV) were obtained. Thermal decomposition of citrate and oxalate precursors of a solid electrolyte of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) composition with NASICON structure has been studied using DSC/TG, XRD and IR-spectroscopy. The use of the LAGP oxalate precursor ensures the formation of a monophasic product at 650 °C with ionic conductivity at $4,2 \cdot 10^{-4}$ S/cm at room temperature.

Keywords:

water-soluble germanium complexes, oxalate precursor, citrate precursor, lithium-conducting solid electrolyte, ionic conductivity

Acknowledgments:

the authors express their gratitude to the PhD (Chemistry) N.S. Tsvetov for conducting differential thermal analysis of samples.

Funding:

the article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of the I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences No. FMEZ-2022-0015.

For citation:

Bocharova I. V., Kunshina G. B. Water-soluble germanium complexes for the synthesis of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 79–86. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.012.

Твёрдые электролиты считаются ключевыми компонентами полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов [1]. В настоящее время известные жидкофазные (золь-гель и гидротермальный) методы синтеза твёрдого электролита со структурой NASICON состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ являются недостаточно технологичными, поскольку требуют использования дорогостоящих алкоксидов германия $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и алюминия $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$. Также существенным недостатком золь-гель методов можно назвать длительное время получения геля, составляющее от нескольких часов до нескольких суток. В этой связи рассматриваются способы с использованием неорганических прекурсоров германия. Известно, что GeO_2 растворяется в концентрированном растворе щавелевой, лимонной и винной кислоты с образованием комплексов следующих составов: $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $\text{H}_5[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3]$ и $\text{GeO}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ соответственно [2]. И. В. Тананаев изучал систему $\text{GeO}_2\text{--H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{--H}_2\text{O}$ методами измерения концентрации водородных ионов, электропроводности и растворимости [3]. Было установлено существование комплексного иона $[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$, в котором германий октаэдрически окружен тремя оксалатными группами.

Цель настоящей работы заключалась в изучении устойчивости водорастворимых оксалатного и цитратного комплексов Ge и применения их для синтеза твёрдого электролита $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) с высокой литий-ионной проводимостью.

Экспериментальная часть

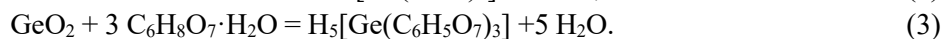
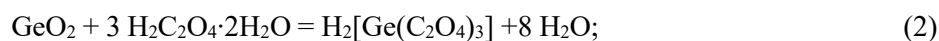
Образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, совмещённого термического анализа ДСК/ТГ, ИК-спектроскопии, измерением ионной проводимости. Фазовый состав определяли с помощью дифрактометра XRD-6000 Shimadzu. Дифференциально-термический анализ осуществляли на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG в интервале 25–1200 °C со скоростью нагревания 10 град/мин. Инфракрасные спектры в области частот 400–3800 cm^{-1} регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700. Удельную поверхность порошков определяли методом термической десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности FlowSorb II 2300. Микроструктуру твёрдого электролита LAGP изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на двулучевом сканирующем электронном микроскопе Tescan Amber и цифровом сканирующем электронном микроскопе SEM LEO-420.

Ионную проводимость LAGP изучали методом импедансной спектроскопии в интервале частот $2 \cdot 10^6\text{--}10 \cdot 10^6$ Гц с амплитудой переменного сигнала до 100 мВ [4]. Измерения проводили импедансметром Z-2000 по двухэлектродной схеме в ячейке зажимной конструкции. Образцы готовили в виде прессованных цилиндрических таблеток, на торцы которых после спекания при температуре 900 °C наносили графитовые электроды. Значение удельной ионной проводимости (σ) рассчитывали с учётом геометрических размеров (измеряли механическим спиральным микрометром с точностью 0,01 мм) по формуле

$$\sigma = \frac{4h}{R\pi d^2}, \quad (1)$$

где h — толщина таблетки; d — диаметр таблетки; R — сопротивление таблетки.

Оксид германия (IV) существует в виде двух кристаллических модификаций — гексагональной, так называемой «растворимой» ($\alpha\text{-GeO}_2$), и тетрагональной, «нерастворимой» ($\beta\text{-GeO}_2$) [5]. Чтобы исключить применение алкоксидов германия ($\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ или $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), в качестве германийсодержащего компонента готовили водорастворимые оксалатный и цитратный комплексы германия по уравнениям (2–3), соответственно:



Были получены устойчивые оксалатный $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (концентрацией 0,38 моль/л по Ge) и цитратный $\text{H}_5[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3]$ (концентрацией 0,47 моль/л по Ge) растворы.

В качестве исходных веществ для синтеза твёрдого электролита LAGP использовали: $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ х. ч., $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ос. ч., $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ч. д. а. Водные растворы нитратов лития, алюминия и гидрофосфата аммония в соответствии со стехиометрией добавляли при перемешивании к цитратному или оксалатному комплексу Ge. Коллективные растворы были устойчивы в обычных условиях в течение нескольких месяцев. При нагревании происходило образование аморфного прекурсора LAGP и последующая кристаллизация целевого продукта.

Результаты и обсуждение

По результатам РФА (рис. 1) было установлено, что после термического разложения оксалатного комплекса Ge при 300 °С образуются кристаллические порошки GeO_2 (ICDD 04-010-4460) белого цвета со средним размером частиц 110 нм (рассчитано по величине удельной поверхности). Из-за повышенной устойчивости термическое разложение прочного цитратного комплекса происходит ступенчато и образование кристаллических порошков GeO_2 светло-серого цвета с размером частиц 1,6 мкм происходит лишь при температуре 700 °С (табл. 1).

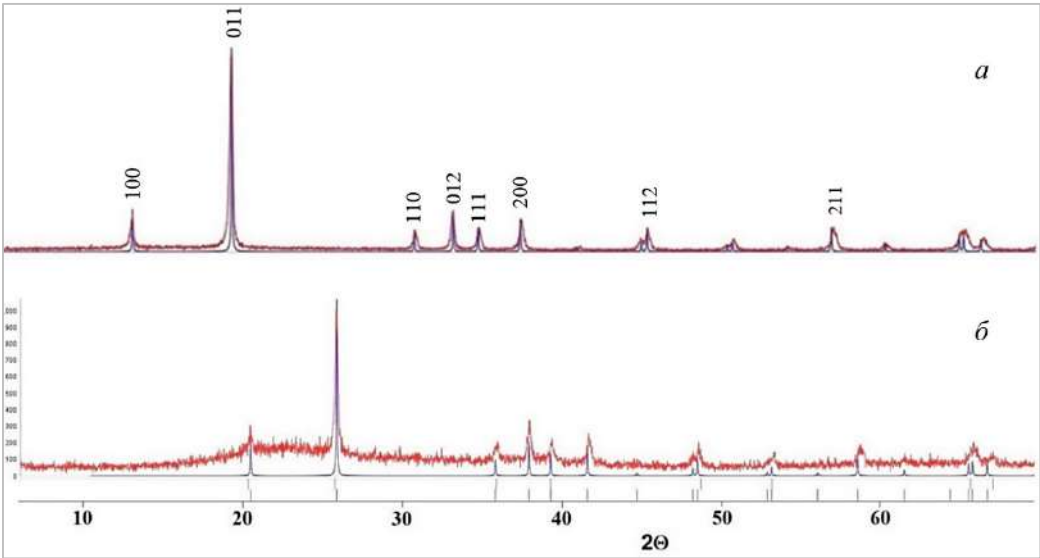


Рис. 1. Дифрактограммы GeO_2 после термического разложения оксалатного (а) и цитратного (б) комплекса Ge

Таблица 1

Дисперсность исходного GeO_2 и после термического разложения комплексов

GeO_2	Температура синтеза, °С	S , м ² /г	d , мкм
ОСТ 48-21-72		0,44	3,2
Из оксалатного комплекса	300	12,63	0,11
Из цитратного комплекса	700	1,06	1,6

Далее методом ДТА были изучены аморфные прекурсоры твёрдого электролита LAGP, содержащие цитратный и оксалатный комплекс Ge. На рис. 2а представлены результаты термического анализа аморфного цитратного прекурсора LAGP, полученного после выпаривания растворов при температуре 300 °С. Основная потеря массы (49 %) происходит в интервале до 700 °С за счёт разложения нитратов лития и алюминия, выгорания остаточного углерода из карбонизированного

продукта и разложения цитратного комплекса германия. Экзотермический пик при температуре 680 °С может свидетельствовать о взаимодействии компонентов прекурсора и трансформации порошков аморфного LAGP в кристаллический материал со структурой NASICON. Общая потеря веса соответствовала 52 %; выше 750 °С потери массы не наблюдалось вплоть до температуры плавления керамики при 1114 °С. Таким образом, результаты термического анализа показывают, что минимальная температура, необходимая для образования LAGP из цитратного прекурсора, составляет ≥ 700 °С, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа и согласуется с данными, полученными авторами [6].

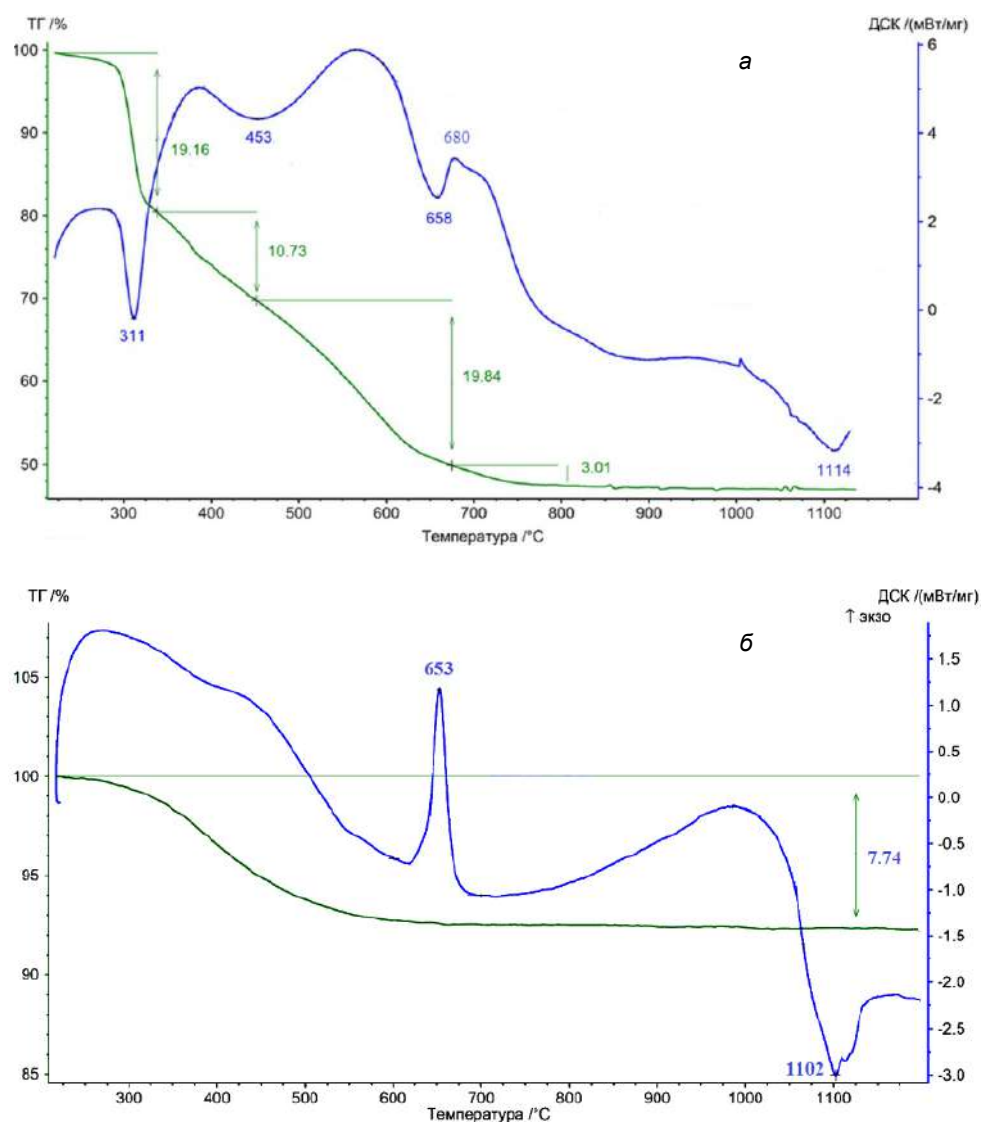


Рис. 2. Термограммы аморфного цитратного (а) и оксалатного (б) прекурсора LAGP

По данным РФА, после спекания порошка при температуре 700 °С в течение 1 ч в образцах присутствует примесь GeP_2O_7 (ICDD 82-0829) и AlPO_4 (ICDD 72-1161). Однофазный LAGP (ICDD 80-1924), не содержащий непроводящих примесных фаз, образуется после спекания при температуре 800 °С в течение 1 ч [7]. Также высокая температура (800 °С в течение 4 ч) требовалась для получения LAGP из суспензии-прекурсора, содержащей глюкозу [8]

На ИК-спектрах цитратного прекурсора LAGP, полученного после нагревания цитратных растворов при температуре (300, 400 и 700 °C) и прокалённого при 300 °C, в области поглощения карбонильной группы лимонной кислоты исчезает полоса поглощения при 1753 см⁻¹ и менее яркой становится полоса 1704 см⁻¹, её интенсивность снижается при температуре 400 °C, а при 700 °C исчезает полностью, что может свидетельствовать о полном разложении цитратного комплекса германия.

Результаты термического анализа аморфного оксалатного прекурсора LAGP, полученного после выпаривания при 300 °C, представлены на рис. 2б. Потеря массы за счёт термического разложения оксалатов и нитратов, происходившая в температурном интервале до 500 °C, была незначительной и составляла всего 7,7 %. Потери массы при температуре выше 500 °C не наблюдалось. Узкий экзотермический пик при 653 °C является результатом кристаллизации. Температура плавления LAGP, определённая по эндотермическому пику на кривой ДСК, составляет 1102 °C, что согласуется с известными данными. Таким образом, следует ожидать, что кристаллический электролит может быть получен спеканием прекурсора при температуре 650 °C, что было подтверждено РФА [9].

На ИК-спектре прекурсора LAGP интенсивные полосы поглощения при 1736 и 1401 см⁻¹, которые относятся к валентным колебаниям оксалат-иона, отсутствовали после термической обработки при 300 °C, что может свидетельствовать о разложении оксалатного комплекса германия с образованием GeO₂ в реакционно-активном состоянии при невысокой температуре. На этом основании способ синтеза LAGP из оксалатного прекурсора является предпочтительным [10].

Для измерения ионной проводимости из монофазного порошка LAGP прессовали таблетки усилием 100 МПа и спекали их в муфельной печи МИМП-3П в течение 5 ч при температуре 900 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин. Было установлено, что в этих условиях достигается максимальная плотность таблеток (рис. 3а). SEM-изображения образцов, полученные с помощью детектора вторичных электронов, демонстрируют, что микроструктура керамики LAGP однородна и состоит в основном из зёрен размером до 1 мкм с элементами огранки, присущими ромбоэдрической сингонии, пространственная группа R $\bar{3}$ c (рис. 3б).

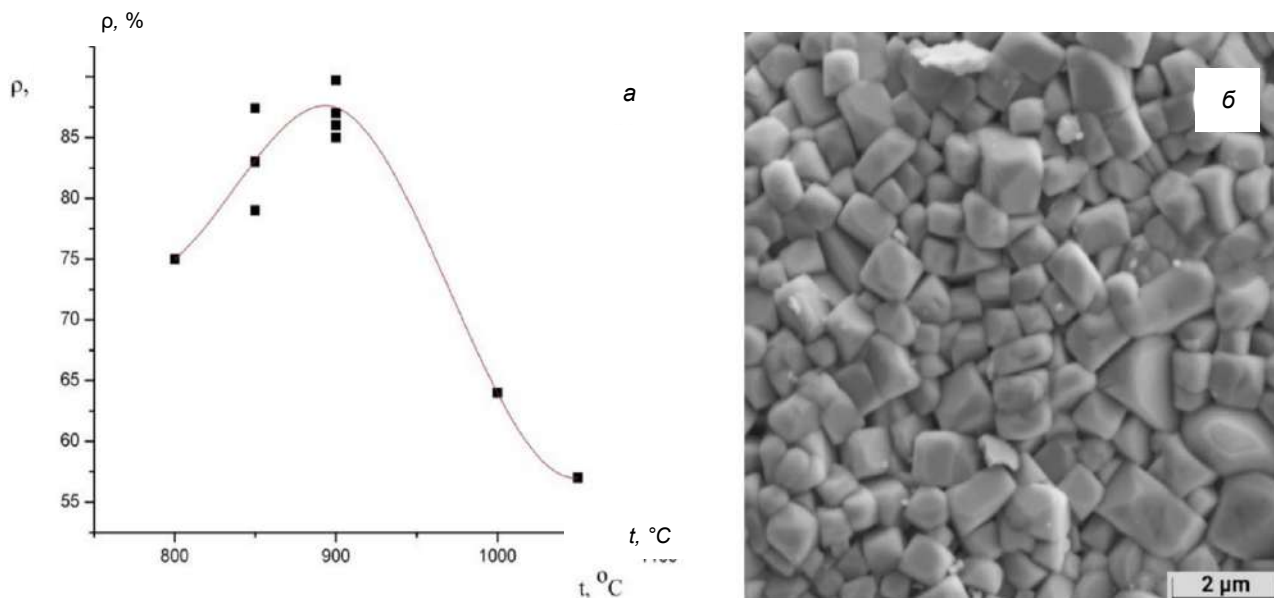


Рис. 3. Зависимость плотности таблеток LAGP от температуры спекания (а), SEM-изображение таблетки LAGP с помощью детектора вторичных электронов (б)

Спектры электрохимического импеданса LAGP, синтезированного из оксалатного (а) и цитратного (б) прекурсора при комнатной температуре, показаны на рис. 4. Активные сопротивления определяли графически по точкам пересечения дуг полуокружностей с осью абсцисс и рассчитывали

общую ионную проводимость по формуле (1). Вид годографов качественно подобен. Спектр импеданса может быть смоделирован эквивалентной схемой, состоящей из двух последовательно соединённых (R , C) контуров, один из которых связан с объёмом зёрен (R_1 , C_1), а другой — с границей зёрен (R_2 , C_2). Появление на годографе низкочастотного луча при использовании блокирующих электродов служит подтверждением того, что проводимость LAGP является ионной по своей природе.

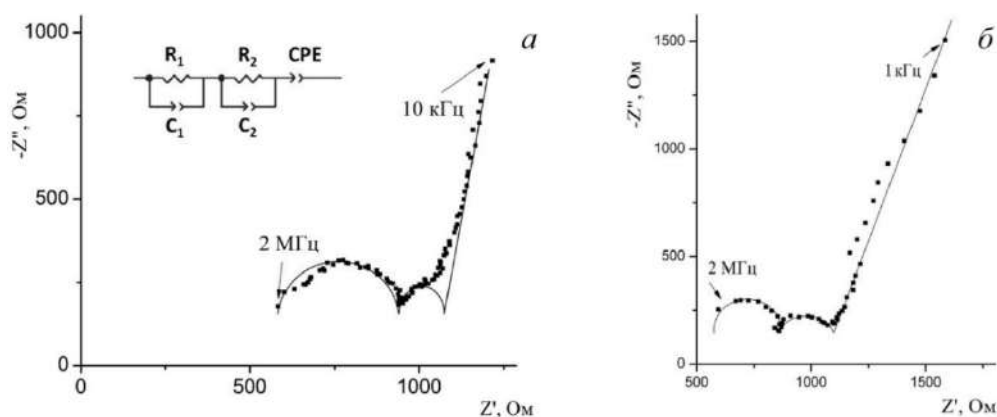


Рис. 4. Спектры электрохимического импеданса таблетки LAGP, синтезированной из оксалатного (а) и цитратного (б) прекурсора

Как следует из анализа литературных источников [11–15], значения ионной проводимости $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0,5$), синтезированного золь-гель методами с использованием алкоксидов Ge, находятся в интервале $1,8\text{--}4,18 \cdot 10^{-4}$ См/см, то есть значения проводимости LAGP, синтезированного нами из оксалатного или цитратного прекурсоров, находятся в указанном интервале (табл. 2), что делает твёрдый электролит перспективным для практического применения в качестве материала для ЛИА.

Таблица 2

Жидкофазные методы синтеза и ионная проводимость LAGP

Метод синтеза	Прекурсор	σ , См/см	Литературный источник
Золь-гель	$\text{Ge}(\text{OH})_4$	$4,18 \cdot 10^{-4}$	[5]
Золь-гель	$\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	[11]
Золь-гель	$\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	[12]
Золь-гель	$\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	[13]
Золь-гель	$\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	[14]
Золь-гель + горячее прессование	$\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	[15]
Из оксалатного прекурсора	$\text{H}_2[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	Настоящая статья
Из цитратного прекурсора	$\text{H}_5[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3]$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	Настоящая статья

Заключение

Синтезированы водорастворимые оксалатный и цитратный комплексы германия. Последующее разложение оксалатного комплекса германия при температуре 300°C приводит к получению кристаллических порошков GeO субмикронного размера. Использование оксалатного прекурсора твёрдого электролита LAGP обеспечивает образование монофазного продукта при температуре 650°C . Ионная проводимость LAGP, синтезированного из оксалатного прекурсора, составила $4,2 \cdot 10^{-4}$ См/см, что коррелирует с литературными данными.

Список источников

1. Solid Electrolytes Based on NASICON-Structured Phosphates for Lithium Metal Batteries / I. Stenina [et al.] // *Batteries*. 2023. Vol. 9. P. 407.
2. Журавлев В. Д., Виноградова-Жаброва А. С., Бамбуров В. Г. Комплексонатный синтез германатов // *ДАН*. 2008. Т. 422, № 2. С. 197–201.
3. Тананаев И. В., Авдеевская К. А. Исследование взаимодействия в системе $\text{GeO}_2\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С // *Журнал неорганической химии*. 1958. Т. 3, № 9. С. 2172–2177.
4. Deivanayagam R., Shahbazian-Yassar R. Electrochemical Methods and Protocols for Characterization of Ceramic and Polymer Electrolytes for Rechargeable Batteries // *Batteries & Supercaps*. 2021. Vol. 4, Issue 4. P. 596–606.
5. Химия и технология редких и рассеянных элементов: учеб. пособие для вузов / под ред. К. А. Большакова. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1976. Ч. 2. 360 с.
6. Preparation and ionic conduction of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte using inorganic germanium as precursor / Z. Sun [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 39, Issues 2–3. P. 402–408.
7. Kunshina G. B., Bocharova I. V., Ivanenko V. I. Production of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ionic conductor from liquid-phase precursors // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. Vol. 1347. P. 012113.
8. Facile synthesis and performance of NASICON $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ electrolytes for all solid state lithium-ion battery / E. Zhao [et al.] // *Solid State Ionics*. 2020. Vol. 356. P. 115454.
9. Куншина Г. Б., Бочарова И. В., Локшин Э. П. Синтез и исследование проводимости твёрдого электролита $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ // *Неорганические материалы*. 2016. Т. 52, № 3. С. 320–326.
10. Пат. 2583762 РФ, МПК H01M 10/056 (2010.01). Способ получения порошкообразного твёрдого электролита с высокой проводимостью по иону лития / Куншина Г. Б., Бочарова И. В., Локшин Э. П.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2015114901/07; заявл. 20.04.15; опубл. 10.05.16, Бюл. № 13.
11. Cretin M., Fabry P. Comparative Study of Lithium Ion Conductors in the System $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ with $\text{A}^{\text{IV}} = \text{Ti}$ or Ge and $0 \leq x \leq 0,7$ for Use as Li^+ Sensitive Membranes // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999. Vol. 19. P. 2931–2940.
12. Liu Y., Chen J., Gao J. Preparation and chemical compatibility of lithium aluminum germanium phosphate solid electrolyte // *Solid State Ionics*. 2018. Vol. 318. P. 27–34.
13. Kotobuki M., Koishi M. Sol-gel synthesis of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte // *Ceram. International*. 2015. Vol. 41. P. 8562–8567.
14. The Stone Age Revisited: Building a Monolithic Inorganic Lithium-Ion Battery / G. Delaizir [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22. P. 2140–2147.
15. Highly conductive lithium aluminum germanium phosphate solid electrolyte prepared by sol-gel method and hot-pressing / Y. Zhu [et al.] // *Solid State Ionics*. 2020. Vol. 350. P. 115320.

References

1. Stenina I., Novikova S., Voropaeva D., Yaroslavl'tsev A. Solid Electrolytes Based on NASICON-Structured Phosphates for Lithium Metal Batteries. *Batterie*, 2023, Vol. 9, pp. 407.
2. Zhuravlev V. D., Vinogradova-Zhabrova A. S., Bamburov V. G. Kompleksonatnyj sintez germanatov [Germanate synthesis via complexonates]. *Doklady Akademii nauk* [Reports of the Academy of Sciences], 2008, Vol. 422, No. 1, pp. 220–224. (In Russ.).
3. Tananaev I. V., Avduevskaya K. A. Issledovanie vzaimodejstviya v sisteme $\text{GeO}_2\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ pri 25 °С [Investigation of interaction in the $\text{GeO}_2\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at 25 °С]. *Zhurnal neorganicheskoy himii* [Russian Journal of Inorganic Chemistry], 1958, Vol. 3, No. 9, pp. 2172–2177. (In Russ.).
4. Deivanayagam R., Shahbazian-Yassar R. Electrochemical Methods and Protocols for Characterization of Ceramic and Polymer Electrolytes for Rechargeable Batteries. *Batteries & Supercaps*, 2021, Vol. 4, Issue 4, pp. 596–606.
5. Shahno I. V., Shevcova Z. N., Fedorov P. I., Korovin S. S. *Himija i tehnologija redkih i rassejannyh jelementov* [Chemistry and technology of rare and scattered elements]. Moskva, 1976, part 2, 360 p.

6. Sun Z., Liu L., Lu Y., Shi G., Li J., Ma L., Zhao J., An H. Preparation and ionic conduction of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte using inorganic germanium as precursor. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, Vol. 39, Issues 2–3, pp. 402–408.
7. Kunshina G. B., Bocharova I. V., Ivanenko V. I. Production of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ionic conductor from liquid-phase precursors. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, Vol. 1347, pp. 012113.
8. Zhao E., Guo Y., Xin Y., Xu G. Facile synthesis and performance of NASICON $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ electrolytes for all solid state lithium-ion battery. *Solid State Ionics*, 2020, Vol. 356, pp. 115454.
9. Kunshina G. B., Bocharova I. V., Lokshin E. P. Sintez i issledovanie provodimosti tvordogo elektrolita $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ [Synthesis and conductivity studies of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2016, Vol. 52, No. 3, pp. 279–284. (In Russ.).
10. Kunshina G. B., Bocharova I. V., Lokshin E. P. *Sposob polucheniya poroshkoobraznogo tverdogo elektrolita s vysokoj provodimost'yu po ionu litiya*. Patent RF No. 2583762 [Method for obtaining a powdered solid electrolyte with high lithium ion conductivity. Patent RF No. 2583762], 2016, No. 2015114901/07; zayavl. 20.04.15; opubl. 10.05.16, Byul. No. 13.
11. Cretin M., Fabry P. Comparative Study of Lithium Ion Conductors in the System $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ with $\text{A}^{\text{IV}} = \text{Ti}$ or Ge and $0 \leq x \leq 0,7$ for Use as Li^+ Sensitive Membranes. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, Vol. 19, pp. 2931–2940.
12. Liu Y., Chen J., Gao J. Preparation and chemical compatibility of lithium aluminum germanium phosphate solid electrolyte. *Solid State Ionics*, 2018, Vol. 318, pp. 27–34.
13. Kotobuki M., Koishi M. Sol-gel synthesis of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte. *Ceramics International*, 2015, Vol. 41, pp. 8562–8567.
14. Delaizir G., Viallet V., Aboulaich A., Bouchet R., Tortet L., Seznec V., Morcrette M., Tarascon J.-M., Rozier P., Dollé M. The Stone Age Revisited: Building a Monolithic Inorganic Lithium-Ion Battery. *Advanced Functional Materials*, 2012, Vol. 22, pp. 2140–2147.
15. Zhu Y., Wu T., Sun J., Kotobuki M. Highly conductive lithium aluminum germanium phosphate solid electrolyte prepared by sol-gel method and hot-pressing. *Solid State Ionics*, 2020, Vol. 350, pp. 115320.

Сведения об авторах

И. В. Бочарова — младший научный сотрудник;

Г. Б. Куншина — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

I. V. Bocharova — Junior Researcher;

G. B. Kunshina — PhD (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 02.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 02.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 546.05, 54.057
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.013

СИНТЕЗ АНАЛОГА НАТИСИТА НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Григорий Дмитриевич Бузмарев^{1,2}

¹Мурманский арктический университет, Апатиты, Россия

²Центр наноматериаловедения Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

Аннотация

Представлены результаты синтеза аналога натисита при использовании разных источников титана. Экспериментально показано, что в синтезе натисита лучше всего использовать 15 %-й раствор TiCl_4 . Источники титана, используемые в работе, являлись преимущественно продуктами переработки титаносодержащего сырья Кольского полуострова (TiCl_4 — продукт Соликамского магниевого завода, получаемый на основе лопаритового концентрата, соль СТА — продукт переработки сфенового концентрата в Центре наноматериаловедения КНЦ РАН).

Ключевые слова:

натисит, гидротермальный синтез, морфология, свойства

Благодарности:

автор выражает глубокую признательность сотрудникам отдельных подразделений Кольского научного центра РАН: М. Ю. Глазуновой — за помощь при рентгенофазовом анализе, А. В. Базай — за помощь при проведении сканирующей электронно-зондовой микроскопии, И. Р. Елизаровой — за анализ состава исследуемых растворов атомно-эмиссионным спектрометрическим методом, А. Н. Гостевой — за проведение ИК-спектроскопии. Автор также выражает отдельную благодарность сотрудникам Института химии Санкт-Петербургского государственного университета в лице А. Ю. Пулялиной — за подготовку и тестирование образцов синтезированного натисита в качестве функциональной композитной добавки для полимерных мембран.

Финансирование:

работа выполнена в рамках государственного задания НИР № 122022400362-6 и гранта РФФИ № 24-23-00374.

Для цитирования:

Бузмарев Г. Д. Синтез аналога натисита на основе продуктов переработки титаносодержащего сырья Кольского полуострова // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 87–91. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.013.

Original article

SYNTHESIS OF A NATISITE ANALOGUE ON THE BASIS OF PROCESSING OF TITANIUM-CONTAINING RAW MATERIALS PRODUCTS FROM THE KOLA PENINSULA

Grigori D. Byzmarev^{1,2}

¹Apatity Branch of Murmansk Arctic University, Apatity, Russia

²Nanomaterial Research Centre of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

Abstract

The paper presents the results of the synthesis of an analogue of natisite, using different sources of titanium. It has been experimentally shown that it is better to use a 15 % solution of TiCl_4 mainly in the synthesis of natisite. The titanium sources used in the work were mainly products of the processing of titanium-containing raw materials of the Kola Peninsula (TiCl_4 is a product of the Solikamsk Magnesium Plant, obtained on the basis of loparite concentrate, salt STA is a product of processing of sphene concentrate at the Nanomaterial Research Centre of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences).

Keywords:

natisite, hydrothermal synthesis, morphology, properties

Acknowledgments:

the author expresses his deep gratitude to the staff of individual departments of the Kola Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences: M. Y. Glazunova for help in X-ray phase analysis, A. V. Bazai for help in for assistance in scanning electron-probe microscopy, I. R. Elizarova for analysing the composition of the solutions under study by atomic emission spectrometry, and A. N. Gosteva for IR spectroscopy. The author also expresses special thanks to the staff of the Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, represented by A. Yu. Pulyalina, for the preparation and testing of samples of synthesised natisite as a functional composite additive for polymer membranes.

Funding:

the work was carried out within the framework of the state task of Research No. 122022400362-6 and the grant of the Russian Academy of Sciences No. 24-23-00374.

For citation:

Byzmarev G. D. Synthesis of a natisite analogue on the basis of processing of titanium-containing raw materials products from the Kola peninsula // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 87–91. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.013.

Введение

Натисит — природная тетрагональная ($P4/nmm$) модификация Na_2TiSiO_5 , распространённый, типоморфный минерал относительно низкотемпературных (не выше 300–350 °C) высокощелочных (ультраагпаитовых) гидротермальных образований в Ловозерском и Хибинском щелочных массивах (Кольский полуостров) [1].

Существует ещё один минерал — паранатисит, который имеет такую же химическую формулу Na_2TiSiO_5 . Тем не менее эти два минерала отличаются друг от друга строением кристаллической структуры и химическим составом. Указанные характеристики влияют на области применения данных минералов. Для паранатисита исследовательские работы затрагивают больше область электрохимии, в которых синтетический объект рассматривается в качестве перспективного анодного материала для литий-ионных аккумуляторов [2]. Известны также работы, связанные с изучением его сорбционных свойств по отношению к составляющим жидких радиоактивных отходов [3]. Натисит имеет такие же области применения, что и паранатисит, но вдобавок он может использоваться при получении высокотехнологичной керамики и в качестве люминофора [4]. Объектом исследования для настоящей работы был выбран натисит, ввиду лёгкости его получения в лабораторных условиях.

Целью работы являлось определение наиболее подходящего источника титана для стабильного получения монофазы синтетического натисита в гидротермальных условиях из спектра доступных коммерческих реагентов с привлечением солей титана, производимых на основе продуктов переработки сфенового и лопаритового концентратов Кольского горнорудного сырья.

В процессе исследования предстояло решить ряд задач: получить синтетический аналог натисита из разных источников титана ($TiCl_3$, $TiCl_4$, соль СТА $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$); определить морфологию, состав, физические и химические свойства продуктов синтеза; установить наилучший источник Ti для получения монофазы натисита; достичь для методики синтеза значения не менее 70 %; наработать достаточное количество монофазы натисита для проведения тестирования разделительных свойств полимерных мембран с добавкой синтезированного продукта по отношению к азеотропной смеси (вода-изопропанол).

Результаты исследований

Синтез аналога натисита проходил при следующем мольном соотношении компонентов реакционной смеси: 5,6 Na_2O :3,1 SiO_2 :1 TiO_2 :134,96 H_2O . Гидротермальную обработку компонентов синтеза осуществляли в течение 4 сут, без перемешивания, при температуре 230 °C. Полученные после синтеза порошкообразные продукты подвергались вакуумной фильтрации с последующей промывкой каждого синтезированного образца трёхкратным (по отношению к исходному объёму реакционной смеси) объёмом $H_2O_{дист.}$. Сушка промытых образцов осуществлялась при температуре 75 °C в течение 5 ч. Для идентификации синтезированных образцов применяли рентгенофазовый анализ (РФА) на порошковом дифрактометре Rigaku Miniflex II (Япония).

По результатам РФА, монофазный натисит удалось синтезировать с использованием главным образом раствора $TiCl_4$ (рис. 1). В случае синтеза на основе 15 %-го раствора $TiCl_3$ в 2 н. HCl и соли СТА преимущественно образуется фаза АМ-4 с примесью отдельных частиц натисита.

Для дополнительного подтверждения полученных в процессе синтеза фаз была проведена оценка морфологии порошков с идентификацией форм частиц, характерных для каждого из титаносиликатных продуктов. Анализ проводился при помощи сканирующего электронно-зондового микроскопа Leo-1450 с энергодисперсионной электронно-зондовой приставкой Oxford Instruments Ultim Max 100 Analyzer. Таким образом, для продуктов на основе $TiCl_4$ характерно образование частиц натисита в форме «тарелочек» и «крестиков», а для продуктов на основе $TiCl_3$ и соли СТА отмечены частицы титаносиликата АМ-4 (синтетический аналог минерала линтисита) в виде «розеток» (рис. 2).

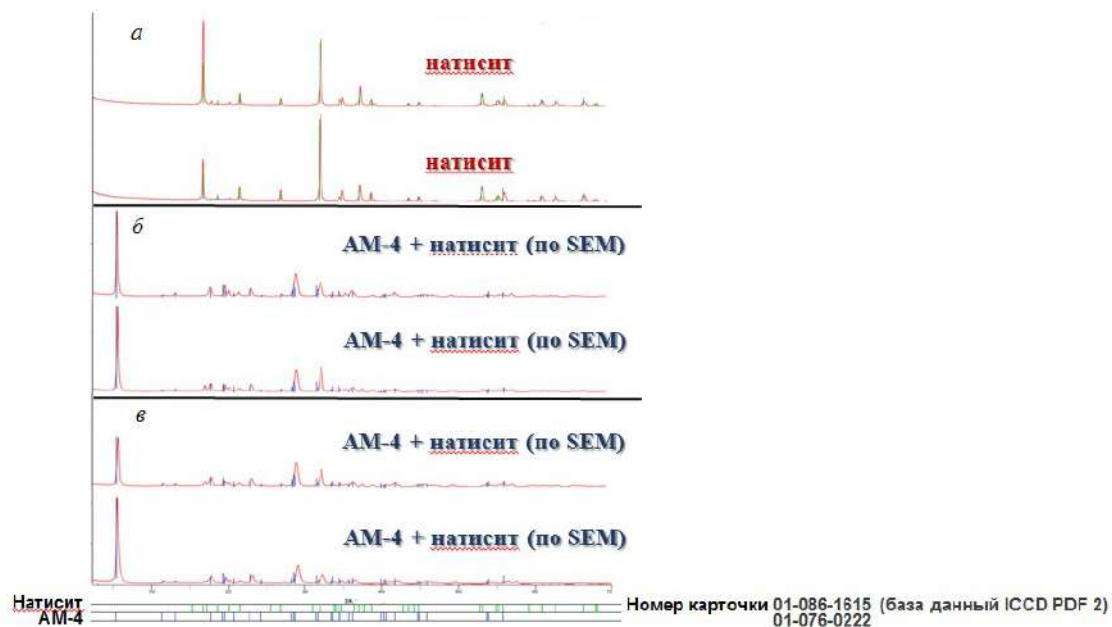


Рис. 1. Результаты РФА синтезированных фаз на основе разных источников титана:
а — TiCl_4 ; *б* — TiCl_3 ; *в* — $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

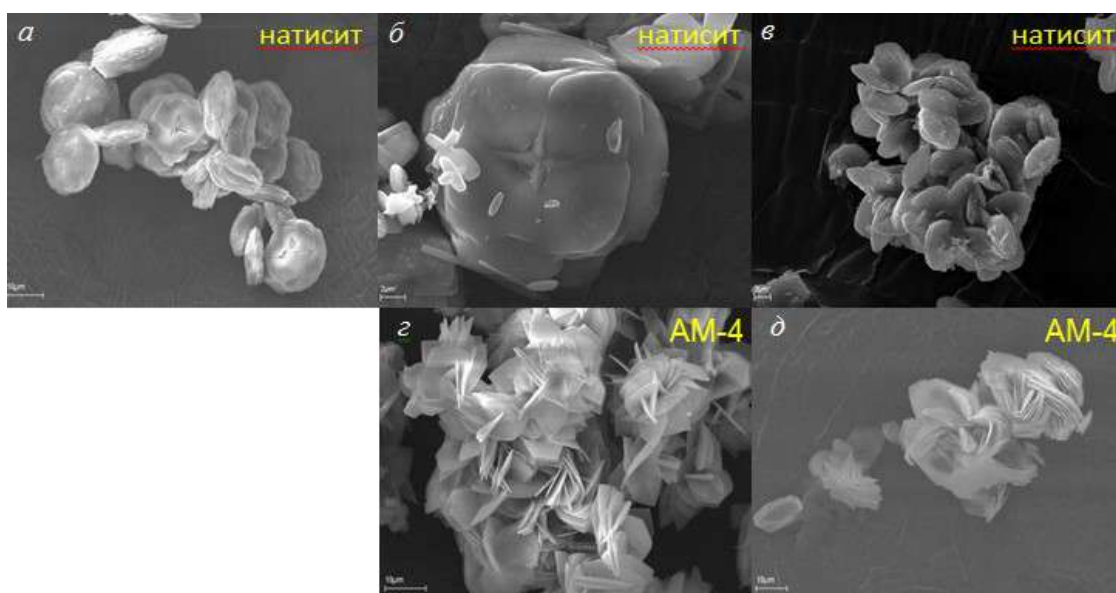


Рис. 2. Результаты электронно-зондовой микроскопии продуктов синтеза,
полученных на основе разных источников титана: *а* — TiCl_4 ; *б*, *в* — TiCl_3 ; *д* — соль СТА

Для подтверждения высокого качества полученного на основе TiCl_4 синтетического натисита проводили ИК-спектроскопию синтетических фаз и их сопоставление с данными по природному образцу [5] (рис. 3).

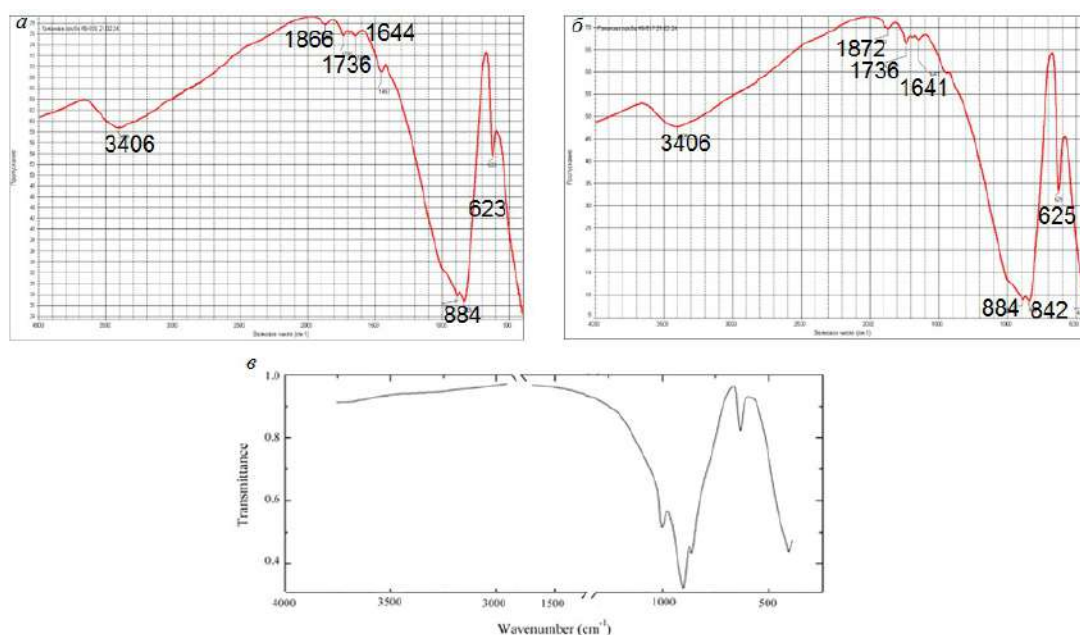


Рис. 3. Результаты ИК-спектроскопии натасита:

a, б — образцы синтетического натасита, полученного на основе TiCl_4 ; *в* — природный образец

Таблица 1

Состав маточных растворов

Элемент	Содержание, г/л	Расход компонента, %
Na	100	26,4
Si	23,6	46,7
Ti	<0,01	99,9

По результатам анализа можно отметить, что ИК-спектр синтетического аналога натасита полностью идентичен природному минералу, что дополнительно подтверждает хорошее качество получаемого на основе TiCl_4 продукта.

Кроме того, нами был проведён анализ маточных растворов (табл. 1). Для определения расхода каждого компонента методом атомно-эмиссионной спектроскопии исследован состав растворов. Данные анализа говорят о полном расходе Ti , в то время как большая часть Na и Si остаётся в растворе, что может способствовать дальнейшему применению данных маточных растворов в качестве корректирующих добавок для содержания Na и Si в основных реакционных смесях для дальнейших синтезов. Маточные растворы могут быть вовлечены в рецикле процесса подготовки щелочных растворов.

Таблица 2

Результаты измерения дзета-потенциала и размера частиц в маточных растворах

Номер образца	pH	Дзета-потенциал, мВ	Размер частиц, мкм	Электропроводность раствора, мкСм/см
1	12,82	–4,79	0,20	30 460
2	12,91	–4,52	0,22	34 942

Дополнительно был проведён анализ дзета-потенциала и размера частиц для определения наличия частиц натасита размером менее 0,22 мкм (табл. 2). Измерения проводились с целью выявления потенциальной опасности растворов для человека при их утилизации и направлении на очистные сооружения. Маточные растворы были разбавлены при соотношении 1 к 20 и дополнительно отфильтрованы через Luer-lock фильтр 0,22 мкм, в соответствии с требованиями пробоподготовки для использованного в работе прибора NanoBrook 90Plus Pals, США.

Представленные данные свидетельствуют о том, что для человека маточные растворы безопасны. Размер частиц, находящихся в растворе, значительно больше, чем размер пор человека (20 нм).

Выводы

В ходе работы синтетический аналог натисита получен на основе разных источников титана (TiCl_3 , TiCl_4 , соль СТА), являющихся продуктами, получаемыми на основе промежуточных компонентов переработки титаносодержащего сырья Кольского полуострова (лопартовый, сфеновый концентраты). Установлено, что монофазный натисит с хорошей кристалличностью можно получить только в случае использования TiCl_4 . Воспроизведение методики синтеза в данном случае сохраняется. Установлено, что расход титана при синтезе натисита на основе TiCl_4 составляет 99,9 %. Подтверждено, что в маточных растворах не содержатся наноразмерные частицы продукта, что позволяет предварительно обосновать возможность безопасной утилизации и слива отработанного раствора.

Список источников

1. Натисит $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ — типоморфный минерал ультраагпаитовых гидротермальных образований Ловозерского и Хибинского щелочных массивов (Кольский полуостров): распространённость, кристаллохимия и генетическая специфика / И. В. Пеков [и др.] // Зап. РМО. 2021. Т. 150, № 3. С. 1–26.
2. Li/Na Ion Intercalation Process into Sodium Titanosilicate as Anode Material / J. Liu [et al.]. 2019. 8 p.
3. Lauer M. T. Evaluation of Titanosilicate Materials for the Sorption of Cesium and Strontium from High Level Wastes. 2019. 162 p.
4. Two novel low permittivity microwave dielectric ceramics Li_2TiMO_5 ($M = \text{Ge}, \text{Si}$) with abnormally positive τ_f / Kai Chenga [et al.]. J. European Ceramic Soc. 2019. No. 39. P. 5.
5. Chukanov N. V. Infrared spectra of mineral species: Extended library // Springer Geochemistry/Mineralogy. Springer Science + Business Media Dordrecht, 2014. P. 1726.

References

1. Pekov I. V., Zubkova N. V., Chukanov N. V., Yapaskurt V. O., Turchkova A. G., Ksenofontov D. A., Pushcharovskij D. Yu. Natisit $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ — tipomorfnyj mineral ul'traagpaitovyh gidrotermal'nyh obrazovaniy Lovozer'skogo i Hibinskogo shchelochnyh massivov (Kol'skij poluostrov): rasprostranennost', kristallohimiya i geneticheskaya specifika. [Natisite $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ is a typomorphic mineral of the ultraagpaite hydrothermal formations of the Lovozero and Khibinsky alkaline massifs (Kola Peninsula): prevalence, crystal chemistry and genetic specificity]. *Zapiski Rossijskogo mineralogicheskogo obshchestva* [Notes of the Russian Mineralogical Society], 2021, Vol. 150, No. 3, pp. 1–26. (In Russ.).
2. Liu J., Liu Y., Wang Y., Wang C., Xia Y. Li/Na Ion Intercalation Process into Sodium Titanosilicate as Anode Material. 2019, 8 p.
3. Lauer M. T. Evaluation of Titanosilicate Materials for the Sorption of Cesium and Strontium from High Level Wastes. 2019, 162 p.
4. Chenga K., Tang Y., Xiang H., Lib Ch., Fanga L., Sun Y. Two novel low permittivity microwave dielectric ceramics Li_2TiMO_5 ($M = \text{Ge}, \text{Si}$) with abnormally positive τ_f . *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, No. 39, pp. 5.
5. Chukanov N. V. Infrared spectra of mineral species: Extended library. Springer Geochemistry/Mineralogy, Springer Science+Business Media Dordrecht. 2014, pp. 1726.

Информация об авторе

Г. Д. Бузмарев — студент.

Information about the author

G. D. Buzmarev — Student.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 543(2+421)
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.014

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И СТРУКТУРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТАВА БУРЫХ УГЛЕЙ БРИНЁВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

**Александр Александрович Бышик¹, Марк Сергеевич Мохорт², Олег Борисович Дормешкин³,
Андрей Николаевич Гаврилюк⁴**

^{1–4}Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

¹fxguru29@gmail.com

²markmohort@gmail.com

³dormeshkin@yandex.ru

⁴gavriluk_andrew@mail.ru

Аннотация

Методами ИК-спектроскопии, химического и рентгенофазового анализа исследован состав бурого угля Бринёвского месторождения Республики Беларусь. Установлено наличие в составе бурого угля примесей кварца, микроклина и фенгита, органическая масса бурого угля представлена ароматическими фрагментами и функциональными группами различного строения. Показано распределение функциональных групп между компонентами бурого угля.

Ключевые слова:

бурый уголь, химические методы анализа, ИК-спектроскопия, гуминовая кислота, фульвокислота

Для цитирования:

Исследование химического и структурно-функционального состава бурых углей Бринёвского месторождения Республики Беларусь / А. А. Бышик [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 92–97. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.014.

Original article

STUDY OF CHEMICAL AND STRUCTURAL-FUNCTIONAL COMPOSITION OF LIGNITE COALS FROM BRINEVSKOYE DEPOSIT OF THE REPUBLIC OF BELARUS

Alexander A. Byshyk¹, Mark S. Mokhart², Oleg B. Dormeshkin³, Andrei N. Hauryliuk⁴

^{1–4}Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

¹fxguru29@gmail.com

²markmohort@gmail.com

³dormeshkin@yandex.ru

⁴gavriluk_andrew@mail.ru

Abstract

The composition of lignite from the Brinevskoye brown coal deposit of the Republic of Belarus has been studied by R spectroscopy and chemical and X-ray phase analysis methods. The presence of quartz and microcline impurities in the composition of lignite has been established, while the organic mass of lignite is represented by aromatic fragments and functional groups of different structures. The distribution of functional groups between the components of brown coal is shown.

Keywords:

lignite, chemical methods of analysis, IR spectroscopy, humic acid, fulvic acid

For citation:

Study of chemical and structural-functional composition of lignite coals from Brinevskoye deposit of the Republic of Belarus / A. A. Byshyk [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 92–97. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.014.

Введение

Запасы бурого угля в Беларуси оцениваются в 1,5 млрд т, разведанные — в 160 млн т. Буроугольные формации распределены в республике в нескольких районах и представлены четырьмя основными месторождениями: Житковичским, Бринёвским, Тонежским, Лельчицким; кроме этого, в южной части Припятского прогиба были выявлены отдельные углепрооявления [1].

Глубокая переработка бурых углей — перспективное направление для экономического развития Республики Беларусь, однако в настоящих условиях использование бурого угля в энергетических целях экономически неэффективно, поэтому данный ресурс наиболее целесообразно использовать для производства продуктов нетопливного назначения (органоминеральных удобрений, стимуляторов роста и других продуктов на основе гуминовых веществ).

Поскольку при выборе способов переработки и вида получаемой продукции на основе гуминовых веществ главным фактором является химический и структурно-функциональный состав бурого угля, стоит задача в определении качественных и количественных характеристик его компонентов.

Результаты исследований

Образцы бурого угля исследовались методами химического и рентгенофазового анализов, инфракрасной спектроскопией. Результаты химического анализа представлены в таблице.

Химический состав бурого угля Бринёвского месторождения

Компоненты бурого угля								
1. Органическая масса угля (ОМУ) — 45,970 %, в том числе, %								
гуминовые кислоты			фульвокислоты			гумус		
35,209			1,913			8,848		
2. Неорганическая масса угля (НМУ) — 17,421 %, в том числе, %:								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₄ ²⁻	P ₂ O ₅
10,492	2,069	1,838	1,495	0,603	0,253	0,124	0,061	0,055
3. Влага — 36,609 %								

На основании данных химического и рентгенофазового анализа было установлено, что в составе бурого угля присутствуют примеси кварца, микроклина и фенгита.

Для установления структурно-функционального состава ОМУ был выполнен ИК-спектральный анализ образца бурого угля, гуминовых кислот, фульвокислот и гумуса, полученных на его основе.

На ИК-спектре поглощения бурых углей (рис. 1) широкая интенсивная полоса поглощения при 3358 см⁻¹ обусловлена колебаниями групп -ОН и -NH, связанных межмолекулярными водородными связями. Бурые угли характеризуются наличием интенсивных полос поглощения валентных колебаний С-Н в СН₃- и СН₂-группах при 2925 и 2851 см⁻¹.

Слабая полоса поглощения при 1512 см⁻¹ указывает на наличие ароматических колец. Спектр содержит также полосу 1419 см⁻¹, относящуюся к симметричным валентным колебаниям карбоксилат-ионов, и полосу 1607 см⁻¹, характеризующую их асимметричные колебания. Он, кроме того, содержит частоту 1711 см⁻¹, указывающую на валентные колебания связей С=О в недиссоциированных карбоксильных группах.

В спектре БУ имеется ряд полос в интервале 1080–1270 см⁻¹. Полосы средней интенсивности при 1150, 1168 и 1269 см см⁻¹ связаны с колебаниями С-О-С («эфирная полоса») и С-ОН карбоксильных групп, спиртов и фенолов. Полоса поглощения 1082 см⁻¹ характерна для СО-групп углеводов.

Узкие пики 460, 519, 695, 779 и 798 см⁻¹ относятся к колебаниям Al-O-Si и Si-O-Si кремнекислородной подрешётки силикатов. Полосы ИК-поглощения можно отнести к кварцу, микроклину и фенгиту.

С целью подробного исследования структуры бурого угля Бринёвского месторождения, на его основе были получены гуминовые кислоты (ГК), фульвокислоты (ФК) и гумус (нерастворимый в любом диапазоне рН остаток органической массы) путём щелочной экстракции угля гидроксидом натрия по методу Шнитцера [2].

Далее был выполнен ИК-спектральный анализ полученных веществ (рис. 2).

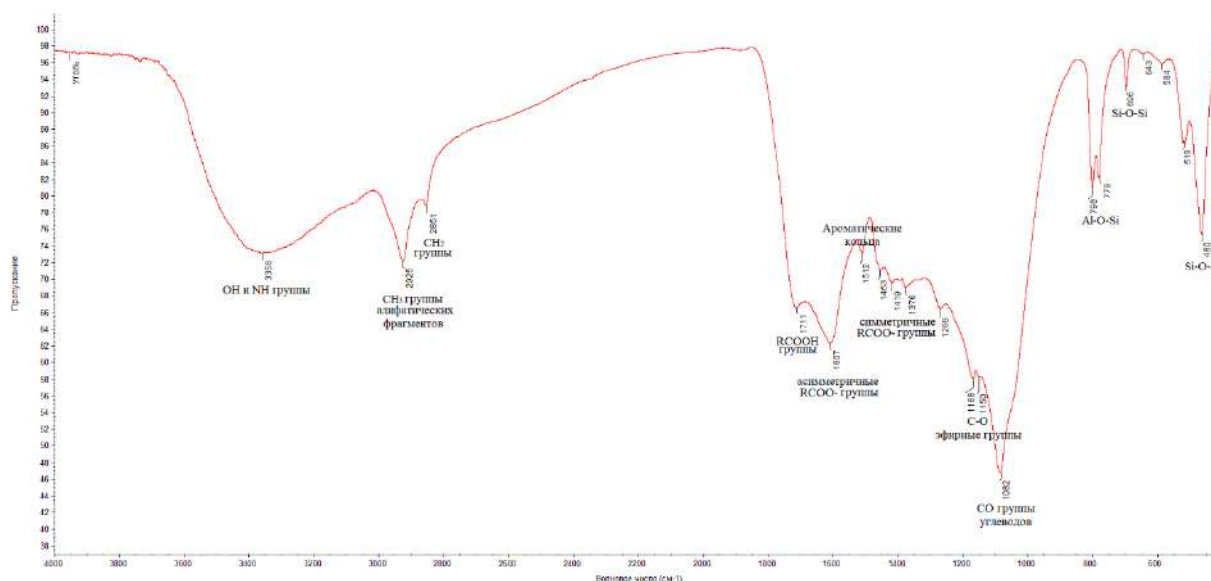
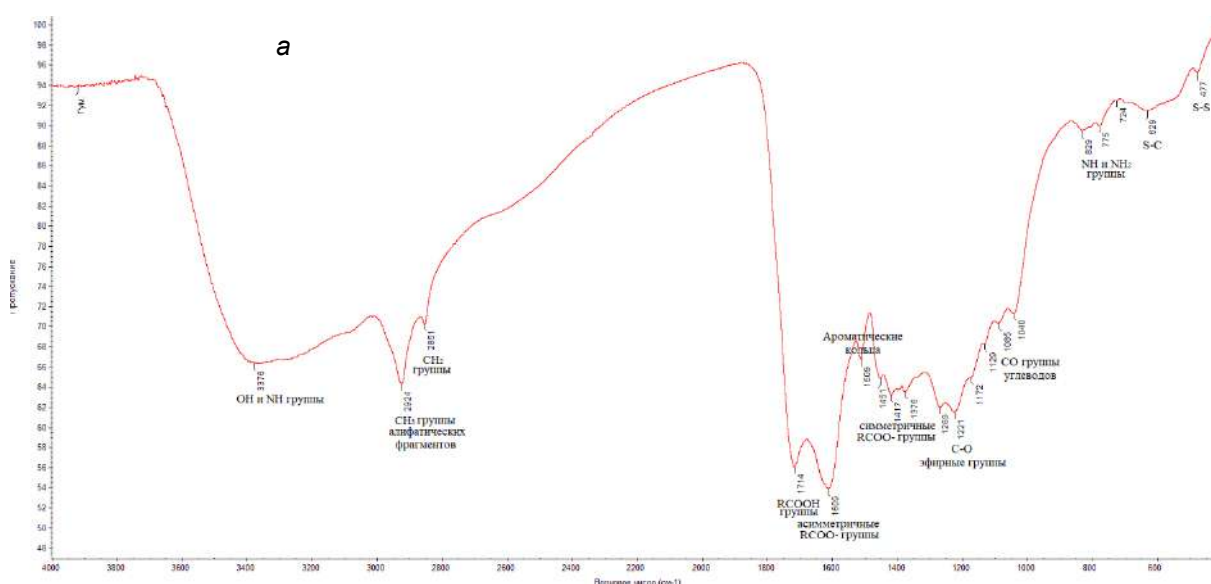


Рис. 1. ИК-спектр образца бурого угля Бринёвского месторождения

ИК-спектр гуминовых кислот (см. рис. 2а) характеризуется схожим набором полос поглощения со спектром бурого угля. Широкая интенсивная полоса поглощения при 3376 см^{-1} обусловлена колебаниями групп OH и NH, связанных межмолекулярными водородными связями. Присутствуют интенсивные полосы поглощения валентных колебаний C-H в CH_3 - и CH_2 -групп при 2924 и 2851 см^{-1} .

Наличие интенсивных полос частотой 1417 см^{-1} характерно симметричным валентным колебаниям карбоксилат-ионов частотой 1609 см^{-1} — их асимметричным колебаниям, частотой 1714 см^{-1} , указывающей на валентные колебания связей C=O в недиссоциированных карбоксильных группах. Полоса поглощения при 1509 см^{-1} указывает на наличие ароматических колец. В спектре ГК имеется ряд полос в интервале $1080\text{--}1270\text{ см}^{-1}$. Полосы низкой интенсивности при 1172 , 1221 и 1269 см^{-1} связаны с колебаниями C-O-C («эфирная полоса») и C-OH карбоксильных групп, спиртов и фенолов. Небольшие полосы поглощения 1040 , 1085 и 1129 см^{-1} характерны для CO-групп углеводов. В спектре ГК также присутствуют незначительные спектры поглощения 724 , 775 и 829 см^{-1} , характерные для NH- и NH_2 -групп, и 477 и 629 см^{-1} , характерные для связей C-S и S-S.



ИК-спектр фульвокислот (см. рис. 2б) характеризуется меньшим набором полос поглощения, так, колебания групп OH и NH выражены уже двумя отдельными спектрами при 3195 и 3379 см^{-1} , а полосы поглощения валентных колебаний C-H в алифатических фрагментах отсутствуют.

Полосы поглощения в интервале 1400–1750 см^{-1} аналогичны спектру ГК. Полоса частотой 1404 см^{-1} характерна симметричным валентным колебаниям карбоксилат-ионов, 1624 см^{-1} — их асимметричным колебаниям. Полоса поглощения 1717 см^{-1} указывает на валентные колебания связей C=O в недиссоциированных карбоксильных группах, 1514 см^{-1} — на наличие ароматических колец.

Полоса поглощения при 1321 см^{-1} связана с колебаниями алифатических фрагментов. Полосы поглощения 1097, 1113, 1154 и 1212 см^{-1} характерны для CO-групп углеводов. В спектре ФК также присутствуют более интенсивные (в сравнении с ГК) полосы поглощения 475, 526, 601, 635, 559 см^{-1} , характерные для связей C-S и S-S, и одна полоса 785 см^{-1} , характерная для NH- и NH₂-групп.

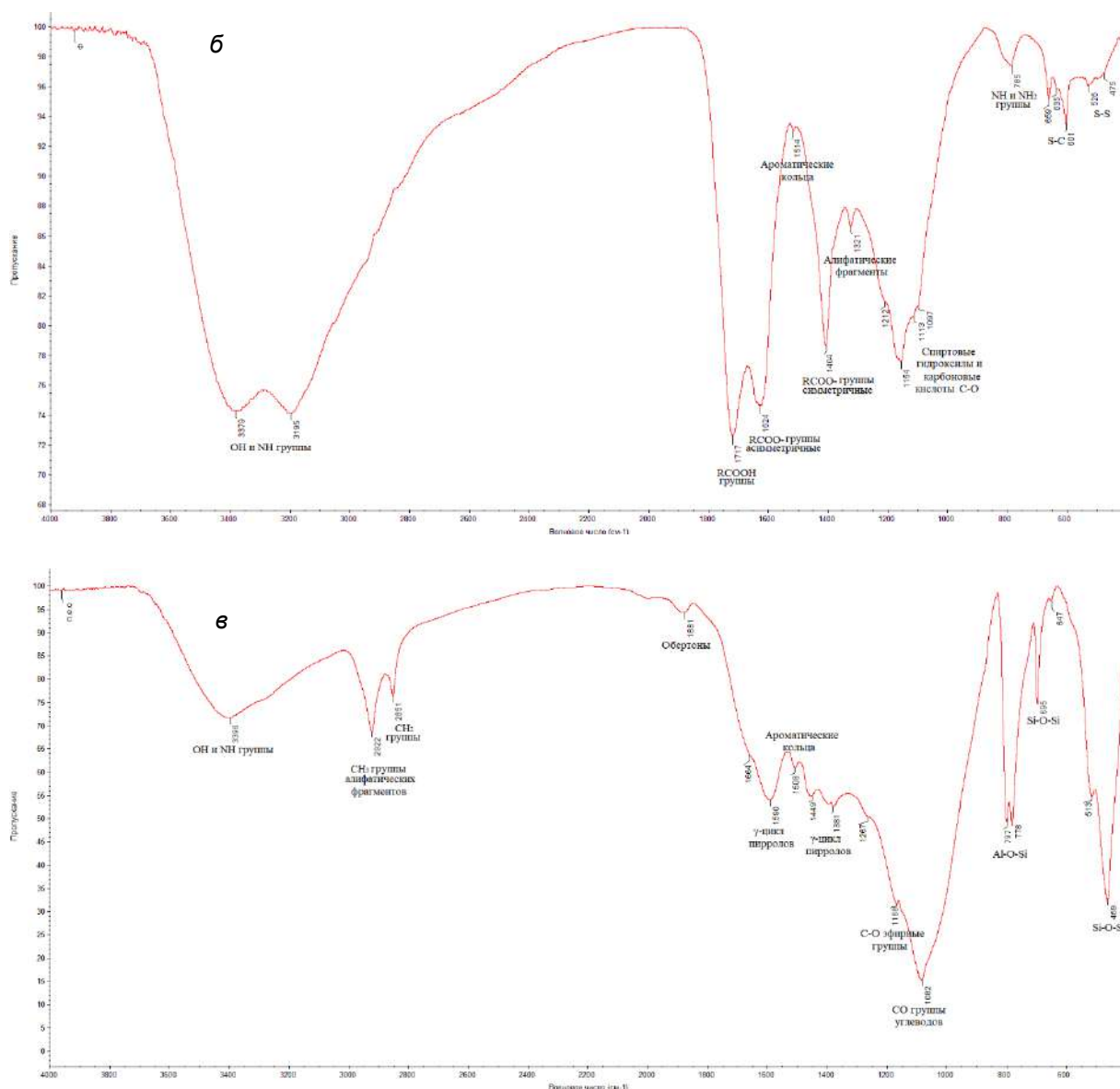


Рис. 2. ИК-спектр гуминовых кислот (а), фульвокислот (б) и гумуса (в) в бурых углях Бринёвского месторождения

ИК-спектр гумуса (см. рис. 2в) имеет существенные различия со спектрами фульво- и гуминовых кислот; характерные для исходного угля, ГК и ФК недиссоциированные карбоксильные группы и карбоксилат-ионы отсутствуют полностью. Значительно снижена интенсивность пика 3396 см^{-1} , характерного колебаниями групп ОН и NH, и пиков 2851 и 2922 см^{-1} , характерных для валентных колебаний C-H в CH_3 - и CH_2 -групп.

Значительно возросла интенсивность полосы поглощения 1082 см^{-1} , характерной для СО-групп углеводов, и полосы 1168 см^{-1} , характерной колебаниями «эфирной полосы» C-O-C. Полоса поглощения при 1508 см^{-1} указывает на наличие ароматических колец.

Ещё одним несходством является наличие полос поглощения 1381 , 1449 и 1590 см^{-1} , характерных для γ -циклов пирролов, входящих в состав угольной смолы, а также их обертоны при 1881 см^{-1} .

Интенсивные узкие пики 459 , 513 , 647 , 695 , 778 и 797 см^{-1} относятся к колебаниям Al-O-Si и Si-O-Si кремнекислородной подрешётки силикатов, присутствующей в неорганических примесях БУ.

Выводы

Анализ полученных результатов показал, что основная часть неорганической массы бурого угля Бринёвского месторождения Республики Беларусь представлена кварцем, микроклином и фенгитом. Существенные различия плотности бурого угля ($0,8\text{--}1,5\text{ г/см}^3$) и примесей (кварц — $2,6\text{ г/см}^3$, микроклин — $2,57\text{ г/см}^3$, фенгит — $2,85\text{ г/см}^3$) обуславливают возможность его обогащения гравитационными методами. При этом наиболее эффективными и рациональными будут мокрые методы обогащения, не имеющие своих основных недостатков при переработке бурого угля на гуминовые препараты.

Исследование структурно-функционального состава бурого угля показало, что для всех его компонентов характерно наличие ароматических колец, гидроксильных групп, C-O групп углеводов, «эфирных полос» и связей N-H. Также было установлено, что представляющие наибольший интерес гуминовые вещества бурого угля (гуминовые и фульвокислоты) характеризуются наличием недиссоциированных карбоксильных групп и карбоксилат-ионов, а также связей S-C и S-S, отсутствующих в гумусе. Для гумуса, в свою очередь, характерно высокое содержание углеводных групп C-O, кроме того, имеются пики поглощения γ -циклов пирролов, их обертонов и связей N-H, что указывает на наличие угольной смолы в его составе.

Высокое содержание гуминовых кислот ($55,543\%$ на сухое вещество) в бурых углях Бринёвского месторождения делает их перспективным сырьём для получения органических и органоминеральных удобрений, биостимуляторов роста растений и других продуктов на основе гуминовых веществ.

Список источников

1. Орехов Д. К. Бурые угли Беларуси: проблемы добычи и промышленной технологии переработки // Сборник материалов 75-й студенческой науч.-техн. конф. по актуальным проблемам недропользования: секция «Разработка месторождений полезных ископаемых» (19 апреля 2019 г.). Минск: БНТУ, 2019. С. 81–86.
2. Pansu M., Gautheyrou J. Handbook of Soil Analysis Mineralogical, Organic and Inorganic Methods. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2006. 993 p.

References

1. Orekhov D. K. Burye ugli Belarusi: problemy dobychi i promyshlennoj tehnologii pererabotki [Brown coals of Belarus: problems of mining and industrial processing technology]. *Sbornik materialov 75-j studencheskoj nauchno-tehnicheskoy konferencii po aktual'nym problemam nedropol'zovanija: sekcija "Razrabotka mestorozhdenij poleznyh iskopaemyh"*, 19 aprelja 2019 g. [Collection of materials of the 75th student scientific and technical conference on current problems of subsoil use: section "Development of mineral deposits", April 19, 2019], Minsk, BNTU, 2019, pp. 81–86. (In Russ.).
2. Pansu M., Gautheyrou J. Handbook of Soil Analysis Mineralogical, Organic and Inorganic Methods. Berlin, Heidelberg, New York, Springer, 2006, 993 p.

Информация об авторах

А. А. Бышик — магистрант;

М. С. Мохорт — аспирант;

О. Б. Дормешкин — доктор технических наук, профессор;

А. Н. Гаврилюк — кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой.

Information about the authors

A. A. Byshyk — Master's Student;

M. S. Mokhart — Graduate Student;

O. B. Dormeshkin — Dr. Sc. (Engineering), Professor;

A. N. Hauryliuk — PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department.

Статья поступила в редакцию 07.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.

The article was submitted 07.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 678.01:53:004.925.84
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.015

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПРОЧНОСТНЫХ И ВЯЗКОУПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ FDM-ПЕЧАТИ

Валентина Геннадьевна Василевич¹, Олег Иосифович Карпович², Григорий Андреевич Величко³

^{1–3}Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

¹va.valentina@bk.ru

²oll-123@rambler.ru

³grigorijv05@gmail.com

Аннотация

Приведены значения пределов прочности и модулей упругости при растяжении и изгибе в зависимости от температуры для изделий из термопластичных полимеров, получаемых методом FDM-печати. Определены зависимости вязкоупругих характеристик таких изделий от температуры. Построены зависимости прочностных, упругих и вязкоупругих характеристик от температуры.

Ключевые слова:

аддитивные технологии, термопластичные полимеры, механические и вязкоупругие характеристики, температурные зависимости

Для цитирования:

Василевич В. Г., Карпович О. И., Величко Г. А. Температурные зависимости прочностных и вязкоупругих характеристик изделий, получаемых методом FDM-печати // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 98–104. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.015.

Original article

TEMPERATURE DEPENDENCES OF STRENGTH AND VISCOELASTIC CHARACTERISTICS OF FDM-PRINTED PRODUCTS

Valiantsina H. Vasilevich¹, Aleh I. Karpovich², Ryhor A. Vialichka³

^{1–3}Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

¹va.valentina@bk.ru

²oll-123@rambler.ru

³grigorijv05@gmail.com

Abstract

The paper presents results of tensile strength and elastic modulus in tension and bending depending on temperature for products made of thermoplastic polymers produced by FDM-printing. The dependences of the viscoelastic characteristics of such products on temperature are obtained. The dependences of strength, elastic and viscoelastic characteristics on temperature were constructed.

Keywords:

additive technologies, thermoplastic polymers, mechanical characteristics, viscoelastic characteristics, temperature dependences

For citation:

Vasilevich V. H., Karpovich A. I., Vialichka R. A. Temperature dependences of strength and viscoelastic characteristics of FDM-printed products // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 98–104. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.015.

Введение

В связи с большой ролью, которую в настоящее время играют полимеры как конструкционные материалы, а также в связи с проблемой переработки их в изделия изучение механических свойств полимеров в условиях, приближённых к эксплуатационным, приобретает исключительно важное значение. С учётом того, что характеристики полимеров и композиций на их основе существенно зависят от условий внешней среды, а особенно температуры, сведения о таких зависимостях необходимы. Также надо учитывать факт, что свойства материалов в изделиях, получаемых с использованием аддитивного синтеза, как правило, ниже, чем у изделий, получаемых с использованием традиционных технологий.

Вязкоупругое поведение следует принимать в расчёт на стадии разработки и моделирования изделий, это позволяет предсказать реакцию полимера на различные виды нагрузок и деформаций. Производители материалов для аддитивного синтеза не приводят данных о вязкоупругих характеристиках при температурах, превышающих комнатную, а исследования в литературе отсутствуют [1–6].

Целью данной работы являлось получение данных, необходимых для расчётов на прочность и жёсткость изделий, полученных методом FDM-печати и работающих в условиях повышенных температур и длительного воздействия нагрузок.

Результаты исследований

Для исследований использовали распространённые для 3D-печати термопластичные полимеры: акрилонитрилбутадиенстирол (ABS), полиэтилентерефталат гликоль (PETG), полилактид (PLA), полипропилен (PP). Изготовление образцов с помощью аддитивных технологий проводили методом экструзии материала (FDM). Образцы получали с использованием 3D-принтеров Ultimaker 2+ (для PLA, PETG, PP) и Anycubic 4MAX Pro 2.0 (для ABS). Режимы изготовления образцов (табл. 1) принимали на основе диапазонов, рекомендуемых производителем.

Таблица 1

Режимы изготовления образцов

Параметры	Материал			
	ABS	PETG	PLA	PP
Диаметр филамента, мм	1,75	2,85	2,85	2,85
Высота слоя, мм	0,20	0,20	0,20	0,20
Ширина линии, мм	0,27	0,27	0,27	0,27
Направление печати (по отношению к оси образца), град.	0	0	0	45
Скорость печати, мм/с	50	80	80	40
Температура стола, °C	95	75	60	80
Температура экструдера, °C	225	255	210	220

Предел прочности (σ) и модуль упругости (E) при растяжении и изгибе определяли по ГОСТ 11262-2017 и ГОСТ 4648-2014. Испытания проводили на универсальной разрывной машине Alfa Technologies Tensometer 2020, оборудованной термокамерой при температурах 25, 40 и 60 °C — для образцов из полимеров ABS, PETG и PP и 25, 40 и 55 °C — для образцов из полимера PLA.

На примере PLA приведены типичные кривые напряжение-деформация для термопластичных материалов при растяжении и изгибе при повышенных температурах (рис. 1).

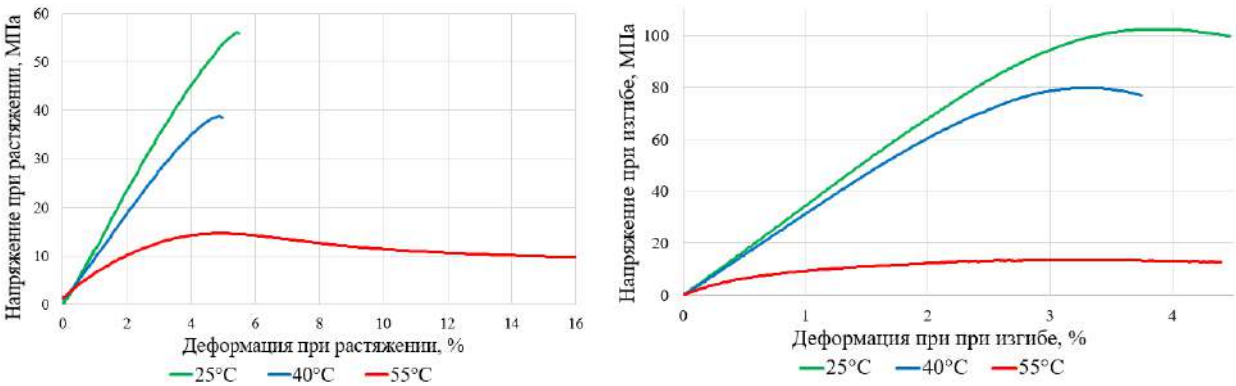


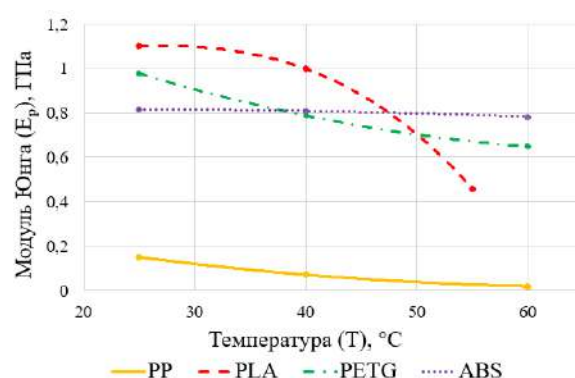
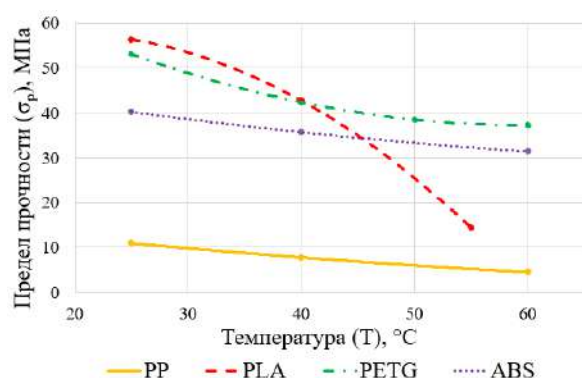
Рис. 1. Пример типичной кривой напряжение-деформация для образцов из PLA при повышенных температурах

Значения пределов прочности и модуля упругости (Юнга) при растяжении (σ_p , E_p) и изгибе (σ_n , E_n) приведены в табл. 2. Зависимости пределов прочности и модулей упругости при растяжении и изгибе образцов от температуры представлены на рис. 2.

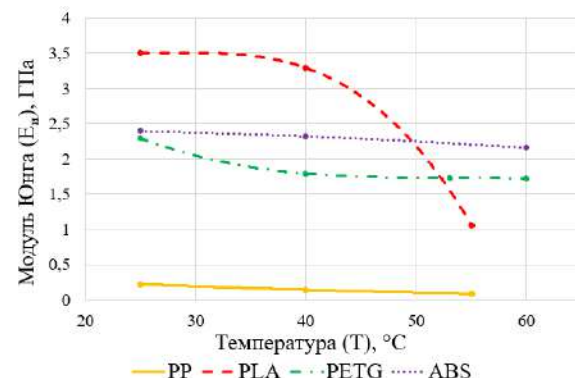
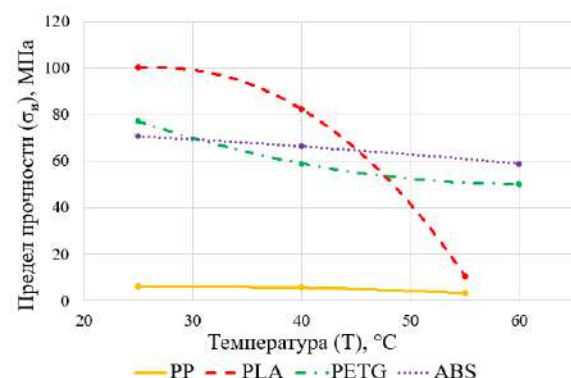
Таблица 2

Характеристики материалов при растяжении и изгибе

Материал	25 °C		40 °C		60 °C (55 °C)	
	σ_p , МПа	E_p , ГПа	σ_p , МПа	E_p , ГПа	σ_p , МПа	E_p , ГПа
ABS	40,20	2,16	35,68	2,14	31,38	2,08
PETG	53,05	2,59	42,33	2,09	37,21	1,72
PLA	56,33	3,41	42,72	3,09	14,35	1,42
PP	10,87	0,21	7,72	0,10	4,43	0,03
Материал	σ_n , МПа		σ_n , МПа		σ_n , МПа	
	E_n , ГПа	E_n , ГПа	E_n , ГПа	E_n , ГПа	E_n , ГПа	E_n , ГПа
ABS	70,51	2,39	66,24	2,32	58,75	2,16
PETG	76,90	2,29	58,89	1,79	50,03	1,72
PLA	100,18	3,51	82,26	3,29	10,31	1,06
PP	5,81	0,22	5,40	0,14	3,00	0,09



а



б

Рис. 2. Зависимость предела прочности и модуля упругости от температуры при растяжении (а) и изгибе (б)

Из рис. 3 видно, что зависимости являются типичными для термопластичных полимеров: с увеличением температуры модуль упругости и прочность как при растяжении, так и изгибе уменьшаются. Для ABS, PETG и PP выявлено постепенное ухудшение механических характеристик без резких скачков, для PLA установлено существенное снижение свойств выше 40 °С.

Для более полного представления о влиянии изменения внешней температуры в интервале от 25 до 60 °С на рис. 3а приведены данные по тепловому изменению не в абсолютных величинах механических свойств, а значения прочностных и упругих характеристик при той или иной температуре T , отнесённых к их величине, определённой при стандартной T , равной 25 °С.

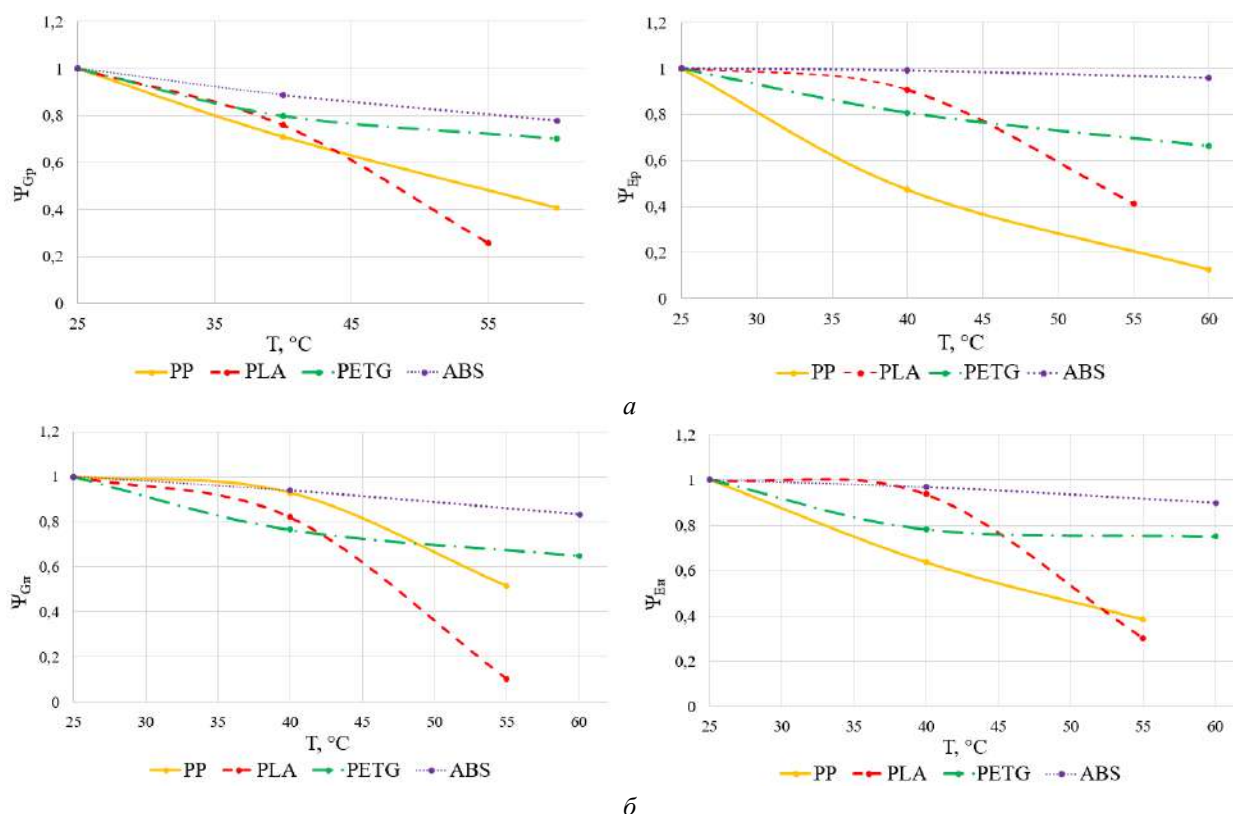


Рис. 3. Зависимость относительных предела прочности Ψ_σ и модуля упругости Ψ_E от температуры при растяжении (а) и изгибе (б)

На основе результатов, приведённых на рис. 3, видно, что среди всех исследованных материалов максимальной устойчивостью к воздействию повышенных температур (в плане изменения механических свойств) обладает ABS-пластик. Значительнее всего с ростом температуры снижаются механические характеристики у PLA и PP, причём если у PLA существенное снижение свойств происходит при 50 °С, то у PP значимое изменение модуля упругости происходит уже при 40 °С, то есть даже небольшой нагрев этого полимера приводит к снижению его способности сопротивляться внешним нагрузкам.

Суть исследования вязкоупругих характеристик при повышенных температурах заключается в приложении к образцу постоянной нагрузки и фиксировании его деформаций в течение длительного времени при постоянной температуре [7]. Температура испытаний для образцов из ABS и PP составляла 25, 40 и 60 °С, для PETG и PLA — 25, 40 и 50 °С, нагрузка — 30 % от разрушающей при соответствующей температуре. Однако в связи со значительным удлинением образцов из PETG и PLA даже при 10 % от разрушающей нагрузки при 60 и 55 °С принято решение снизить температуру экспериментов на 10 и 5 °С соответственно. В результате испытаний получали кривые ползучести при растяжении для исследуемых материалов — зависимость деформации от времени (рис. 4).

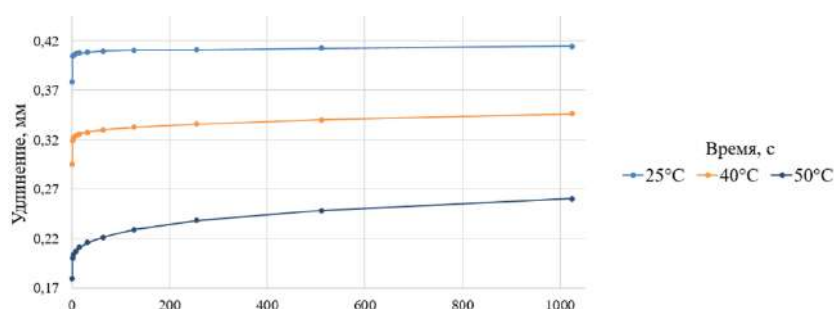


Рис. 4. Пример кривой ползучести для PETG при исследуемых температурах

Исходя из полученных значений удлинений и времени определяли параметры вязкоупругости: мгновенный (H) и длительный (E) модули упругости и время релаксации (n) (табл. 3). По полученным данным построены температурные зависимости вязкоупругих характеристик исследуемых полимерных материалов при растяжении (рис. 5).

Таблица 3

Вязкоупругие параметры при растяжении

Материал	25 °C			40 °C			60 °C (50 °C)		
	H , ГПа	E , ГПа	n , с	H , ГПа	E , ГПа	n , с	H , ГПа	E , ГПа	n , с
ABS	2,20	1,91	42,21	2,15	1,98	46,56	2,05	1,59	37,24
PETG	2,23	1,97	130,5	2,14	1,86	75,17	2,13	1,50	33,32
PLA	3,43	3,14	33,77	3,12	2,58	28,78	2,40	1,48	22,69
PP	0,248	0,141	19,27	0,159	0,083	17,53	0,054	0,026	16,17

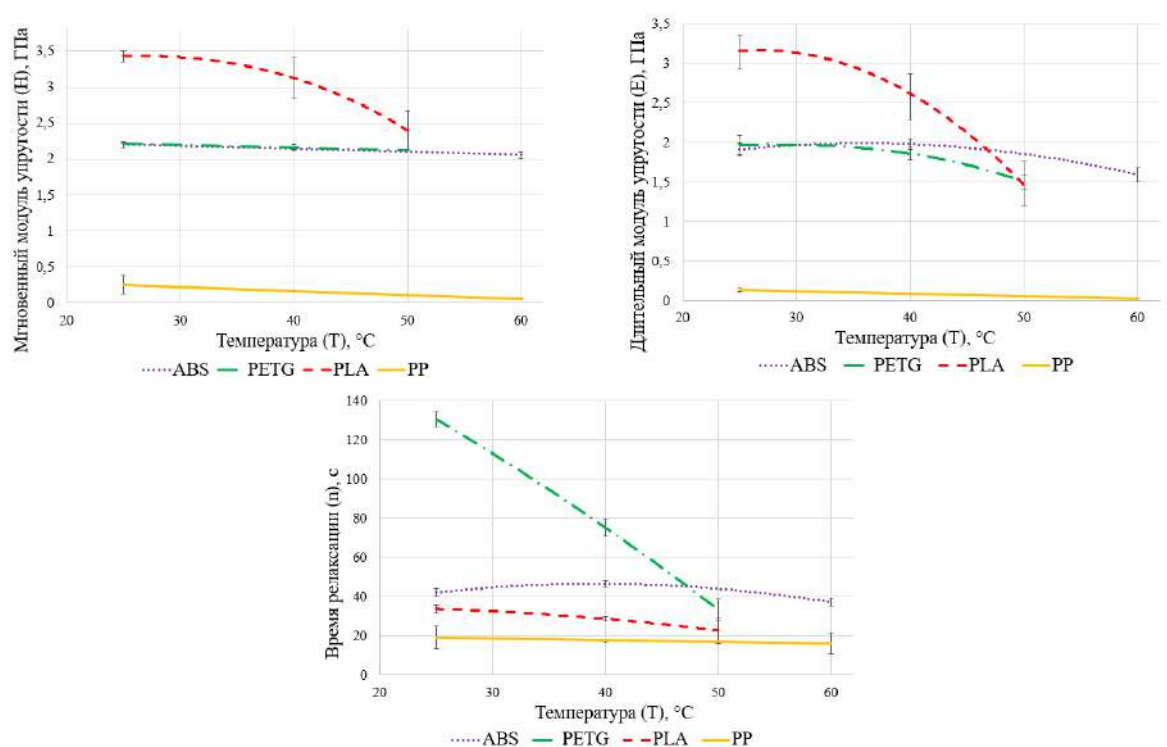


Рис. 5. Температурные зависимости параметров вязкоупругости от температуры при растяжении

Кривые зависимости относительных изменений вязкоупругих параметров от температуры окружающей среды по отношению к параметрам при стандартной температуре (25 °C) приведены на рис. 6.

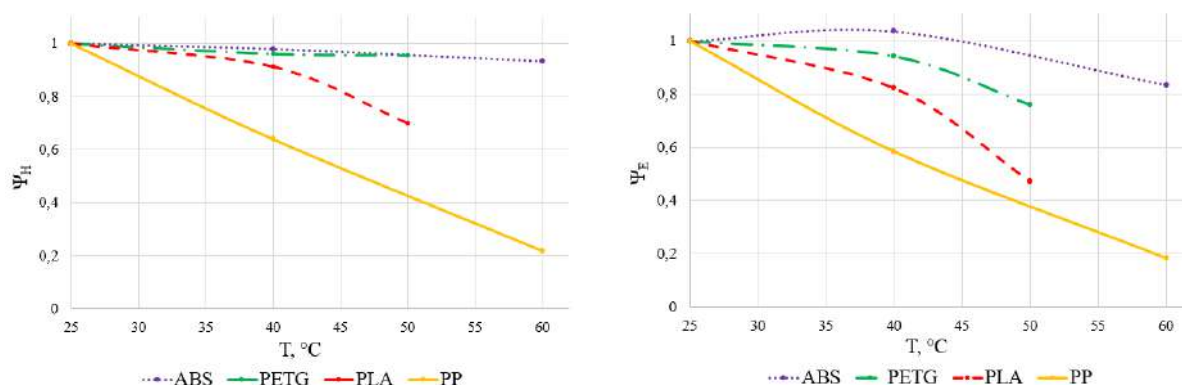


Рис. 6. Графики зависимости относительных мгновенного (H) и длительного (E) модулей упругости от температуры

Для образцов из ABS длительный модуль упругости при температуре 40 °C оказался выше, чем при 25 °C. Такой результат может объясняться дефектами печати и тем, что в этом полимере при данной температуре ещё не происходит смещений и деформаций молекулярных цепочек. Наиболее существенные изменения мгновенного и длительного модулей упругости выявлены у PP, у PLA значительные изменения наблюдаются при температуре 50 °C.

Выводы

Получены результаты экспериментальных исследований, на основании которых построены графики зависимостей пределов прочности и модулей упругости при растяжении и изгибе, мгновенных и длительных модулей упругости и времени релаксации при растяжении в зависимости от изменения температуры окружающей среды. Наглядно представлены их относительные зависимости по отношению к стандартной температуре T , равной 25 °C.

Список источников

1. Tanabi H. Investigation of the temperature effect on the mechanical properties of 3D-printed composites // International Advanced Researches and Engineering Journal. 2021. P. 188–193.
2. Grasso M., Azzouz L., Ruiz-Hincapie P. Effects of temperature on the mechanical properties of 3D-printed PLA tensile specimens // Rapid Prototyping Journal. 2018. P. 1337–1346.
3. Effects of high temperature and ultraviolet radiation on polymer composites / ed. Y. C. Ching [et al] // Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. 2019. P. 407–426.
4. Thermal-Mechanical Coupling Behavior of Directional Polymethylmethacrylate under Tension and Compression / H. Guo [et al]. Bethesda: Polymers, 2018.
5. Карпович О. И. Температурные зависимости вязкоупругих свойств вторичных термопластов и смесей на их основе // Труды БГТУ. 2009. С. 95–97.
6. Технические свойства полимерных материалов / В. К. Крыжановский [и др.]. СПб.: Профессия, 2003. 240 с.
7. Ставров В. П. Механика композиционных материалов: учеб. пособие. Минск: БГТУ, 2008. 262 с.

References

1. Tanabi H. Investigation of the temperature effect on the mechanical properties of 3D-printed composites. *International advanced researches and engineering journal*, 2021, pp. 188–193.
2. Grasso M., Azzouz L., Ruiz-Hincapie P. Effects of temperature on the mechanical properties of 3D-printed PLA tensile specimens. *Rapid Prototyping Journal*, 2018, pp. 1337–1346.
3. Effects of high temperature and ultraviolet radiation on polymer composites. *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering*, 2019, pp. 407–426.
4. Ching Y. Ch., Gunathilake TMS U., Ching K. Y., Chuah Ch. H., Sandu V., Singh R., Liou N.-Sh. Thermal-Mechanical Coupling Behavior of Directional Polymethilmethacrylate under Tension and Compression. *Bethesda, Polymers*, 2018.
5. Karpovich A. I. Temperaturnye zavisimosti vyazkouprugih svoystv vtorichnyh termoplastov i smesey na ih osnove [Temperature dependences of viscoelastic properties of secondary thermoplastics and mixtures based on them]. *Trudy BGTU* [Works of BSTU], 2009, pp. 95–97. (In Russ.).
6. Kryzhanovsky V. K., Burlov V. V., Panimatchenko A. D., Kryzhanovskaya Yu. V. *Tekhnicheskie svoystva polimernykh materialov* [Technical properties of polymer materials]. Saint Petersburg, 2003. 240 p.
7. Staurov V. P. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov* [Mechanics of composite materials]. Minsk, BSTU, 2008, 262 p.

Информация об авторах

В. Г. Василевич — инженер;

О. И. Карпович — кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой;

Г. А. Величко — студент.

Information about the authors

V. H. Vasilevich — Engineer;

A. I. Karpovich — PhD (Engineering), Associate Professor, Head of department;

R. A. Vialichka — Student.

Статья поступила в редакцию 05.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 05.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 546.284-31:547.261
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.016

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА МЕТИЛИРОВАННОГО КРЕМНЕЗЁМА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ СЕРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕФЕЛИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Юрий Олегович Веляев¹, Дмитрий Владимирович Майоров²

¹Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

¹velyaevyo@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0372-2458>

²d.maiorov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7787-7455>

Аннотация

Представлены результаты исследований по синтезу метилированного кремнезёма на основе диоксида кремния, полученного при сернокислотной переработке нефелинового концентрата. С использованием методов растровой электронной микроскопии и рентгеноэлементного анализа исследована поверхность метилированных двумя разными способами образцов кремнезёма, изучены структурно-поверхностные свойства этих образцов. Установлено, что модификация поверхности SiO₂ метил-радикалом позволяет гидрофобизировать его поверхность, а также придать сродство к неполярным органическим соединениям, что может быть использовано при создании мембранных фильтров для очистки воды.

Ключевые слова:

нефелин, диоксид кремния, модификация, гидрофобизация, метилирование

Для цитирования:

Веляев Ю. О., Майоров Д. В. Изучение возможности получения метилированного кремнезёма, полученного на основе сернокислотного разложения нефелинового концентрата // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 105–110. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.016.

Original article

TO STUDY THE POSSIBILITY OF OBTAINING METHYLATED SILICA OBTAINED ON THE BASIS OF SULFURIC ACID DECOMPOSITION OF NEPHELINE CONCENTRATE

Yuri O. Velyaev¹, Dmitriy V. Mayorov²

¹Sevastopol State University, Sevastopol, Russia

²I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

¹velyaevyo@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0372-2458>

²d.maiorov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7787-7455>

Abstract

The results of research on the synthesis of methylated silica based on silicon dioxide obtained by sulfuric acid processing of nepheline concentrate are presented. The surface of silica samples methylated in two different ways was studied using scanning electron microscopy and electron micro probe analyzer; the structural and surface properties of these samples were studied. It has been established that modification of the surface of SiO₂ with methyl radical makes it possible to hydrophobize its surface, as well as to impart affinity to nonpolar organic compounds, which can be used in the creation of membrane filters for water purification.

Keywords:

nepheline, silicon dioxide, modification, hydrophobization, methylation

For citation:

Velyaev Y. O., Mayorov D. V. To study the possibility of obtaining methylated silica obtained on the basis of sulfuric acid decomposition of nepheline concentrate // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 105–110. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.016.

Введение

Одним из основных продуктов сернокислотного разложения нефелинового концентрата, является аморфный диоксид кремния, обладающий развитой удельной поверхностью и чистотой, сравнимой с чистотой кремнезёмов, получаемых из реактивного сырья [1]. Незначительные (до 0,03 %)

примеси оксида алюминия, а также в ещё меньших количествах оксиды натрия, калия и железа, практически не сказываются на целевых свойствах данного продукта и не снижают его ценности как сорбента. Вместе с тем модификация его поверхности с целью придания ей гидрофобных свойств с помощью неполярных углеводородных групп может существенно расширить сферу применения этого продукта.

Самой простой группой, которая может придать поверхности кремнезёма гидрофобные свойства и по своим пространственным характеристикам сопоставима с поверхностной гидроксогруппой, является метил-радикал ($-\text{CH}_3$). Она, в отличие от крупных длинноцепочечных модификаторов, практически не должна снижать удельную поверхность исходного кремнезёма, что может иногда происходить за счёт, по-видимому, стерических факторов. Кроме того, распределение такого поверхностного модификатора хорошо моделируется математически и даёт понимание дальнейших поверхностных процессов, что позволяет использовать метилированный кремнезём как модельную среду при сложных расчётах [2]. На сегодняшний день известны способы модификации поверхности реактивного кремнезёма с помощью метилового спирта. Однако использование в качестве исходного сырья диоксида кремния, получаемого из природного минерального алюмосиликатного сырья, позволит значительно повысить экономическую привлекательность конечного продукта, а именно метилированного кремнезёма, который может быть востребован в процессах очистки сточных и питьевых вод в качестве компонента при создании мембранного фильтра, реагентов для очистки, а также среды для сорбции белков, что особенно востребовано при моделировании процессов в пищевой промышленности [3, 4].

Целью данной работы было получение двумя различными способами образцов метилированного кремнезёма и изучение морфологии его поверхности и других физико-химических и структурно-поверхностных его свойств.

Экспериментальная часть и методы исследования

Для получения кремнезёма нефелиновый концентрат (НК) разлагали в течение 10 мин 15 %-й H_2SO_4 при её расходе 100 % от стехиометрического количества на $\Sigma(\text{Al}_2\text{O}_{3\text{кр}}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$ с последующим отделением кремнезёмсодержащего раствора от нерастворимого минерального остатка фильтрацией на нутч-филт্রে. Полученный раствор охлаждали до 12 °С с целью отделения из него алюмокалиевых квасцов после их кристаллизации методом фильтрации. Затем из полученного кремнийсодержащего раствора ацетоном экстрагировали SiO_2 . Экстракцию проводили при объёмном отношении раствор:экстрагент = 3:1 в течение 30 мин в лабораторном экстракторе ПЭ-8110 фирмы «Экрос». По завершении процесса экстракт отделяли от маточного раствора с последующим его упариванием на песчаной бане до образования геля SiO_2 , который сушили при 105 °С с последующей водной промывкой на фильтре до достижения значения рН промывки приблизительно 7. Отмытый кремнезём повторно сушили при 105 °С до постоянной массы (образец 1).

Часть выделенного из НК кремнезёма подвергали метилированию через реакцию этерификации поверхностных гидроксильных групп. Для этого навеску SiO_2 помещали в реактор и заливали метанол (ТУ 2636-018-29483781-2015) (Ж:Т = 10:1). Реакционную массу перемешивали при температуре 80 °С в течение 5 ч, после чего осадок метилированного кремнезёма от жидкой фазы отделяли фильтрованием. Полученный образец SiO_2 сушили при температуре 50 °С до постоянной массы (образец 2).

Для получения образца 3 навеску исходного кремнезёма (образец 1) репульпировали в течение 2 мин в десятикратном избытке смеси диметилсульфоксида (ДМСО) (ТУ 6-09-3818-89) и метанольного раствора тетраметиламмония гидроксида (CAS: 75-59-2), взятых в массовом соотношении 1:1, после чего в полученную суспензию при перемешивании добавляли йодметан (CAS: 74-88-4) в массовом соотношении йодметан:кремнезём = 1:1,5. Полученную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 20 мин, после чего к ней добавляли равное по объёму диметилсульфоксида количество

гексана (ТУ 2631-158-44493179-13) и дополнительно перемешивали в течение 5 мин. Полученную суспензию разделяли на центрифуге. Осадок, содержащий метилированный кремнезём, промывали этанолом (рег. № ЛС-002430) и сушили при температуре 50 °С.

Морфология поверхности образцов изучалась с помощью растрового электронного микроскопа Phenom ProX при ускоряющем напряжении 5 кВ. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили при ускоряющем напряжении 15 кВ с помощью микроскопа Phenom ProX. Работы проводились в ЦКП «Перспективные технологии и материалы» ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет».

Полученные образцы исследовали методом ИК-спектроскопии с использованием инфракрасного Фурье-спектрометра ФСМ 2201 (ООО «Инфраспек», Россия) в области 4000–400 см⁻¹ (спектральное разрешение 2 см⁻¹; 16 сканов). ИК-спектр образцов снимали в таблетке KBr. Для работы с ИК-спектрометром ФСМ-2201 использовали программу FSPEC 4.3.0.7 (ООО «Инфраспек», Россия). Работы проводились в Политехническом институте ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет».

Результаты исследований

Данные исследования образцов кремнезёма методом растровой электронной микроскопии представлены на рис. 1. Как видно, при модификации морфология частиц исходного образца SiO₂ заметно не изменяется. Частицы образцов 2 и 3 состоят из бесформенных агломератов более мелких частиц микронных размеров, однако поверхности модифицированных образцов более однородны, при этом на поверхности образца 3 заметны остатки использованных при модификации реагентов.

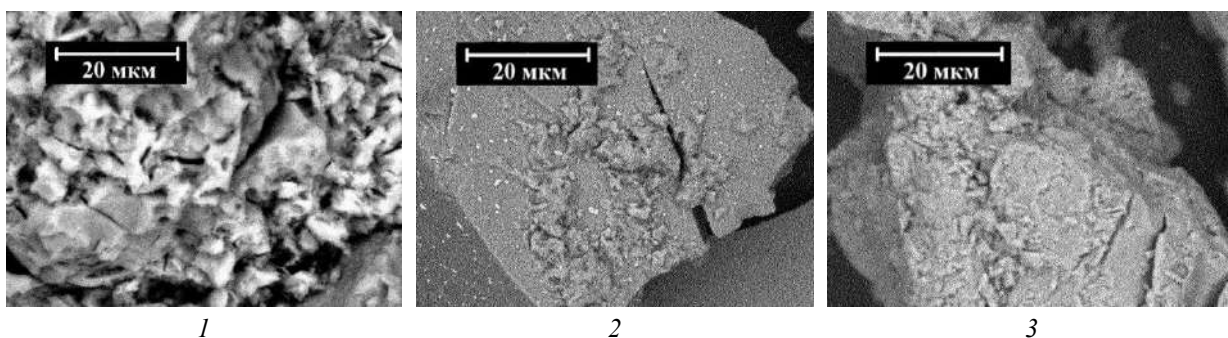


Рис. 1. Морфология образцов кремнезёма:

1 — исходный; 2 — метилированный метанолом; 3 — метилированный йодметаном

Данные РСМА исходного и модифицированных образцов кремнезёма

Элемент	Содержание, мас. %		
	образец 1	образец 2	образец 3
O	72,15	71,00	53,62
Si	26,59	28,27	31,48
C	1,25	0,73	11,05
S	—	—	1,95

О том, что в представленных процессах происходит взаимодействие реагентов с поверхностью кремнезёма, могут косвенно свидетельствовать представленные в таблице данные РСМА. Распределение ключевых атомов кислорода и кремния между образцами 1 и 2 практически не отличается, при этом количество углерода, который должен входить в модификационные группы, на поверхности образца 2 почти в два раза меньше, чем на образце 1. Однако в данном случае следует учитывать особенность данного метода изучения образцов,

заключающуюся в том, что исследование проводится на углеродной подложке и её фоновое влияние может быть достаточно большим в вакууме, который создаётся в камере, где располагается образец. Поэтому регистрируемые колебания значений ($\pm 0,5$ %) могут быть следствием погрешности,

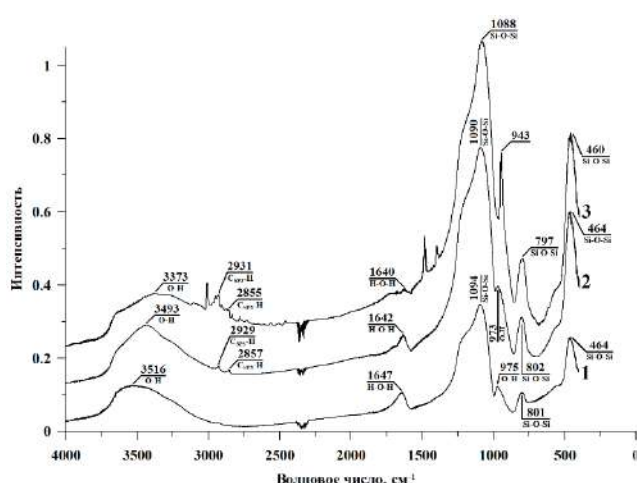


Рис. 2. ИК-спектры образцов кремнезёма:
1 — исходный; 2 и 3 — метилированные
метанолом и йодметаном

обусловленной наличием в камере большого количества углеродного скотча, находящегося под образцом, при этом массовая доля атомов углерода, входящих в группу, которой модифицировалась поверхность кремнезёма, достаточно мала и может не давать чёткого отклика в общем углеродном фоне. Если спектр образца 3 сравнивать с рентгеноэлементными спектрами образцов 1 и 2, то он имеет ряд существенных отличий: в нём регистрируется спектральный отклик атома серы, который может быть обусловлен сорбцией поверхностью кремнезёма химическим или физико-химическим способом молекул ДМСО, который был использован при модификации исходного кремнезёма. Десятикратное увеличение массовой доли атомов углерода в составе данного образца и значительное

перераспределение массовых долей кремния и кислорода в меньшую сторону по отношению к исходному образцу свидетельствует об однозначном взаимодействии поверхности SiO_2 с реагентами, однако природу этого взаимодействия данным методом исследования установить невозможно. Говорить об успешной модификации через образование целевых химических связей между кремнием и углеродом через простозфирную группу в данном случае некорректно, поэтому исследование структуры модифицированных кремнезёмов было дополнено ИК-спектрами (рис. 2).

На представленных ИК-спектрах присутствуют полосы, характерные для аморфного кремнезёма: 1094, 801 и 464 см^{-1} (образец 1), 1090, 802 и 464 см^{-1} (образец 2), 1088, 797 и 460 см^{-1} (образец 3). Полосы интервалов колебаний 1088–1094 и 797–802 см^{-1} соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям связи Si-O-Si , 452–472 см^{-1} — деформационным колебаниям связей Si-O-Si [5]. Полосы поглощения 973 (образец 2) и 975 см^{-1} (образец 1), согласно литературным данным, относятся к деформационным колебаниям связей Si-OH . Для образца 3 эти колебания, по-видимому, перекрываются более сильной линией 943 см^{-1} , которая больше имеет отношение к валентным колебаниям S=O группы, входящей в состав ДМСО, что также фиксируется методом РСМА и показано выше в таблице. Для образца 3 характерен ряд пиков, не относящихся кремнезёму и прививаемой группе, что говорит либо о неполном удалении непрореагировавших реагентов из продукта реакции, либо о том, что имеет место адсорбционное взаимодействие с реагентами или молекулами растворителя, ввиду чего они не удаляются проведённой промывкой. Стоит отметить, что данные характеристические колебания для метилированных образцов значительно слабее выражены, чем у исходного кремнезёма, это может также косвенно служить подтверждением того, что по определённому количеству подобных поверхностных групп прошла реакция модификации. Полосы в районе 1634–1640 и 3441–3460 см^{-1} принадлежат деформационным колебаниям молекул адсорбированной и координационно связанной воды [6]. На ИК-спектре образца 2 и 3 появляются отсутствующие для образца 1 характеристические пики с волновым числом в области 2855–2931 см^{-1} . Их можно идентифицировать как валентные колебания метильных групп ($-\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), которыми была модифицирована поверхность кремнезёма [3]. Пики при 2360 см^{-1} являются следствием поглощения электромагнитных волн углекислым газом воздуха [7] и не относятся к исследуемому веществу.

Выводы

В ходе проведения исследований показана возможность метилирования поверхности кремнезёма, полученного при сернокислотной переработке нефелинового концентрата. Приводится методика с использованием в качестве реагента метилового спирта, при этом реакция проводится при повышенной температуре (80 °С) и достаточно большой длительности (5 ч), что не является жёсткими условиями для подобных процессов. Также предложен способ метилирования через промежуточное омыление кремнезёмной подложки основанием в сильно основной среде с последующим алкилированием с использованием галогенпроизводного алкана (йодметана).

Успешность модификации поверхности SiO_2 доказана методом растровой электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Показано, что морфология поверхности полученных продуктов практически не меняется в сравнении с исходным кремнезёмом, однако отмечается изменение соотношений массовых долей, входящих в состав SiO_2 элементов, а также фиксируются характеристические линии, характерные для модификантов и некоторых других соединений, участвующих в реакции модификации. Методом ИК-спектроскопии показано появление связей, характерных для углеводородов в спектре кремнезёма, с одновременным снижением интенсивности характеристического пика, присущего поверхностным гидроксильным группам кремнезёма, что в совокупности может говорить об успешной модификации поверхности через эти группы.

Получаемые гидрофобизированный кремнезём может быть использован в мембранных фильтрах при очистке сточных и питьевых вод, в том числе в качестве альтернативы подобным материалам, получаемым на основе реактивного сырья.

Список источников

1. Maiorov D., Velyaev Yu. Structural and surface properties of silicon dioxides obtained by extraction from sulfuric acid solutions of nepheline decomposition // *Materials Science Forum*. 2022. Vol. 1052. P. 116–121.
2. Atomistic models of hydroxylated, ethoxylated and methylated silica surfaces and nitrogen adsorption isotherms: a molecular dynamics approach / S. Khanniche [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017. Vol. 250. P. 158–169.
3. Preparation of hydrophobic nanoporous methylated SiO_2 membranes and application to nanofiltration of hexane solutions / T. Tsuru [et al.] // *J. Membrane Sci.* 2011. Vol. 384. P. 149–156.
4. Karlsson C. A.-C., Wahlgren M. C., Triffigrdh A. C. Time and temperature aspects of β -lactoglobulin removal from methylated silica surfaces by sodium dodecyl sulphate // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 1996. Vol. 6. P. 317–328.
5. Синтез нанодисперсного модификатора на основе SiO_2 для цементных композитов / О. В. Артамонова [и др.] // *Конденсированные среды и межфазные границы*. Т. 16, № 2. 2014. С. 152–162.
6. Absorption of water molecules on the surface of stereocomplex-crystal spherulites of polylactides: An in-situ FT-IR spectroscopy investigation / T. Kokuzawa [et al.] // *Polymer*. 2024. Vol. 298. P. 126922.
7. Практикум по колебательной спектроскопии: учеб. пособие / Т. Н. Носенко [и др.]. СПб.: ИТМО, 2021. 173 с.

References

1. Maiorov D., Velyaev Yu. Structural and surface properties of silicon dioxides obtained by extraction from sulfuric acid solutions of nepheline decomposition. *Materials Science Forum*, 2022, Vol. 1052, pp. 116–121.
2. Khanniche S., Mathieu D., Pereira F., Hairault L. Atomistic models of hydroxylated, ethoxylated and methylated silica surfaces and nitrogen adsorption isotherms: a molecular dynamics approach. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, Vol. 250, pp. 158–169.

3. Tsuru T., Nakasuji T., Oka M., Kanezashi M., Yoshioka T. Preparation of hydrophobic nanoporous methylated SiO₂ membranes and application to nanofiltration of hexane solutions. *Journal of Membrane Science*, 2011, Vol. 384, pp. 149–156.
4. Karlsson C. A.-C., Wahlgren M. C., Triffigrdh A. C. Time and temperature aspects of β -lactoglobulin removal from methylated silica surfaces by sodium dodecyl sulphate. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 1996, Vol. 6, pp. 317–328.
5. Artamonova O. V., Sergutkina O. R., Ostankova I. V., Shvedova M. A. Sintez nanodispersnogo modifikatora na osnove SiO₂ dlya cementnykh kompozitov [Synthesis of a nanodisperse modifier based on SiO₂ for cement composites]. *Kondensirovannye Sredy Mezhfaznye Granitsy* [Condensed media and interphase boundaries], 2014, Vol. 16, No. 2, pp. 152–162. (In Russ.).
6. Kokuzawa T., Hirabayashi S., Ikemoto Y., Park J., Ikura R., Takashima Y., Higuchi Y., Matsuba G. Absorption of water molecules on the surface of stereocomplex-crystal spherulites of polylactides: An in-situ FT-IR spectroscopy investigation. *Polymer*, 2024, Vol. 298, pp. 126922.
7. Nosenko T. N., Sitnikova V. E., Strel'nikova I. E., Fokina M. I. *Praktikum po kolebatel'noj spektroskopii* [Workshop on vibrational spectroscopy], Saint Petersburg, Universitet ITMO, 2021, 173 p.

Информация об авторах

Ю. О. Веляев — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Д. В. Майоров — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

Y. O. Velyaev — PhD (Engineering), Senior Researcher;
D. V. Mayorov — PhD (Engineering), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 546.831.4:546.650:546.655.4:546.284–31:54.31:53.091:53.096
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.017

ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ

Владимир Юрьевич Виноградов¹, Александр Михайлович Калинин²

^{1,2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия*

¹*vinogradov-vu@yandex.ru, v.vinogradov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3335-5778>*

²*a.kalinkin@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3668-8578>*

Аннотация

Исследована возможность использования диоксида циркония, полученного из бадделеитового концентрата ОАО «Ковдорский ГОК», и кремнезёма, выделенного из медно-никелевых шлаков комбината «Печенганикель», в качестве исходных компонентов для твердофазного синтеза функциональных материалов на основе циркона, а также нанокристаллического цирконата гадолиния с применением механоактивации.

Ключевые слова:

циркон, оксид церия, твёрдые растворы, цирконат гадолиния, механоактивация, сырьё Мурманской области

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2022-0018.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0018. Исследование также проводится при поддержке Фонда содействия инновациям по программе «УМНИК» в рамках договора 18863ГУ/2023 от 02.10.2023.

Для цитирования:

Виноградов В. Ю., Калинин А. М. Цирконийсодержащие функциональные материалы на основе природного и техногенного минерального сырья Мурманской области // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 111–118. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.017.

Original article

ZIRCONIUM CONTAINING FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON NATURAL AND TECHNOGENIC MINERAL RAW MATERIALS OF THE MURMANSK REGION

Vladimir Yu. Vinogradov¹, Alexander M. Kalinkin²

^{1,2}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia*

¹*vinogradov-vu@yandex.ru, v.vinogradov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3335-5778>*

²*a.kalinkin@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3668-8578>*

Abstract

The possibility of using zirconium dioxide obtained from baddeleyite concentrate of Kovdorskiy GOK and silica extracted from copper-nickel slags of Pechenganickel Combine as initial components for solid-phase synthesis of zircon-based functional materials and nanocrystalline gadolinium zirconate using mechanoactivation was investigated.

Keywords:

zircon, cerium oxide, solid solutions, gadolinium zirconate, mechanical activation, raw materials of the Murmansk region

Acknowledgments:

the research was carried out with the support of the federal budget on the topic of the State assignment of the Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials named after I.V. Tananaev of the Kola Science Centre of RAS No. FMEZ-2022-0018.

Funding:

State assignment on the topic of research No. FMEZ-2022-0018. The research is also carried out with the support of the Foundation for the Promotion of Innovations under the “UMNIK” program under the agreement 18863GU/2023 dated 02.10.2023.

For citation:

Vinogradov V. Yu., Kalinkin A. M. Zirconium containing functional materials based on natural and technogenic mineral raw materials of the Murmansk region // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 111–118. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.017.

Введение

В настоящее время керамики на основе соединений циркония за счёт сочетания уникальных свойств находят широкое применение во многих высокотехнологических отраслях промышленности. Такими соединениями, к примеру, являются циркон и цирконаты редкоземельных элементов (РЗЭ) [1].

Соединения цирконового группы с общей формулой ATO_4 , где А — лантаноиды, актиноиды, Zr; Т — As, P, Si или V, обладающие тетрагональной структурой [2], способны аккумулировать актиноиды, лантаноиды и другие редкие элементы, они также чрезвычайно устойчивы и долговечны за счёт очень низкой растворимости в разнообразных геохимических условиях [3]. Природный и синтетический циркон обладает высокой химической инертностью, очень низким коэффициентом теплопроводности (35 Вт/(м·К) при 1000°C), низким коэффициентом линейного теплового расширения ($4,1 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ в интервале температур $25\text{--}1400^\circ\text{C}$) [4]. При исследовании степени аккумуляции актиноидов минеральными матрицами на основе циркона в качестве изоморфного заместителя плутония применяется церий из-за близости ионных радиусов Pu^{4+} ($0,96 \text{ \AA}$) и Ce^{4+} ($0,97 \text{ \AA}$) [5].

На основе предложенного в работе [6] метода ранее мы синтезировали церийсодержащие твёрдые растворы на основе циркона, используя твердофазный подход с применением механоактивации (МА). Такие твёрдые растворы были синтезированы в результате термообработки МА-смесей оксида циркония и гидратированного аморфного кремнезёма с добавкой оксида церия, отвечающих мольным отношениям $\text{SiO}_2\text{:ZrO}_2\text{:CeO}_2$, равным $1,00\text{:}0,95\text{:}0,05$ [7] и $1,00\text{:}(0,90\text{--}1,20)\text{:}0,10$ [8]. Показано, что при прокаливании механоактивированных смесей в интервале температур $1200\text{--}1600^\circ\text{C}$ наряду с основной фазой, цирконом, включающим аккумулярованный церий, продуктом синтеза является также оксид церия (церианит).

Ещё одной перспективной группой цирконийсодержащих соединений являются цирконаты РЗЭ, которые имеют общую формулу $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln — катионы РЗЭ, М — катионы металлов подгруппы IVB: Ti, Zr, Hf). По своим структурно-химическим характеристикам цирконат гадолиния $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ занимает особое положение в ряду цирконатов РЗЭ [9], так как обладает большим перечнем полезных с практической точки зрения характеристик: высокой термической стабильностью, химической стойкостью, высоким коэффициентом термического расширения ($11,09 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [10], высокой температурой плавления (2570°C [11]), низкой теплопроводностью ($1,5\text{--}2,0 \text{ Вт/(м·К)}$ [12]), большой ионной проводимостью ($>1 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$ при 800°C [13]), высокой скоростью спекания и высокой стойкостью к дефектам [14].

Обычно для синтеза наноразмерных керамик цирконатов РЗЭ, включая $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, применяют различные методы «мокрой химии»: золь-гель метод, сольво-термический и гидротермальный методы, метод соосаждения гидроксидов и т. д. [9]. По сравнению с ними твердофазный метод синтеза $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ значительно проще и перспективнее, так как не требует дорогих реагентов и последующей утилизации образовавшихся в ходе синтеза отходов [15]. Использование центробежно-планетарной мельницы АГО-2 в твердофазном синтезе значительно упрощает данный процесс по сравнению с другими планетарными мельницами (например, Активатор-2SL) за счёт высокого КПД мельницы [16]. В ранее опубликованной работе [17] твердофазным способом с применением МА стехиометрической смеси реактивных Gd_2O_3 и ZrO_2 впервые был синтезирован нанокристаллический цирконат гадолиния $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ при пониженных температурах.

Целью настоящей работы является изучение возможности использования минерального и техногенного сырья Мурманской области для синтеза цирконийсодержащих функциональных материалов — циркона, содержащего изоморфную примесь церия, и нанокристаллического цирконата гадолиния.

Материалы и методы

Твердофазный синтез проводили с использованием оксида циркония с удельной поверхностью ($S_{\text{уд}}$) $6,9 \text{ м}^2/\text{г}$, полученного из бадделеитового концентрата (БК) марки «ПБ-ХОМ» ОАО «Ковдорский ГОК» с применением прокаливания предварительно механоактивированной (МА) смеси БК с карбонатом

и хлоридом кальция по методике [18], гидратированного оксида кремния ($S_{уд}$ — 710 м²/г, содержание H₂O — 35,62 мас. %), выделенного с применением сернокислотного выщелачивания из отвального шлака комбината «Печенганикель» Кольской ГМК [19], оксида церия (IV) кубической модификации, который получали из шестиводного нитрата церия (III) ч. д. а. [8] и оксида гадолиния (III), который получали из шестиводного нитрата гадолиния (III) ч. д. а. ($S_{уд}$ — 9,60 м²/г) [17].

Для проведения МА смесей применяли лабораторную центробежно-планетарную мельницу АГО-2. Процесс проводили в течение 10 мин при центробежном факторе 40 g: МА-смеси прокаливались в интервале температур 1200–1400 °С для Ce-ZrSiO₄ и 600–1200 °С для Gd₂Zr₂O₇ течение 3 ч. Более подробно методика эксперимента описана в работах [7, 8, 17].

Для Ce-ZrSiO₄ в качестве сравнения по аналогичной методике был проведён синтез циркона с изоморфным включением церия с использованием реактивных диоксида циркония моноклинной модификации (бадделейт) и кремнезёма: ZrO₂ ч. ($S_{уд}$ — 10,5 м²/г), SiO₂·*n*H₂O ч. д. а. ($S_{уд}$ — 473 м²/г, содержание H₂O — 15,98 мас. %). Для Gd₂Zr₂O₇ ранее был проведён синтез цирконата гадолиния из реактивных оксида циркония ($S_{уд}$ — 31,5 м²/г, ρ — 5,85 г/см³) и гадолиния ($S_{уд}$ — 9,6 м²/г, ρ — 7,62 г/см³) с применением механоактивации [17].

Для рентгенофазового анализа (РФА) использовали дифрактометр Rigaku Miniflex-600 (CuK α -излучение). Съёмка рентгенограмм проводилась со скоростью 2°(2 θ) в 1 мин. Расчёт по методу Ритвельда выполнялся с использованием программного обеспечения дифрактометра и кристаллографических карточек из электронной базы данных ICDD PDF-4+ 2021 г. Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора Flow-Sorb II 2300 (Micromeritics).

Результаты исследований

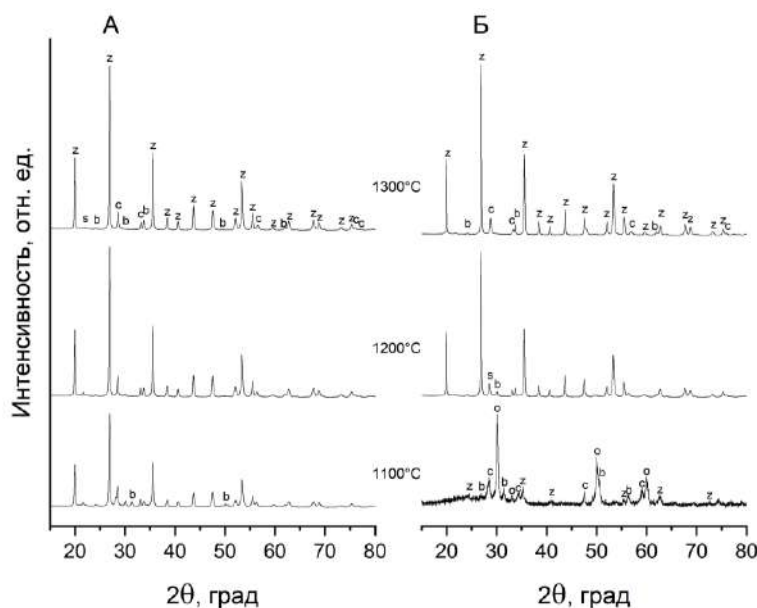


Рис. 1. Рентгенограммы МА-смеси реагентов, прокалённой при различных температурах в течение 3 ч:

А — полученные с использованием сырья Мурманской области; Б — из реактивных соединений.

Обозначения фаз: z — ZrSiO₄ (циркон); c — CeO₂ (церинит); b — ZrO₂ (бадделейт);

о — ZrO₂ (тетраг.); s — SiO₂ (кристобалит)

Ce-ZrSiO₄. На рис. 1 представлены рентгенограммы прокалённых механоактивированных смесей SiO₂·*n*H₂O + ZrO₂ + CeO₂, полученных на основе реактивных соединений и сырья Мурманской области. Для МА-смеси реактивных соединений температура прокаливания 1100 °С не обеспечивает

синтеза циркона, при этом основная фаза — ZrO_2 (тетраг.). При той же температуре в шихте из минерального сырья, помимо основной фазы циркона (выход 75,3 мас. %), в образце присутствуют также CeO_2 , бадделейт, ZrO_2 (тетраг.) и SiO_2 (кристобалит). При дальнейшем повышении температуры прокаливания до 1200–1300 °С содержание бадделейта резко снижается, а циркона — растёт. После отжига при температуре 1200 и 1300 °С содержание циркона в спеках, определённое методом Ритвельда, составляет соответственно 88,5 и 91,1 мас. % для шихты из минерального сырья и 87,2 и 90,2 мас. % — для смеси из реактивов.

Для шихты из минерального сырья концентрация церия в цирконе для температуры прокаливания 1100 °С составила 3,05 ат. %, 1200 °С — 5,49 ат. %, 1300 °С — 4,96 ат. %. Аналогичные значения для смеси из реактивов равны: для 1200 °С — 6,27 ат. %, 1300 °С — 4,93 ат. %. Эти данные сопоставимы с результатами, полученными в работах [5, 20]. Следует отметить, что в работе [5] для синтеза твёрдых растворов $(\text{Ce},\text{Zr})\text{SiO}_4$ применялось прокаливание прекурсора, полученного золь-гель методом, при температуре 1400–1600 °С в течение 10 ч. В работе [20] церийсодержащие твёрдые растворы на основе циркона получены прокаливанием таблетированной смеси оксидов при температуре 1550 °С в течение 72 ч.

$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Рентгенограммы исходных МА-смесей оксидов циркония и гадолиния и после прокаливания при различных температурах для синтеза из реактивных соединений и с применением оксида циркония, выделенного из БК, представлены на рис. 2. Основная фаза — цирконат гадолиния формируется при температуре 1100 °С в случае синтеза из обеих МА-смесей. Самоистирание шаров и барабана мельницы (напол) в ходе МА привело при термообработке к образованию незначительного количества примесной фазы GdFeO_3 (см. рис. 2). Для предотвращения загрязнения продукта синтеза целесообразно проводить МА с использованием мельницы с гарнитурой из твёрдосплавных материалов, например карбида вольфрама.

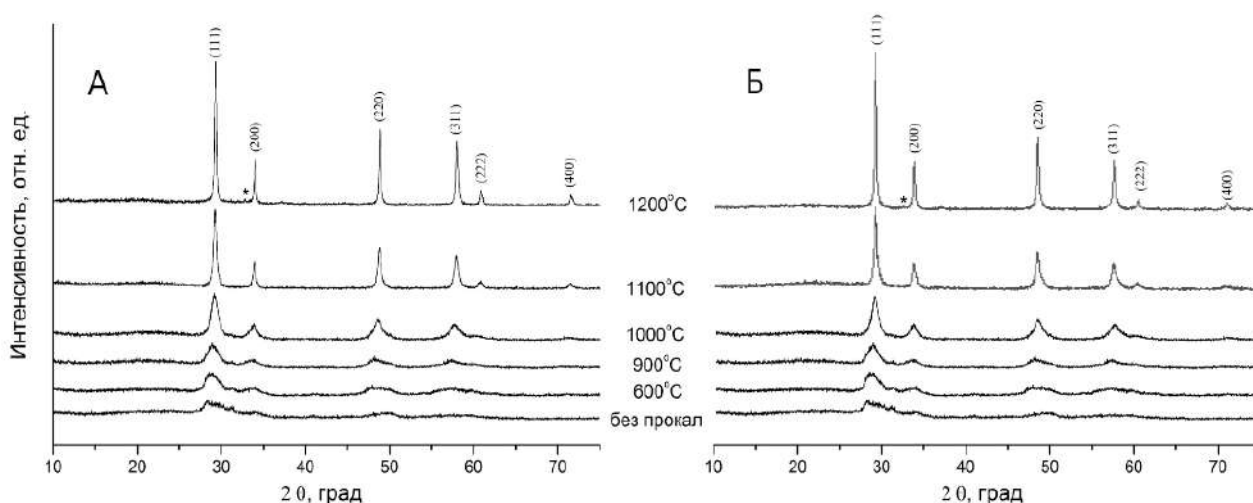


Рис. 2. Рентгенограммы МА-смесей оксидов циркония и гадолиния без прокаливания и после термической обработки при различных температурах: А — реактивные соединения; Б — применялся оксид циркония, выделенный из БК. Примесная фаза GdFeO_3 (PDF № 47–67) обозначена символом *. Рентгенограммы снимались на дифрактометре Shimadzu XRD–6000

По уширению пиков рентгеновской дифракции (рис. 2) методом Шеррера [21] были оценены средние размеры кристаллитов цирконата гадолиния (D), полученного прокаливанием МА-смесей при различных температурах в течение 3 ч (рис. 3). После прокаливания при температурах 1100 и 1200 °С значения D составили 29 и 68 нм для смеси из реактивных соединений и 28 и 62 нм для шихты, содержащей выделенный из БК ZrO_2 , соответственно.

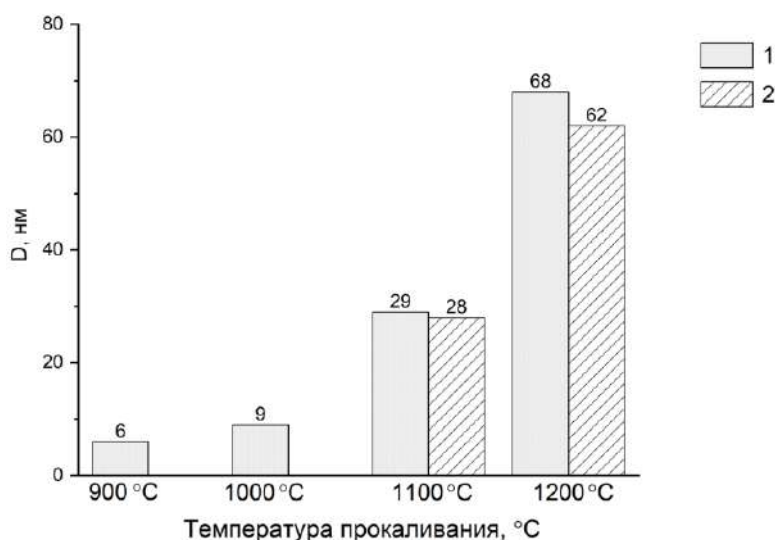


Рис. 3. Зависимость размера кристаллитов синтезированного цирконата гадолиния (D , нм) от температуры прокаливания МА-смеси оксидов циркония и гадолиния:
1 — реактивные соединения [17]; 2 — применялся оксид циркония, выделенный из БК

Выводы

Показана возможность применения диоксида циркония, полученного из БК ОАО «Ковдорский ГОК», и диоксида кремния, выделенного из отвального шлака комбината «Печенганикель» Кольской ГМК, для получения циркона и твёрдых растворов на его основе, а также нанокристаллического цирконата гадолиния с применением МА при пониженных температурах. При этом Се, содержащий $ZrSiO_4$ с выходом 75,3 %, образуется после прокаливания при температуре 1100 °C в течение 3 ч механоактивированной смеси реагентов, выделенных из минерального сырья Мурманской области. Для синтеза из реактивных соединений при этих же условиях выход циркона не превышает 5 %. При увеличении температуры отжига до 1300 °C выход циркона составляет 90–91 % для обеих композиций. В случае $Gd_2Zr_2O_7$ полный синтез целевого компонента происходит после трехчасовой термообработки МА-смеси оксидов при 1100 °C как для реактивных соединений, так и для МА-смеси, содержащей ZrO_2 , выделенный из БК. Размер кристаллитов цирконата гадолиния, полученного из обеих композиций, близок и для прокаливания при температурах 1100 °C и 1200 °C находится в диапазоне 28–29 и 62–68 нм соответственно.

Список источников

1. Subramanian M., Aravamudan G., Subba Rao G. V. Oxide Pyrochlores — a Review // Prog. Solid State Chem. 1983. Vol. 15, Issue 2. P. 55–143.
2. Finch R., Hanchar J. Structure and Chemistry of Zircon and Zircon-group Minerals // Rev. Mineral. Geochem. 2003. Vol. 53, No. 1. P. 1–25.
3. Orlova A. I., Ojovan M. I. Ceramic Mineral Waste-Forms for Nuclear Waste Immobilization // Materials. 2019. Vol. 12. P. 26–38.
4. Shi Y., Huang X., Yan D. Preparation and Characterization of Highly Pure Fine Zircon Powder // J. Eu. Ceram. Soc. 1994. Vol. 13. P. 113–119.
5. Phase and Microstructural Evolutions of the CeO_2 - ZrO_2 - SiO_2 System Synthesized by the Sol-gel Process / H. Tu [et al.] // Ceram. Int. 2015. Vol. 41. P. 8046–8050.
6. Влияние природы компонентов механически активированной смеси оксидов циркония и кремния на твёрдофазный синтез циркона / Е. Г. Аввакумов [и др.] // Журнал прикладной химии. 1999. Т. 72, № 9. С. 1420–1424.

7. Виноградов В. Ю., Калинин А. М., Кузнецов В. Я. Применение механоактивации для получения церийсодержащих твёрдых растворов на основе циркона // Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение. Вып. 5. 2021. Т. 11, № 2. С. 66–71.
8. Виноградов В. Ю., Калинин А. М. Влияние состава шихты и температуры на синтез твёрдых растворов в системе $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ с применением механоактивации // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 24–28.
9. Teymourinia H. Advanced Rare Earth-Based Ceramic Nanomaterials. Chapter 4: Rare Earth Zirconate ($\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) Ceramic Nanomaterials // Elsevier Series on Advanced Ceramic Materials. 2022. P. 77–103.
10. Enhanced Thermal Expansion and Fracture Toughness of Sc_2O_3 -doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramics / C. Wang [et al.] // Ceram. Int. 2015. Vol. 41. P. 10730–10735.
11. Karaulov A. G., Zoz E. I., Shlyakhova T. M. Structure and Properties of Refractories Based on Zirconia Stabilized by Gadolinium Oxide // Refract. Ind. Ceram. 1996. Vol. 37. P. 83–87.
12. Thermophysical Properties of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Powders Prepared by Mechanical Milling: Effect of Homovalent Gd^{3+} Substitution / J. A. Diaz-Guillen [et al.] // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 649. P. 1145–1150.
13. The Effect of Homovalent A — site Substitutions on the Ionic Conductivity of Pyrochlore — type $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / J. A. Diaz-Guillen [et al.] // J. Power. Sources. 2009. Vol. 186. P. 349–352.
14. Cao X. Q., Vassen R., Stöver D. Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. Vol. 24, Iss. 1. P. 1–10.
15. Лапшин О. В., Болдырева Е. В., Болдырев В. В. Роль смешения и диспергирования в механохимическом синтезе (обзор) // Журнал неорганической химии. 2021. Т. 66, № 3. С. 402–424.
16. Comparison of the efficiency of the mills “AGO-2” and “Activator-2SL” at the mechanical activation of titanium powder / V. A. Poluboyarov [et al.] // J. Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2017. Vol. 10, No. 5. P. 646–656.
17. Калинин А. М., Виноградов В. Ю., Калинин Е. В. Твёрдофазный синтез нанокристаллического цирконата гадолиния с применением механоактивации // Неорганические материалы. 2021. Т. 57, № 2. С. 189–196.
18. Воскобойников Н. Б., Скиба Г. С. Получение высокочистого циркония из бадделеита // Журнал прикладной химии. Вып. 5. 1996. Т. 69. С. 723–726.
19. Deep Processing of Dump Slag from the Copper-Nickel Industry / A. G. Kasikov [et al.] // Metals. 2023. Vol. 13, No. 7. P. 1265.
20. Xie Y., Fan L., Shu X. Chemical Stability of Ce-doped Zircon Ceramics: Influence of pH, Temperature and Their Coupling Effects // J. Rare Earths. 2017. Vol. 35, No. 2. P. 164–171.
21. Определение размеров наночастиц методами рентгеновской дифракции / Г. А. Дорофеев [и др.] // Коллоид. журн. 2012. Т. 74, № 6. С. 710–720.

References

1. Subramanian M., Aravamudan G., Subba Rao G.V. Oxide Pyrochlores — a Review. Progress in Solid State Chemistry, 1983, Vol. 15, Issue 2, pp. 55–143.
2. Finch R., Hanchar J. Structure and Chemistry of Zircon and Zircon-group Minerals. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 2003, Vol. 53, No. 1, pp. 1–25.
3. Orlova A. I., Ojovan M. I. Ceramic Mineral Waste-Forms for Nuclear Waste Immobilization. Materials, 2019, Vol. 12, pp. 26–38.
4. Shi Y., Huang X., Yan D. Preparation and Characterization of Highly Pure Fine Zircon Powder. Journal of the European Ceramic Society, 1994, Vol. 13, pp. 113–119.
5. Tu H., Duan T., Ding Y., Lu X., Tang Yo. Phase and Microstructural Evolutions of the $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ System Synthesized by the Sol-gel Process. Ceramics International, 2015, Vol. 41, pp. 8046–8050.
6. Avvakumov E. G., Chizhevskaya S. V., Stoyanov E. S., Povetkina M. V., Chekmarev A. M., Shafirov V. L., Vinokurova O. B. Vliyanie prirody komponentov mekhanicheski aktivirovannoj smesi oksidov cirkoniya i kremniya na tverdogfaznyj sintez cirkona [Influence of the Nature of Components in Mechanically Activated Mixture of Zirconium on Silicon Oxides on Solid-Phase Synthesis of Zircon]. Zhurnal prikladnoj himii [Russian Journal of Applied Chemistry], 1999, Vol. 72, No. 9, pp. 1498–1502. (In Russ).

7. Vinogradov V. Yu., Kalinkin A. M., Kuznetsov V. Ya. *Primenenie mekhanoaktivatsii dlya polucheniya cerijsoderzhashchih tverdyh rastvorov na osnove cirkona* [Using of Mechanoactivation for Preparation of Cerium-Containing Solid Solutions Based on Zircon]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Himiya i materialovedenie*. [Transactions Kola Science Centre. Chemistry and Materials. Series 5], 2021, Vol. 11, No. 2, pp. 66–71. (In Russ).
8. Vinogradov V. Yu., Kalinkin A. M. *Vliyanie sostava shihty i temperatury na sintez tverdyh rastvorov v sisteme SiO₂-ZrO₂-CeO₂ s primeneniem mekhanoaktivatsii* [Influence of Mixture Composition and Temperature on the Synthesis of Solid Solutions in the SiO₂-ZrO₂-CeO₂ System Using Mechanical Activation]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Seriya: Tekhnicheskie nauki* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences], 2023, Vol. 14, No. 5, pp. 24–28. (In Russ).
9. Teymourinia H. *Advanced Rare Earth-Based Ceramic Nanomaterials*. Chapter 4: Rare Earth Zirconate (Re₂Zr₂O₇) Ceramic Nanomaterials. Elsevier Series on Advanced Ceramic Materials, 2022, pp. 77–103.
10. Wang C., Guo L., Zhang Y., Zhao X., Ye F. *Enhanced Thermal Expansion and Fracture Toughness of Sc₂O₃-doped Gd₂Zr₂O₇ Ceramics*. *Ceramics International*, 2015, Vol. 41, pp. 10730–10735.
11. Karaulov A. G., Zoz E. I., Shlyakhova T. M. *Structure and Properties of Refractories Based on Zirconia Stabilized by Gadolinium Oxide*. *Refractories and Industrial Ceramics*, 1996, Vol. 37, pp. 83–87.
12. Diaz-Guillen J. A., Dura O. J., Diaz-Guillen M. R., Bauer E., Lopez de la Torre M. A., Fuentes A. F. *Thermophysical Properties of Gd₂Zr₂O₇ Powders Prepared by Mechanical Milling: Effect of Homovalent Gd³⁺ Substitution*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, Vol. 649, pp. 1145–1150.
13. Diaz-Guillen J. A., Fuentes A. F., Diaz-Guillen M. R., Almanza J. M., Santamaria J., Leon C. *The Effect of Homovalent A — site Substitutions on the Ionic Conductivity of Pyrochlore — type Gd₂Zr₂O₇*. *Journal of Power Sources*, 2009, Vol. 186, pp. 349–352.
14. Cao X. Q., Vassen R., Stöver D. *Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, Vol. 24, Iss. 1, pp. 1–10.
15. Lapshin O. V., Boldyreva E. V., Boldyrev V. V. *Rol' smesheniya i dispergirovaniya v mekhanohimicheskom sinteze (obzor)* [Role of Mixing and Milling in Mechanochemical Synthesis (Review)]. *Zhurnal neorganicheskoy himii* [Russian Journal of Inorganic Chemistry], 2021, Vol. 66, No. 3, pp. 402–424. (In Russ).
16. Poluboyarov V. A., Solonenko O. P., Zhdanok A. A., Chesnokov A. E., Pauli I. A. *Comparison of the efficiency of the mills “AGO-2” and “Activator-2SL” at the mechanical activation of titanium powder*. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*, 2017, Vol. 10, No. 5, pp. 646–656.
17. Kalinkin A. M., Vinogradov V. Yu., Kalinkina E. V. *Tverdofaznyj sintez nanokristallicheskogo cirkonata gadoliniya s primeneniem mekhanoaktivatsii* [Solid-state synthesis of nanocrystalline gadolinium zirconate using mechanical activation]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2021, Vol. 57, No. 2, pp. 189–196. (In Russ).
18. Voskoboynikov N. B., Skiba G. S. *Poluchenie vysokochistogo cirkoniya iz baddeleyita* [Obtaining high-purity zirconium from baddeleyite]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 1996, Vol. 69, No. 5, pp. 723–726. (In Russ).
19. Kasikov A. G., Shchelokova E. A., Timoshchik O. A., Semushin V. V. *Deep Processing of Dump Slag from the Copper-Nickel Industry*. *Metals*, 2023, Vol. 13, No. 7, pp. 1265.
20. Xie Y., Fan L., Shu X. *Chemical Stability of Ce-doped Zircon Ceramics: Influence of pH, Temperature and Their Coupling Effects*. *Journal of Rare Earths*, 2017. Vol. 35, No. 2, pp. 164–171.
21. Dorofeev G. A., Streletskii A. N., Povstugar I. V., Protasov A. V., Elsukov E. P. *Opredelenie razmerov nanochastich metodami rentgenovskoy difrakcii* [Determination of Nanoparticle Sizes by X-ray Diffraction]. *Kolloidnyj zhurnal* [Colloid Journal], 2012, Vol. 74, No. 6, pp. 678–688.

Информация об авторах

В. Ю. Виноградов — аспирант, инженер-исследователь;

А. М. Калинин — доктор химических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

V. Yu. Vinogradov — Post Graduate Student, Research Engineer;

A. M. Kalinkin — Dr. Sc. (Chemistry), Principal Researcher.

Статья поступила в редакцию 05.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.

The article was submitted 05.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 543.24
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.018

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОЦИОНАТОВ В ПОЛИУРЕТАНОВЫХ СИСТЕМАХ

Алина Александровна Гриднева¹, Елена Владимировна Мелихова²

^{1,2}*Липецкий государственный технический университет, Липецк, Россия*

¹*alina48450@gmail.com*

²*mev80@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6256-2848>*

Аннотация

Для контроля содержания изоцианатов в предполимере на основе метилendiфенилдиизоцианата (Wannate 6901, Китай) сравнивали метрологические характеристики двух методов: титриметрического — на основе реакции взаимодействия изоцианатной группы с диэтиламином, с последующим титрованием избытка последнего соляной кислотой в присутствии бромфенолового синего; спектрофотометрического — на основе реакции аналита в диметилформамиде с аммиачным раствором нитрита натрия ($\lambda = 440$ нм). Спектрофотометрический анализ в линейном диапазоне 6–12 мг/мл показал хорошую воспроизводимость ($s_r = 0,002$).

Ключевые слова:

изотиоцианаты, титриметрия, спектрофотометрия

Для цитирования:

Гриднева А. А., Мелихова Е. В. Оптимизация условий титриметрического определения изоцианатов в полиуретановых системах // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 119–123. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.018.

Original article

OPTIMIZATION OF CONDITIONS FOR TITRIMETRIC DETERMINATION OF ISOCYANATES IN POLYURETHANE SYSTEMS

Alina A. Gridneva¹, Elena V. Melikhova²

^{1,2}*Lipetsk State Technical University, Lipetsk, Russia*

¹*alina48450@gmail.com*

²*mev80@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6256-2848>*

Abstract

Metrological characteristics of two methods were compared to control the content of isocyanates in the pre-polymer based on methylene diphenyl diisocyanate (Wannate 6901, China): titrimetric — based on the reaction of interaction of isocyanate group with diethylamine, followed by titration of excess of the latter with hydrochloric acid in the presence of bromphenol blue and spectrophotometric — based on the reaction of the analyte in dimethylformamide with ammonia solution of sodium nitrite ($\lambda = 440$ nm). Spectrophotometric analysis in the linear range of 6–12 mg/mL showed good reproducibility ($s_r = 0.002$).

Keywords:

isothiocyanates, titrimetry, spectrophotometry

For citation:

Gridneva A. A., Melikhova E. V. Optimization of conditions for titrimetric determination of isocyanates in polyurethane systems // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 119–123. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.018.

Введение

В настоящее время в условиях импортозамещения и дефицита расходных материалов на современное оборудование лаборатории многих лакокрасочных предприятий задействуют проверенные методики классических методов анализа. Данная работа выполнена по необходимости её внедрения в реестр методик лакокрасочного предприятия на территории Липецкой области. Следует отметить, что для определения изоцианатов существует множество современных методов анализа — флуориметрия [1], хроматография [2] с применением современных способов пробоподготовки образцов различного состава [3, 4], однако не всем лабораториям это доступно.

Лидирующее место в строительной сфере в качестве склеивающих, гидроизоляционных, антикоррозионных материалов по праву занимают полиуретаны [5–8]. Известно, что на их эксплуатационные характеристики существенное влияние оказывает содержание мономерных изоцианатов в предполимерах. В полиуретановых системах изоцианаты действуют как растворители или разбавители, поэтому, контролируя их содержание, можно варьировать время жизни, а также вязкость и твёрдость стройматериалов в зависимости от нужд потребителя.

Цель данной работы — изучить различные условия определения изоцианатов в полиуретановых системах спектрофотометрическим и титриметрическим методами анализа.

Результаты исследований

В качестве стандарта применяли ароматический полиизоцианат на основе метилendifенилдиизоцианата (МДИ) — Wannate 6901 (Китай) с массовой долей изоцианата 31,6 %.

Проведено обратное титрование 0,1 н. раствором соляной кислоты избыточного содержания аминогрупп после реакции изоцианатов с такими реагентами, как ди-, триэтиламин и аммиак в различных растворителях и присутствии следующих индикаторов: бромфеноловый синий, метиловый оранжевый, метиловый красный, α -динитрофенол. В качестве стабилизаторов и растворителей изучили применение соединений, приведённых в таблице.

Таблица 1

Титриметрическое определение изоцианатов в стандартном образце предполимера

Растворитель	Стабилизатор	W, %	s_r
Диметилформамид	Изопропиловый спирт	$31,63 \pm 0,15$	0,005
	Диоксан	$31,69 \pm 0,36$	0,010
	Ацетон	$31,57 \pm 0,27$	0,009
Диоксан	Изопропиловый спирт	$30,45 \pm 0,15$	0,005
	Ацетон	$30,38 \pm 0,24$	0,003
Ацетон	Изопропиловый спирт	$30,93 \pm 0,43$	0,006
	Диоксан	$31,02 \pm 0,28$	0,004

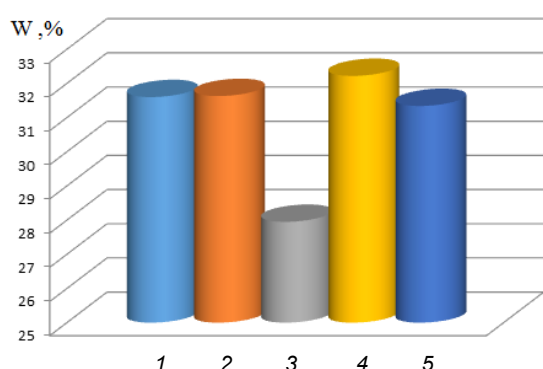


Рис. 1. Титриметрическое определение содержания изоцианатов относительно стандартного раствора (1, $W(\text{NCO}) = 31,6\%$) с применением индикатора: 2 — бромфеноловый синий; 3 — метиловый оранжевый; 4 — метиловый красный; 5 — α -динитрофенол

Серия экспериментов показала, что применение диэтиламина в качестве реагента и индикатора бромфенолового синего и системы диметилформамид — изопропиловый спирт даёт минимальное расхождение рассчитанного значения со стандартным содержанием изоцианатов. Схожие результаты даёт система диметилформамид — диоксан и диметилформамид — ацетон.

Применение в качестве реагента аммиака показало незначительное занижение значений содержания изоцианатов относительно стандарта, в случае триэтиламина наблюдалась полимеризация. Как показал сравнительный анализ применения различных индикаторов (рис. 1), визуальное фиксирование конечной точки титрования осложнено в случае метилового оранжевого, в случае метилового

красного наблюдается небольшое завышение значений, а бромфеноловый синий и α -динитрофенол показали сходимые положительные результаты и могут равноценно применяться в выбранной методике.

Варьируя объёмы растворителя (рис. 2а) и реагента (рис. 2б), установили, что максимально близкие значения к стандарту получены при использовании 35–60 мл изопропилового спирта, с учётом экономичности выбран объём 35 мл. В случае выбранного реагента — 0,2 н. раствора диэтиламина в диметилформамиде лучшие результаты зафиксированы при объёме — 20 мл.

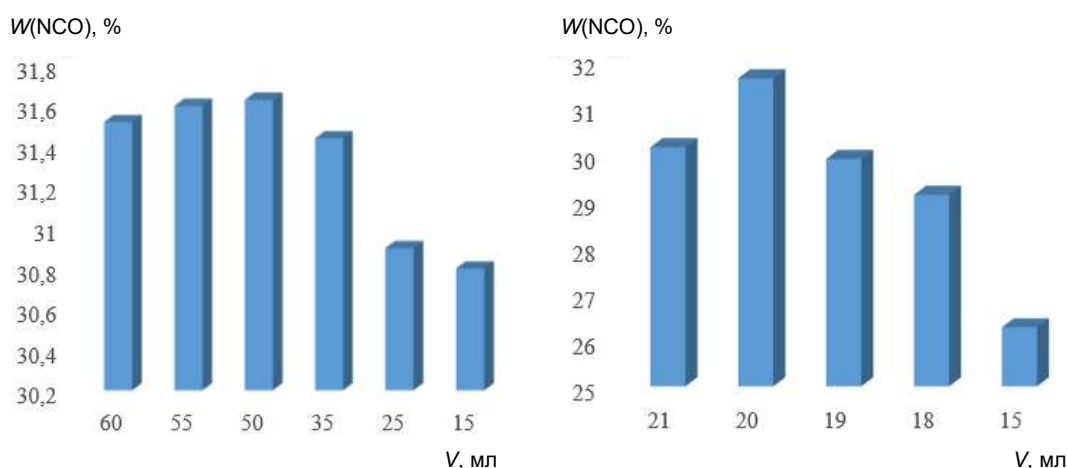


Рис. 2. Влияние объёма изопропилового спирта (а) и 0,2 н. раствора диэтиламина в диметилформамиде (б) на результаты титриметрического определения содержания изоцианатных групп

В основе спектрофотометрического определения аналита лежит реакция взаимодействия изоцианатных групп с 0,4 М раствором нитрита натрия в диметилформамиде. Экспериментально установлено, что присутствие воды провоцирует полимеризационные процессы с большой скоростью. Замена диметилформамида на ацетон или диоксан также вызывает полимеризацию, хотя и гораздо более медленную. Выбор рабочей длины волны показал максимум аналитического сигнала при 440 нм (рис. 3).

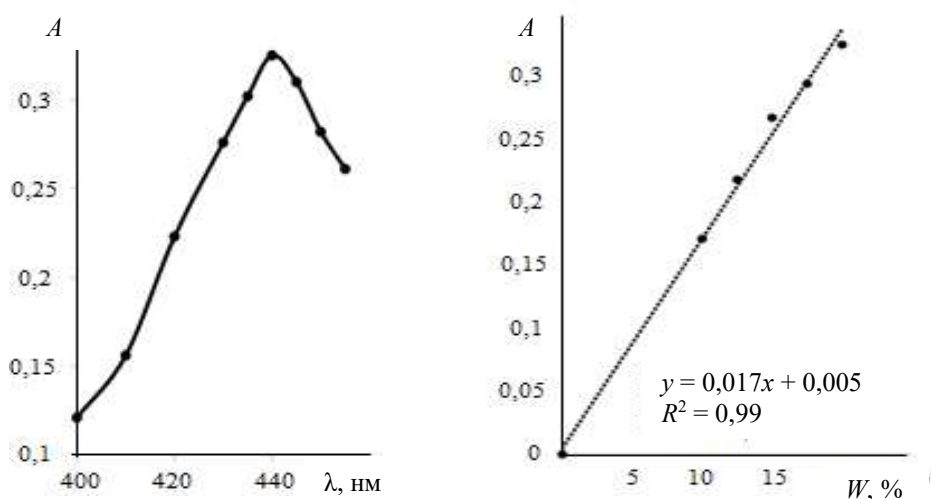


Рис. 3. Влияние объёма 0,2 н. раствора диэтиламина в диметилформамиде на результаты титриметрического определения содержания изоцианатных групп

Для получения градуировочной функции (рис. 3) серию стандартных растворов фотометрировали в кюветах толщиной 1 см относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты пробы, кроме аналита. Предел обнаружения при этом составил 0,2 %, а s_r — 0,001.

Выводы

На основании проведённых исследований для титриметрического определения изоцианатов выбраны следующие условия: титрование 0,1 н. раствором соляной кислоты аликвоты стандартного раствора с добавлением 20 мл 0,2 н раствора диэтиламина в диметилформамиде и 50 мл изопропилового спирта в присутствии бромфенолового синего или α -динитрофенола. Методика характеризуется хорошей воспроизводимостью.

Установлено, что сопоставимую точность даёт спектрофотометрическое определение изоцианатов при растворении пробы в диметилформамиде с добавлением 0,4 М раствора нитрита натрия.

Список источников

1. Wang H. Y, Liu L. D., Ren J. C. Determination of methyl isocyanate in air by fluorimetry // *Analyst*. 1999. Vol. 124, No. 9. P. 1327–1330.
2. Xie W. Q. Determination of isocyanate groups in the organic intermediates by reaction-based headspace gas chromatography // *J. Chromatography A*. 2016. Vol. 1468. P. 241–244.
3. Evtushenko Y. M., Zaitsev B. E., Ivanov V. M. Determination of epoxy and isocyanate groups in the presence of each other // *J. Analytical Chemistry*. 2002. Vol. 57. P. 439–442.
4. Zhao C. Functionalized carbon nanotubes containing isocyanate groups // *J. Solid State Chemistry*. 2004. Vol. 177, No. 12. P. 4394–4398.
5. Sang S. Application of blocked isocyanate in preparation of polyurethane (urea) elastomers // *J. Applied Polymer Sci.* 2021. Vol. 138, No. 24. P. 1–12.
6. Флегонтов П. А., Дашкин Р. Р. Разработка аналитической методики определения МДИ // *Химическая промышленность сегодня*. 2020. № 4. С. 80–81.
7. Skarping G. Inhalation exposure to isocyanates of car body repair shop workers and industrial spray painters // *Annals of Occupational Hygiene*. 2006. Vol. 50. No. 1. P. 1–14.
8. Adetunji C. O., Olaniyan O. T., Anani O. A. Environmental Impact of Polyurethane Chemistry // *ACS Symposium Series*. 2021. Vol. 1380. P. 393–411.

References

1. Wang H. Y, Liu L. D., Ren J. C. Determination of methyl isocyanate in air by fluorimetry. *Analyst*, 1999, Vol. 124, No. 9, pp. 1327–1330.
2. Xie W. Q. Determination of isocyanate groups in the organic intermediates by reaction-based headspace gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2016, Vol. 1468, pp. 241–244.
3. Evtushenko Y. M., Zaitsev B. E., Ivanov V. M. Determination of epoxy and isocyanate groups in the presence of each other. *Journal of Analytical Chemistry*, 2002, Vol. 57, pp. 439–442.
4. Zhao C. Functionalized carbon nanotubes containing isocyanate groups. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, Vol. 177, No. 12, pp. 4394–4398.
5. Sang S. Application of blocked isocyanate in preparation of polyurethane (urea) elastomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, Vol. 138, No. 24, pp. 1–12.
6. Flegontov P. A., Dashkin R. R. Development of an analytical procedure for determining MDI. *Journal of Chemical industry developments*, 2020, Vol. 4, pp. 80–81.
7. Skarping G. Inhalation exposure to isocyanates of car body repair shop workers and industrial spray painters. *Annals of Occupational Hygiene*, 2006, Vol. 50, No. 1, pp. 1–14.
8. Adetunji C. O., Olaniyan O. T., Anani O. A. Environmental Impact of Polyurethane Chemistry. *ACS Symposium Series*, 2021, Vol. 1380, pp. 393–411.

Информация об авторах

А. А. Гриднева — магистрант, 2-й год обучения;

Е. В. Мелихова — кандидат химических наук, доцент.

Information about the authors

A. A. Gridneva — second-year Master's Degree Student;

E. V. Melikhova — PhD (Chemistry), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 30.03.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.

The article was submitted 30.03.2024; approved after reviewing 10.04.2022; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.019

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОКРЫТИЙ КАРБИДОВ ХРОМА НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН В РАСПЛАВЕ NaCl-KCl-CrCl₃-Cr

Артём Николаевич Грязнов¹, Владимир Сергеевич Долматов²

¹Мурманский арктический университет, Апатитский филиал, Апатиты, Россия

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

¹astagarnole@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0003-4660-1055>

²v.dolmatov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5545-6481>

Аннотация

Выполнен электрохимический синтез покрытий карбидов хрома на поверхности углеродных волокон методом бестокового переноса в расплаве солей. Приведены результаты рентгенофазового анализа и данные сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова:

бестоковый перенос, электрохимический синтез, углеродное волокно, солевой расплав, карбиды хрома, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ

Для цитирования:

Грязнов А. Н., Долматов В. С. Электрохимический синтез покрытий карбидов хрома на поверхности углеродных волокон в расплаве NaCl-KCl-CrCl₃-Cr // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 124–129. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.019.

Original article

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF CHROMIUM CARBIDES COATINGS ON THE SURFACE OF CARBON FIBERS IN NaCl-KCl-CrCl₃-Cr MELT

Artem N. Gryaznov¹, Vladimir S. Dolmatov²

¹Apatity Branch of Murmansk Arctic University, Apatity, Russia

²I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

¹astagarnole@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0003-4660-1055>

²v.dolmatov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5545-6481>

Abstract

The paper presents results of electrochemical synthesis of chromium carbide coatings on the surface of carbon fibers by the method of currentless transfer in the melt of salts is carried out. The results of X-ray diffraction analysis of the obtained coatings, as well as scanning electron microscope images are presented.

Keywords:

currentless transfer, electrochemical synthesis, carbon fiber, melt of salts, chromium carbides, scanning electron microscope, X-ray diffraction analysis

For citation:

Gryaznov A. N., Dolmatov V. S. Electrochemical synthesis of chromium carbides coatings on the surface of carbon fibers in NaCl-KCl-CrCl₃-Cr melt // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 124–129. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.019.

Введение

Создание функциональных материалов с высокими характеристиками — одна из главных задач современности. Научное сообщество интересуется синтезом и изучением свойств новых функциональных композитов для повышения эксплуатационных характеристик механизмов и техники. Такие материалы должны обладать высокой жаростойкостью, твёрдостью, сопротивлением

к истиранию и агрессивной среде. Например, защитные покрытия на сталях улучшают свойства деталей машин, в том числе в работе с кислотами и щелочами. Такими защитными покрытиями могут служить карбиды тугоплавких металлов [1–3].

Карбиды тугоплавких металлов обладают не только защитными свойствами. Первые сообщения о каталитических свойствах карбидов различных металлов появились уже в 1970-х гг. в работах М. Будара [Boudart] с соавторами [4–5]. Так, например, карбид вольфрама катализирует образование воды из водорода и кислорода при комнатной температуре, хотя ранее было известно, что только платина, палладий и родий катализируют удаление адсорбированного кислорода водородом с образованием воды без дополнительного нагрева системы [6].

Ранее в лаборатории высокотемпературной химии и электрохимии уже были синтезированы и изучены электрокаталитические свойства композитных материалов на основе карбидов тантала, ниобия и молибдена [1–3, 7]. Для создания новых композитных материалов необходимо получить карбиды хрома на углеродных волокнах при различных условиях синтеза.

Карбид хрома может быть получен различными методами, например, самым распространённым — физическим осаждением из газовой фазы (PVD). Другие методы синтеза, такие как электронно-лучевая плавка, плазменно-дуговая сварка и т. д., также широко известны [8–12]. Использование электрохимических методов синтеза в расплавленных солях для покрытий карбидов тугоплавких металлов имеет большие преимущества: равномерность покрытий на сложных изделиях, низкая пористость, высокая адгезия и др. [2].

Целью данной работы было получение покрытий карбидов хрома на подложке из углеродных волокон марки Карбопон-В-22 электрохимическим методом в среде расплавленных солей.

Методика эксперимента

Для нанесения покрытий карбида хрома использовали механизм бестокового переноса через расплав солей, состоящий из эквимольной смеси NaCl-KCl, хлорида хрома (III) и металлического хрома на дне тигля. Процесс проводился в реторте из нержавеющей стали в атмосфере инертного газа аргона при температуре 850 и 950 °C в течение 1–16 ч.

Результаты исследований

Метод бестокового переноса является электрохимическим методом синтеза, поскольку кинетика этого процесса подчиняется законам электрохимической кинетики. Механизм протекающего в электролите процесса можно описать следующим образом. Металлический хром на дне стеклоуглеродного тигля взаимодействует с собственной солью [13]:



где равновесие нацело сдвинуто вправо, что подтверждается увеличением концентрации хрома в расплаве в 1,5 раза. Хром в расплаве присутствует главным образом в виде катионов Cr^{2+} , что подтверждается [14]: при электровосстановлении ионов Cr (III) на полярограмме наблюдаются две отчётливые волны, которые хорошо разделены.

Катионы в промежуточной степени окисления Cr^{2+} диффундируют к углеродному волокну и диспропорционируют на его поверхности с образованием карбида хрома [15] и комплексов хрома в высшей степени окисления:



Движущей силой реакций (2–5) является энергия карбидообразования ΔG . Образующиеся катионы Cr^{3+} вновь диффундируют к металлическому хрому и, вступая с ним во взаимодействие по реакции (1), вновь образуют катионы в промежуточной степени окисления Cr^{2+} . Таким образом, процесс переноса хрома на поверхность углеродного волокна замыкается в цикл.

Результаты рентгенофазового анализа полученных образцов углеродных волокон с различными карбидными фазами, образовавшимися в результате электрохимического синтеза при различных условиях в расплаве NaCl-KCl-CrCl₃-Cr, представлены на рис. 1.

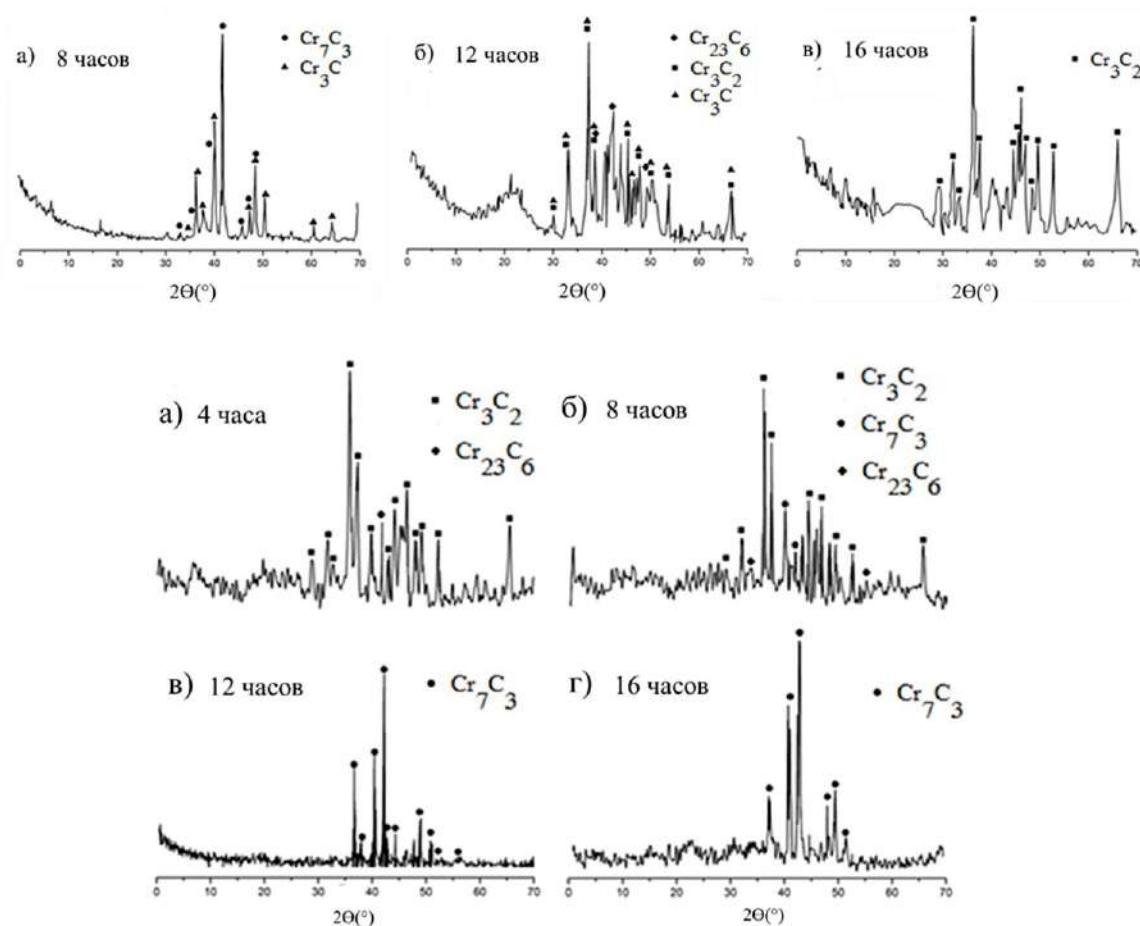


Рис. 1. Рентгенограммы покрытий карбидов хрома на углеродных волокнах, полученных методом бестокового переноса в расплаве NaCl-KCl-CrCl₃ (20 мас. %)-Cr при различном времени синтеза: температура 850 °С (вверху) и 950 °С (внизу)

На рис. 2 представлены данные электронной сканирующей микроскопии покрытий карбидов хрома, синтезированных на углеродных волокнах. С увеличением времени и температуры синтеза карбиды хрома получались с более высоким содержанием металла, также значительно росла толщина покрытий. Не обнаруживалось сращивания волокон друг с другом. Наблюдалась чёткая граница без переходных зон между углеродным волокном и покрытием. Покрытие повторяло рельеф исходного углеродного волокна.

Выводы

Осуществлена сборка электрохимической ячейки, и подготовлен солевой расплав состава NaCl-KCl-CrCl₃(20 мас. %)-Cr. Синтезированы покрытия карбида хрома различного состава.

Использование методов рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии позволило идентифицировать фазовый состав карбидов хрома на поверхности углеродных волокон (Cr₇C₃, Cr₃C₂ и Cr₂₃C₆) и визуализировать структуру покрытий.

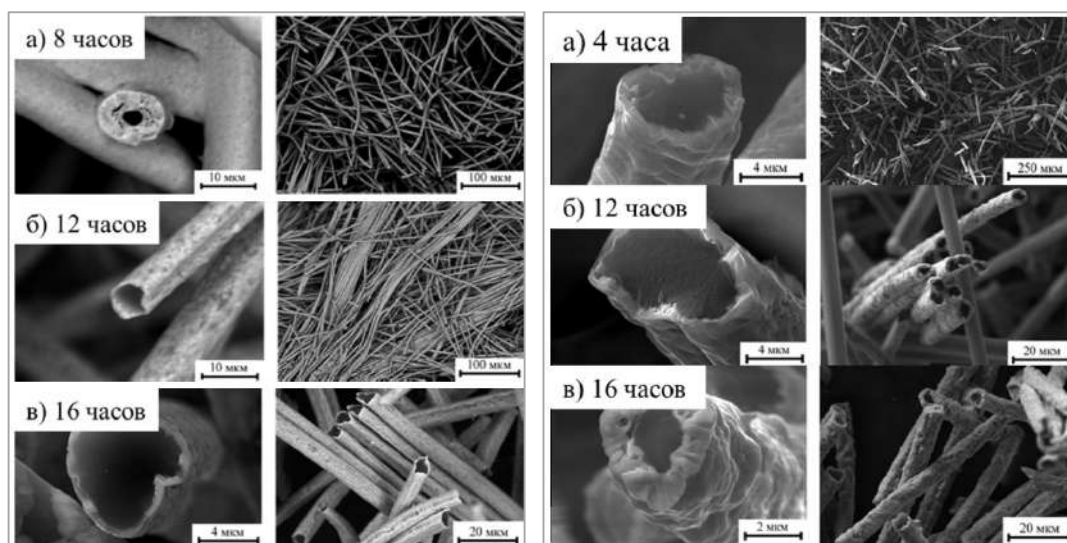


Рис. 2. Микрофотография углеродных волокон Карбопон В-22 с покрытиями карбида хрома, полученными бестоковым переносом хрома в расплаве NaCl-KCl-CrCl_3 (20 мас. %)-Cr при различном времени синтеза. Слева — температура 850 °C; справа — температура 950 °C

Список источников

1. Electrochemical synthesis of functional coatings and nanomaterials in molten salts and their application / Yu. Stulov [et al.] // *Coatings*. 2023. Vol. 13. P. 352–378.
2. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts and Their Electrocatalytic Properties // *J. Electrochemical Society*. 2021. Vol. 168. P. 122501.
3. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of Coatings and Crystals of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts // *Proc. of 10th International Conference on Molten Salt Chemistry and Technology and 5th Asian Conference on Molten Salt Chemistry and Technology 10–14 June 2015. Shenyang, 2015*. P. 81.
4. Vannice M. A., Benson J. E., Boudart M. Determination of Surface Area by Chemisorption: Unsupported Platinum // *J. Catal.* 1970. Vol. 16, Is. 3. P. 348–356.
5. Boudart M., Vannice M. A., Benson J. E. Adlineation, portholes and spillover // *Phys. Chem. Neue Folge*. 1969. Vol. 64. P. 171–177.
6. Розанов В. В., Крылов О. В. Спилловер водорода в гетерогенном катализе // *Успехи химии*. 1997. Т. 66, № 2. С. 117–130.
7. Romaniuk M. S., Dolmatov V. S., Kirillova E. V. Creation of Composite Materials “Refractory Metal Carbide — Carbon Fiber” in Molten Salts and Study Their Electrical Double Layer in Hydrogen Peroxide and Sodium Sulfate Solutions // *ECS Transactions*. 2022. Vol. 109, Is. 14.
8. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в химии и технологии тугоплавких соединений // *Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева*. 2006. Т. 5. С. 5–8.
9. Самсонов Г. В., Перминов В. П. Магнитермия // *Металлургия*. 1971. С. 176.
10. Косолапова Т. Я. Карбиды // *Металлургия*. 1968. С. 300.
11. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твёрдые материалы // *Металлургия*. 1968. С. 384.
12. Бугаев М. А. Комплексное использование отходов горнодобычи с последующей рекультивацией земель (на примере хвостохранилища АНОФ-2) // *Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренц-региона в технологии строительных и технических материалов*. 2013. С. 36–38.
13. Илющенко Н. Г., Анфиногенов А. И., Шуров Н. И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. С. 176.

14. Стулов Ю. В., Кузнецов С. А. Покрытия углеродистых сталей карбидами хрома в солевых расплавах // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40, № 3. С. 426–432.
15. Кузнецов С. А., Стангрит П. Т. Равновесие между хромом и его ионами в солевых расплавах хлорида натрия, калия и лития // Расплавы. 1990. Т. 4. № 6. С. 100.

References

1. Stulov Yu., Dolmatov V., Dubrovskiy A., Kuznetsov S. Electrochemical synthesis of functional coatings and nanomaterials in molten salts and their application. *Coatings*, 2023, Vol. 13, pp. 352–378.
2. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts and Their Electrocatalytic Properties. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, Vol. 168, pp. 122501.
3. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of Coatings and Crystals of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts. *Proceedings of 10th International Conference on Molten Salt Chemistry and Technology and 5th Asian Conference on Molten Salt Chemistry and Technology 10–14 June 2015. Shenyang, 2015*, pp. 81.
4. Vannice M. A., Benson J. E., Boudart M. Determination of Surface Area by Chemisorption: Unsupported Platinum. *Journal of Catalysis*, 1970, Vol. 16, pp. 348.
5. Boudart M., Vannice M. A., Benson J. E. Adlineation, Portholes and Spillover. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1969, Vol. 64, pp. 171–177.
6. Rozanov V. V., Krylov O. V. Spillover vodoroda v geterogennom katalize Hydrogen spillover in heterogeneous catalysis. *Uspekhi khimii* [Advances in chemistry], 1997, Vol. 66, No. 2, pp. 127–130. (In Russ.).
7. Romaniuk M. S., Dolmatov V. S., Kirillova E. V. Creation of Composite Materials “Refractory Metal Carbide — Carbon Fiber” in Molten Salts and Study Their Electrical Double Layer in Hydrogen Peroxide and Sodium Sulfate Solutions. *ECS Transactions*, 2022, Vol. 109, Is. 14.
8. Merzhanov A. G., Borovinskaya I. P. Samorasprostranyayushchijsya vysokotemperaturnyj sintez v himii i tekhnologii tugoplavkih soedinenij [Self-propagating high-temperature synthesis in chemistry and technology of refractory compounds]. *Zhurnal VHO im. D.I. Mendeleeva* [D.I. Mendeleev Journal of the All-Union Chemical Society], 2004, Vol. 73, pp. 157–170. (In Russ.).
9. Samsonov G. V., Perminov V. P. Magnietermiya [Magnetothermia]. *Metallurgiya* [Metallurgy], 1971, pp. 176. (In Russ.).
10. Kosolapova T. Y. Karbidy [Carbides]. *Metallurgiya* [Metallurgy], 1968, pp. 300. (In Russ.).
11. Kieffer R., Benezovsky F. Tvorydye materialy [Solid materials]. *Metallurgiya* [Metallurgy], 1968, pp. 384. (In Russ.).
12. Bugaev M. A. Kompleksnoe ispolzovanie othodov gornodobychi s posleduyushchej rekultivaciej zemel (na primere hvostohranilishcha ANOF-2) [Integrated use of mining waste with subsequent land reclamation (on the example of the ANOF-2 tailings dump)]. *Problemy racionalnogo ispolzovaniya prirodnogo i tekhnogennogo syrya Barents-regiona v tekhnologii stroitelnyh i tekhnicheskikh materialov*. [Problems of rational use of natural and man-made raw materials of the Barents region in the technology of construction and technical materials], 2013, pp. 36–38. (In Russ.).
13. Ilyushchenko N. G., Afinogenov A. I., Shchurov N. I. Vzaimodejstvie metallov v ionnyh rasplavah [Metal Interactions in Ionic Melts]. Moscow, *Nauka*, 1991, pp. 176.
14. Stulov Y. V., Kuznetsov S. A. Pokrytiya uglerodistykh stalej karbidami hroma v solevykh rasplavah [Covering of carbon steels with chromium carbides in molten salts]. *Fizika i himiya stekla* [Glass Physics and Chemistry], 2014, Vol. 40, pp. 426–432. (In Russ.).
15. Kuznetsov S. A., Stangrit P. T. Ravnovesie mezhdru chromomom i ego ionami v solevykh rasplavah hlorida natriya, kaliya i litiya [Equilibrium between chromium and its ions in sodium, potassium and lithium chloride molten salts]. *Rasplavy* [Melts], 1990, Vol. 4, pp. 100. (In Russ.).

Информация об авторах

А. Н. Грязнов — студент;

В. С. Долматов — кандидат химических наук, научный сотрудник.

Information about the authors

A. N. Gryaznov — Student;

V. S. Dolmatov — PhD (Chemistry), Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 676.2.017.63:665.947.2
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.020

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАНИФОЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ ДЛЯ ГИДРОФОБИЗАЦИИ БУМАГИ И КАРТОНА ПО РЕСУРСΟΣБЕРЕГАЮЩИМ ТЕХНОЛОГИЯМ

**Светлана Аркадьевна Дашкевич¹, Светлана Александровна Гордейко²,
Наталья Александровна Герман³**

^{1–3}Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

¹s.dawkevi4@gmail.com

²sveta_gordeiko@mail.ru

³natalka_wow@mail.ru

Аннотация

Разработанные модифицированные канифольные продукты (МКП), в отличие от аналогов ТМ и ЖМ, в структуре смоляных кислот содержат новое модифицирующее вещество (моноэфиры малеинового ангидрида и высших жирных спиртов) вместо моноэтилцеллозольмалеината и малеинового ангидрида и обладают улучшенными (в 1,7–2,1 раза) гидрофобизирующими свойствами. Технология применения новых МКП обеспечивает снижение их расходов от 4 до 2 % и электролита в 2,5–3,5 раза за счёт смещения процесса проклейки из традиционного режима гомотоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции.

Ключевые слова:

этерификация, модифицирование, нейтрализация, стабилизация, проклеивающие комплексы, гомотоагуляция, гетероадагуляция, бумага, картон, гидрофобность, прочность

Финансирование:

государственное задание по теме НИР ГБ 21-118 (задание 4.1 по ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия», подпрограмма «Лесохимия-2»).

Для цитирования:

Дашкевич С. А., Гордейко С. А., Герман Н. А. Получение новых модифицированных канифольных продуктов и применение их для гидрофобизации бумаги и картона по ресурсосберегающим технологиям // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 130–136. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.020.

Original article

THE PRODUCTION OF NEW MODIFIED ROSIN PRODUCTS AND THEIR APPLICATION FOR THE HYDROPHOBIZATION OF PAPER AND CARDBOARD ON RESOURCE-SAVING TECHNOLOGIES

Svetlana A. Dashkevich¹, Svetlana A. Gordeiko², Natalia A. German³

^{1–3}Educational institution "Belarusian State Technological University", Minsk, Republic of Belarus

¹s.dawkevi4@gmail.com

²sveta_gordeiko@mail.ru

³natalka_wow@mail

Abstract

The developed modified rosin products (MCP), unlike analogues of TM and LM, contain a new modifying substance in the structure of resin acids (monoesters of maleic anhydride and higher fatty alcohols) instead of monoethylcellulose maleinate and maleic anhydride and have improved (by 1.7–2.1 times) hydrophobic properties. The technology of using new MCPs ensures a reduction in their costs from 4 to 2% and electrolyte by 2.5–3.5 times due to the shift of the sizing process from the traditional homocoagulation mode to a more efficient heteroadagulation mode.

Keywords:

esterification, modification, neutralization, stabilization, sizing complexes, homocoagulation, heteroadagulation, paper, cardboard, hydrophobicity, strength

Funding:

the state task on the topic of research GB 21-118 (task 4.1 on the State Scientific Research Institute "Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorgchemistry", subprogram "Forest Chemistry-2").

For citation:

Dashkevich S. A., Gordeiko S. A., German N. A. The production of new modified rosin products and their application for the hydrophobization of paper and cardboard on resource-saving technologies // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 15, No. 1. P. 130–136. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.020.

Введение

Модифицированные канифольные продукты (МКП), в отличие от синтетических, являются универсальными проклеивающими материалами [1–3], поскольку способны оказывать гидрофобизирующее действие на бумагу и картон, изготовленные не только из первичных волокнистых полуфабрикатов (различных видов целлюлозы), но и из вторичных (разнообразных марок макулатуры). Основным недостатком синтетических материалов [4], полученных на основе димеров алкилкетенов и представляющих собой эмульсии АКД различного состава (имеют торговые марки Flousize-200, Fennosize KD 225 YP, AKD KV 150 HP и др.), является их избирательность (проявляют эффективность только в целлюлозных суспензиях).

Однако применение известных нейтральных МКП в технологии гидрофобизации бумаги и картона в кислой среде (рН 4,8–5,2) основано на протекании процесса проклейки волокнистых суспензий в режиме гомокоагуляции. Это приводит не только к вынужденному повышению расходов МКП и электролита в 1,5–3,0 раза, но и к необходимости дополнительного применения упрочняющих веществ.

Предварительно проведенные нами исследования [1–3, 5] показали, что перспективным способом гидрофобизации бумаги и картона с использованием МКП по ресурсосберегающей технологии является способ, основанный на смещении процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в новый режим гетероадагуляции. Это можно обеспечить путём изменения структуры модифицированных смоляных кислот канифоли, с помощью снижения размеров проклеивающих комплексов от 4500–6000 до 180–200 нм и повышения их электрокинетического потенциала от +(5–10) до +(35–50) мВ. В этом случае достигается равномерность распределения мелкодисперсных положительно заряженных проклеивающих комплексов на поверхности волокон (целлюлозных — отрицательно заряженных; макулатурных — электронеутральных), уменьшается толщина гидрофобной плёнки и обеспечивается ее «непрерывность», улучшается гидрофобность бумаги и картона и максимально сохраняется их первоначальная прочность.

Целью данной работы являлось разработка технологии получения новых видов МКП (нейтральных и высокосмоляных) и изучение их влияния на гидрофобность и прочность образцов бумаги и картона, проклеенных в кислой, нейтральной и слабощелочной средах.

Результаты исследований

Получение новых видов МКП (нейтральных и высокосмоляных) основано на последовательном осуществлении процессов этерификации, модифицирования, нейтрализации и стабилизации.

Этерификация (процесс 1) обеспечивает получение новых видов модифицирующих веществ в виде моно- и диэфиров малеинового ангидрида (МА) (ТУ 6-09-26-88) и высших жирных спиртов (ВЖС) (X_1) фракций C_{10} – C_{18} и C_{12} – C_{14} (ГОСТ 13937-86) с общей рациональной формулой R^1OH . Соотношение МА:ВЖС (X_2 , мас. %) изменяли от 0,9:1,0 до 1,0:2,0, температуру (X_3 , °C) увеличивали от 95 до 160 °C и продолжительность (X_4 , мин) повышали от 90 до 140 мин. Моно- и диэфиры отличались физико-химическими свойствами (табл. 1), которые характеризовали кислотным (КЧ, мг КОН/г) и эфирным (ЭЧ, мг КОН/г) числами и плотностью (Π , г/см³).

Из табл. 1 видно, что получению моноэфиров и диэфиров способствуют факторы X_1 – X_4 .

Модифицирование (процесс 2). Смоляные кислоты талловой канифоли (ГОСТ 14201-83), имеющие структурную формулу $C_{19}H_{29}COOH$, модифицировали моно- и диэфирами. Структура и свойства полученных продуктов зависят от вида модифицирующего вещества и его содержания в реакционной смеси (X_5 , мас. %), температуры (X_6 , °C) и продолжительности реакции (X_7 , мин). Процесс модифицирования проводили при повышении X_5 от 6 до 25 мас. %, X_6 — от 180 до 205 °C и X_7 — от 60 до 120 мин. В табл. 2 представлены свойства лучших образцов МКП. Полученные аддукты содержали две-три карбоксильные группы, в то время как аналоги ТМ и ЖМ — одну.

Таблица 1

Влияние условий процесса этерификации (X_1 – X_4)
на вид новых модифицирующих веществ и их физико-химические свойства

Номер образца	Условия процесса этерификации				Модифицирующие вещества			
	X_1	X_2	X_3	X_4	Вид	Физико-химические свойства		
						КЧ	ЭЧ	П
Образец 1	C_{10} – C_{18}	0,9:1,0	95	90	Моно-эфир	146,9	209,6	0,924
Образец 2		1,0:1,0	105	110		158,0	174,1	0,936
Образец 3		1,1:1,0	120	130		195,8	131,7	0,942
Образец 4	C_{12} – C_{14}	0,9:1,0	100	100		150,6	206,3	0,965
Образец 5		1,0:1,0	120	120		172,0	160,4	0,972
Образец 6		1,1:1,0	130	140		203,7	129,2	0,985
Образец 7	C_{10} – C_{18}	1,0:1,5	120	90	Диэфир	88,3	163,4	0,886
Образец 8		1,0:1,7	130	110		80,6	152,7	0,892
Образец 9		1,0:2,0	140	130		75,1	143,3	0,900
Образец 10	C_{12} – C_{14}	1,0:1,5	120	100		78,6	204,2	0,888
Образец 11		1,0:1,7	140	120		70,5	190,6	0,904
Образец 12		1,0:2,0	160	140		65,4	186,9	0,910

Таблица 2

Влияние моно- и диэфиров МА и ВЖС и условий процессов модифицирования (X_5 – X_7)
и нейтрализации (X_8) на вид и физико-химические свойства новых МКП

Номер образца МКП	Условия процесса модифицирования (X ₅ –X ₇)				Нейтрализация	Новые МКП		
	Вид модифицирующего вещества	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	Вид	Физико- химические свойства	
							C _{сух}	C _{своб}
МКП 1	Моноэфир (образец 1)	15	190	60	Частичная	Высокосмоляной	60,1	42,1
МКП 2					Полная	Нейтральный	50,3	13,5
МКП 3	Моноэфир (образец 2)	20	190	60	Частичная	Высокосмоляной	58,2	34,4
МКП 4					Полная	Нейтральный	52,5	12,5
МКП 5	Моноэфир (образец 5)	15	200	90	Частичная	Высокосмоляной	59,4	39,6
МКП 6					Полная	Нейтральный	53,6	10,7
МКП 7	Диэфир (образец 9)	15	190	60	Частичная	Высокосмоляной	48,9	38,6
МКП 8					Полная	Нейтральный	46,7	12,7
МКП 9	Диэфир (образец 12)	20	200	90	Частичная	Высокосмоляной	50,0	40,9
МКП 10					Полная	Нейтральный	49,3	14,3

Нейтрализация (процесс 3) карбоксильных групп модифицированных смоляных кислот едким натром (ГОСТ Р55064-2012) осуществлялась для полного или частичного перевода –COOH в натриевую форму –COONa. Для этого изменяли содержание едкого натра (X_8 , мас. %) в реакционной смеси. Это позволило получить новые МКП (нейтральные и высокосмоляные) (см. табл. 2), отличающиеся содержанием сухих веществ ($C_{\text{сух}}$, %) и свободных смоляных кислот ($C_{\text{своб}}$, %).

Установлено, что новые виды нейтральных (образцы 2, 4, 6, 8 и 10) и высокосмоляных МКП (образцы 1, 3, 5, 7 и 9) представляли собой пастообразные продукты ($46,7 \leq C_{\text{сух}} \leq 60,1$ %). Аналогичным агрегатным состоянием обладают известные нейтральные аналоги ТМ и ЖМ. Применение новых продуктов для гидрофобизации бумаги и картона являлось идентичным известным аналогам: сначала их смешивали с водой и получали канифольные эмульсии (КЭ), содержащие сухие вещества в количестве 2–5 %, а затем дозировали КЭ в волокнистые суспензии в необходимом количестве. На завершающей стадии применения КЭ осуществлялось образование проклеивающих комплексов путём введения в дисперсные системы требуемых количеств электролита.

Структуры модифицированных смоляных кислот, присутствующих в разработанных МКП (нейтральных (а) и высокосмоляных (б)), представлены на рис. 1. Они отличаются от структуры известных нейтральных аналогов (рис. 2): ТМ (а) и ЖМ (б).

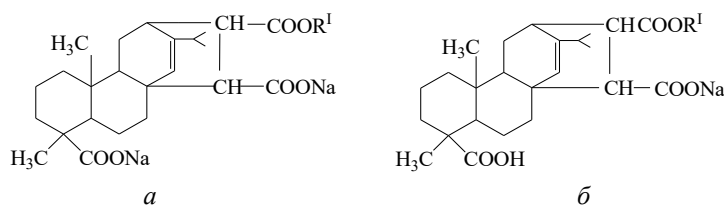


Рис. 1. Структуры новых видов модифицированных смоляных кислот, присутствующих в нейтральных (а) и высокосмоляных (б) МКП

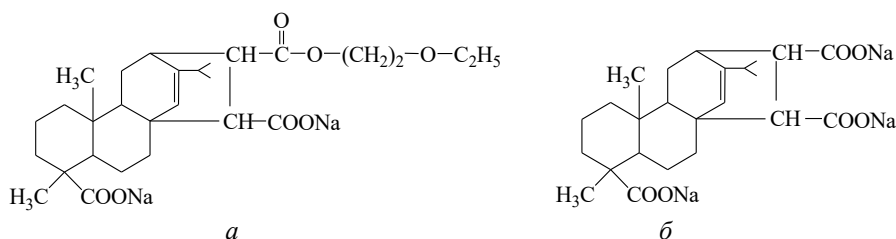


Рис. 2. Структуры модифицированных смоляных кислот, присутствующих в известных нейтральных аналогах ТМ (а) и ЖМ (б)

Из табл. 2 видно, что при полной нейтрализации модифицированных смоляных кислот, присутствующих в новых видах МКП, содержание свободных смоляных кислот не превышало 14,3 % ($C_{\text{своб}} \leq 14,3$ %), а при частичной — $34,4 \leq C_{\text{своб}} \leq 42,1$ %. Разработанный процесс нейтрализации придаёт разработанным МКП универсальность за счёт расширения возможности их применения для проклейки волокнистых суспензий. Нейтральные МКП предназначены для проклейки в кислой (рН 4,8–5,2), высокосмоляные — в нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–7,5) средах.

Стабилизация (процесс 4) частиц дисперсной фазы позволила повысить агрегативную устойчивость 2–5 %-х высокосмоляных канифольных эмульсий КЭ (табл. 3) и, по сравнению с нейтральными аналогами ТМ и ЖМ, улучшить их гидрофобизирующее действие на бумагу и картон (рис. 3). Аналогичные данные получены для образцов нейтральных МКП и приготовленных на их основе КЭ; отличие состояло в физико-химических свойствах и условиях гидрофобизации бумаги и картона. В качестве стабилизирующих веществ использовали крахмалы: нативный (ГОСТ Р 53876-2010) и модифицированный (ТУ ВУ 812000247.007-2013), казеинат аммония (ТО РБ 00280198-01297), лаурилсульфат натрия (ГОСТ Р 50472-93) и латексную дисперсию Sturofan 5590F (BASF, Германия). Содержание этих веществ в дисперсных системах изменяли от 0,5 до 20,0 мас. %.

В табл. 3 представлены сведения об условиях получения и физико-химических свойствах лучших образцов МКП и КЭ. Аналогичные исследования проведены при получении разработанных нейтральных МКП и КЭ.

Таблица 3

Физико-химические свойства образцов разработанных высокосмоляных МКП и КЭ
в зависимости от природы стабилизирующего вещества и его концентрации (C , мас. %)

Номер образца МКП	Стабилизирующее вещество		Физико-химические свойства				
			Высокосмоляные МКП			Высокосмоляные КЭ	
	Природа	C , мас. %	$C_{\text{сух}}$, %	$C_{\text{своб}}$, %	КЧ, мг КОН/г	pH	Агрегативная устойчивость
13a	ПАВ	1,0	48,6	34,7	151,0	8,5	Высокая
13		2,0	44,9	33,2	152,4	8,3	
4		3,0	55,4	28,5	148,3	8,7	
16		4,0	62,7	36,6	152,6	8,9	Средняя
11	Латексная дисперсия	1,0	63,8	30,0	145,8	8,1	Высокая
15		1,5	66,0	31,8	153,3	8,2	
12		2,0	64,2	29,5	150,7	8,2	Средняя
5		2,5	65,8	25,1	150,9	8,4	
14	Казеинат аммония	16,0	49,6	38,0	156,0	9,1	Высокая
10		19,0	50,4	38,4	150,6	9,5	
12a	—	—	60,3	29,7	150,3	8,5	Отсутствует

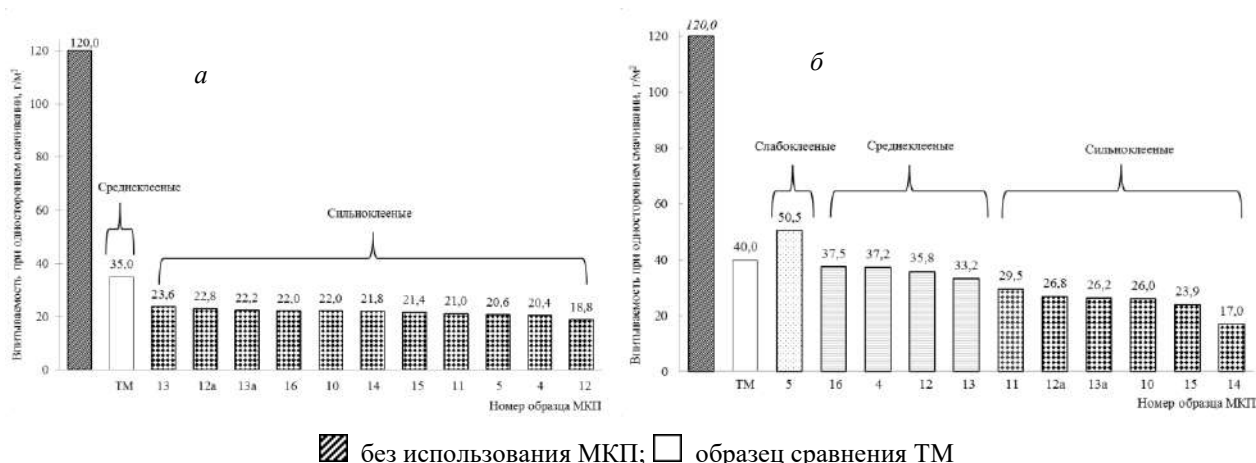


Рис. 3. Впитываемость при одностороннем смачивании образцов бумаги и элементарных слоёв картона при использовании аналога ТМ и образцов новых МКП в количестве 4 и 2 % (а и б соответственно)

Из табл. 3 видно, что вид стабилизирующего вещества и содержание его в дисперсной системе влияет на свойства новых видов МКП и полученных на их основе высокосмоляных КЭ. Установлено, что использование стабилизирующих веществ способствует дополнительному введению в структуру модифицированных смоляных кислот аминных, амидных и эфирных групп. Это улучшает гидрофобизирующие свойства разработанных МКП (нейтральных и высокосмоляных). Установлено, что моноэфиры по своей эффективности превосходят диэфиры.

Применение разработанных МКП по ресурсосберегающим технологиям основано на снижении содержания расходов МКП от 4 до 2 % (см. рис. 3), а следовательно, и электролита в 2,5–3,5 раза.

Установлено, что использование разработанных МКП позволило уменьшить впитываемость при одностороннем смачивании (ВПИТ), по сравнению с аналогами ТМ и ЖМ, от 35,0–40,0

до 17,0–29,5 г/м² (в 1,7–2,1 раза) и за счёт этого повысить сортность бумаги и картона благодаря переводу их из категории среднелепных ($30 \leq \text{ВПИТ} \leq 50$ г/м²) в категорию сильнотепных ($\text{ВПИТ} \leq 30$ г/м²).

Главным достоинством применения новых видов МКП (нейтральных и высокосмоляных) для гидрофобизации бумаги и картона, если сравнивать с аналогами ТМ и ЖМ (нейтральных), является смещение процесса проклейки и традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Подтверждением этого положительного эффекта являлось не только улучшение гидрофобности бумаги и картона в 1,7–2,1 раза (см. рис. 3), но и повышение их прочности (рис. 4), о чём свидетельствует увеличение разрывной длины в 1,3–1,4 раза.

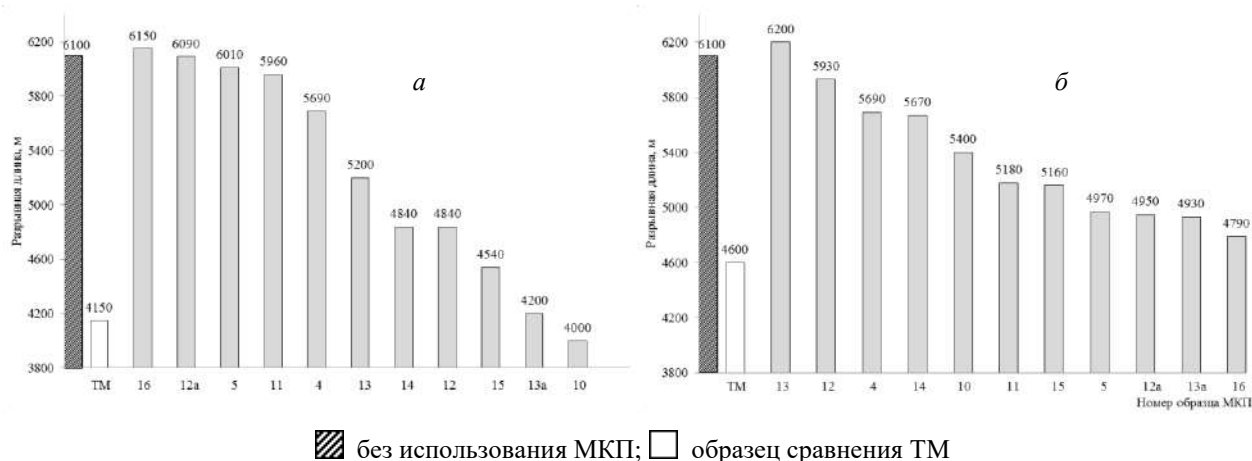


Рис. 4. Разрывная длина образцов бумаги и элементарных слоёв картона при использовании аналога ТМ и образцов новых видов МКП в количестве 4 и 2 % (а и б соответственно)

Подтверждено, что замена традиционно применяемых ТМ и ЖМ на новые виды МКП в технологии клееных видов бумаги и картона способствовала повышению разрывной длины от 4150–4600 до 5200–6200 м (в 1,3–1,4 раза) и максимальному сохранению их первоначальной прочности (6100 м). Это позволило исключить дополнительное использование упрочняющих веществ.

Установлено, что положительные эффекты по улучшению гидрофобности и прочности достигались при использовании не только первичных волокнистых полуфабрикатов (рис. 3 и 4) — для целлюлозы (ГОСТ 14940-96, ГОСТ 11208-82, ГОСТ 28172-89 и др.), но и для вторичных — макулатуры (ГОСТ 10700-97).

Таким образом, получение новых видов нейтральных и высокосмоляных модифицированных канифольных продуктов основано на последовательном осуществлении процессов этерификации, модифицирования, нейтрализации и стабилизации. Замена известных модифицирующих веществ (моноэтилцеллозольмалеината и малеинового ангидрида) на новые (моноэфиры малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракций C₁₀–C₁₈ или C₁₂–C₁₄) способствовала улучшению (в 1,7–2,1 раза) гидрофобизирующих свойств МКП по сравнению с известными аналогами ТМ и ЖМ. Это позволило уменьшить расходы МКП от 4 до 2 %, а следовательно, и электролита в 2,5–3,5 раза за счёт смещения процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Прочность клееных видов бумаги и картона при этом повышалась в 1,3–1,4 раза по сравнению с существующей технологией гидрофобизации бумаги и картона, что дополнительно позволило исключить использование упрочняющих веществ.

Список источников

1. Исследование гидрофобизирующего действия разработанных канифольных эмульсий на бумагу и картон / Н. В. Черная [и др.] // Труды БГТУ. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. Сер. 2. 2023. № 1 (265). С. 55–61.
2. Повышение эффективности проклейки волокнистых суспензий в нейтральной и слабощелочной средах (обзор) / Н. В. Черная [и др.] // Труды БГТУ. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. Сер. 2. 2023. № 1 (265). С. 36–64.
3. Черная Н. В. Концептуальное развитие теории и технологии проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1, № 1. С. 76–90.
4. Хованский В. В., Дубовый В. К., Кейзер П. М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона: учеб. пособие. СПб.: ГТУРП, 2013. 151 с.
5. Chernaya N. V., Fleisher V. L., Bogdanovich N. I. Reduction of energy consumption of paper- and cardboard machines while production of glued paper and cardboard // Лесной журнал. 2019. № 5. С. 188–193.

References

1. Chernaya N. V., German N. A., Chernysheva T. V., Misjurov O. A., Dashkevich S. A. Issledovanie gidrofobizirujushhego dejstviya razrabotannyh kanifol'nyh jemul'sij na bumagu i karton [Study of the hydrophobizing action of the developed rosin emulsions on paper and cardboard]. *Trudy BGTU. Himicheskie tehnologii, biotehnologii, geojekologija* [Proceedings of BSTU. Chemical technologies, biotechnologies, geocology], 2023, No. 1, pp. 55–61. (In Russ.).
2. Chernaya N. V., Shashok Zh. S., Uss E. P., Dashhkevich S. A., Misjurov O. A. Povyshenie jeffektivnosti proklejki voloknistyh suspenzij v nejtral'noj i slaboshhelochnoj sredah (obzor) [Improving the efficiency of sizing of fiber suspensions in neutral and weak alkaline media (review)]. *Trudy BGTU. Himicheskie tehnologii, biotehnologii, geojekologija* [Proceedings of BSTU. Chemical technologies, biotechnologies, geocology], 2023, No. 1, pp. 36–64. (In Russ.).
3. Chernaya N. V. Konceptual'noe razvitie teorii i tehnologii proklejki bumagi i kartona gidrodispersijami modifitsirovannoj kanifoli v rezhime geteroadaguljatsii peptizirovannyh chastic [Conceptual development of the theory and technology of sizing paper and cardboard with hydrodispersions of modified rosin in the mode of heteroadagulation of peptized particles]. *Polimernyye materialy i tekhnologiya* [Polymer materials and technologies], 2015, Vol. 1, No. 1, pp. 76–90. (In Russ.).
4. Khovansky V. V., Dubovij V. K., Keizer P. M. *Primeneniye khimicheskikh vspomogatel'nykh veshchestv v proizvodstve bumagi i kartona* [The Use of chemical excipients in the production of paper and cardboard]. Saint Petersburg, GTURP Publ., 2013, 151 p.
5. Chernaya N. V., Fleisher V. L., Bogdanovich N. I. Reduction of energy consumption of paper- and cardboard machines while production of glued paper and cardboard. *Lesnoy zhurnal* [Forestry Journal], 2019, No. 5, pp. 188–193.

Информация об авторах

С. А. Дашкевич — магистрант;

С. А. Гордейко — кандидат технических наук, доцент;

Н. А. Герман — кандидат технических наук, старший преподаватель.

Information about the authors

S. A. Dashkevich — Master's Degree Student;

S. A. Gordeiko — PhD (Engineering), Associate Professor;

N. A. Herman — PhD (Engineering), Senior Lecturer.

Статья поступила в редакцию 19.03.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 19.03.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 658.567.1
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.021

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДЕФЕКТА — ОТХОДА САХАРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Инна Витальевна Доминиковская¹, Людмила Анатольевна Шибека²

^{1,2}Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

¹*idominikovskaya@bk.ru*

²*Shibekal@mail.ru*

Аннотация

Приведён химический состав одного из масштабных по объёмам отходов сахарной промышленности — дефеката. Представлен спектр инфракрасного поглощения дефеката, подтверждающий значительное присутствие в составе отхода карбоната кальция, что обусловлено особенностями технологического процесса производства сахара. Результаты исследования влияния высокотемпературной обработки дефеката на его сорбционные свойства показали, что максимальная сорбционная ёмкость в отношении ионов никеля наблюдается при температуре обработки образца, равной 300 °С. С использованием метода ИК-спектроскопии показаны изменения, происходящие с дефекатом после его взаимодействия с ионами никеля.

Ключевые слова:

дефекат, отход сахарной промышленности, сорбент, ИК-спектр, сорбция, ионы тяжёлых металлов, никель

Для цитирования:

Доминиковская И. В., Шибека Л. А. Изучение сорбционных свойств дефеката — отхода производства сахара // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 137–141. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.021.

Original article

STUDYING THE SORPTION PROPERTIES OF DEFECATE — WASTE SUGAR INDUSTRY

Inna V. Dominikovskaya¹, Ludmila A. Shibeka²

^{1,2}Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

¹*idominikovskaya@bk.ru*

²*Shibekal@mail.ru*

Abstract

The chemical composition of one of the large-scale wastes of the sugar industry — defecate — is given. The given spectrum of the polar association of the defecate confirms the presence of carbonate residues in the waste composition, which determines the features of the technological process of sugar production. The results of studies of high-temperature treatment of defecation showed that the highest sorption capacity for nickel ions is observed at a sample treatment temperature of 300 °C. Using the IR spectroscopy method, the changes that occur in the defect after its interaction with nickel ions are shown.

Keywords:

defecate, sugar industry waste, sorbent, IR-spectrum, sorption, heavy metal ions, nickel

For citation:

Dominikovskaya I. V., Shibeka L. A. Studying the sorption properties of defecate — waste sugar industry // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 15, No. 1. P. 137–141. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.021.

Введение

Предприятия, выпускающие отдельные группы пищевой продукции (мясной, молочной и др.), характеризуются определённой спецификой воздействия на атмосферный воздух, водные и земельные ресурсы. Для снижения негативного воздействия таких объектов на окружающую среду необходимо иметь данные о количественном и качественном составе выбросов загрязняющих веществ, сточных вод и отходов, образующихся в процессе производства продукции.

К числу масштабных по объёмам отходов производства сахара относятся: жом, дефекат, меласса и транспортно-моечный осадок. В отношении жома и мелассы предложены и реализованы на практике технические решения, позволяющие использовать данные отходы в качестве вторичных ресурсов

и получать из них различные продукты: из жома — пищевой пектин, корма скоту, из мелассы — органические кислоты, корма и премиксы для сельскохозяйственных животных [1]. Степень вовлечения дефеката и транспортно-мочного осадка во вторичное использование остаётся низкой.

В работе проведена оценка возможности применения дефеката в качестве сорбента для очистки сточных вод от ионов никеля. Рассматриваемый отход образуется в процессе дефекации (очистки) сахарного сока от примесей. Для дефекации сахарного сока используется негашёная известь, которая окисляет и коагулирует нежелательные соединения, содержащиеся в сырье, осажая их на дно аппарата в виде осадка (дефеката). Количество отхода составляет 8–12 % от массы переработанной свёклы [2]. Согласно классификатору отходов [3], дефекат (код отхода — 1141202) относится к блоку 1 «Отходы растительного и животного происхождения», который соответствует классу неопасных, что расширяет области его потенциального использования в качестве вторичных ресурсов. Известно, что из отходов пищевой промышленности и сельского хозяйства (косточки плодовых деревьев, листья кукурузы, древесина и кора различных видов деревьев, стержни кукурузных початков и т. д. [4–8]) можно получать сорбционные материалы.

Целью работы являлось изучение сорбционных свойств дефеката в отношении ионов никеля, содержащихся в воде.

Материалы и методы

В качестве объекта исследований в работе выступал частично обезвоженный дефекат — отход производства сахара, образующийся на одном из предприятий Республики Беларусь. При исследовании химического состава дефеката использовалась водная вытяжка из отхода, полученная при массовом соотношении отход и дистиллированная вода 1 к 3. В полученной вытяжке определялось содержание следующих анионов и катионов: гидрокарбонаты, хлориды, сульфаты, нитраты, фосфаты, ионы металлов (железа, цинка, хрома, никеля, калия). Содержание гидрокарбонат-ионов, катионов цинка и никеля определяли титриметрическим методом, хлоридов, нитратов, катионов калия — потенциометрическим методом, сульфатов, фосфатов, катионов хрома и железа — фотоколориметрическим [9, 10]. С помощью потенциометрического метода оценивалась pH водной вытяжки. Влажность и зольность отхода определяли гравиметрическим методом.

Изменение химического состава дефеката после проведения процесса сорбционной очистки сточных вод от ионов никеля оценивали с помощью метода ИК-спектроскопии. Исследование проводили на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием фирмы NEXUS E.S.P. (Thermo Scientific, США) в спектральном диапазоне 4000–400 см⁻¹. Подготовка образцов проходила методом запрессовки исследуемого вещества с галогенидом щелочного металла. Регистрация ИК-спектров проводилась при 32-кратном сканировании и разрешении 4 см⁻¹. Идентификация полос поглощения в исследуемых образцах проводилась путём сопоставления полученных ИК-спектров с библиотечными базами [11].

Для оценки влияния термической обработки дефеката на сорбционные свойства указанный отход подвергали сушке в сушильном шкафу марки SNOL 58/350 INS 11 при различной температуре: 100 °С (образец 1), 200 °С (образец 2) и 300 °С (образец 3).

Исследование сорбционных свойств образцов дефеката, полученных в результате термической обработки, проводилось на модельных сточных водах, содержащих ионы никеля в диапазоне начальных концентраций от 0,0017 до 0,0838 моль/дм³. Сорбционные свойства образцов отхода оценивали в статических условиях, для чего в химический стакан помещали исследуемый образец, затем добавляли раствор никеля с известной концентрацией. Пробу периодически перемешивали, и по прошествии 60 мин производили разделение смеси методом фильтрования. Концентрацию ионов никеля в фильтрате определяли титриметрическим методом [9]. По результатам содержания ионов никеля в начале и в конце эксперимента рассчитывали сорбционную ёмкость материала.

Результаты исследований

Установлено, что дефекат имеет влажность 26,7 % и зольность 63,4 %, следовательно, в процессе обезвоживания дефеката значительно снижается влажность отхода. Величина зольности образца

свидетельствует о том, что в составе дефеката присутствуют как органические, так и неорганические компоненты; рН водной вытяжки составляет 5,84, что обусловлено присутствием кислотных остатков в составе отхода.

Содержание гидрокарбонат-ионов составило 488,8 мг/кг дефеката, сульфат-ионов — 439,2 мг/кг, нитрат-ионов — 57,6 мг/кг, фосфат-ионов — 69,7 мг/кг, хлорид-ионов — 2,4 мг/кг, ионов железа — 18,1 мг/кг, калия — 14,4 мг/кг, никеля — 1,6 мг/кг, цинка — 1,2 мг/кг, хрома — 0,4 мг/кг. Анализ отдельных ионов свидетельствует о высоком содержании гидрокарбонатов, что обусловлено добавлением на стадии defeкации сахарного сока негашёной извести. Присутствие в составе дефеката других катионов и анионов связано с условиями выращивания свёклы (как основного вида сырья для производства сахара): типом почв, степенью её загрязнения, количеством вносимых удобрений и других средств обработки сельскохозяйственных культур.

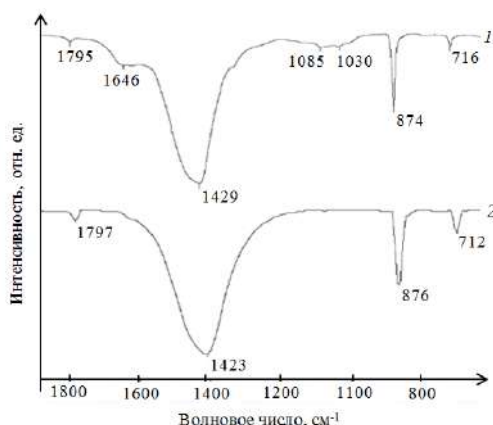


Рис. 1. Фрагмент спектров инфракрасного поглощения дефеката (1) и кальцита (2)

Полученные результаты исследования состава дефеката подтверждены ИК-спектрами отхода. На рис. 1 представлены фрагменты спектров инфракрасного поглощения дефеката, обработанного при температуре 100 °С, и кальцита. Характерными частотами колебаний карбоната кальция являются 1797, 1423, 876 и 712 см⁻¹ (рис. 1, кривая 1). На ИК-спектре дефеката (рис. 1, кривая 2) отчетливо видны полосы поглощения (1429, 874 см⁻¹), обусловленные содержанием в составе отхода значительного количества СаСО₃. Смещение на спектре полосы карбонильной С=О-группы (1795 см⁻¹) в коротковолновую часть спектра свидетельствует о донорно-акцепторном взаимодействии органических веществ с поверхностью извести [12].

Характерной частотой колебания карбоната кальция (кальцита) в спектре дефеката является полоса 716 см⁻¹. Полосы поглощения в диапазонах 1085–1087 и 712–

716 см⁻¹ характеризуются наличием арагонита, являющегося разновидностью кальцита. Полосы в области 1000–1100 см⁻¹ могут быть обусловлены как наличием карбонатов, так и других примесей (например, силикатов). Присутствие полос поглощения в области 1640–1710 см⁻¹ свидетельствует о наличии С=С-связей в составе отхода, обусловленного наличием органических соединений.

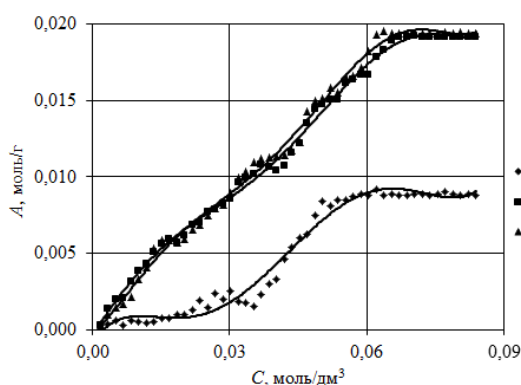


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов никеля дефекатом, обработанным при различных температурах

Для изучения влияния температурной обработки отхода на сорбционные свойства была получена зависимость (рис. 2), характеризующая изменение сорбционной ёмкости (A , моль/г) образцов дефеката, обработанных при различных температурах, в зависимости от исходного содержания ионов никеля в растворе (C , моль/дм³).

Установлено, что условия термической обработки влияют на сорбционные свойства дефеката в отношении ионов никеля. Для образца 1, обработанного при температуре 100 °С, наблюдается два плато в ходе кривой изотермы сорбции. В диапазоне концентраций ионов никеля от 0,0017 до 0,0602 моль/дм³ происходит плавное увеличение сорбционной ёмкости

для образцов, обработанных при температуре 200 и 300 °С. Дальнейшее увеличение концентрации никеля в воде не приводит к росту сорбционной ёмкости отхода.

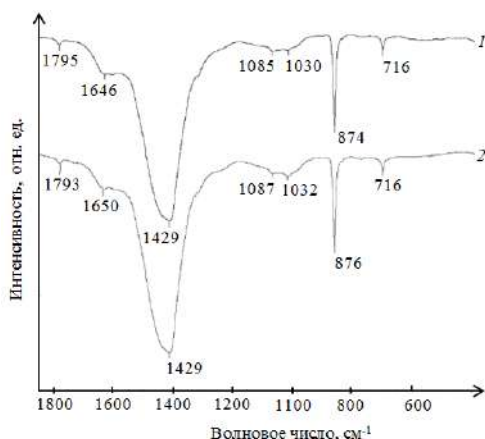


Рис. 3. Фрагмент ИК-спектров дефеката до (1) и после (2) сорбции ионов никеля

Установлено, что более высокими сорбционными свойствами в отношении ионов никеля обладает образец 3 (чуть меньше образец 2). Следовательно, с увеличением температуры обработки дефеката увеличивается величина сорбционных свойств образца. Это может быть связано с образованием дополнительных активных центров, формирующихся при обугливании углеродных остатков растительных волокон и других органических веществ на поверхности отхода.

Для установления механизма взаимодействия ионов никеля с сорбентом методом ИК-спектроскопии получены спектры поглощения исходного дефеката, подверженного обработке при температуре 100 °С, и отработанного сорбционного материала (рис. 3).

Установлено, что после сорбции некоторые полосы сместились в сторону большей длины волны (876, 1032, 1087 и 1650 см⁻¹). Такие изменения наблюдаются в областях,

подтверждающих наличие карбонатов и органических соединений со связью С=С. Следовательно, имеет место протекание физической адсорбции и образование координационных связей металла с функциональными группами сорбента.

Выводы

Установлено, что в составе дефеката наблюдается высокое содержание карбонатов и гидрокарбонатов. В отходе присутствуют также ряд неорганических и органических соединений. Показано, что максимальная сорбционная ёмкость в отношении ионов никеля имеет место при использовании в качестве сорбента дефеката, обработанного при температуре 300 °С, что обусловлено образованием дополнительных активных центров.

Список источников

1. Сапронов А. Р., Сапронова Л. А., Ермолаев С. В. Технология сахара: учеб. пособие. СПб.: Профессия, 2013. 296 с.
2. Большая советская энциклопедия. М.: Сов. энцикл., 1972. Т. 8. С. 168.
3. Об утверждении, введении в действие общегосударственного классификатора Республики Беларусь: постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь от 09.09.2019 № 3-Т. URL: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=W21934631p&p1=1> (дата обращения: 11.03.2024).
4. Saeed A., Akhter M. W., Iqbal M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent // Separation and Purification Technology. 2005. Vol. 45, No. 1. P. 25–31.
5. Babarinde N. A. A., Babalola J. O., Sanni S. O. Isotherm and thermodynamic studies of the biosorption of Cd (II) from solution by maize leaf // Intern. J. Physical Sciences. 2007. Vol. 2 (8), No. 2. P. 207–211.
6. Пирузян А. В., Боковикова Т. Н., Найденов Ю. В. Перспективный сорбент на основе отходов растительного сырья для очистки жиросодержащих сточных вод // Фундаментальные исследования. 2008. № 10. С. 62.
7. Kumara A., Walpola B. C., Yoon M.-H. Banana Peel: A Green Solution for Metal Removal from Contaminated Waters // Korean J. Environmental Agriculture. 2013. Vol. 32, No. 2. P. 108–116.
8. Bhattacharya A. K., Mandal S. N., Das S. K. Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different adsorbents // Chemical Engineering J. 2006. Vol. 123, Iss. 1–2. P. 43–51.
9. Лихачева А. В., Шибека Л. А. Химия окружающей среды. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие. Минск: БГТУ, 2011. 204 с.

10. Жарская Т. А., Лихачева А. В. Мониторинг окружающей среды. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие. Минск: БГТУ, 2006. 214 с.
11. Коровкин М. В. Инфракрасная спектроскопия карбонатных минералов: учеб. пособие. Томск: ТПУ, 2016. 96 с.
12. Levine I. N. Molecular spectroscopy. Wiley, 1975. 499 p.

References

1. Sapronov A. R., Sapranova L. A., Ermolaev S. V. *Tehnologiya sahara* [Sugar technology]. Saint Petersburg, Professiya, 2013, 296 p.
2. *Bol'shaya sovetskaya enciklopediya* [Great Soviet Encyclopedia]. Moscow, Sovetskaya enciklopediya, 1972, Vol. 8, pp. 168.
3. *Ob utverzhdenii, vvedenii v dejstvie obshchegosudarstvennogo klassifikatora Respubliki Belarus': postanovlenie Ministerstva prirodnih resursov i ohrany okruzhayushchej sredy Respubliki Belarus', 9 sent. 2019 g., No. 3-T* [On Approval, Enactment of the National Classifier of the Republic of Belarus: Decision of the Ministry of Natural Resources and Environmental Protection of the Republic of Belarus, 9 September. 2019, No. 3-T]. (In Russ.). Available at: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=W21934631p&p1=1> (accessed 11.03.2024).
4. Saeed A., Akhter M. W., Iqbal M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. *Separation and Purification Technology*, 2005, Vol. 45, No. 1, pp. 25–31.
5. Babarinde N. A. A., Babalola J. O., Sanni S. O. Isotherm and thermodynamic studies of the biosorption of Cd (II) from solution by maize leaf. *International Journal of Physical Sciences*, 2007, Vol. 2 (8), No. 2, pp. 207–211.
6. Piryzayn A. V., Bokovikova T. N., Naydenov Y. V. Perspektivny sorbent na osnove othodov rastitelnogo syrya dlya ochistki zhirosoderzhshih stochnyh vod [A promising sorbent based on plant waste for the treatment of fat-containing wastewater]. *Fundamental'nye issledovaniya* [Basic Research], 2008, No. 10, pp. 62. (In Russ.).
7. Kumara A., Walpola B. C., Yoon M.-H. Banana Peel: A Green Solution for Metal Removal from Contaminated Waters. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 2013, Vol. 32, No. 2, pp. 108–116.
8. Bhattacharya A. K., Mandal S. N., Das S. K. Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 2006, Vol. 123, Iss. 1–2, pp. 43–51.
9. Lihacheva A. V., Shibeka L. A. *Himiya okruzhayushchej sredy. Laboratornyj praktikum* [Chemistry of the environment. Laboratory workshop]. Minsk, BG TU, 2011, 204 p.
10. Zharskaya T. A., Lihacheva A. V. *Monitoring okruzhayushchej sredy. Laboratornyj praktikum* [Environmental monitoring. Laboratory workshop]. Minsk, BG TU, 2006, 214 p.
11. Kоровкин М. В. *Infракрасная спектроскопия карбонатных минералов* [Infrared spectroscopy of carbonate minerals]. Tomsk, TPU, 2016, 96 p.
12. Levine I. N. Molecular spectroscopy. Wiley, 1975. 499 p.

Информация об авторах

И. В. Доминиковская — магистрант;
Л. А. Шибека — кандидат химических наук, доцент.

Information about the authors

I. V. Dominikovskaya — Master's Degree Student;
L. A. Shibeka — PhD (Chemistry), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 05.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 05.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 934.74.827+ 556.55
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.022

ПРИМЕНЕНИЕ ГИС-ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ОТБОРЕ ПРОБ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЧИЖОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Елизавета Юрьевна Дорожко

Институт природопользования НАН Республики Беларусь, Минск, Республика Беларусь
elizaveta2002belstu@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0007-7008-0113>

Аннотация

Целью статьи является создание проекта в геоинформационной системе QGIS. С помощью данной платформы были созданы векторные слои, содержащие информацию атрибутивных данных, полученных в результате полевых и лабораторных исследований. Результатом проведённых исследований является полученный геоинформационный слой, содержащий всю информацию о месте отбора проб, их характеристиках.

Ключевые слова:

геоинформационная система, донные отложения, отбор проб, атрибутивные данные, растровое изображение

Для цитирования:

Дорожко Е. Ю. Применение ГИС-технологий при отборе проб донных отложений Чижовского водохранилища // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 142–146. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.022.

Original article

APPLICATION OF GIS TECHNOLOGIES IN THE SAMPLING OF BOTTOM SEDIMENTS OF CHIZHOVSKY RESERVOIR

Elizaveta Yu. Dorozhko

Institute of Nature Management of NASciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus
elizaveta2002belstu@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0007-7008-0113>

Abstract

The purpose of this article is to create a project in the QGIS geographic information system. The platform created vector layers containing information from attributive field and laboratory data. The result of these studies is an obtained geoinformation layer containing all information about the sampling site, their characteristics.

Keywords:

geoinformation system, bottom sediments, sampling, attributive data, raster image

For citation:

Dorozhko E. Yu. Application of GIS technologies in the sampling of bottom sediments of Chizhovsky reservoir // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 15, No. 1. P. 142–146. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.022.

Введение

Информационные технологии стали неотъемлемой частью экологических исследований. Они позволяют собирать и анализировать огромные объёмы данных, применять геоинформационные системы (ГИС) для пространственного анализа и прогнозирования, а также использовать сетевые технологии для оперативного реагирования на проблемы в экосистеме [1].

Геоинформационные системы прогнозирования и контроля качества водных объектов играют важную роль в современном управлении и охране водных ресурсов. Они представляют собой комплекс программных и аппаратных средств, позволяющих собирать, анализировать и визуализировать пространственные данные о водных объектах и прогнозировать и контролировать их качество [2].

QGIS — это бесплатная и открытая геоинформационная система, которая предоставляет множество инструментов для проведения исследований водных объектов по антропогенной нагрузке по тяжёлым металлам. Она позволяет импортировать, отображать и визуализировать географические

данные, включая карты, снимки спутников, геопространственные растры и векторные данные. Это даёт исследователям возможность отобразить и проанализировать распределение тяжёлых металлов в водных объектах на карте [3–4].

Результаты исследований

Для определения антропогенной нагрузки по тяжёлым в качестве объекта для отбора проб донных отложений металлам было выбрано Чижовское водохранилище (г. Минск). Для загрузки картографического материала был использован модуль QuickMapServices — OSM Standart. После загрузки карты Земли определялась территория мест отбора проб на карте (рис. 1).

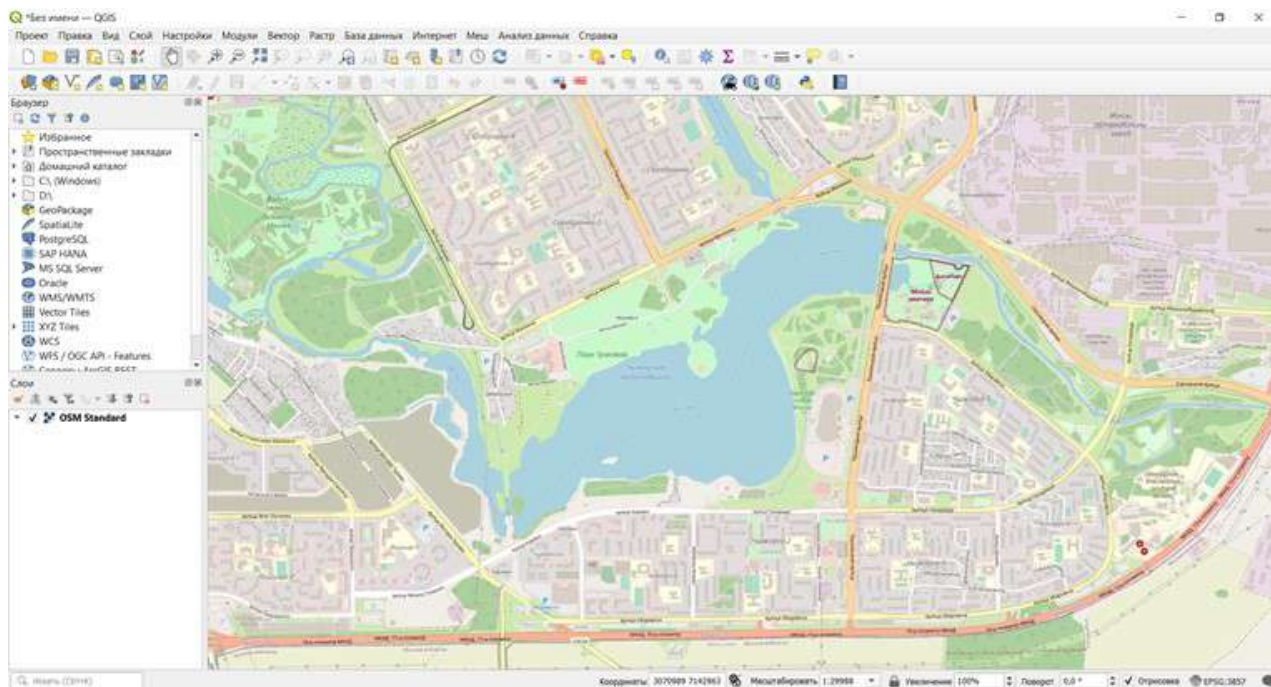


Рис. 1. Карта места отбора проб

Чтобы создать векторные данные для проведения исследования (полигона водохранилища и точек отбора проб), необходимо иметь данные о границах водоёма. Эти сведения можно получить из различных источников, например, из открытых баз данных или из собственных измерений на местности. Таким образом, необходимая информация бралась из открытого интернет-ресурса — базы данных мониторинга поверхностных водных ресурсов «Центральный научно-исследовательский институт комплексного использования водных ресурсов» [5].

Для определения географических координат для отбора проб была проведена привязка растрового изображения, полученного из исследовательских данных. Для привязки использовали модуль Georeferencer GDAL (рис. 2). Для начала привязки загружали привязываемый растровый файл, далее расставляли точки по привязке растрового изображения (точки по отбору проб). Процесс привязки заключался в создании нескольких опорных точек, для которых известны их реальные координаты. Точки создавались инструментом «добавить точку» (Add Point).

Затем те же действия проделывали со снимком с Google-карты. Проверяли правильность привязки растров. Были определены основные характеристики водохранилища — площадь и периметр. Для этого создавался слой ShapeFile с полигональным объектом. Определяли систему координат слоя: WGS 84 / UTM zone 35N. Площадь и периметр вычисляли с помощью модуля Calculate Geometry (рис. 3). По полученным полевым и лабораторным исследованиям проб донных отложений были определены концентрации тяжёлых металлов, влажности и зольности проб, оформленные в виде Базы данных в Excel. Таким образом, для работы в QGIS необходима привязка данных.

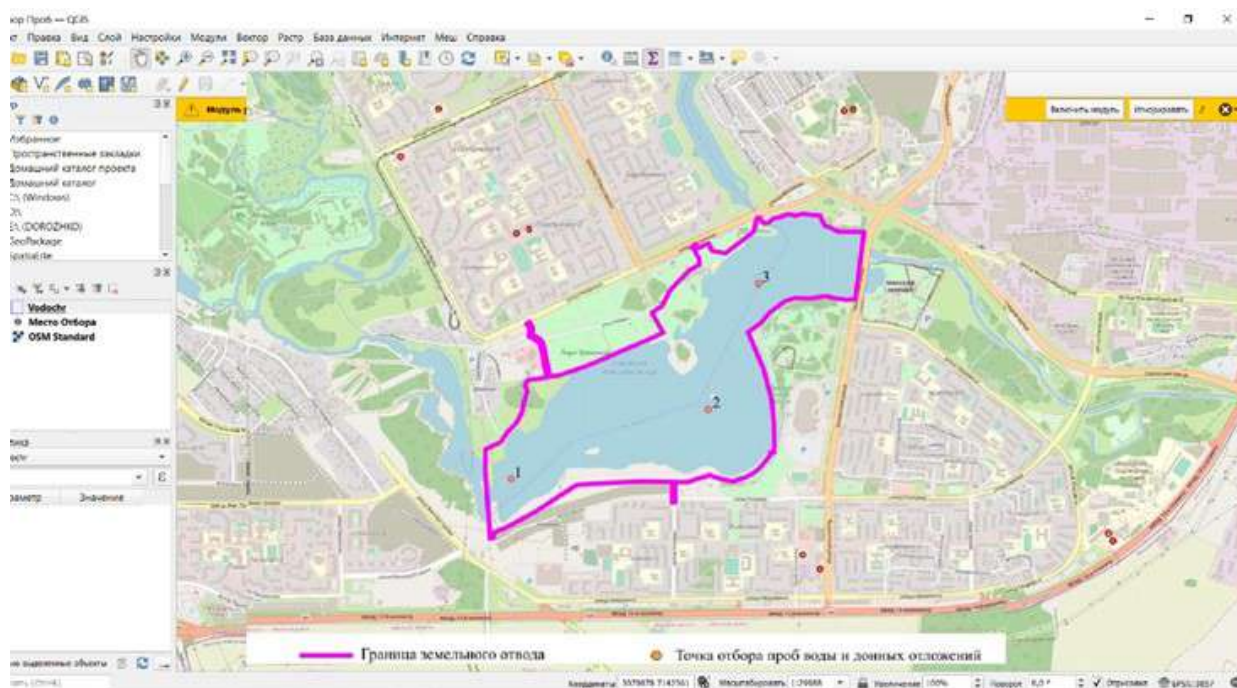


Рис. 2. Результаты привязки растрового объекта из изображения

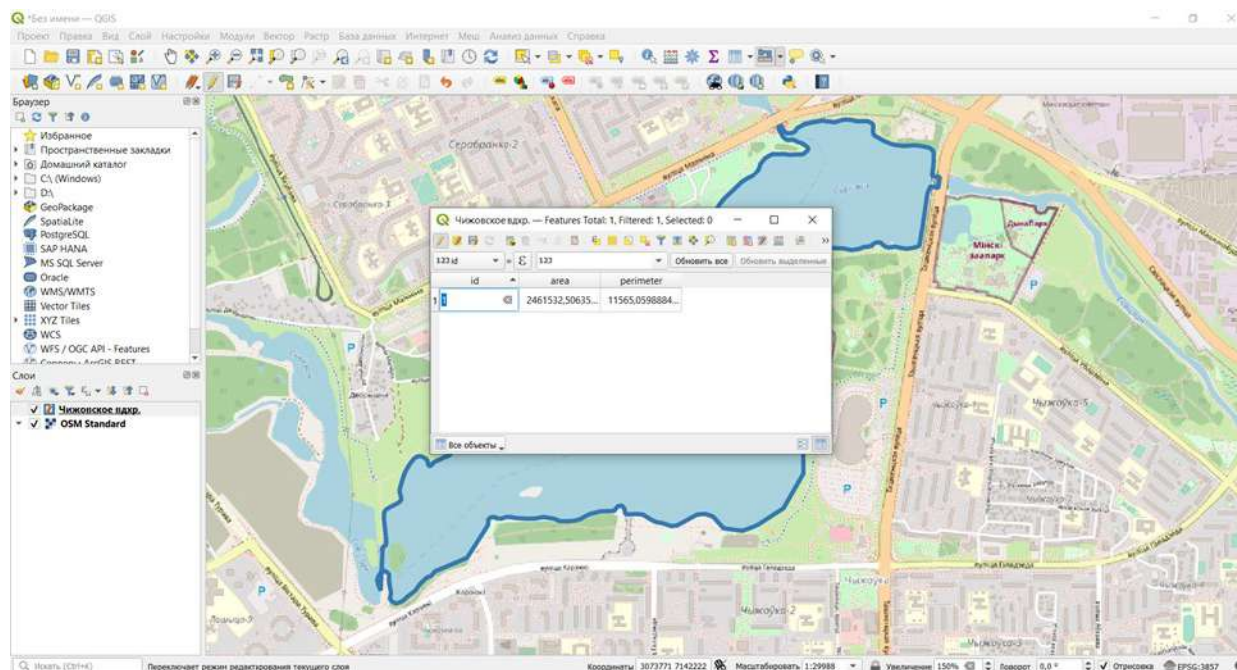


Рис. 3. Результаты вычета площади и периметра водного объекта

Чтобы привязать данные из Excel (табл.) в QGIS, создавали таблицу атрибутов с одноимёнными шапками таблиц. Файл Excel конвертировали в формат CSV (разделение — запятыми) (рис. 4). Привязка данных базы данных Excel в QGIS позволяет использовать таблицы Excel в качестве источника данных для отображения и анализа в программе QGIS.

База данных влажности, зольности и концентрации тяжёлых металлов
в пробах донных отложений

№ п/п	Показатель	Проба 1	Проба 2	Проба 3
1	Медь, мг/кг	35,2	88,6	73,5
2	Цинк, мг/кг	196,3	395,1	334,7
3	Железо, мг/кг	19500,0	32200	30800
4	Свинец, мг/кг	31,57	24,74	19,33
5	Ртуть, мг/кг	0,115	0,272	0,23
6	Никель, мг/кг	29,65	51,82	52,37
7	Кадмий, мг/кг	0,46	0,59	0,13
8	Влажность, %	92,4	91,79	92,06
9	Зольность, %	91,59	79,38	74,36

Чижовское вдхр — Features Total: 9, Filtered: 9, Selected: 0

№	Наименование показателя	Единица измерения	1 Проба	2 Проба	3 Проба
1	1 Медь	мг/кг	35,2	88,6	73,5
2	2 Цинк	мг/кг	196,3	395,1	334,7
3	3 Железо	мг/кг	19500	32200	30800
4	4 Свинец	мг/кг	31,57	24,74	19,33
5	5 Ртуть	мг/кг	0,115	0,272	0,23
6	6 Никель	мг/кг	29,65	51,82	52,37
7	7 Кадмий	мг/кг	0,46	0,59	0,13
8	8 Влажность	%	92,4	91,79	92,06
9	9 Зольность	%	91,59	79,38	74,36

Рис. 4. Результаты привязки базы данных

Выводы

В данном исследовании были применены на практике геоинформационные технологии для изучения объекта и привязки данных точек отбора проб донных отложений водохранилища. В связи с этой задачей был разработан проект, включающий создание и обработку картографического материала с использованием программного обеспечения QGIS. Использование ГИС-технологий в рамках охраны окружающей среды позволяет проводить мониторинговые работы и записывать результаты в реальном времени. Актуализация и достоверность данных определяется путем привязки растровых изображений с градостроительных или веб-объектов.

Список источников

1. Марцуль В. Н., Липик В. Т. Системный анализ в охране окружающей среды: программа, метод. указания и контрольные задания для студентов специальности 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» заочной формы обучения. Минск: Изд-во БГТУ, 2007. 40 с.
2. QGIS. URL: <https://qgis.org/ru/site> (дата обращения: 06.03.2024).

3. Коцан В. В. Информационные технологии и системы в отрасли. Лабораторный практикум: учеб.-метод. Пособие. Минск: БГТУ, 2023. 75 с.
4. Курлович Д. М. Геоинформационные методы анализа и прогнозирования погоды: учеб.-метод. пособие. Минск: БГУ, 2013. 191 с.
5. Республиканское унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт комплексного использования водных ресурсов». URL: <https://www.cricuwr.by> (дата обращения: 09.03.2024).

References

1. Marcul' V. N., Lipik V. T. *Sistemnyj analiz v ohrane okruzhayushchej sredy: programma, metodicheskie ukazaniya i kontrol'nye zadaniya dlya studentov* [System analysis in environmental protection: program, methodical instructions for students]. Minsk, BGTU, 2007, 40 p.
2. QGIS. Available at: <https://qgis.org/ru/site> (accessed 06.03.2024).
3. Kocan V. V. *Informacionnye tekhnologii i sistemy v otrasli. Laboratornyj praktikum: uchebno-metodicheskoe posobie dlya studentov* [Informational technologies and systems in industry. Laboratory practicum: educational-methodical manual for university students]. Minsk, BGTU, 2023, 75 p.
4. Kurlovich D. M. *Geoinformacionnye metody analiza i prognozirovaniya pogody: uchebno-metodicheskoe posobie* [Geoinformatical methods of analysis and weather forecasting: educational-methodical manual. Minsk, BGU, 2013, 191 p.
5. *Respublikanskoe unitarnoe predpriyatie "Central'nyj nauchno-issledovatel'skij institut kompleksnogo ispol'zovaniya vodnyh resursov"* [Republican Unitary Enterprise "Central Scientific Research Institute of Integrated Use of Water Resources"]. Available at: <https://www.cricuwr.by> (accessed 09.03.2024).

Информация об авторе

Е. Ю. Дорожко — магистрант, младший научный сотрудник.

Information about the author

E. Yu. Dorozhko — Master's Degree Student, Junior Researcher.

Статья поступила в редакцию 06.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 06.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 544.6.018.464
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.023

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФЕРРИТА ШПИНЕЛИ ZnFe_2O_4 В КАЧЕСТВЕ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА С Zn^{2+} -ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

**Валерия Николаевна Дубровина¹, Вадим Викторович Ефремов²,
Олег Иршатович Ахметов³, Олег Олегович Шичалин⁴**

¹Мурманский арктический университет, Апатиты, Россия

²Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН,
Апатиты, Россия

^{3,4}Сахалинский государственный университет, Южно-Сахалинск, Россия

²v.efremov@ksc.ru

Аннотация

Установлено, что феррит шпинели ZnFe_2O_4 образуется при $T \geq 800$ °С методом твердофазного взаимодействия. Определены параметры элементарной ячейки кристаллической решётки. Геометрико-топологическим методом установлено, что в кристаллической структуре феррита цинка имеются 3D-каналы проводимости для катиона Zn. Показано, что увеличение температуры синтеза приводит к повышению электропроводности в 4 раза. Определены значения удельной электронной, ионной зёрненной и по межзёрненным границам электропроводности.

Ключевые слова:

феррит шпинели ZnFe_2O_4 , металл-ионные аккумуляторы, импеданс-спектроскопия

Финансирование:

работа выполнена в соответствии с государственным заданием Сахалинского государственного университета (тема FEFF-2024-0001).

Для цитирования:

Синтез и свойства феррита шпинели ZnFe_2O_4 в качестве катодного материала с Zn^{2+} -ионной проводимостью / В. Н. Дубровина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 147–153. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.023.

Original article

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SPINEL FERRITE ZnFe_2O_4 AS A CATHODE MATERIAL WITH Zn^{2+} -ION CONDUCTIVITY

Valeriya N. Dubrovina¹, Vadim V. Efremov², Oleg I. Akhmetov³, Oleg O. Shichalin⁴

¹Murmansk Arctic University, Apatity, Russia

²Institute of North Industrial Ecology Problems of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

^{3,4}Sakhalin State University, Yuzhno-Sakhalinsk, Russia

²v.efremov@ksc.ru

Abstract

Spinel ferrite ZnFe_2O_4 is formed at $T \geq 800$ °C by solid-phase interaction. The parameters of the unit cell of the crystal lattice have been determined. Using a geometric-topological method, it was established that in the crystal structure of zinc ferrite there are 3D conduction channels for the Zn cation. Increasing the synthesis temperature leads to a 4-fold increase in electrical conductivity. The values of specific electronic, ionic, and grain-boundary electrical conductivity were determined.

Keywords:

spinel ferrite ZnFe_2O_4 , metal-ion batteries, impedance spectroscopy

Funding:

the work was performed in accordance with the state assignment of Sakhalin State University (topic FEFF-2024-0001).

For citation:

Synthesis and properties of spinel ferrite ZnFe_2O_4 as a cathode material with Zn^{2+} -ion conductivity / V. N. Dubrovina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 147–153. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.023.

Введение

В настоящее время на рынке широко представлены различные электрохимические устройства хранения энергии, основными из которых являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), к преимуществам которых относят: высокое напряжение единичного элемента — 4,2 В; удельную энергоёмкость — до 270 Вт·ч/кг; число циклов заряд-разряд до снижения ёмкости; низкий саморазряд; ток нагрузки; диапазон рабочих температур от -20 до $+60$ °С. При этом к главным недостаткам ЛИА, можно отнести пожароопасность (взрывоопасность) и высокую стоимость производства вследствие использования таких дорогих элементов, как литий и кобальт. Однако на данный момент в области портативной электроники ЛИА пока не имеют равнозначных альтернатив. В связи с этим одной из актуальнейших задач является поиск новых материалов для электродов и электролитов, а также материалов для создания новых типов металл-ионных аккумуляторов (МИА).

За последние десятилетия возник особый интерес к МИА, в которых рабочим ионом будет являться высоковалентный катион. Одним из первых был магний-ионный аккумулятор, подробно описанный в работе группы Дорона Аурбаха [1]. К основным преимуществам таких аккумуляторов относят высокую теоретическую ёмкость, дешевизну и безопасность. Объёмная ёмкость мультивалентных катодных материалов существенно выше, чем литиевых (в $\sim 2,5$ раза для магниевых и цинковых) [2], а стоимость ниже более чем в 50 раз. Составными частями МИА также являются кристаллические электроды (катод/анод) и электролит. Последние тенденции исследователей направлены на поиск и создание полностью твердотельного аккумулятора, обладающего твёрдым электролитом, что позволит создать эффективные и безопасные источники тока.

К таким материалам можно отнести Zn-ферриты, а именно феррит шпинели ZnFe_2O_4 , в качестве катодного материала, который относится к нетрадиционным керамическим материалам с уникальными свойствами, такими как химическая и термическая стабильность и пониженная токсичность Zn по сравнению с другими металлами [3]. Уже сейчас ZnFe_2O_4 широко используется в магнитных системах хранения данных, мобильной связи 5G, суперконденсаторах и в устройствах для разложения воды при производстве водорода [3].

Целью данной работы являлся синтез и исследование свойств феррита шпинели ZnFe_2O_4 как перспективного катодного материала.

Результаты исследований

Керамические образцы синтезировались по классической керамической технологии в две стадии: на первом этапе осуществлялся синтез, на втором проводилось спекание керамики. Размол, измельчение и тщательное перемешивание реакционной смеси помогает образованию конечного гомогенного продукта. При синтезе использовались только оксиды ZnO и Fe_2O_3 особо чистых (о. с. ч.) марок. На начальном этапе исходные реактивы прокаливали для удаления адсорбированной воды и лишь затем выполнялось взвешивание, измельчение с дальнейшим смешиванием. Помол и смешение реакционной смеси осуществлялся механоактивационным способом с помощью планетарной мельницы Активатор-2 SL. Время процесса механоактивации составило 30 мин. Синтез проводился в муфельной печи в диапазоне температур 700–900 °С в течение 1 ч.

Рентгенофазовый анализ выполнялся с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Rigaku MiniFlex 600 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) с программным обеспечением SmartLab Studio II (RIGAKU Япония), предназначенного для проведения качественного и количественного фазового анализа поликристаллических материалов. Программное обеспечение прибора позволяет определять размер кристаллитов и уровень искажений кристаллической решётки, уточнять параметры решётки и проводить уточнение структуры материала методом Ритвельда. Для идентификации фаз использовали базы данных ICDD, PDF-4+ 2021.

Электрофизические свойства изучали методом импеданс-спектроскопии с помощью прецизионного импеданс-метра Matrix MCR-9010. Для проведения измерений использовались графитовые электроды. Измерения комплексного импеданса Z^* осуществлялись в диапазоне частот $10\text{--}10^7$ Гц при комнатной температуре.

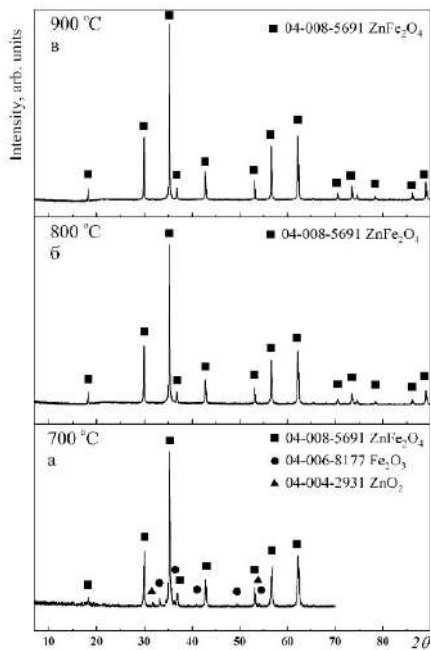


Рис. 1. Рентгенограммы образцов феррита шпинели ZnFe_2O_4 :
 а — 700 °С, б — 800 °С, в — 900 °С

и описана тремя характеристиками: параметром решётки a , параметром положения кислорода u и параметром инверсии катиона i [3]. Следовательно, идеальная химическая формула шпинели имеет вид $A^{2+}OB_2^{3+}O_3$, где A^{2+} — Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, или Zn, и B^{3+} — Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, или любая тесно связанная с ней структура.

На рис. 1 представлены результаты РФА для образцов феррита шпинели ZnFe_2O_4 , синтезированных при различных температурах (температура указана на рисунке).

При температуре синтеза 700 °С монофазный продукт не образуется. В образце присутствуют оксиды железа и цинка: 6 % Fe_2O_3 и 4 % ZnO .

Повышение температуры до 800 °С приводит к образованию целевого продукта — феррита шпинели ZnFe_2O_4 .

Увеличение температуры синтеза до 900 °С приводит к тому, что линии рентгеновского дифракционного спектра становятся уже и лучше разрешаются в сравнении с образцом, полученным при 800 °С. Результаты рентгеноструктурного анализа приведены в табл. 1. Как видно из полученных данных, представленных в таблицы, увеличение температуры синтеза на 100 °С практически не приводит к изменению параметров элементарной ячейки кристаллической решётки.

Феррит шпинели имеет структуру AB_2O_4 с кубическим плотноупакованным расположением ионов кислорода, с ионами A^{2+} и B^{3+} в двух разных кристаллографических точках (рис. 2). Эти точки имеют тетраэдрическую координацию кислорода AO_4 и октаэдрическую координацию кислорода BO_6 (участки А и В соответственно). Таким образом, результирующие локальные симметрии обеих точек различны. В связи с этим структура шпинели может быть определена

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки кристаллической решётки образцов ZnFe_2O_4 , синтезированных при различных температурах

$T_{\text{синт}}, ^\circ\text{C}$	$a, \text{\AA}$	$\alpha, ^\circ$	$V, \text{\AA}^3$	Простр. группа	$R_{\text{wp}}, \%$
800	8,44324	90	601,904	$Fd\bar{3}m$	1,51
900	8,44332	90	601,922	$Fd\bar{3}m$	1.77

Для изучения возможности электропроводимости катионами Zn был использован кристаллохимический метод анализа. Он основывается на разбиении кристаллического пространства на выпуклые полиэдры Вороного (рис. 3) и проводился в программном пакете ToposPro [4, 5]. В рамках данного подхода вершины полиэдров Вороного символизируют пустоты, а рёбра — каналы, соединяющие эти пустоты. По результатам данного анализа возможно определить наличие или отсутствие карт миграции рабочего катиона. Определение карт миграции устанавливается исходя из геометрических критериев: радиусы элементарных каналов и элементарных пустот должны отвечать условиям (1), (2) и (3).

$$R_{\text{sd}} \geq R_{\text{sd}}(\text{min}) \quad (1)$$

$$r_{\text{chan}} \geq r_{\text{chan}}(\text{min}) \quad (2)$$

$$r_{\text{chan}}(\text{min}) = \gamma (r_{\text{wi}} + r_{\text{env}}), \quad (3)$$

где R_{sd} — радиус пустоты; r_{chan} — радиус канала, r_{wi} — ионный радиус рабочего иона, r_{env} — ионный радиус иона окружения; γ — коэффициент деформации.

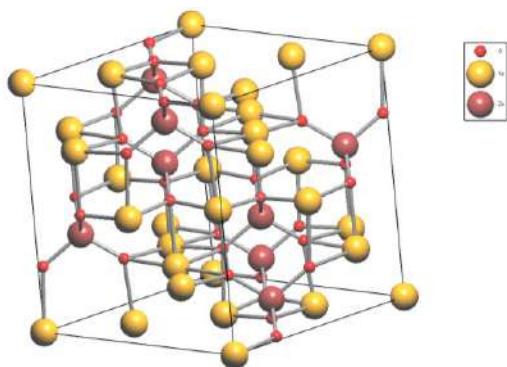


Рис. 2. Кристаллическая структура феррита цинка ZnFe_2O_4

на основе литературных данных [6]: Zn^{2+} ($r_{\text{wi}} = 0,83 \text{ \AA}$; $R_{\text{sd}}(\text{min}) = 1,20$; $r_{\text{chan}}(\text{min}) = 1,60$; $\gamma = 0,80$). Расчёты показали, что в кристаллической структуре феррита цинка имеются 3D-каналы проводимости для катиона Zn (рис. 4).

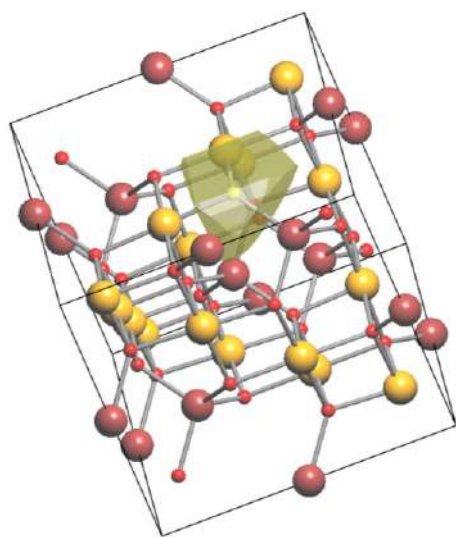


Рис. 3. Пример полиэдра Вороного, построенного для аниона кислорода

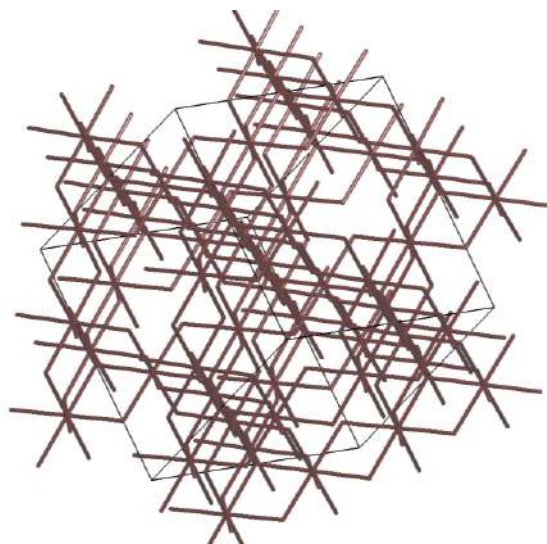


Рис. 4. 3D-карта миграции Zn^{2+} в ZnFe_2O_4

На основании результатов ГТ-анализа были проведены электрофизические исследования синтезированных ферритов цинка ZnFe_2O_4 со структурой типа шпинели методом импеданс-спектроскопии. Диаграммы комплексного импеданса, полученные при комнатной температуре для данного соединения, представлены на рис. 5. Подобный вид диаграмм свойственен ионным проводникам и подтверждает, что доминирует именно ионная проводимость [7]. С помощью программного обеспечения EIS Spectrum Analyser удалось установить, что на диаграммах комплексного импеданса (рис. 5) обнаруживается два релаксационных процесса Дебаевского типа — низко- и высокочастотный. Плохое разрешение данных релаксационных процессов связано с тем, что их времена релаксации близки.

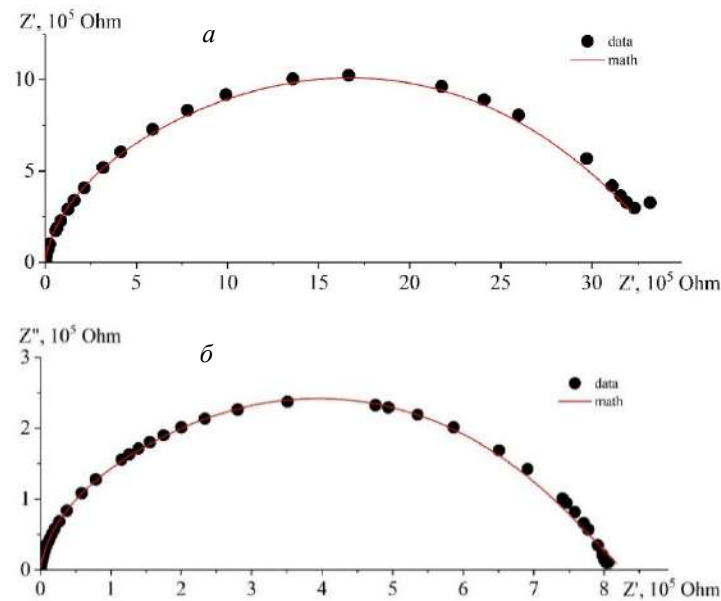


Рис. 5. Диаграммы комплексного импеданса ZnFe_2O_4 , синтезированных при температуре 800 °C (а) и 900 °C (б)

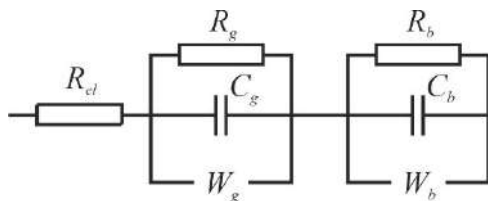


Рис. 6. Эквивалентная схема замещения

Подобный вид диаграмм может моделироваться различными схемами замещения [7], мы же выбрали схему (рис. 6), как в наибольшей степени отвечающую физической картине процессов и удовлетворительно моделирующую экспериментальные годографы.

Выбор схемы с импедансом Варбурга представляется вполне обоснованным применительно к рассматриваемым спектрам, так как начальный участок высокочастотной области в небольшом интервале линейен, что характерно для диффузионных процессов. Первая ячейка моделирует процессы, происходящие в кристаллите (индекс g), а вторая связана с межзёрнными границами (индекс b). Сопротивление R_{el} связано с электронной проводимостью.

Полученные зависимости импеданса исследуемых образцов экстраполируются к оси реальной части импеданса, то есть в приближении, когда частота измерительного поля стремится к нулю. Для наиболее точного расчёта параметров эквивалентных схем замещения использовалось программное обеспечение EIS Spectrum Analyser. Результаты подобного расчёта приведены на рис. 5 в виде красной линии. На рис. 5а и б наблюдается хорошая корреляция между результатами расчётов и измеренными данными. Результаты расчёта сведены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры эквивалентной схемы замещения

Температура синтеза, °C	C_g , Ф	C_b , Ф	R_{el} , Ом	R_g , Ом	R_b , Ом	W_g , Ом·с ^{-0,5}	W_b , Ом·с ^{-0,5}
800	$8,14 \cdot 10^{-12}$	$4,12 \cdot 10^{-11}$	350	$1,5 \cdot 10^6$	$1,98 \cdot 10^6$	$2,62 \cdot 10^8$	$2,14 \cdot 10^8$
900	$5,14 \cdot 10^{-12}$	$1,56 \cdot 10^{-11}$	600	$2,54 \cdot 10^5$	$5,71 \cdot 10^5$	$1,75 \cdot 10^8$	$1,74 \cdot 10^8$

Сравнивая диаграммы импеданса (см. рис. 5), видим, что увеличение температуры синтеза приводит к повышению общей электропроводимости (вклад зёрненной проводимости и по границам зёрен) в 4 раза. Величина общей удельной электропроводимости составляет: σ — $1,38 \cdot 10^{-8}$ См/см, $T_{\text{синт}}$ — 800 °С и σ — $5,82 \cdot 10^{-8}$ См/см, $T_{\text{синт}}$ — 900 °С. Значения удельной электронной, ионной зёрненной и по межзёрненным границам электропроводности приведены в табл. 3.

Таблица 3

Удельная электропроводимость феррита цинка ZnFe_2O_4

Температура синтеза, °С	σ_{el} , См/см	σ_g , См/см	σ_b , См/см
800	$1,37 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$2,42 \cdot 10^{-8}$
900	$8 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$8,4 \cdot 10^{-8}$

Ранее коллективом авторов было проведено исследование феррита цинка ZnFe_2O_4 со структурой шпинели методом теории функционала плотности [8]. Результаты квантово-химического моделирования Zn^{2+} -ионной проводимости в данном соединении позволили установить теоретическую величину ионной электропроводимости σ — $5 \cdot 10^{-6}$ См/см [8]. Проведённое нами исследование показало существенное отличие от теоретических расчётов на два порядка. Однако эти выводы не однозначны. Из полученных данных видно, что увеличение температуры синтеза приводит к увеличению электропроводимости ZnFe_2O_4 . Таким образом, можно сделать вывод, что изменение как условий синтеза, так и методов синтеза влияет на электрофизические свойства ZnFe_2O_4 .

Выводы

Методом твердофазного взаимодействия, с использованием механоактивации, синтезированы керамические образцы феррита шпинели ZnFe_2O_4 . Установлено, что целевой продукт образуется при $T \geq 800$ °С. С помощью рентгеноструктурного анализа определены параметры элементарной ячейки кристаллической решётки. ГТ-методом была проанализирована кристаллическая структура ZnFe_2O_4 на наличие каналов проводимости для катиона Zn и показано, что в его структуре имеются 3D-каналы проводимости. Установлено, что повышение температуры синтеза приводит к увеличению общей электропроводимости в 4 раза. Определены значения удельной электронной, ионной зёрненной и по межзёрненным границам электропроводности.

Список источников

1. Prototype systems for rechargeable magnesium batteries / D. Aurbach [et al.] // Nature. 2000. Vol. 407, No. 6805. P. 724–727.
2. Vanadium-based cathode materials for rechargeable multivalent batteries: challenges and opportunities / H. Tang [et al.] // Electrochemical Energy Rev. 2018. Vol. 1, No. 2. P. 169–199.
3. Bohra M., Alman V., Arras R. Nanostructured ZnFe_2O_4 : an exotic energy material // Nanomaterials. 2021. Vol. 11. P. 1286–1298.
4. Blatov V. A., Shevchenko A. P., Proserpio D. M. Applied topological analysis of crystal structures with the program Package ToposPro // Crystal Growth & Design. 2014. Vol. 14, No. 7. P. 3576–3586.
5. Бугаев М. А. Комплексное использование отходов горнодобычи с последующей рекультивацией земель (на примере хвостохранилища АНОФ-2) // Материалы V Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренц-региона в технологии строительных и технических материалов» (г. Апатиты, 12–15 ноября 2013 г.). Апатиты, 2013. С. 36–38.
6. Blatov V. A. Voronoi-dirichlet polyhedra in crystal chemistry: theory and applications // Crystallogr. Rev. 2004. Vol. 10, No. 4. P. 249–318.
7. Synthesis and electrochemical characteristics of almost stoichiometric nanosized cathode materials $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ with a combination of sol-gel and solid-phase methods / R. Korneykov [et al.] // Ferroelectrics. 2023. Vol. 615, I. 1. P. 266–286.
8. Morkhova Ye. A., Kabanov A. A., Leisegang T. The theoretical evaluation of new promising solid ion conductors for zinc-ion batteries // J. Physics: Conference Series. 2021. Vol. 1967. P. 12059.

References

1. Aurbach D., Lu Z., Schechter A., Gofer Y., Gizbar H., Turgeman R., Cohen Y., Moshkovich M., Levi E. Prototype systems for rechargeable magnesium batteries. *Nature*, 2000. Vol. 407, No. 6805, pp. 724–727.
2. Tang H., Peng Z., Wu L., Xiong F., Pei C., An Q., Mai L. Vanadium-based cathode materials for rechargeable multivalent batteries: challenges and opportunities. *Electrochemical Energy Reviews*, 2018, Vol. 1, No. 2, pp. 169–199.
3. Bohra M., Alman V., Arras R. Nanostructured ZnFe_2O_4 : an exotic energy material. *Nanomaterials*, 2021, Vol. 11, pp. 1286–1298.
4. Blatov V. A., Shevchenko A. P., Proserpio D. M. Applied topological analysis of crystal structures with the program Package ToposPro. *Crystal Growth & Design*, 2014. Vol. 14, No. 7, pp. 3576–3586.
5. Bugaev M. A. Kompleksnoe ispolzovanie othodov gornodobychi s posleduyushey rekultivatsiey zemel (na primere hvostohranilisha ANOF-2) [Integrated use of mining waste with subsequent land reclamation (using the example of the ANOF-2 tailings dump)]. *Materialy V Vserossiyskoy nauchnoy konferencii s megdunarodnym uchastiem "Problemy ratsionalnogo ispolzovaniya prirodnogo i tehnogennogo syr'ya Barents-regiona v tekhnologii stroitel'nykh i tekhnicheskikh materialov"* (g. Apatity, 12–15 noyabrya 2013 g.) [Materials of the V All-Russian scientific conference with international participation "Problems of rational use of natural and man-made raw materials of the Barents region in the technology of construction and technical materials"]. Apatity, 2013, pp. 36–38.
6. Blatov V. A. Voronoi-dirichlet polyhedra in crystal chemistry: theory and applications. *Crystallography Reviews*, 2004, Vol. 10, No. 4, pp. 249–318.
7. Korneykov R., Efremov V., Shcherbina O., Kesarev K., Aksenova S., Zharov N., Ivanenko V., Manukovskaya D. Synthesis and electrochemical characteristics of almost stoichiometric nanosized cathode materials $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ with a combination of sol-gel and solid-phase methods. *Ferroelectrics*, 2023, Vol. 615, I. 1, pp. 266–286.
8. Morkhova Ye. A., Kabanov A. A., Leisegang T. The theoretical evaluation of new promising solid ion conductors for zinc-ion batteries. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021. Vol. 1967, pp. 12059.

Информация об авторах

В. Н. Дубровина — студентка;

В. В. Ефремов — кандидат технических наук, научный сотрудник;

О. И. Ахметов — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;

О. О. Шичалин — кандидат химических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

V. N. Dubrovina — Student;

V. V. Efremov — PhD (Engineering), Researcher;

O. I. Akhmetov — PhD (Physics and Mathematics), Researcher;

O. O. Shichalin — PhD (Chemistry), Head of laboratory.

Статья поступила в редакцию 05.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 05.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 544.723.212
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.024

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ НИКЕЛЯ

**Даниил Сергеевич Ершов¹, Ольга Юрьевна Синельщикова²,
Надежда Владимировна Беспрозванных³**

^{1–3}*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН), Санкт-Петербург, Россия*

¹*ershov.d.s@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0359-3978>*

²*sinelshikova@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0207-8429>*

³*besprozvannykh.nv@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-9459-8960>*

Аннотация

Методом соосаждения с последующей гидротермальной обработкой были получены наночастицы полититанатов калия с замещением атомов титана никелем в количестве от 2,5 до 10 %. Согласно сканирующей электронной микроскопии, при синтезе формируются квазиодномерные наночастицы. В работе приведены результаты исследования сорбционных свойств наночастиц полититанатов калия, допированных никелем, на примере реакции с модельным красителем метиленовым голубым.

Ключевые слова:

титанаты калия, наночастицы, допирование никелем, сорбция

Благодарности:

работа выполнена при поддержке федерального бюджета в рамках государственного задания ИХС РАН по теме № 1023032900322-9-1.4.3.

Финансирование:

государственное задание ИХС РАН по теме № 1023032900322-9-1.4.3.

Для цитирования:

Ершов Д. С., Синельщикова О. Ю., Беспрозванных Н. В. Сорбционные свойства наночастиц полититанатов калия, допированных ионами никеля // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 154–159. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.024.

Original article

SORPTION PROPERTIES OF POTASSIUM POLYTITANATE NANOPARTICLES DOPED WITH NICKEL IONS

Daniil S. Ershov¹, Olga Yu. Sinel'shchikova², Nadezhda V. Besprozvannykh³

^{1–3}*I. V. Grebenshchikov Institute of Chemistry of Silicates of the RAS (ICS RAS), Saint Petersburg, Russia*

¹*ershov.d.s@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0359-3978>*

²*sinelshikova@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0207-8429>*

³*besprozvannykh.nv@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-9459-8960>*

Abstract

Using the method of coprecipitation followed by hydrothermal treatment, nanoparticles of potassium polytitanates with titanium atoms shielded with nickel in amounts from 2,5 % to 10% were obtained. According to scanning electron microscopy, quasi-one-dimensional nanoparticles are formed during synthesis. The paper presents the results of a study of the sorption properties of potassium polytitanate nanoparticles doped with nickel, using the example of a reaction with the model dye methylene blue.

Keywords:

potassium titanates; nanoparticles; nickel doping; sorption

Acknowledgments:

the work was carried out with the support of the federal budget within the framework of the state assignment of the ICS RAS on the topic No. 1023032900322-9-1.4.3.

Funding:

State assignment of the ICS RAS on the topic No. 1023032900322-9-1.4.3.

For citation:

Ershov D. S., Sinel'shchikova O. Yu., Besprozvannykh N. V. Sorption properties of potassium polytitanate nanoparticles doped with nickel ions // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 154–159. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.024.

Введение

Материалы на основе титанатов калия активно исследуются в последние несколько десятков лет. Это связано с их относительной экономичностью получения и очень широким спектром возможностей применения, опирающихся на различные физико-химические характеристики. Это фрикционные, диэлектрические, ион-проводящие материалы, катализаторы, фотокатализаторы и сорбенты [1–11]. При этом для данного класса соединений на функциональные физико-химические свойства очень значительно влияют замещения основных компонентов, а также микроструктура конечного продукта, в свою очередь определяемая методом синтеза. В литературе приведены примеры успешного синтеза титанатов калия методом твердофазных реакций [4] с использованием кристаллизации в расплаве [10] методом сжигания [12] и с использованием гидротермального синтеза [3, 8, 11, 12]. В гидротермальных условиях получают наноматериалы, характеризующиеся наибольшей сорбционной ёмкостью за счёт наибольших значений удельной площади поверхности, при этом сохраняется влияние на свойства состава наночастиц. В представленной работе мы использовали гидротермальный метод синтеза одномерных наночастиц титаната калия и краситель метиленовый синий (МГ) как один из наиболее популярных катионных загрязнителей, имитирующих сточные воды.

Целью настоящего исследования являлось изучение влияния содержания никеля на сорбционные характеристики полученных наночастиц на основе полтитаната калия $K_2Ti_6O_{13}$.

Результаты исследований

С помощью синтеза методом совместного осаждения с последующей гидротермальной обработкой были получены наночастицы титанатов калия с замещением 0, 2,5, 4, 6, 8 и 10 ат. % титана никелем.

В качестве исходных реактивов использовали особо чистые $TiCl_4$, NH_4OH , чистый для анализа $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и химически чистый КОН. Используя охлаждение льдом, смешивали тетрахлорид титана ($TiCl_4$) с дистиллированной водой в объёмном соотношении 1:5. Далее около 12 ч смесь держали в холодильнике, ожидая просветления раствора, после чего определяли концентрацию оксида титана в нём весовым методом. Необходимое по стехиометрии количество титансодержащего раствора смешивали с заранее приготовленным раствором хлорида никеля. Затем проводили соосаждение сильно разбавленным раствором аммиака (при $pH \sim 9$). Полученный осадок промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора (реакция с $AgNO_3$), затем высушивали при температуре 80 °С. Высушенный порошок перемешивали с 10 М раствором КОН на магнитной мешалке 1 ч. Далее раствор помещали в автоклав с тефлоновым покрытием (заполнение составляло 80 % от максимального объёма) и затем нагревали до 180 °С в течение 24 ч. Полученные образцы отмывали дистиллированной водой от остатков непрореагировавшего КОН до отрицательной реакции с фенолфталеином. Далее композиции будут обозначаться как 0, 2,5, 4, 6, 8 и 10 — в соответствии с рассчитанным процентным содержанием замещённого титана.

На рис. 1 представлены результаты рентгенофазового анализа (РФА) полученных образцов. Съёмку вели на дифрактометре ДРОН-3 с $Cu\ K\alpha$ -излучением. Установлено, что дифракционные пики полученных структур хорошо соответствуют основным пикам гексатитаната калия, которые были описаны ранее [13, 14].

Исследования микроструктуры полученных порошков проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Tescan MIRA 3. Согласно СЭМ, после гидротермальной обработки формируются наночастицы с внешним диаметром приблизительно 9–11 нм и средней длиной более 1 мкм, свёрнутые в объёмные пористые «клубки» (рис. 2).

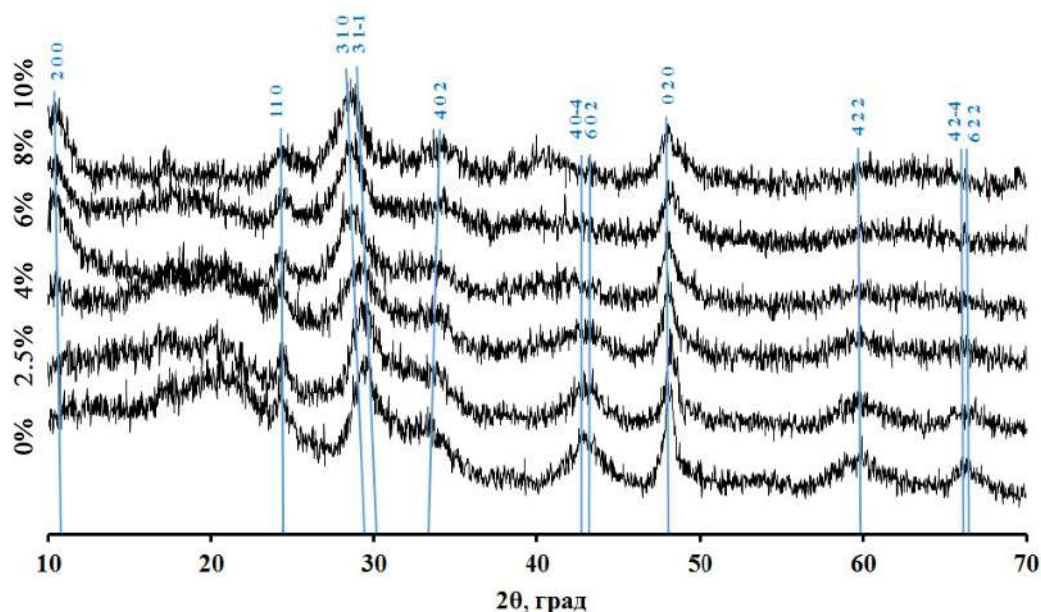


Рис. 1. Дифрактограммы полученных образцов с различным замещением титана на никель (замещение, %). Индексы hkl основных рефлексов обозначены согласно COD № 96-900-8091 для $K_2Ti_6O_{13}$

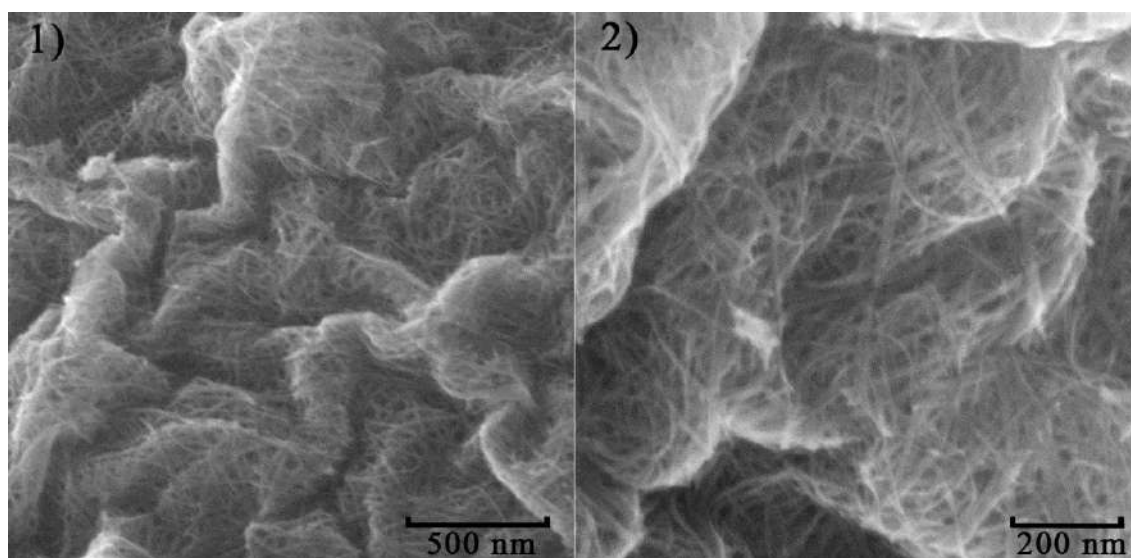


Рис. 2. Микрофотографии образца с замещением 2,5 % титана на никель при различном увеличении

Для определения сорбционных характеристик полученных образцов с различным содержанием никеля было исследовано поглощение модельного красителя — метиленового голубого. Масса погружаемого сорбента — 20 мг на 20 мл раствора, концентрация красителя — 16 мг/л. Остаточную концентрацию красителя в водном растворе определяли с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ. Эксперимент проводился в динамических условиях с постоянным перемешиванием (рис. 3).

Из кинетических кривых видно, что процесс сорбции стремительно протекает в первые 10 мин, затем происходит его замедление и выход к равновесным значениям. При этом из раствора было удалено от 98,7 до 99,1 % красителя. Для дальнейшего исследования сорбционной ёмкости полученных материалов необходимо построение изотерм адсорбции методом переменных концентраций, что планируется сделать в следующих работах.

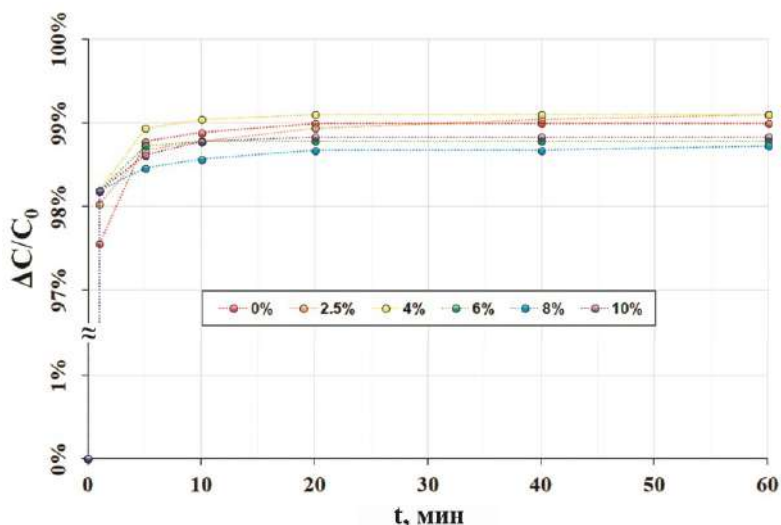


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции метиленового голубого образцами с замещением 0, 2,5, 4, 6, 8 и 10 % титана на никель

Выводы

Показано, что образующиеся нанотрубки с развитой поверхностью проявляют сорбционные свойства по отношению к органическому красителю метиленовому голубому (наибольшее количество красителя удалил образец с замещением 4 % титана никелем — 99,1 %).

Процесс адсорбции протекает в первые 10 мин взаимодействия, затем наблюдается диффузия красителя и частиц сорбента. При этом замещение небольшого количества титана (2,5–4 %) на никель положительно влияет на сорбционные свойства и приводит к увеличению количества поглощаемого красителя.

Список источников

1. Synergistic effects of aramid pulp and potassium titanate whiskers in the automotive friction material / S. J. Kim [et al.] // *Wear*. 2001. Vol. 251. P. 1484–1491.
2. Snapshot on Negative Electrode Materials for Potassium-Ion Batteries / V. Gabaudan [et al.] // *Front. Energy Res.* 2019. Vol. 7. P. 46.
3. Enhanced Photocatalytic and Antibacterial Activities of $K_2Ti_6O_{13}$ Nanowires Induced by Copper Doping / W. Zhang [et al.] // *Crystals*. 2020. Vol. 10. P. 400.
4. Study of Co-Doped $K_2Ti_6O_{13}$ Lead-Free Ceramic for Positive Temperature Coefficient Thermistor Applications / M. Shariq [et al.] // *Crystals*. 2022. Vol. 12. P. 1569.
5. Nanowhiskers of $K_2Ti_6O_{13}$ as a promoter of photocatalysis in anatase mesocrystals / A. A. Sadovnikov [et al.] // *Catal. Today*. 2021. Vol. 378. P. 133–139.
6. Data on electrical properties of nickel modified potassium polytitanates compacted powders / V. G. Goffman [et al.] // *Data in Brief*. 2015. Vol. 4. P. 193–198.
7. Ibarra-Rodriguez L. I., Garay-Rodríguez L. F., Torres-Martínez L. M. Photocatalytic reduction of CO_2 over $K_2Ti_6O_{13}$ films // *Mater. Chem. Phys.* 2021. Vol. 270. P. 124836.
8. Somashekharappa K. K., Lokesh S. V. Hydrothermal Synthesis of $K_2Ti_6O_{13}$ Nanotubes/Nanoparticles: A Photodegradation Study on Methylene Blue and Rhodamine B Dyes // *ACS Omega*. 2021. Vol. 6. P. 7248–7256.
9. Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of potassium hexatitanate ($K_2Ti_6O_{13}$) fibers / M. A. Escobedo Bretado [et al.] // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2019. Vol. 44. P. 12470–12476.

10. Catalytic Decomposition of H_2O_2 in the Aqueous Dispersions of the Potassium Polytitanates Produced in Different Conditions of Molten Salt Synthesis / A. Gorokhovskiy [et al.] // *Molecules*. 2023. Vol. 28. P. 4945.
11. Effect of magnesium additive on acid-base properties and photocatalytic activity of nanostructured potassium titanate / N. A. Morozov [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* 2024. Vol. 644. P. 158765.
12. Влияние методов синтеза на фотокаталитические и сорбционные свойства полититанатов калия, допированных ионами двух- и трехвалентных металлов / Н. А. Морозов [и др.] // *ЖНХ*. 2020. Т. 65. С. 1019–1026.
13. Potassium titanate nanowires: Structure, growth, and optical properties / G. H. Du [et al.] // *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 67. 035323.
14. Microwave-assisted synthesis of potassium titanate nanowires / J. Zhang [et al.] // *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60. P. 3015–3017.

References

1. Kim S. J., Cho M. H., Lim D.-S., Jang H. Synergistic effects of aramid pulp and potassium titanate whiskers in the automotive friction material. *Wear*, 2001, Vol. 251, pp. 1484–1491.
2. Gabaudan V., Monconduit L., Stievano L., Berthelot R. Snapshot on Negative Electrode Materials for Potassium-Ion Batteries. *Frontiers in Energy Research*, 2019, Vol. 7, pp. 46.
3. Zhang W., Wang X., Ma Y., Wang H., Qi Y., Cui C. Enhanced Photocatalytic and Antibacterial Activities of $K_2Ti_6O_{13}$ Nanowires Induced by Copper Doping. *Crystals*, 2020, Vol. 10, pp. 400.
4. Shariq M., Asim Siddiqui M., Qamar M. A., Altowairqi Y., Ali S. K., Madkhali O., Fadhal M. M., Alharbi T., Khan M.S., Saheb Syed I. et al. Study of Co-Doped $K_2Ti_6O_{13}$ Lead-Free Ceramic for Positive Temperature Coefficient Thermistor Applications. *Crystals*, 2022, Vol. 12, pp. 1569.
5. Sadovnikov A. A., Garshev A. V., Eliseev A. A., Beltiukov A. N., Naranov E. R., Li W., Sutherland A., Boytsova O. V. Nanowhiskers of $K_2Ti_6O_{13}$ as a promoter of photocatalysis in anatase mesocrystals. *Catalysis Today*, 2021, Vol. 378, pp. 133–139.
6. Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Gorshkov N. V., Fedorov F. S., Tretychenko E. V., Sevrugin A. V. Data on electrical properties of nickel modified potassium polytitanates compacted powders. *Data in Brief*, 2015, Vol. 4, pp. 193–198.
7. Ibarra-Rodriguez L. I., Garay-Rodríguez L. F., Torres-Martínez L. M. Photocatalytic reduction of CO_2 over $K_2Ti_6O_{13}$ films. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, Vol. 270, pp. 124836.
8. Somashekharappa K. K., Lokesh S. V. Hydrothermal Synthesis of $K_2Ti_6O_{13}$ Nanotubes/Nanoparticles: A Photodegradation Study on Methylene Blue and Rhodamine B Dyes. *ACS Omega*, 2021, Vol. 6, pp. 7248–7256.
9. Escobedo Bretado M. A., González Lozano M. A., Collins Martínez V., López Ortiz A., Meléndez Zaragoza M., Lara R. H., Moreno Medina C. U. Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of potassium hexatitanate ($K_2Ti_6O_{13}$) fibers. *The International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, Vol. 44, pp. 12470–12476.
10. Gorokhovskiy A., Morozova N., Yurkov G., Grapenko O., Kozinkin A., Kozakov, A., Nikolskiy A., Tretyachenko E., Semenov A., Solodilov V. Catalytic Decomposition of H_2O_2 in the Aqueous Dispersions of the Potassium Polytitanates Produced in Different Conditions of Molten Salt Synthesis. *Molecules*, 2023, Vol. 28, pp. 4945.
11. Morozov N. A., Ershov D. S., Sinel'shchikova O. Yu., Besprozvannykh N. V., Mjakin S. V., Brazovskaya E. Yu., Galankina O. L., Koroleva A. V. Effect of magnesium additive on acid-base properties and photocatalytic activity of nanostructured potassium titanate. *Applied Surface Science*, 2024, Vol. 644, pp. 158765.
12. Morozov N. A., Sinel'shchikova O. Yu., Besprozvannykh N. V., Maslennikova T. P. Effect of the method of synthesis on the photocatalytic and sorption properties for potassium polytitanates doped with di- and trivalent metal ions. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, Vol. 65, pp. 1127–1134.
13. Du G. H., Chen Q., Han P. D., Yu Y., Peng L. M. Potassium titanate nanowires: Structure, growth, and optical properties. *Physical Review B*, 2003, Vol. 67, pp. 035323.
14. Zhang J., Wang Y.A., Yang J., Chen J., Zhang Z. Microwave-assisted synthesis of potassium titanate nanowires. *Materials Letters*, 2006, Vol. 60, pp. 3015–3017.

Информация об авторах

Д. С. Ершов — кандидат химических наук, научный сотрудник;

О. Ю. Синельщикова — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

Н. В. Беспрозванных — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

D. S. Ershov — PhD (Chemistry), Researcher;

O. Yu. Sinel'shchikova — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

N. V. Besprozvannykh — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.

The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 577.11:678.54
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.025

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Е. А. Жихарева^{1,2}, **И. Г. Судакова¹**, **А. А. Патрушева¹**, **Е. В. Мазурова¹**,
О. Ю. Фетисова¹, **А. С. Казаченко^{1,2}**

¹Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, Красноярск, Россия

²Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

89021664212@mail.ru

Аннотация

Получены композитные плёнки на основе хитозана и адипиновой кислоты, армированные наноцеллюлозой. С помощью ИК-спектроскопии изучено строение композитных плёнок и влияние содержания наноцеллюлозы на их свойства. Методом СЭМ изучена поверхность композитных плёнок и установлено, что при добавлении наноцеллюлозы поверхность плёнок претерпевает изменения и становится более шероховатой. Термогравиметрический анализом установлено что добавление 1,5 мас. % наноцеллюлозы незначительно влияет на термостойкость полученных плёнок.

Ключевые слова:

композитные плёнки, хитозан, адипиновая кислота, наноцеллюлоза

Для цитирования:

Получение новых композитных материалов на основе хитозана / Е. А. Жихарева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 160–164. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.025.

Original article

NEW COMPOSITE MATERIALS BASED ON CHITOSAN

E. A. Zhikhareva^{1,2}, **I. G. Sudakova¹**, **A. A. Patrusheva¹**, **E. V. Mazurova¹**,
O. Yu. Fetisova¹, **A. S. Kazachenko^{1,2}**

¹Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the RAS, Krasnoyarsk, Russia

²Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

89021664212@mail.ru

Abstract

Composition films based on chitosan and adipic acid reinforced with nanocellulose were obtained. Using IR spectroscopy, the structure of composite films and the effect of nanocellulose content on the properties were studied. The surface of composite films was studied using the SEM method and it was found that with the addition of nanocellulose, the surface of the films undergoes changes and becomes rougher. Thermogravimetric analysis established that the addition of 1,5 wt. % nanocellulose does not significantly affect the thermal stability of the resulting films.

Keywords:

composite films, chitosan, adipic acid, nanocellulose

For citation:

New composite materials based on chitosan / E. A. Zhikhareva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 160–164. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.025.

Введение

Композиционные материалы (композиты) представляют собой гетерогенные (неоднородные) системы, состоящие из двух или более фаз-компонентов, при этом каждый из компонентов сохраняет свои свойства. Полимерные нанокомпозиты — это полимеры или сополимеры, включающие наночастицы. Согласно терминологии, принятой IUPAC (Международный союз теоретической и прикладной химии), наночастицы — это частицы, размеры которых не превышают 100 нм [1].

В настоящее время актуальной задачей современной химии стало создание биоразлагаемых материалов на замену пластику. Некоторое время назад таким материалом стали композиты с наполнителем в виде микропластика, но в дальнейшем они показали свое негативное воздействие

на окружающую среду и живые организмы. На данный момент заменой пластику могут стать композитные материалы на основе растительных и животных биополимеров. Такие материалы могут использоваться в медицинской, фармацевтической и пищевой промышленности.

В качестве наполнителей для композитных материалов могут быть использованы как органические, так и неорганические соединения. Целлюлоза является природным и наиболее распространённым биополимером. Полимерные композиты, армированные целлюлозным волокном, приобрели большой потенциал в исследованиях за последние несколько лет. Наноцеллюлоза обладает важными свойствами (низкая плотность, неабразивность, горючесть, нетоксичность, биоразлагаемость и меньшая стоимость, чем у других синтетических полимеров), которые можно использовать для приготовления различных полимерных композитов. Помимо производства био- и нанокompозитов, она может применяться в производстве биоразлагаемых упаковочных материалов, аэрозолей [2], медицинских имплантатов [3] и проч.

Хитозан — природный полимер, обладающий такими свойствами, как нетоксичность, биоразлагаемость, биосовместимость и антимикробность. Он может применяться во многих областях, например, упаковка, биомедицина и очистка воды, однако плёнки из хитозана имеют плохие барьерные и механические свойства. Для решения данной проблемы хитозан часто смешивают с армирующим веществом для улучшения его свойств [4].

Существуют различные методы производства композитов из натуральных волокон: литьё под давлением, компрессионное формование, вакуумная упаковка и др. [5], однако для получения нанокompозитов из целлюлозы более практичным методом является литьё растворителем.

Целью данной работы является получение композитных материалов на основе хитозана и изучение их физико-химических характеристик.

Материалы и методы

В качестве основных компонентов композитной плёнки использовалась наноцеллюлоза, полученная по методике [6], хитозан (хитозан пищевой ТУ 9289-067-00472124-03, Россия), адипиновая кислота (99 %, Millipore, Россия), глицерин (ГОСТ 6259-75).

Получены композитные плёнки на основе хитозана и адипиновой кислоты, армированные наноцеллюлозой. Для этого в стеклянном стакане, снабжённом магнитной мешалкой, 1 г хитозана растворяли в 100 мл 0,37 %-го раствора адипиновой кислоты (из расчёта содержания кислотных и аминогрупп 1:1 [7]) при постоянном перемешивании в течение 2 ч. Затем к полученному раствору добавляли 2 г глицерина и заданное количество 1 %-й суспензии наноцеллюлозы, которую предварительно обрабатывали ультразвуком в течение 2 мин, перемешивание продолжали ещё 5 ч. По окончании процесса раствор обрабатывали ультразвуком и переносили в фторопластовую чашу методом простого литья. Плёнку высушивали при комнатной температуре 5 сут. Для облегчения отделения полученной плёнки от чаши её заливали 50 мл спирта на 10 мин. Плёнки хранили в чашах в холодильнике при температуре не выше 10 °С. Полученные композитные плёнки были охарактеризованы методами ИК, СЭМ и ТГА.

Регистрацию спектров в области 4000–400 см⁻¹ выполняли на ИК-Фурье спектрометре (Tensor 27, Bruker, Германия). Обработка спектральной информации проведена с использованием пакета программы OPUS, версия 5.0. Образцы плёнок для регистрации спектра разрушению не подвергали.

Изучение морфологии поверхности наноцеллюлозных образцов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TM-3000 (Hitachi, Япония), оснащённого приставкой энергодисперсионного анализатора SwiftED3000 (Oxford Instruments Analytical Ltd), с ускоряющим напряжением 15 кВ, разрешением 20 мкм.

Термогравиметрический анализ проводили с помощью прибора STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия). Образцы плёнок анализировали в аргоне при скорости нагрева 10 °С/мин⁻¹ от 30 до 900 °С. Обработка результатов измерений проводилась с помощью пакета программ NETZSCH. ProteusThermalAnalysis.5.1.0.

Результаты исследований

Инфракрасные спектры плёнок с разным содержанием nanoцеллюлозы (рис. 1) мало отличаются друг от друга, однако при увеличении содержания nanoцеллюлозы интенсивность пиков ослабевает, но в области $1100\text{--}800\text{ см}^{-1}$ интенсивность пиков уравнивается. Из рис. 1 видно, что в ИК-спектрах образцов присутствуют полосы поглощения -ОН групп, связанных водородными связями при 3300 см^{-1} , также присутствуют полосы поглощения при 2927 и 2875 см^{-1} , соответствующие симметричным и асимметричным колебаниям С-Н групп.

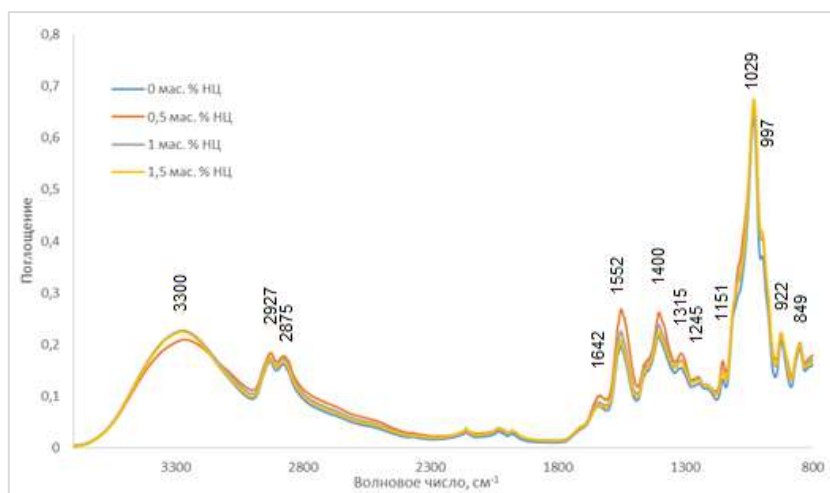


Рис. 1. ИК-спектры образцов хитозановых плёнок, армированных nanoцеллюлозой

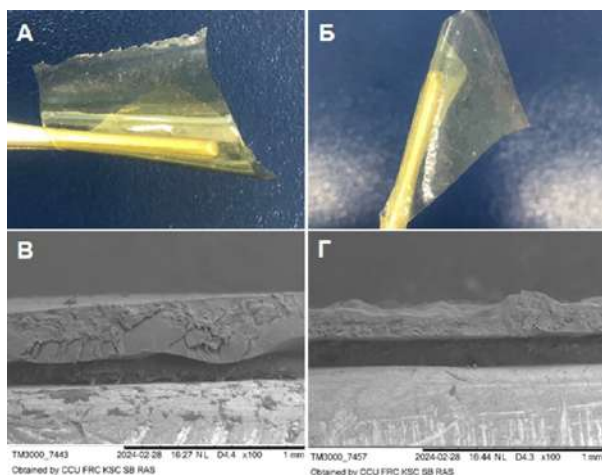


Рис. 2. Микрофотографии композитной плёнки без добавления (А) и с добавлением 1,5 мас. % nanoцеллюлозы (Б), среза плёнки без добавления (В) и с добавлением 1,5 мас. % nanoцеллюлозы (Г)

валентным колебаниям группы С-О-С хитозана. Полоса поглощения при 922 см^{-1} характеризует валентные CH_2 группы, а область 849 см^{-1} указывает на деформационные колебания группы С-С.

Методом СЭМ изучена поверхность композитных плёнок на предмет влияния добавления nanoцеллюлозы. На рис. 2 представлены микрофотографии образцов композитных плёнок с nanoцеллюлозой (содержание 1,5 мас. %) и без неё. На рисунке видно, что полученные композитные

Полоса поглощения при 1642 см^{-1} связана с адсорбированной водой, и изменения интенсивности этой полосы указывают на то, что при увеличении содержания nanoцеллюлозы возрастает гидрофобность полученной плёнки за счёт встраивания в её структуру nanoцеллюлозы.

Пик при 1552 см^{-1} характеризует сочетание связи -NH и деформационных колебаний связи С-N вторичного амида. Снижение интенсивности данного пика может означать, что при увеличении концентрации nanoцеллюлозы интенсивность деформационных колебаний уменьшается и происходит армирование плёнки. Пик при 1400 см^{-1} указывает на деформационные колебания С-ОН группы хитозана. Полоса поглощения при 1315 см^{-1} соответствует изгибу С-Н группы, полоса 1245 см^{-1} указывает на влияние CH_2 группы или на деформационные колебания N-H и С-N групп третичного амида. Интенсивные пики при 1151 , 1029 и 997 см^{-1} соответствуют

плёнки имеют плотную структуру и слоистую поверхность на срезе. Более гладкую поверхность имеет композитная плёнка без наноцеллюлозы (рис. 2, В), тогда как при её добавлении (рис. 2, Г) поверхность становится более бугристой и шероховатой что указывает на встраивание наноцеллюлозных волокон в структуру плёнки, то есть её армирование, что приводит к увеличению жёсткости.

Термостабильность является одним из основных показателей прочности композитных плёнок и характеризует срок её хранения. Термостабильность композитных плёнок была изучена методом термогравиметрического анализа. Кривые дифференциального термического и термогравиметрического анализа образцов плёнок с содержанием 1,5 мас. % наноцеллюлозы и без неё представлены на рис. 3.

Из данных рис. 3 видно, что процесс разложения композитных плёнок проходит в три этапа, включающих в себя деградацию, деполимеризацию и образование углеродного остатка. На первом этапе, в температурном интервале 45–120 °С, происходит испарение свободно связанной влаги с поверхности плёнок, при этом потеря массы составляет 7 мас. % для обоих образцов. Второй этап термического разложения для образцов начинается при 140 °С, достигая максимума при 246,5 °С для плёнки с нулевым содержанием наноцеллюлозы и 240,3 °С для плёнки с содержанием наноцеллюлозы 1,5 мас. %. Разложение углеродной части заканчивается примерно на 290 °С, затем происходит разложение хитозана при 290–420 °С. Потеря массы на втором этапе — 77,3 и 77,7 мас. % для плёнки, не армированной и армированной наноцеллюлозой. Масса углеродного остатка составила 18,25 и 18,21 мас. % (699,7 °С) для плёнки с нулевым содержанием наноцеллюлозы и 1,5 мас. % соответственно. Полученные данные могут указывать на схожесть структуры и свойств композитных плёнок, а добавление наноцеллюлозы приводит к незначительным изменениям термической устойчивости.

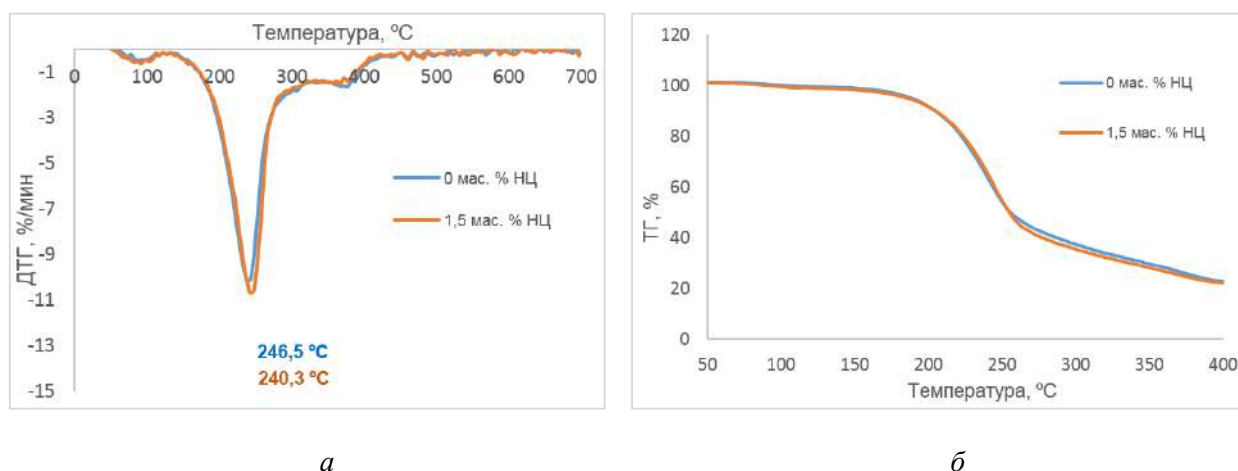


Рис. 3. Кривые дифференциального термического (а) термогравиметрического (б) анализа образцов плёнок

Выводы

В ходе работы получены композитные плёнки на основе хитозана и адипиновой кислоты, армированные наноцеллюлозой. Их свойства изучены методами ИК-спектроскопии, СЭМ и ТГА.

С помощью ИК-спектроскопии изучено строение композитных плёнок и влияние содержания наноцеллюлозы на их свойства. Установлено, что функциональные группы соответствуют исходным веществам. Методом СЭМ изучена поверхность композитных плёнок. Все образцы имели плотную структуру и гладкую поверхность, при этом добавление наноцеллюлозы приводит к изменению поверхности плёнок делает её более шероховатой. Термогравиметрическим анализом установлено, что плёнки с добавлением наноцеллюлозы и без неё имеют максимальную температуру разложения 240,3 и 246,5 °С соответственно. Следовательно, добавление 1,5 мас. % наноцеллюлозы значительно не влияет на их термостойкость. Полученные плёнки могут быть использованы как упаковочные материалы.

Список источников

1. Commercial application of cellulose nano-composites — a review / A. Sharma [et al.] // Biotechnology Reports. 2018. Vol. 10. P. 18.
2. Comprehensive review on nanocellulose: Recent developments, challenges and future prospects / P. Thomas [et al.] // J. Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2020. Vol. 110. P. 15.
3. Cellulose nanomaterials-binding properties and applications: a review / A. H. Tayeb [et al.] // Molecules. 2018. Vol. 23. P. 24.
4. Gan P. G., Sam S. T., Faiq A. M. Tensile properties and Crystallinity of Crosslinked Nanocrystalline Cellulose/Chitosan Composite // Materials science and engineering. 2018. Vol. 429. P. 8.
5. Natural fiber-reinforced polymer composites and nanocomposites for automotive applications, cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites / J. Njuguna [et al.] // Springer. 2011. Vol. 1. P. 661–700.
6. Green biorefinery of larch wood biomass to obtain the bioactive compounds, functional polymers and nanoporous materials / B. N. Kuznetsov [et al.] // Wood Science and Technology. 2018. Vol. 52. pp. 1377–1394.
7. Falamarzpour P., Behzad T., Zamani A. Preparation of nanocellulose reinforced chitosan films, cross-linked by adipic acid // Molecular sciences. 2017. Vol. 18. P. 396.

References

1. Sharma A., Thakura M., Bhattacharyaa M., Mandalb T., Goswami S. Commercial application of cellulose nano-composites — a review. Biotechnology Reports, 2018, Vol. 10, pp. 18.
2. Thomas P., Duolikun T., Rumjit N. P., Moosavi S., Lai C. W., Bin Johan M. R., Fen L. B. Comprehensive review on nanocellulose: Recent developments, challenges and future prospects. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2020, Vol. 110, pp. 15.
3. Tayeb A. H., Amini E., Ghasemi S., Tajvidi M. Cellulose nanomaterials-binding properties and applications: a review. Molecules, 2018, Vol. 23, pp. 24.
4. Gan P. G., Sam S. T., Faiq A. M. Tensile properties and Crystallinity of Crosslinked Nanocrystalline Cellulose/Chitosan Composite. Materials science and engineering, 2018, Vol. 429, pp. 8.
5. Njuguna J., Wambua P., Pielichowski K., Kayvantash K. Natural fiber-reinforced polymer composites and nanocomposites for automotive applications, cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites. Springer, 2011, Vol. 1, pp. 661–700.
6. Kuznetsov B. N., Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Levdansky V. A., Ivanchenko N. M., Pestunov A. V., Djakovitch L., Pinel C. Green biorefinery of larch wood biomass to obtain the bioactive compounds, functional polymers and nanoporous materials. Wood Science and Technology, 2018, Vol. 52, pp. 1377–1394.
7. Falamarzpour P., Behzad T., Zamani A. Preparation of nanocellulose reinforced chitosan films, cross-linked by adipic acid. Molecular sciences, 2017, Vol. 18, pp. 396.

Информация об авторах

Е. А. Жихарева — магистрант;

И. Г. Судакова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

А. А. Патрушева — аспирант;

Е. В. Мазурова — кандидат химических наук, научный сотрудник;

О. Ю. Фетисова — кандидат химических наук, научный сотрудник;

А. С. Казаченко — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

E. A. Zhikhareva — Master's Degree Student;

I. G. Sudakova — PhD (Engineering), Senior Researcher;

A. A. Patrusheva — Postgraduate Student;

E. V. Mazurova — PhD (Chemistry), Researcher;

O. Yu. Fetisova — PhD (Chemistry), Researcher;

A. S. Kazachenko — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024..

Научная статья
УДК 544.022+537.31
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.026

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КАТИОН-ДЕФИЦИТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА $\text{NdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$

Яна Юрьевна Журавлева

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь
ya.yu.zhuravleva@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0009-2162-0202>

Аннотация

Слоистые катион-дефицитные перовскиты $\text{Nd}_{1-x}\text{BaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{NdBa}_{1-x}\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0,00\text{--}0,15$) получены керамическим методом синтеза, изучены их кристаллическая структура, микроструктура и удельная электропроводность. Найдено, что все образцы имели структуру тетрагонально искажённого перовскита (пр. гр. симм. $P4/mmm$), а их электропроводность носит полупроводниковый характер. Установлено, что создание дефицита катионов неодима повышает проводимость керамики.

Ключевые слова:

твёрдые растворы, слоистые перовскиты, твёрдооксидные топливные элементы, электропроводность

Благодарности:

автор выражает благодарность научному руководителю Андрею Ивановичу Клындюку, канд. хим. наук, доценту, за помощь в написании статьи и ценные замечания.

Финансирование:

исследования выполнены в рамках гранта Министерства образования Республики Беларусь.

Для цитирования:

Журавлева Я. Ю. Электропроводность катион-дефицитных производных слоистого перовскита $\text{NdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 165–170. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.026.

Original article

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF CATION DEFICIENT DERIVATIVES OF $\text{NdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ LAYERED PEROVSKITE

Yana Yu. Zhuravleva

Belarusian state technological university, Minsk, Republic of Belarus
ya.yu.zhuravleva@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0009-2162-0202>

Abstract

Layered $\text{Nd}_{1-x}\text{BaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ and $\text{NdBa}_{1-x}\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0,00\text{--}0,15$) perovskites were obtained using a ceramic method, their crystal structure, microstructure and electrical conductivity were studied. It was found that all samples have a tetragonally distorted perovskite structure (space group $P4/mmm$), and their electrical conductivity had semiconducting character. It has been established that creating a deficiency of neodymium cations increases the conductivity of ceramics.

Keywords:

solid solutions, layered perovskites, solid oxide fuel cells, electrical conductivity

Acknowledgments:

the author expresses gratitude to the scientific supervisor, PhD (Chemistry), Associate Professor Andrey Ivanovich Klyndyuk for his help in writing the article and valuable comments.

Funding:

the research was carried out under a grant from the Ministry of Education of the Republic of Belarus.

For citation:

Zhuravleva Y. Yu. Electrical conductivity of cation deficient derivatives of $\text{NdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ layered perovskite // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 165–170. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.026.

Введение

Твёрдооксидные топливные элементы (ТОТЭ), представляющие собой высокоэффективные электрохимические устройства, которые преобразуют химическую энергию топлива в электрическую, широко применяются в промышленности, на транспорте и в быту [1–2]. О перспективности

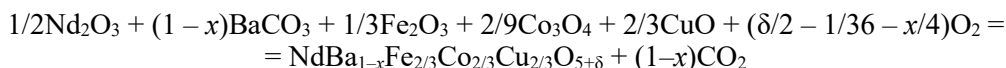
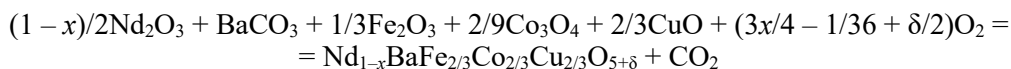
применения ТОТЭ говорит не только их высокий коэффициент полезного действия (50–80 %), но и экологическая чистота, обусловленная отсутствием в процессе их работы выбросов загрязняющих веществ: продуктами реакций, протекающих в ТОТЭ, являются вода и углекислый газ.

Конструкция ТОТЭ включает в себя твёрдый электролит (ТЭ), катодный и анодный материалы. В настоящее время материалы анодов и ТЭ среднетемпературных ТОТЭ в основном разработаны и апробированы. В качестве ТЭ применяют материалы на основе ZrO_2 , CeO_2 [3], $LaGaO_3$ [4] и др., в качестве анодов используют керметы на их основе, молибдаты $SrMMoO_6$ ($M = Ni, Mg, Fe$) и др. [3, 5]. Поиск же оптимальных катодных материалов для ТОТЭ всё ещё продолжается, что обусловлено высокими требованиями, которым они должны удовлетворять [3]. Так, для достижения химической совместимости с ТЭ они должны иметь соответствующий коэффициент термического расширения (КТР), высокие удельную электропроводность и каталитическую активность в реакции восстановления кислорода. Часто в качестве перспективных материалов катодов ТОТЭ, удовлетворяющих большинству вышеперечисленных требований, рассматриваются перовскитные слоистые кобальтиты $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ (Ln — Y, редкоземельный элемент (РЗЭ)) [5–7], основной недостаток которых (высокий КТР) стремятся устранить частичным замещением кобальта другими 3d-металлами [6], что, однако, зачастую приводит к ухудшению функциональных характеристик. В связи с этим практикуются несколько подходов к совершенствованию свойств этих сложных оксидов: изовалентное замещение бария другими щелочноземельными элементами или магнием, создание дефицита катионов РЗЭ и бария, а также получение средне- и высокоэнтропийных оксидов на их основе [5–6, 8–10].

В данной статье изучено влияние дефицита катионов в подрешётках неодима и бария в структуре слоистого ферроупрокобальтита $NdBaCo_{2/3}Fe_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ на кристаллическую структуру, микроструктуру и электропроводность полученных твёрдых растворов.

Методика эксперимента

Синтез слоистых перовскитов $Nd_{1-x}BaCo_{2/3}Fe_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ и $NdBa_{1-x}Co_{2/3}Fe_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ ($x = 0,00–0,15$) проводили согласно методике [11], смешивая Nd_2O_3 (НО-Л), $BaCO_3$ (ч.), Fe_2O_3 (ос. ч.), CuO (ч. д. а.) и Co_3O_4 (ч.) в стехиометрических соотношениях, рассчитанных по реакциям:



Синтез образцов проводили при температуре 1173 К на воздухе в течение 40 ч, спекание для получения плотной керамики выполняли при температуре 1273 К на воздухе в течение 9 ч.

Идентификацию полученных образцов проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 (Cu-K α -излучение, никелевый фильтр). Индекс кислородной нестехиометрии (δ) определяли при помощи йодометрического титрования свежемельчённых порошков по методике [12]. Для изучения микроструктуры применяли оптический металлографический микроскоп ALTAMIMET 1D (Altami), микротвёрдость образцов определяли на микротвёрдомере AFFRI-MVDM8 (AFFRI). Кажущуюся плотность ($\rho_{\text{каж}}$) спечённой керамики вычисляли по геометрическим размерам и массе образцов, а расчёт пористости (Π , %) выполняли по формуле

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{рент}}} \right) 100,$$

где $\rho_{\text{рент}}$ — рентгенографическая плотность, г/см³.

Электропроводность образцов измеряли четырёхконтактным методом в режиме нагрева-охлаждения на постоянном токе на воздухе в интервале температур 300–1100 К со средней скоростью нагрева/охлаждения 3 К/мин. До измерений проводимости на гранях образцов формировали электроды путём вжигания серебряной пасты при 1100 К в течение 5 мин. Значения кажущейся энергии активации электропроводности (E_0) образцов рассчитывали из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$.

Результаты исследований

Согласно данным РФА, все синтезированные образцы имели структуру тетрагонально искажённого перовскита (пр. гр. симм. $P4/mmm$), при этом составы со степенями дефицита катионов бария $x = 0,10$ и $0,15$ содержали незначительное количество примесных фаз (рис. 1, линия 3). Параметры кристаллической структуры изменялись в пределах $a = 0,3906–0,3921$ нм, $c = 0,7681–0,7692$ нм и $V = 0,1172–0,1183$ нм³, незначительно уменьшаясь при создании дефицита катионов неодима и бария (рис. 2, а).

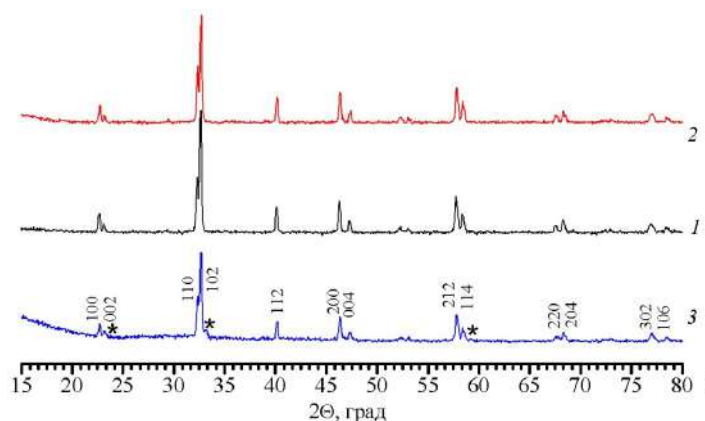


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков $\text{NdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (1), $\text{Nd}_{0,85}\text{BaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (2), $\text{NdBa}_{0,85}\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (3). Звёздочкой отмечены пики примесных фаз

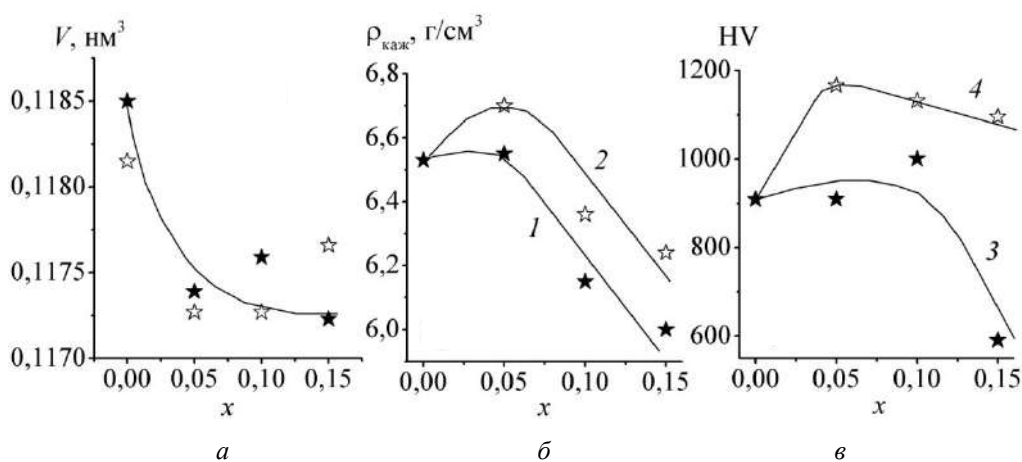


Рис. 2. Концентрационные зависимости объёма элементарной ячейки (а), величин кажущейся плотности (б) и микротвёрдости (в) твёрдых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{BaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (1, 3) и $\text{NdBa}_{1-x}\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (2, 4)

Показатели кажущейся плотности образцов изменялись в диапазоне $6,00–6,70$ г/см³, при этом наибольшей плотностью характеризовались образцы с дефицитом катионов неодима и бария 5 мол. %, что говорит об улучшении спекаемости керамики при небольших степенях дефицита катионов обоих типов в ней. Пористость керамики варьировалась в диапазоне $0,74–8,07$ % и при создании дефицита катионов неодима возросла, а бария — уменьшилась.

Показатель микротвёрдости образцов варьировался в диапазоне $591–1167$ HV, из них наиболее твёрдым был состав $\text{NdBa}_{0,95}\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$, характеризовавшийся наименьшей пористостью ($\Pi = 0,74$ %). Для другого твёрдого раствора $\text{Nd}_{0,85}\text{BaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ зафиксировано аномально низкое значение микротвёрдости (см. рис. 2, в, кривая 4), обусловленное, возможно, наименьшим

значением кажущейся плотности ($6,00 \text{ г/см}^3$), а также наибольшей неоднородностью микроструктуры: визуально образец характеризовался широким распределением кристаллитов по размерам (рис. 3, б). В целом размер зёрен для остальных образцов составил приблизительно 2–3 мкм и слабо изменялся с ростом степени дефицита катионов неодима и бария.

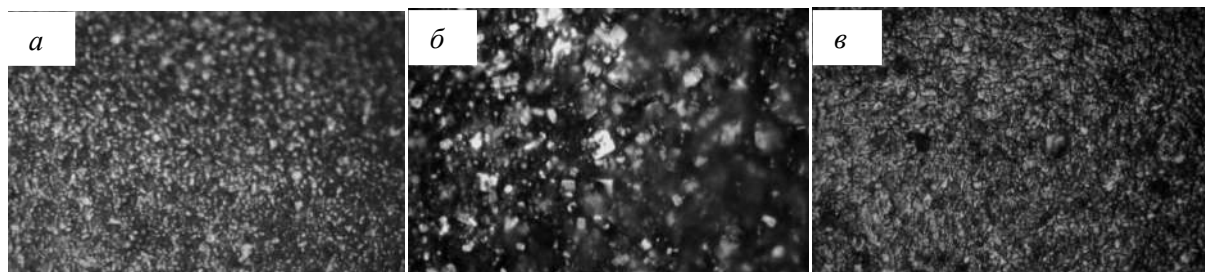


Рис. 3. Микрофотографии поверхностей керамики $\text{NdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (а), $\text{Nd}_{0,85}\text{BaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (б), $\text{NdBa}_{0,85}\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (в)

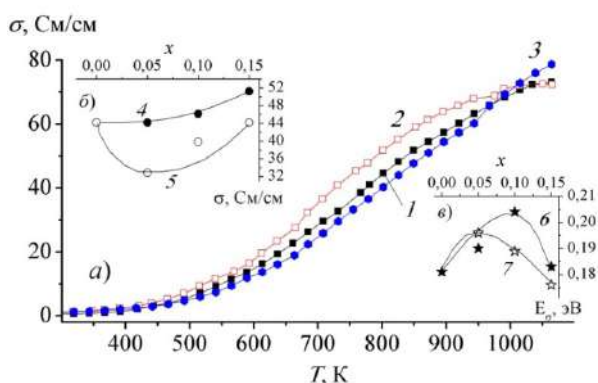


Рис. 4. Температурные зависимости (а) удельной электропроводности твёрдых растворов: $\text{NdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (1), $\text{Nd}_{0,85}\text{BaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (2), $\text{NdBa}_{0,85}\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (3).
На врезках показаны концентрационные зависимости удельной электропроводности при температуре 800 К (а) и энергии активации проводимости (б) для керамики $\text{Nd}_{1-x}\text{BaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (4, 6) и $\text{NdBa}_{1-x}\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (5, 7)

Электропроводность (σ) твёрдых растворов

$\text{Nd}_{1-x}\text{BaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$
и $\text{NdBa}_{1-x}\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$

во всём исследованном интервале температур носила полупроводниковый характер ($\partial\sigma/\partial T > 0$) (рис. 4, а). Значения σ керамики вблизи комнатной температуры слабо изменялись, однако при повышенных возрастали с ростом дефицита неодима (см. рис. 4, б, кривая 4). Так, в сравнении с базовым образцом $\text{NdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ создание дефицита 15 мол. % неодима привело к росту удельной электропроводности при температуре 800 К на 16 % (51,2 См/см).

Величины энергии активации проводимости в диапазоне температур 350–650 К для изученных твёрдых растворов с ростом дефицита катионов неодима и бария изменялись в диапазоне 0,176–0,204 эВ и в целом возрастали с ростом дефицита катионов обоих типов (см. рис. 4, в), что говорит о затруднении процессов электропереноса при создании дефицита катионов неодима и бария в структуре $\text{NdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$.

Выводы

В работе установлено, что создание дефицита катионов неодима и бария в структуре $\text{NdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ приводит к незначительному уменьшению параметров элементарной ячейки, спекаемость керамики улучшается при создании в ней дефицита катионов обоих типов до 5 мол. %, а её удельная электропроводность возрастает при создании дефицита катионов в подрешётке неодима.

Список источников

1. The Evolution of Solid Oxide Fuel Cell Materials / A. Chronos [et al.] // *Applied Sciences*. 2024. Vol. 14, No. 1. P. 69. <https://doi.org/10.3390/app14010069>.
2. Solid-oxide fuel cells: A critical review of materials for cell components / M. A. Yatoo [et al.] // *MRS Communications*. 2023. Vol. 13. P. 378–384. <https://doi.org/10.1557/s43579-023-00371-0>.
3. Chemical design of oxygen electrodes for solid oxide electrochemical cells: A guide / A. P. Tarutin [et al.] // *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 2023. Vol. 57. P. 1030185. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2023.103185>.
4. Hussain S., Yangping L. Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte // *Energy Transitions*. 2020. Vol. 4, No. 2. P. 113–126. <https://doi.org/10.1007/s41825-020-00029-8>.
5. Электродные материалы на основе сложных оксидов *d*-металлов для симметричных твёрдооксидных топливных элементов / С. Я. Истомин [и др.] // *Успехи химии*. 2021. Т. 90, № 6. С. 644–676. <https://doi.org/10.1070/RCR4979>.
6. High-entropy approach to double perovskite cathode materials for solid oxide fuel cells: Is multicomponent occupancy in (La,Pr,Nd,Sm,Gd)BaCo₂O_{5+δ} affecting physicochemical and electrocatalytic properties? / J. Dąbrowa [et al.] // *Frontiers in Energy Research*. 2022. Vol. 10. P. 899308. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.899308>.
7. Vostakola M. F., Horri B. A. Progress in Materials Development for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: A Review // *Energies*. 2021. Vol. 14, No. 1280. <https://doi.org/10.3390/en14051280>.
8. Perovskite as a Cathode Material: A Review of its Role in Solid-Oxide Fuel Cell Technology / A. Jun [et al.] // *ChemElectroChem*. 2016. Vol. 3. P. 511–530. <https://doi.org/10.1002/celec.201500382>.
9. Layered oxygen-deficient double perovskites as promising cathode materials for solid oxide fuel cells / A. I. Klyndyuk [et al.] // *Materials*. 2022. Vol. 15, No. 1. P. 141. <https://doi.org/10.3390/ma15010141>.
10. Электротранспортные и термические свойства твёрдых растворов NdBa_{1-x}Mg_xFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+δ} (0,00 ≤ *x* ≤ 0,40) / Е. А. Чижова [и др.] // *Физика и химия стекла*. 2023. Т. 49, № 1. С. 71–79. [doi:10.31857/S0132665122600200](https://doi.org/10.31857/S0132665122600200).
11. Kumar V., Khandale R. A review on recent progress and selection of cobalt-based cathode materials for low temperature solid oxide fuel cells // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2022. Vol. 156. P. 111985. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111985>.
12. Клындюк А. И., Журавлева Я. Ю. Структура и физико-химические свойства твёрдых растворов NdBa_{1-x}Ca_xFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+δ} (0,00 ≤ *x* ≤ 0,40) // *Журнал неорганической химии*. 2022. Т. 67, № 12. С. 1874–1880. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600669>.

References

1. Chronos A., Goulatis I. L., Solovjov A., Vovk R. V. The Evolution of Solid Oxide Fuel Cell Materials. *Applied Sciences*, 2024, Vol. 14, No. 1, pp. 69. <https://doi.org/10.3390/app14010069>.
2. Yatoo M. A., Habib F., Malik A. H. Qazi M. J., Ahmad S., Ganayee M. A., Ahmad Z. Solid-oxide fuel cells: A critical review of materials for cell components. *MRS Communications*, 2023, Vol. 13. P. 378–384. <https://doi.org/10.1557/s43579-023-00371-0>.
3. Tarutin A. P., Filonova E. A., Ricote S., Medvedev D. A., Shao Z. Chemical design of oxygen electrodes for solid oxide electrochemical cells: A guide. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2023, Vol. 57, pp. 1030185. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2023.103185>.
4. Hussain S., Yangping L. Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte. *Energy Transitions*, 2020, Vol. 4, No. 2. pp. 113–126. <https://doi.org/10.1007/s41825-020-00029-8>.
5. Istomin S. Ya., Lyskov N. V., Mazo G. N., Antipov E. V. Elektrodnye materialy na osnove slozhnykh oksidov d-metallov dlya simmetrichnykh tvyordooksidnykh toplivnykh elementov [Electrode materials based on complex *d*-metal oxides for symmetrical solid oxide fuel cells]. *Uspekhi himii* [Russian Chemical Reviews], 2021, Vol. 9, No. 6, pp. 644–676. <https://doi.org/10.1070/RCR4979>.

6. Dąbrowa J., Stępień A., Szymczak M., Zajusz M., Czaja P., Świerczek K. High-entropy approach to double perovskite cathode materials for solid oxide fuel cells: Is multicomponent occupancy in $(\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd})\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ affecting physicochemical and electrocatalytic properties? *Frontiers in Energy Research*, Vol. 10, pp. 899308. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.899308>.
7. Vostakola M. F., Horri B. A. Progress in Materials Development for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: A Review. *Energies*, 2021, Vol. 14, No. 1280. <https://doi.org/10.3390/en14051280>.
8. Jun A., Kim J., Shin J., Kim G. Perovskite as a Cathode Material: A Review of its Role in Solid-Oxide Fuel Cell Technology. *ChemElectroChem*, 2016, Vol. 3, pp. 511–530. <https://doi.org/10.1002/celec.201500382>.
9. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A., Kharytonau D. S., Medvedev D. A. Layered oxygen-deficient double perovskites as promising cathode materials for solid oxide fuel cells. *Materials*, 2022, Vol. 15, No. 1, pp. 141. <https://doi.org/10.3390/ma15010141>.
10. Chizhova E. A., Klyndyuk A. I., Zhuravleva Ya. Yu., Shevchenko S. V. Elektrotransportnye i termicheskie svoystva tvorydyh rastvorov $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,40$) [Electrical Transport and Thermal Properties of $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,40$) Solid Solutions]. *Fizika i himiya stekla* [Glass Physics and Chemistry], 2023, Vol. 49, No. 1, pp. 57–62. <https://doi.org/10.1134/S1087659622600910>.
11. Kumar V., Khandale R. A review on recent progress and selection of cobalt-based cathode materials for low temperature solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, Vol. 156, pp. 111985. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111985>.
12. Klyndyuk A. I., Zhuravleva Ya. Yu. Struktura i fiziko-himicheskie svoystva tvorydyh rastvorov $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,40$) [Structure and Physicochemical Properties of Solid Solutions $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,40$)]. *Zhurnal neorganicheskoy himii* [Russian Journal of Inorganic Chemistry], 2022, Vol. 67, No. 12, pp. 2084–2089. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601404>.

Информация об авторе

Я. Ю. Журавлева — аспирант.

Information about the author

Ya. Yu. Zhuravleva — Postgraduate student.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.027

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ La (III) НА СИЛИКАГЕЛЕ, СОДЕРЖАЩЕМ АМИННЫЕ ГРУППЫ

**Светлана Александровна Заболотных¹, Валерий Юрьевич Горохов²,
Лариса Геннадьевна Чеканова³**

^{1–3}*Институт технической химии Уральского отделения РАН — филиал ПФИЦ УрО РАН,
Пермь, Россия*

¹*zabolotsveta@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8307-0386>*

²*gorokhov_v.yu@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3829-5038>*

³*larchek.07@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1792-6945>*

Аннотация

Изучена сорбция ионов La (III) на силикагеле с закреплённым на поверхности моноэтаноламином из нитратных и сульфатных сред. Рассмотрено влияние pH среды и ионной силы раствора на процесс извлечения. При pH 6,5–7,5 и температурах 296, 303 и 313 К исследованы зависимости сорбции от времени и построены изотермы. Рассчитаны кинетические и термодинамические параметры сорбции.

Ключевые слова:

лантан, сорбция, силикагель АСК, моноэтаноламин

Благодарности:

статья выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № 124020500033-8.

Для цитирования:

Заболотных С. А., Горохов В. Ю., Чеканова Л. Г. Сорбционное извлечение ионов La (III) на силикагеле, содержащем аминные группы // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 171–176. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.027.

Original article

SORPTION EXTRACTION OF La (III) IONS ON SILICA GEL CONTAINING AMINE GROUPS

Svetlana A. Zabolotnykh¹, Valery Yu. Gorokhov², Larisa G. Chekanova³

^{1–3}*"Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RASciences" – branch of PFRC of UB RAS,
Perm, Russia*

¹*zabolotsveta@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8307-0386>*

²*gorokhov_v.yu@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3829-5038>*

³*larchek.07@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1792-6945>*

Abstract

The sorption of La (III) ions on silica gel with monoethanolamine fixed on the surface from nitrate and sulfate media has been studied. The influence of the medium pH and the ionic strength of the solution on the sorption process was considered. At pH 6.5–7.5 and temperatures of 296, 303 and 313 K, the kinetic dependences of sorption were investigated and isotherms were plotted. Kinetic and thermodynamic parameters of sorption were calculated.

Keywords:

lanthanum, sorption, ASK silica gel, monoethanolamine

Acknowledgments:

The article was performed using the equipment of the Collaborative centre "Research of materials and substances" PFIC UrO RAS.

Funding:

state assignment on the topic of research No. 124020500033-8.

For citation:

Zabolotnykh S. A., Gorokhov V. Yu., Chekanova L. G. Sorption extraction of La (III) ions on silica gel containing amine groups // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 171–176. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.027.

Введение

Для концентрирования и разделения ионов редкоземельных металлов (РЗМ) применяют широкий спектр различных методов: жидкостную экстракцию, хроматографию, осадительные методы, селективное окисление или восстановление, а также сорбцию [1, 2]. В качестве сорбентов могут применяться модифицированные силикагели, содержащие на поверхности химически закреплённые органические ионообменные и комплексообразующие группы. Например, при обработке силикагелей аминспиртами за счёт образования связи Si–O–C [3] на поверхности закрепляется аминогруппа –NH₂, которая может являться функционально активной, а также выступать в роли якорной группы для последующей поверхностной сборки.

Целью работы являлось изучение процесса сорбции ионов лантана (III) из нитратных и сульфатных сред на силикагеле марки АСК, модифицированном этаноламином.

Материалы и методы исследования

В работе использовали силикагель марки АСК (СТО 61182334-031-2015), модификацию поверхности моноэтаноламином (ЭА, ТУ 2423-159-00203335-2004) проводили по методике [4]. Для приготовления растворов солей использовали La(NO₃)₃, NaNO₃, Na₂SO₄ квалификации ч. д. а.

Изучение сорбции на модифицированном силикагеле (АСК-ЭА) проводили аналогично методике [5]. Степень сорбционного извлечения (R , %) рассчитывали по формуле

$$R = \frac{(C_0 - C_{\text{ост}})}{C_0} 100, \quad (1)$$

значение сорбционной ёмкости (Γ , ммоль/г) по формуле

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_{\text{ост}})V}{m}, \quad (2)$$

где C_0 и $C_{\text{ост}}$ — начальная и остаточная концентрации ионов РЗЭ, моль/л; m — масса сорбента, г; V — объём раствора, мл.

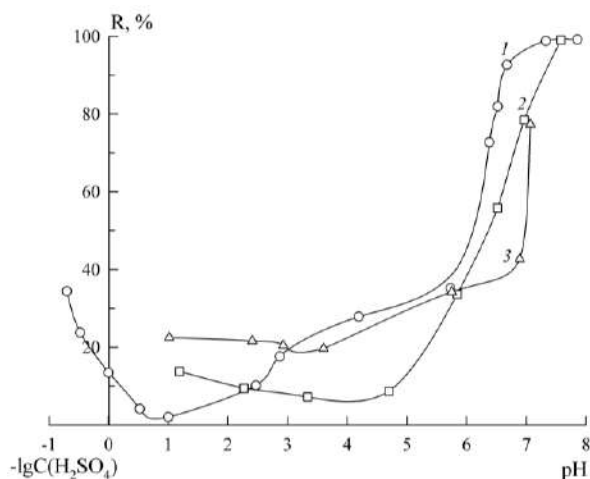


Рис. 1. Степень сорбционного извлечения ионов La (III) на АСК-ЭА от pH среды:
1 — в отсутствие растворов солей; 2 и 3 — в присутствии 0,1 моль/л NaNO₃ и 0,1 моль/л Na₂SO₄ (CLa — 0,001 моль/л, τ — 20 мин, T:Ж — 100)

выше 90 % наблюдается при pH среды 6,5–8,0 в отсутствие неорганических солей (рис. 1, кривая 1). В данных условиях ионы лантана в растворе существуют в форме гидроксокациона La(OH)²⁺ [10], дальнейший рост содержания NaOH приводит к образованию осадка гидроксида лантана. Введение

Кинетические и термодинамические параметры получены для сорбции из нитратных сред при pH 6,5–7,3 и температуре 296, 303 и 313 К. Кинетику сорбции исследовали методом ограниченного объёма раствора [6]. Для описания кинетики адсорбции применяли уравнения Псевдо-первого и Псевдо-второго порядков [7].

Для определения термодинамических параметров процесса построенные при оптимальных условиях изотермы адсорбции обрабатывали в линейных координатах уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина — Радускевича и Темкина [8]. Энергию Гиббса, энтальпию и энтропию сорбции рассчитывали согласно [9].

Результаты исследований

В интервале pH 1,0–6,0 сорбция ионов лантана (III) незначительная. Увеличение кислотности до 5,0 моль/л серной кислоты приводит к росту извлечения, однако при этом происходит частичное смывание этаноламина с поверхности силикагеля. Сорбция ионов лантана (III)

неорганических солей для поддержания ионной силы раствора приводит к сужению pH существования гидроксокатиона, причём сульфат-ионы влияют сильнее, чем нитрат-ионы (см. рис. 1, кривые 2, 3).

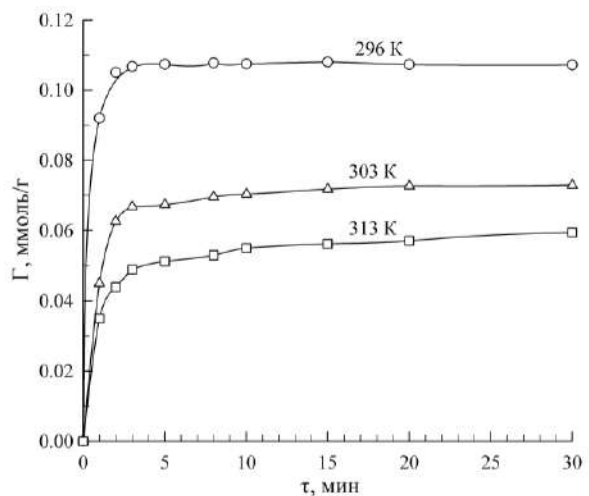


Рис. 2. Кинетические зависимости сорбции ионов La (III) на АСК-ЭА при различных температурах (C_{La} — 0,001 моль/л; T:Ж — 1:100, pH — 6,7–7,3; $C(NaNO_3)$ — 0,1 моль/л)

Для установления равновесия при 296 К, согласно построенным кинетическим кривым извлечения ионов La (III), достаточно 5 мин контакта раствора с сорбентом, при 303 и 313 К — 10 мин (рис. 2). С повышением температуры уменьшается как константа скорости реакции, так и равновесное значение сорбции (табл. 1), что характерно для физического механизма сорбции. Зависимости сорбционной ёмкости модифицированного силикагеля от времени лучше описываются моделью для Псевдо-второго порядка (табл. 1).

Изотермы сорбции ионов лантана (III) на АСК-ЭА из нитратных сред от равновесной концентрации адсорбата в растворе характеризуются максимумом извлечения, что, вероятно, связано с протеканием побочных реакций [11] (рис. 3). В табл. 2 представлены рассчитанные значения параметров уравнений, наиболее часто применяемых для описания сорбционных изотерм. Коэффициенты корреляции для модели Темкина имеют более

высокие значения, то есть для данного интервала концентраций ионов металлов адсорбция протекает на поверхности, неоднородной как по содержанию активных центров, так и по энергетическим характеристикам. С ростом температуры константы адсорбционного равновесия и значения предельной ёмкости сорбента уменьшаются.

Таблица 1

Кинетические параметры адсорбции ионов La (III) на АСК-ЭА

T, К	Псевдо-первый порядок		Псевдо-второй порядок		
	r^2	k_1 , 1/мин	r^2	k_2 , г/(ммоль·мин)	Γ_{max} , ммоль/г
296	0,9617	1,2457	0,9999	141,27	0,1081
303	0,9597	0,6813	0,9998	27,46	0,0743
313	0,9982	0,4383	0,9998	24,01	0,0589

Таблица 2

Константы уравнений изотерм адсорбции ионов La(III) на АСК-ЭА

Модель	Параметр	Температура, К		
		296	303	313
Ленгмюра	r^2 ($m = 5$)	0,9940	0,9815	0,9942
	K_L , л/моль	415000	198143	136431
	Γ_{max} , ммоль/г	0,1095	0,0683	0,0681
Фрейндлиха	r^2 ($m = 5$)	0,8628	0,9107	0,7397
	K_F	1,28	0,93	0,59
	n	3,55	3,32	3,84

Окончание таблицы 2

Модель	Параметр	Температура, К		
		296	303	313
Дубинина — Радужкевича	$r^2 (m = 5)$	0,9182	0,9465	0,7738
	K_{D-R} , моль ² /Дж ²	$2,15 \cdot 10^{-9}$	$2,32 \cdot 10^{-9}$	$2,16 \cdot 10^{-9}$
	$E = (2 \cdot K_{D-R})^{-0,5}$	15262	14691	15203
	$\Gamma_{\max}$, ммоль/г	0,3128	0,2222	0,1763
Темкина	$r^2 (m = 5)$	0,9844	0,9834	0,9988
	K_T	9191446	2566528	1759484
	b	166280	203156	230290

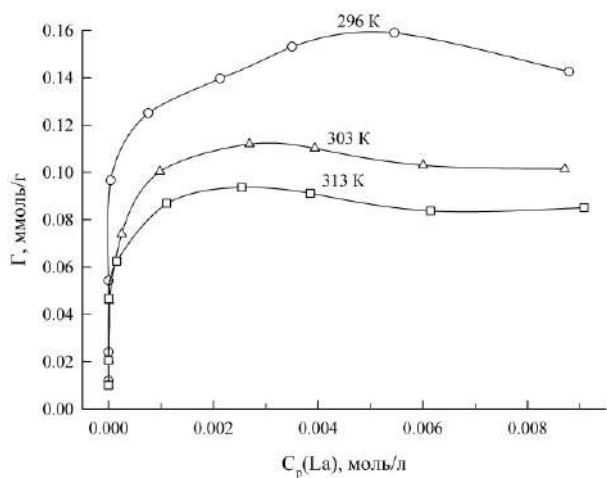


Рис. 3. Изотермы сорбции La (III) на АСК-ЭА при различных температурах (τ — 10 мин; Т:Ж — 1:100; pH — 6,7–7,3; $C(\text{NaNO}_3)$ — 0,1 моль/л)

Для расчёта термодинамических параметров сорбции использовали константы адсорбционного равновесия модели Темкина:

$$\begin{aligned}\Delta H &= -72,4 \text{ кДж/моль,} \\ \Delta G &= -37,2 \text{ кДж/моль,} \\ \Delta S &= -111,4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}\end{aligned}$$

Заключение

Из результатов проведённых исследований установлено, что интервал pH максимальной сорбции для La (III) на модифицированном этаноламином силикагеле составляет 6,5–7,3. При различных температурах достаточно 10 мин выдерживания раствора с сорбентом, чтобы достичь максимальной сорбции. Увеличение температуры приводит к росту влияния процесса десорбции, уменьшению констант скорости и адсорбционного равновесия. Сорбция ионов лантана (III) на предложенном сорбенте носит преимущественно физический характер.

Список источников

1. Радужев А. В., Никитина В. А., Батуева Т. Д. Гидразиды α -разветвлённых третичных карбоновых кислот как экстрагенты ионов редкоземельных металлов из сульфатных сред // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94, № 5. С. 590–595.
2. Эрлих Г. В., Лисичкин Г. В. Сорбция в химии редкоземельных элементов // Журнал общей химии. 2017. Т. 87, № 6. С. 1001–1027.
3. Химия привитых поверхностных соединений / Г. В. Лисичкин [и др.]. М.: Физматлит, 2003. 567 с.
4. Заболотных С. А., Горохов В. Ю. Силикагель, модифицированный этаноламином, как сорбент для ионов редкоземельных металлов // II Междунар. науч.-практ. конф. «Химия, экология и рациональное природопользование» (Магас, Россия, 29 ноября 2023 г.). 2023. С. 50–56.
5. Заболотных С. А., Батуева Т. Д., Чеканова Л. Г. Сорбция ионов Mo (VI) и Re (VII) на кремнезёме, модифицированном диметилгидразидом кислот Versatic // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 6. С. 829–840.
6. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
7. Glycine-functionalized silica as sorbent for cobalt (II) and nickel (II) recovery / J. Piatek [et al.] // Applied Surface Science. 2020. Vol. 530. P. 147299.

8. Термодинамическая модель ионообменных процессов на примере сорбции церия из сложносольевых растворов / О. В. Черемисина [и др.] // Зап. Горн. ин-та. 2019. Т. 237. С. 307–316.
9. Макаревич Н. А. Теоретические основы адсорбции. Архангельск: САФУ, 2015. 362 с.
10. Чиркст Д. Э., Лобачева О. Л., Джевага Н. В. Термодинамика образования гидроксидов и гидроксокомплексов лантана (III) и гольмия (III) // Журнал физической химии. 2011. Т. 85, № 11. С. 2011–2014.
11. Волков В. А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы. СПб.: Лань, 2015. 672 с.

References

1. Radushev A. V., Nikitina V. A., Batueva T. D. Gidrazidy α -razvetvlyonnyh tretichnyh karbonovyh kislot kak ekstragenty ionov redkozemel'nyh metallov iz sul'fatnyh sred [α -Branched tertiary carboxylic acid hydrazides as extractants of rare-earth metal ions from sulfate media]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2021, Vol. 94, No. 5, pp. 595–600. (In Russ.).
2. Ehrlich G. V., Lisichkin G. V. Sorbciya v himii redkozemel'nyh elementov [Sorption in the chemistry of rare earth elements]. *Zhurnal obshchej himii* [Russian Journal of General Chemistry], 2017, Vol. 87, No. 6, pp. 1220–1245. (In Russ.).
3. Lisichkin G. V., Fadeev A. Y., Serdan A. A., Nesterenko P. N., Mingalyov P. G., Furman D. B. *Khimiya privitykh poverkhnostnykh soyedineniy* [Chemistry of Surface Grafted Compounds]. Moscow, Fizmatlit, 2003, 567 p.
4. Zabolotnykh S. A., Gorokhov V. Yu. Silikagel', modificirovannyj etanolaminom, kak sorbent dlya ionov redkozemel'nyh metallov [Silica gel modified with ethanolamine as a sorbent for rare earth metal ions]. *II Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferenciya «Himiya, ekologiya i racional'noe prirodopol'zovanie» (Magas, Rossiya, 29 noyabrya 2023 g.)* [II International Scientific and Practical Conference “Chemistry, Ecology and Environmental Management” (Magas, Russia, 29 November 2023)], 2023, pp. 50–56.
5. Zabolotnykh S. A., Batueva T. D., Chekanova L. G. Sorbciya ionov Mo (VI) i Re (VII) na kremnezyome, modificirovannom dimetilgidrazidami kislot Versatic [Adsorption of Mo (VI) and Re(VII) ions on silica modified with Versatic acid dimethyl hydrazides]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 2022, Vol. 22, No. 6, pp. 829–840. (In Russ.).
6. Polyansky N. G., Gorbunov G. V., Polyanskaya N. L. *Metody issledovaniya ionitov* [Methods of Ionites Research]. Moscow, Khimiya, 1976, 208 p.
7. Piatek J., Bruin-Dickason C. N., Jaworski A., Chen J., Slabon A. Glycine-functionalized silica as sorbent for cobalt (II) and nickel (II) recovery. *Applied Surface Science*, 2020, Vol. 530, pp. 147299.
8. Cheremisina O. V., Schenk J., Cheremisina E. A., Ponomareva M. A. Termodinamicheskaya model' ionoobmennyykh processov na primere sorbtsii ceriya iz slozhnosolevykh rastvorov [Thermodynamic Model of Ion-Exchange Process as Exemplified by Cerium Sorption from Multisalt Solutions]. *Zapiski Gornogo instituta* [Notes of the Mining Institute], 2019, Vol. 237, pp. 307–316. (In Russ.).
9. Makarevich N. A. *Teoreticheskiye osnovy adsorbtsii* [Theoretical bases of adsorption]. Arkhangelsk, NArFU, 2015, 362 p.
10. Chirkst D. E., Lobacheva O. L., Dzhevaga N. V. Termodinamika obrazovaniya gidroksidov i gidroksokompleksov lantana (III) i gol'miya (III) [Thermodynamic properties of lanthanum (III) and holmium (III) hydroxo compounds]. *Zhurnal fizicheskoy himii* [Russian Journal of Physical Chemistry A], 2011, Vol. 85, No. 11, pp. 1872–1875. (In Russ.).
11. Volkov V. A. *Kolloidnaya khimiya. Poverkhnostnyye yavleniya i dispersnyye sistemy* [Colloid chemistry. Surface phenomena and disperse systems]. Saint-Petersburg, Lan, 2015, 672 p.

Информация об авторах

С. А. Заболотных — кандидат химических наук, научный сотрудник;

В. Ю. Горохов — кандидат химических наук, научный сотрудник;
Л. Г. Чеканова — кандидат химических наук, заведующая лабораторией.

Information about the authors

S. A. Zabolotnykh — PhD (Chemistry), Researcher;

V. Yu. Gorokhov — PhD (Chemistry), Researcher;

L. G. Chekanova — PhD (Chemistry), Head of laboratory;

Статья поступила в редакцию 26.03.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 26.03.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 621.357.9
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.028

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЦИНК-НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА

Даниил Вадимович Зиневич¹, Анатолий Михайлович Кузей²

^{1,2}Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

¹ZinevitchDaniil@yandex.by

²anatkuzei@gmail.com

Аннотация

Методами рентгенофазового анализа, электронной сканирующей микроскопии изучены структурно фазовые превращения при получении слоистых композиционных материалов на основе системы электрохимический сплав цинк-никель — оксид-полимер. Показано, что термическая обработка слоистого покрытия сопровождается изменением фазового состава и структуры электрохимического сплава, взаимодействием оксидного и полимерного слоев, что приводит к увеличению коррозионной стойкости покрытия.

Ключевые слова:

цинк-никель, электроосаждение, композиционные слоистые покрытия, коррозионная стойкость

Для цитирования:

Зиневич Д. В., Кузей А. М. Получение композиционных антикоррозионных покрытий на основе цинк-никелевого сплава // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 177–181. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.028.

Original article

OBTAINING COMPOSITE ANTICORROSION COATINGS ON THE BASIS OF ZINC-NICKEL ALLOYS

Daniil V. Zinevich¹, Anatoly M. Kuzey²

^{1,2}Physico-Technical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

¹ZinevitchDaniil@yandex.by

²anatkuzei@gmail.com

Abstract

The methods of X-ray phase analysis and electron scanning microscopy have been used to study structural and phase transformations at obtaining layered composite materials based on the system of electrochemical zinc-nickel alloy — oxide-polymer. It is shown that thermal treatment of the layered coating is accompanied by a change in the phase composition and structure of the electrochemical alloy, interaction of oxide and polymer layers, which leads to an increase in the corrosion resistance of the coating.

Keywords:

zinc-nickel, electrodeposition, composite layered coatings, corrosion resistance

For citation:

Zinevich D. V., Kuzey A. M. Obtaining composite anticorrosion coatings on the basis of zinc-nickel alloys // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 177–181. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.028.

Введение

Развитие новых отраслей промышленности и научно-технический прогресс невозможны без создания материалов, которые по своим физико-механическим и химическим свойствам превосходят традиционно применяемые. В этой связи создание композиционных электрохимических покрытий (КЭП) — одно из актуальных направлений современной гальванотехники [1].

В настоящее время электрохимическое цинковое с пассивацией покрытие является наиболее используемым для защиты стали от коррозии. Цинк имеет более электроотрицательный потенциал в коррозионной среде, чем железо, поэтому при небольшом повреждении цинкового покрытия сталь не будет подвергаться коррозионному разрушению из-за протекторного эффекта. Электролитические

покрытия сплавами цинка обладают более высокой коррозионной стойкостью, чем чистые цинковые покрытия. Улучшаются также физико-механические свойства покрытий. Перспективным легирующим металлом является никель [2].

Цель данной работы — определение влияния термообработки на формирование слоистых композиционных материалов на основе цинк-никелевых сплавов.

Методика эксперимента

Многослойность покрытий обеспечивалась за счёт нанесения сплава цинк-никель, с формированием на сплаве оксидной плёнки хрома и сшитого полимерного слоя поливинилового спирта. Электрохимические покрытия системы Zn-Ni наносили из электролитов [3–8] на основе хлорида цинка (50 г/л), хлорида никеля (50–150 г/л), хлорида аммония (90 г/л). Составы электролитов изменяли в соотношении ионов цинка к ионам никеля от 1/1 до 1/3. Плотность тока при осаждении покрытий — 2 А/дм². Осаждение покрытий на стальных подложках диаметром 30 мм и толщиной 5 мм проводили в гальванической ванне, расстояние между электродами составляло 15 см, в качестве источника питания использовался прибор НУ310Е-2. Осаждение проводилось без нагрева и перемешивания электролита.

Формирование оксидной плёнки проводили, используя раствор состава: хромовый ангидрид — 80 г/л, азотная кислота — 8 г/л, серная кислота — 15 г/л. Продолжительность обработки при комнатной температуре в растворе — 10 с.

Нанесение полимерного слоя проводили методом окунания, используя раствор состава: ПВС марки 16/1 — 20 г/л, оксид хрома шестивалентный — 2 г/л. Продолжительность сушки при температуре 60° С в печи — 1 ч.

Коррозионную стойкость определяли в камере солевого тумана. По данной методике испытание проводят при температуре 25 °С, с высокой влажностью, содержание NaCl — 5 %. Испытание должно проводиться на образцах при условии «до появления следов белой коррозии».

Результаты исследований

При нанесении покрытий из электролита с соотношением ионов цинка к ионам никеля 1 к 1 микроструктура формируется в виде мелких глобул (рис. 1а), с увеличением концентрации ионов никеля до соотношения 1 к 3 микроструктура становится более кристаллической (рис. 1), размер зёрен почти не изменяется.

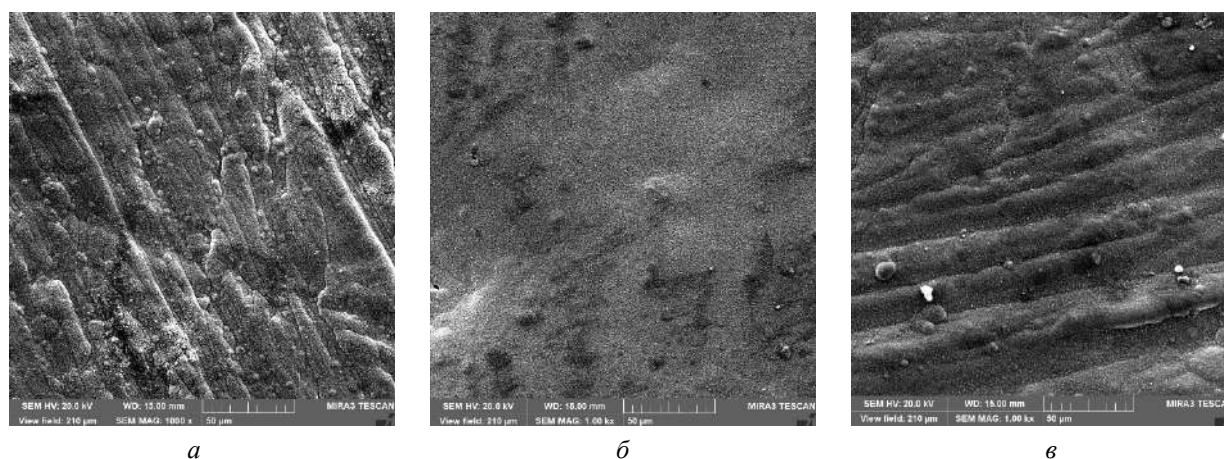


Рис. 1. Микроструктура покрытий сплава цинк-никель с добавлением с разным соотношением ионов цинка к никелю при соотношении 1/1 (а), 1/2 (б) и 1/3 (в)

Концентрация никеля в покрытиях, осаждённых из электролита 1, достигает 6,4 мас. %, цинка — 93,6 мас. %. Увеличение концентрации никеля в электролите 2 сильно влияет на изменение состава покрытия: при той же плотности тока были получены покрытия с концентрацией никеля 9,4 мас. %, цинка — 90,6 мас. %.

цинка — остальное. Это происходит из-за эффекта аномального соосаждения [7]. Влияние плотности тока на форму зерна проявляется в том, что при низких плотностях тока зёрна имеют округлую форму, а при более высоких — наблюдается тенденция к образованию кристалловидных поверхностей (по вертикали). Увеличение концентрации никеля в электролите 3 приводит к существенному изменению состава покрытия: концентрация никеля в покрытиях достигает 10,2 мас. %; цинка — 89,8 мас. %, но у покрытия изменяется морфологии поверхности (см. рис. 1).

После обработки в растворе хроматирования и нанесения полимерного слоя морфология поверхности выравнивается за счёт протравливания в растворе хроматирования (рис. 2). Морфология полимера представлена сшитыми тяжами (рис. 3).

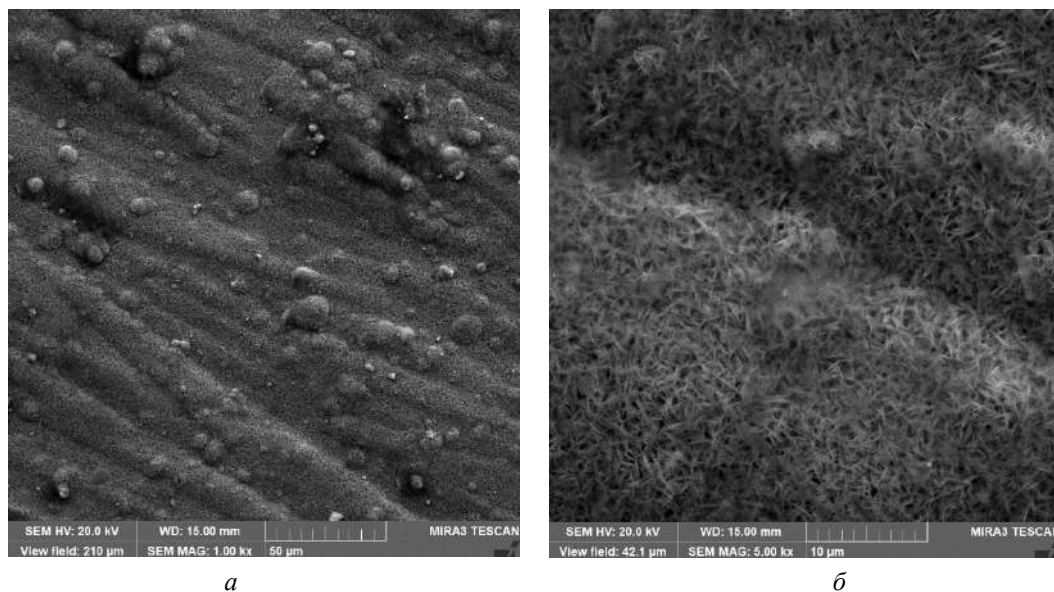


Рис. 2. Микроструктура покрытий сплава цинк-никель после обработки в растворе хроматирования и нанесения ПВС при увеличении 1,0 кх (а) и 5,0 кх (б)

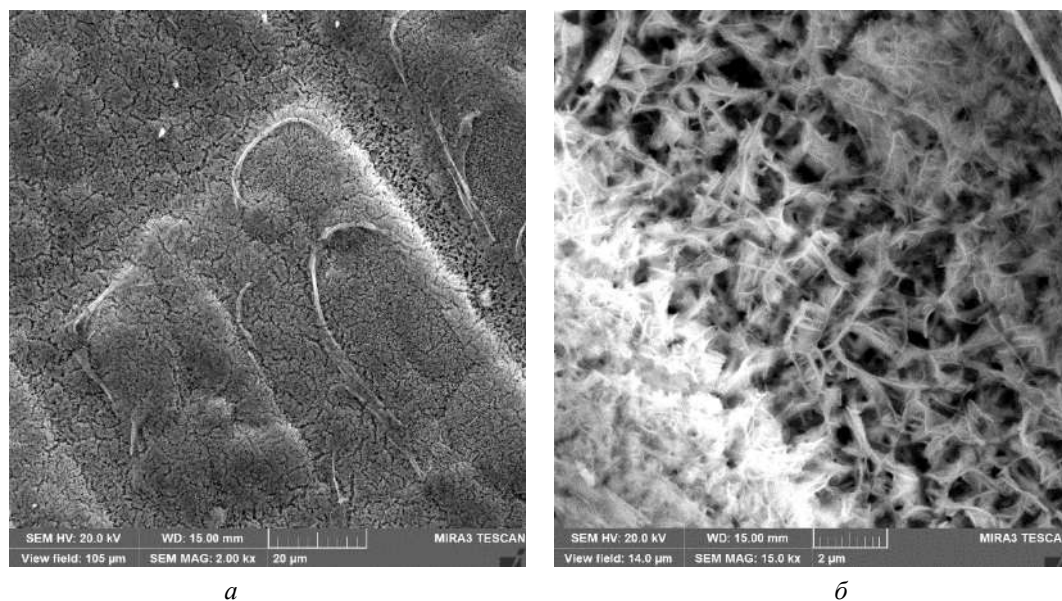


Рис. 3. Морфология покрытия с ПВС: при увеличении 2,0 кх (а) и 15,0 кх (б)

Стойкость цинк-никелевых образцов в камере солевого тумана при температуре 25 °С

Соотношение ионов цинка к ионам никеля в электролите	Исходный электролит	Хроматирование	Хроматирование и нанесение ПВС
	Количество часов в камере солевого тумана до появления белой коррозии		
	40	50	80
1/1	110	200	250
1/2	145	240	290
1/3	180	270	320

По результатам испытания в камере солевого тумана (табл.) можно сделать оценку коррозионной устойчивости многослойных покрытий. Более стойкими к коррозии являются мелкокристаллические покрытия, полученные из электролитов с высоким содержанием ионов никеля, обработанные в растворе хроматирования и покрытые полимером. Многослойные покрытия показывают результаты лучше, чем чистые металлические. Это обусловлено наличием межзерновых трещин у простых покрытий, у многослойных покрытий эти трещины закрыты и, как следствие, коррозия проходит в других местах.

Выводы

Методами рентгенофазового анализа, электронной сканирующей металлографии изучено влияние структуры покрытия на коррозионную стойкость в камере солевого тумана в покрытиях Zn-Ni. Показано, что изменение условий осаждения покрытий приводит к сильному изменению их морфологии. Выявлено, что изменение условий осаждения покрытий, в свою очередь, приводит к изменению фазового состава покрытия. Установлено, что большей коррозионной устойчивостью обладают покрытия с мелкокристаллической морфологией, имеющие в составе фазу $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$.

Список источников

1. Сайфуллин Р. С. Композиционные покрытия и материалы. М., 1977. 270 с.
2. Регламент (ЕЕС) № 1907/2006 Европейского Парламента и Совета ЕС, касающийся правил регистрации, оценки, санкционирования и ограничения химических веществ (REACH) // Справ.-поисков. система «Гарант». URL: <https://base.garant.ru/2571336/> (дата обращения: 12.09.2023).
3. Проскуркин Е. В., Попович В. А., Мороз А. Т. Цинкование. М., 1988. 528 с.
4. Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С., Бык Т. В. Формирование, структура и свойства электрохимически осаждаемых цинк-никелевых сплавов // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. 2003. Вып. 2. С. 100–110.
5. Защитные покрытия сплавом цинк-никель / Э. Баптишта [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. Т. 20, № 1. С. 29–31.
6. Электроосаждение функциональных цинк-никелевых плёнок / А. А. Майзелис [и др.] // Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы докладов Междунар. науч.-техн. конф. Minsk: BSTU, 2017. С. 190–193.
7. Штин С. В., Габидулин В. В., Юсупова Л. И. Исследование состава и структуры цинк-никелевых покрытий, осаждённых из слабокислого электролита на железный подслои // Вестник Южно-Уральского гос. ун-та. Сер. Металлургия. 2016. Т. 16, № 4. С. 147–153.
8. Магомедова Э. А. Электроосаждение сплава цинк-никель из аминоклоридных и аминокусусных электролитов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.03. Пенза, 2002. 21 с.

References

1. Sayfullin R. S. *Kompozicionnye pokrytiya i materialy* [Composite coatings and materials]. Moscow, 1977, 270 p.
2. *Reglament (EES) № 1907/2006 Evropejskogo Parlamenta i Soveta ES, kasayushchiysya pravil registracii, ocenki, sankcionirovaniya i ogranicheniya himicheskikh veshchestv (REACH)* [Amendment to the European Union chemical regulation REACH (EC) No 1907/2006 on the production and turnover of chemicals, testing products (adopted by the European Commission from December 2011)]. Available at: <https://base.garant.ru/2571336/> (accessed 12.09.2023).
3. Proskurkin E. V., Popovich V. A., Moroz A. T. *Cinkovanie* [Zinc plating]. Moscow, 1988, 528 p.
4. Gajewskaia T. V., Tsybul'skaya L. S., Byk T. V. Formirovanie, struktura i svoystva elektrokhimicheskikh osazhdaemykh cink-nikelevykh splavov [Formation, structure and properties of electrochemically deposited zinc-nickel alloys]. *Himicheskie problemy sozdaniya novykh materialov i tekhnologiy* [Chemical Problems of Creating New Materials and Technologies], 2003, Vol. 2, pp. 100–110. (In Russ.).
5. Baptista E., Praikshat P., Rösch M., Serov A. N. Zashchitnye pokrytiya splavom cink-nikel' [Protective coatings with zinc-nickel alloy]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverhnosti* [Galvanotechnics and surface treatment], 2012, Vol. 20, No. 1, pp. 29–31. (In Russ.).
6. Maiselis A. A., Artemenko V. M., Bayrachny B. I., Lyubimov, A. I., Proglada S. A., Kaplun A. V. Elektroosazhdenie funktsional'nykh cink-nikelevykh plyonok [Electrodeposition of functional zinc-nickel films]. *Sovremennyye elektrokhimicheskiye tekhnologii i oborudovanie: materialy dokladov Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [Modern electrochemical technologies and equipment: Proceedings of the international scientific and technical conference. Minsk, BSTU, 2017, pp. 190–193.
7. Shtin S. V., Gabidulin V. V., Yusupova L. I. Issledovanie sostava i struktury cink-nikelevykh pokrytij, osazhdyonnykh iz slabokislogo elektrolita na zheleznyy podsloy [Study of the Composition and Structure of Zinc-Nickel Coatings Deposited from Weakly Acidic Electrolytes at Iron Sublayer]. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Metallurgiya* [Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy], 2016, Vol. 16, No. 4, pp. 147–153. (In Russ.).
8. Magomedova E. A. *Elektroosazhdenie splava cink-nikel' iz aminohloridnykh i aminouksusnykh elektrolitov. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Electrodeposition of zinc-nickel alloy from amino-chloride and Aminoacetic electrolytes. PhD (Engineering) Abstract Diss.]. Penza, 2002, 22 p.

Информация об авторах

Д. В. Зиневич — аспирант;

А. М. Кузей — доктор технических наук, заведующий лабораторией физики-поверхностных явлений.

Information about the authors

D. V. Zinevich — Postgraduate Student;

A. M. Kuzey — Dr. Sc. (Engineering), Head of the Laboratory of Physics-Surface Phenomena.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 54.056:546.02
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.029

ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ ГИДРОКСИАПАТИТЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Ю. О. Зобкова^{1✉}, Н. В. Петракова², О. В. Баранов³, А. А. Егоров⁴, В. С. Комлев⁵

^{1–5}Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

¹nyo.94@yandex.ru✉

Аннотация

Методом осаждения растворов солей нитратов кальция, церия и гидрофосфата аммония получены наноразмерные порошки гидроксиапатитов (ГА), содержащие ионы церия (Ce) в количестве 0, 0,09, 0,23 и 0,46 мас. %. Изучены структурно-морфологические характеристики и термическая стабильность в различных средах церийсодержащих ГА (Ce-ГА). Проведена оценка влияния количественного содержания и валентного состояния ионов Ce, а также условий термической обработки на люминесцентные свойства материалов.

Ключевые слова:

биокерамика, гидроксиапатит, церий, замещения, люминесцентные свойства

Благодарности:

исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 23-23-00640, <https://rscf.ru/project/23-23-00640>.

Финансирование:

грант Российского научного фонда № 23-23-00640, <https://rscf.ru/project/23-23-00640>.

Для цитирования:

Церийсодержащие гидроксиапатиты: синтез, структура и люминесцентные свойства / Ю. О. Зобкова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 182–188. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.029.

Original article

CERIUM-CONTAINING HYDROXYAPATITES: SYNTHESIS, STRUCTURE AND LUMINESCENT PROPERTIES

Yu. O. Zobkova¹, N. V. Petrakova², O. V. Baranov³, A. A. Egorov⁴, V. S. Komlev⁵

^{1–5}Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the RAS, Moscow, Russia

¹nyo.94@yandex.ru

Abstract

In the work, nanopowders of hydroxyapatites (HA), containing 0, 0.09, 0.23 and 0.46 wt. % cerium ions (Ce), were obtained by precipitation of solutions of calcium nitrate, cerium nitrate and ammonium hydrophosphate. Structural and morphological characteristics, and thermal stability in various media of cerium-containing HA (Ce-HA) were studied. The influence of the quantitative content and valence state of Ce ions, as well as the conditions of heat treatment on the luminescent properties of materials has been evaluated.

Keywords:

bioceramics, hydroxyapatite, cerium, doping, luminescence

Acknowledgments:

the research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation No. 23-23-00640, <https://rscf.ru/project/23-23-00640>.

Funding:

Russian Science Foundation grant No. 23-23-00640, <https://rscf.ru/project/23-23-00640>.

For citation:

Cerium-containing hydroxyapatites: synthesis, structure and luminescent properties / Y. O. Zobkova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 182–188. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.029.

Введение

Современные стратегии регенеративной медицины направлены на решение социально значимых проблем, связанных с лечением и профилактикой наиболее распространённых острых заболеваний, а также на повышение терапевтической и диагностической эффективности их лечения. В области

биоматериаловедения последнее время ведётся активная разработка синтетических остеопластических материалов с функциональной активностью, направленной на усиление процессов регенерации костной ткани, возможностью адресной доставки лекарственных препаратов в поражённую зону, а также на обеспечение других функций, таких как оптические свойства. Материалы на основе фосфатов кальция являются наиболее перспективными для использования в реконструктивной хирургии и инженерии костной ткани. Фосфаты кальция (ФК), в частности гидроксиапатит (ГА), по фазовому и химическому составу являются аналогами минерального компонента костной ткани человека, обладают превосходной биосовместимостью и биологической активностью. Химическое допирование кристаллической структуры ФК ионами, несущими разнонаправленные свойства, — один из способов функционализации предназначенных для регенерации костной ткани материалов [1–4].

Активно развивающимся направлением в изучении изоморфного замещения ФК является использование редкоземельных элементов (РЗЭ), обладающих высоким химическим сродством к кальцию в биомолекулах и тканях и уникальными оптическими, магнитными и каталитическими свойствами. В настоящее время РЗЭ являются перспективными визуализирующими агентами в области биоимиджинга для диагностики и лечения повреждённых органов и тканей благодаря их способности к люминесценции в широком диапазоне электромагнитного излучения, узкой ширине полосы излучения, фотохимической стабильности и длительному времени жизни излучения. Эта особенность в сочетании с присущими им биологическими свойствами делает их перспективными для применения в медицине, в том числе в терапии, визуализации и диагностике [5, 6].

Ионы редкоземельного церия обладают рядом уникальных для медицины свойств: антибактериальным, антиоксидантным и противоопухолевым действием. Отличительной особенностью этого элемента является его переходная валентность: (III), (IV), которая влияет на свойства его соединений, в том числе каталитические и оптические. Экранированный ион Ce (III) способен к фотолюминесценции при УФ-облучении, тогда как Ce (IV) способен только к активному поглощению. Включение ионов церия (III) в структуру биосовместимого материала позволит наделить его характерными для элемента свойствами.

Ионы церия и кальция имеют близкие размеры ионных радиусов и значения координационных чисел, что является основным условием для изоморфного замещения, однако для успешного включения допанта в структуру ФК требуется учитывать не только значения ионных радиусов и координационного окружения допанта и матрицы, но и валентность, схему зарядовой компенсации, пространственное размещение, механизм изоморфизма. В связи с этим настоящая работа посвящена изучению процессов частичного замещения ионов кальция на ионы церия в ГА и установлению влияния содержания церия на свойства полученных материалов [7–10].

Материалы и методы

Синтез порошков проводили химическим осаждением, используя растворы нитрата кальция, нитрата церия и гидрофосфата аммония. Церий вводили в количестве 0,1, 0,25 и 0,5 мол. % от количества кальция, соблюдая атомное соотношение $(Ca + Ce)/P = 1,67$. Синтез проводили при постоянном перемешивании, при комнатной температуре и pH среды $11 \pm 0,5$. Полученный осадок подвергали старению в течении 7 сут, затем фильтровали, промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе при температуре 70 °C и просеивали через капроновое сито с размером ячейки 100 мкм.

Термическую обработку порошков проводили при различных условиях: окислительную среду достигали при помощи обжига в печах с SiC-нагревателями в воздушной среде при температуре 1300 °C; мягкую восстановительную среду — посредством горячего прессования (ГП) порошков в печи горячего прессования Thermal technology Inc HP 250-3560-20 в углеродной пресс-форме в атмосфере аргона при давлении 30 МПа и температуре до 1200 °C.

Полученные материалы аттестовывали комплексом методов: с помощью аналитического метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP) на атомно-эмиссионном спектрометре Optima 5300DV (PerkinElmer Inc, США) определяли количественное содержание Ca, P

и Се; с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота БЭТ определяли площадь удельной поверхности ($S_{уд}$) порошков; наличие характерных функциональных групп исследовали с помощью вакуумного ИК-спектрометра Vertex 70V (Bruker, США); оценку морфологии полученных порошков проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-1011, (JEOL Ltd., Япония); исследование фазового состава и термической стабильности материалов выполняли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометрах Shimadzu XRD-6000 и Rigaku Ultima IV. Спектры фотолуминесценции (ФЛ) образцов регистрировали с помощью спектрометра Perkin Elmer LS55.

Результаты и их обсуждение

Порошки церийсодержащих гидроксипапатитов (Се-ГА) после синтеза отвечали структуре аморфного фосфата кальция (АФК), согласно результатам ИК-спектроскопии (рис. 1). По результатам химического анализа установлено, что церий входит в состав материала практически в полной мере от расчётного, что составляет 0, 0,09, 0,23 и 0,46 мас. %. Порошки ГА-0 сложены частицами эллипсоидной формы, введение ионов Се приводит к изменению формы частиц до игольчатой, при этом порошки более склонны к агломерации. По данным метода БЭТ, средний размер частиц составил 13–15 нм.

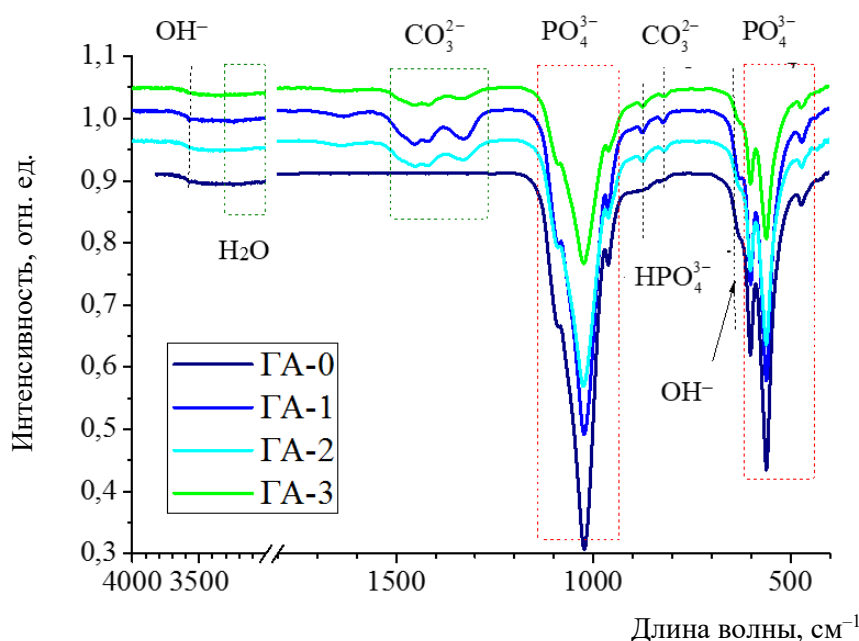


Рис. 1. ИК-спектры порошков Се-ГА после синтеза

Согласно результатам рентгенофазового анализа, порошки Се-ГА, термообработанные при 1300 °С в окислительной среде, отвечают структуре ГА (рис. 2а). Введение ионов церия в количестве 0,09 мас. % и выше приводит к образованию фазы диоксида церия (CeO_2), количество которой увеличивается с повышением содержания церия в материале. При синтезе ионы Се вводятся через раствор нитрата Се (3+), с последующей термической обработкой на воздухе протекают процессы окисления ионов Се (3+) до Се (4+) с формированием фазы CeO_2 . Расчёты параметров кристаллической решетки a и c порошков Се-ГА, термообработанных при 1300 °С в окислительной среде, показали незначительное изменение элементарной ячейки с введением ионов церия в состав и последующим повышением его количества. При этом на микроструктурах керамики на основе ГА, содержащего 0,46 мас. % церия (ГА-3), полученной обжигом при тех же условиях, отмечено наличие областей фазы CeO_2 , слагаемых частицами другой морфологии. Согласно результатам ЭДА, содержание ионов Се в этих областях выше, чем в материале (рис. 2б).

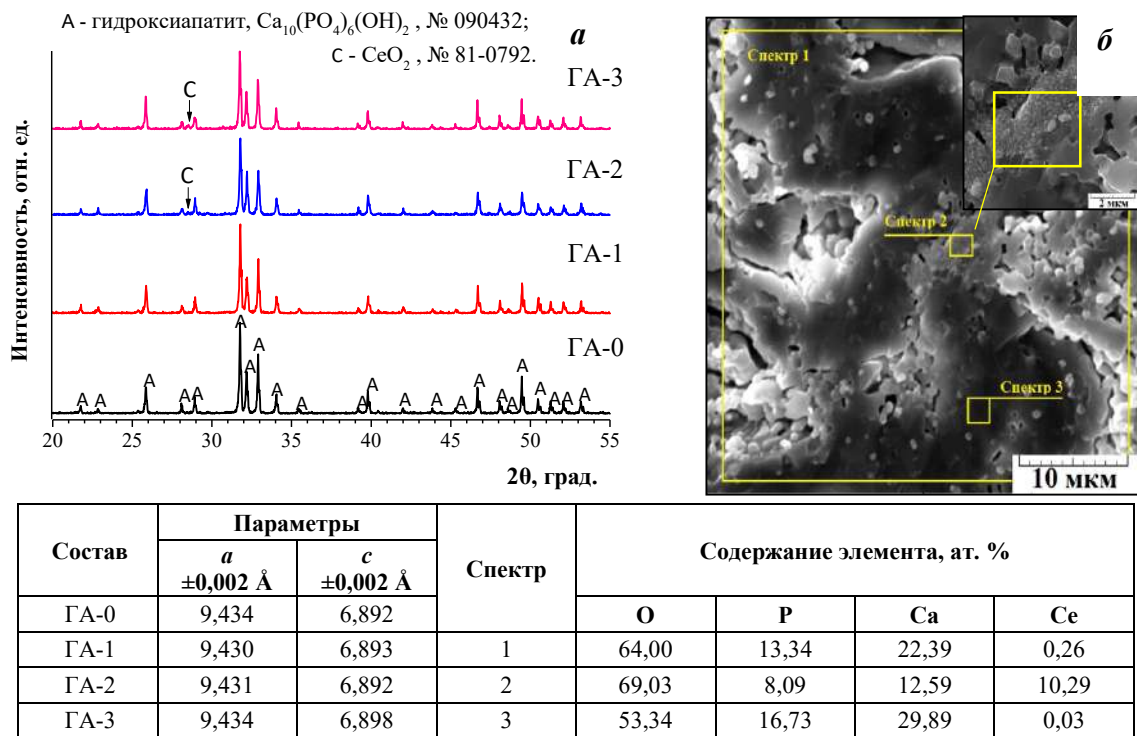


Рис. 2. Характеристики материалов на основе Се-ГА, термообработанных при 1300 °С в окислительной среде: *а* — дифрактограммы порошков и параметры кристаллической решётки; *б* — СЭМ-изображение поверхности скола керамики СеГА-0,5 и результаты ЭДА

Таким образом, можно предположить, что после синтеза были получены порошки аморфного фосфата кальция, характеризующиеся атомным соотношением $(Ca + Ce)/P = 1,67$, содержащие ионы Се (3+) в количестве 0, 0,09, 0,23 и 0,46 мас. %. Последующая термическая обработка при 1300 °С в окислительной среде, необходимая для формирования фазы ГА, приводит к окислению Се (3+), формированию фазы СеО₂, что не позволяет получить монофазный продукт.

Параметры кристаллической решётки ГА-2 и ГА-3, полученных при ГП

Температура, °С	ГА-2		ГА-3	
	<i>a</i> ± 0,002, Å	<i>c</i> ± 0,002, Å	<i>a</i> ± 0,002, Å	<i>c</i> ± 0,002, Å
900	9,374	6,867	9,416	6,880
1000	9,407	6,885	9,418	6,882
1100	9,414	6,880	9,415	6,878
1200	9,419	6,880	9,417	6,882

Предотвратить окисление Се (3+) возможно посредством использования восстановительной или защитной среды в процессе термообработки материала. В настоящей работе использовали метод горячего прессования в углеродной пресс-форме в среде аргона при температуре 900, 1000, 1100 и 1200 °С. Посредством ГП были получены монофазные ГА-материалы, стабильные до 1200 °С. Согласно результатам расчёта параметров кристаллической решётки (табл.), установлено, что параметры *a* и *c* для ГА-2 с ростом температуры ГП от 900 до 1000 °С резко возрастают, затем происходит их монотонный рост. Тенденции изменения размеров кристаллической решётки связаны с вхождением иона Се (3+), имеющего больший, чем Са (2+), ионный радиус (до 1000 °С) и с последующим его

перераспределением с ростом температуры (выше 1000 °С). Для ГА-3 с ростом температуры параметры a и c изменяются незначительно и приближаются к значениям для ГА-2 при 1200 °С. Возможно, встраивание иона Се (3+) происходит при температуре 900 °С, выше которой его положение не меняется.

При изучении возможности вхождения церия в кристаллическую решётку ГА матрицы одним из важных критериев является наличие у материала люминесцентных свойств. Интенсивность фотолюминесценции Се (3+) значительно выше, чем Се (4+), таким образом, по интенсивности свечения материала можно судить о валентности ионов церия в составе материала. На рис. 3а представлены ФЛ-спектры порошков Се-ГА после синтеза, они имеют сложный вид, характерный для собственной люминесценции ГА. Присутствуют пики с максимумами при 420 и 490 нм, которые отвечают переходам $5d-2F_{5/2}$ и $5d-2F_{7/2}$ в ионизированном Се (3+). Так как свечение ионов Се (3+) и ГА лежит в одном диапазоне длины волны, введение ионов церия способствует изменению интенсивности свечения матрицы, но не приводит к появлению дополнительных спектральных полос. Установлено, что введение ионов Се и увеличение его количества до 0,23 мас. % приводит к повышению интенсивности ФЛ ГА. Дальнейшее повышение концентрации до 0,46 мас. % приводит к снижению уровня свечения, что можно связать с эффектом концентрационного гашения. Наличие люминесцентных свойств ГА и их зависимость от концентрации допанта даёт основание полагать, что ионы церия в порошках после синтеза находятся в трёхвалентном состоянии. Получение керамики обжигом в окислительной среде при температуре 1300 °С сопровождается окислением Се (3+) → (4+) и его высвобождением из структуры с формированием фазы СеО₂, которая не люминесцирует при УФ-облучении (рис. 3б). В восстановительных условиях (ГП) церий перераспределяется в решётке ГА, сохраняя трёхвалентное состояние, что отражается в повышении интенсивности свечения материалов (рис. 3в).

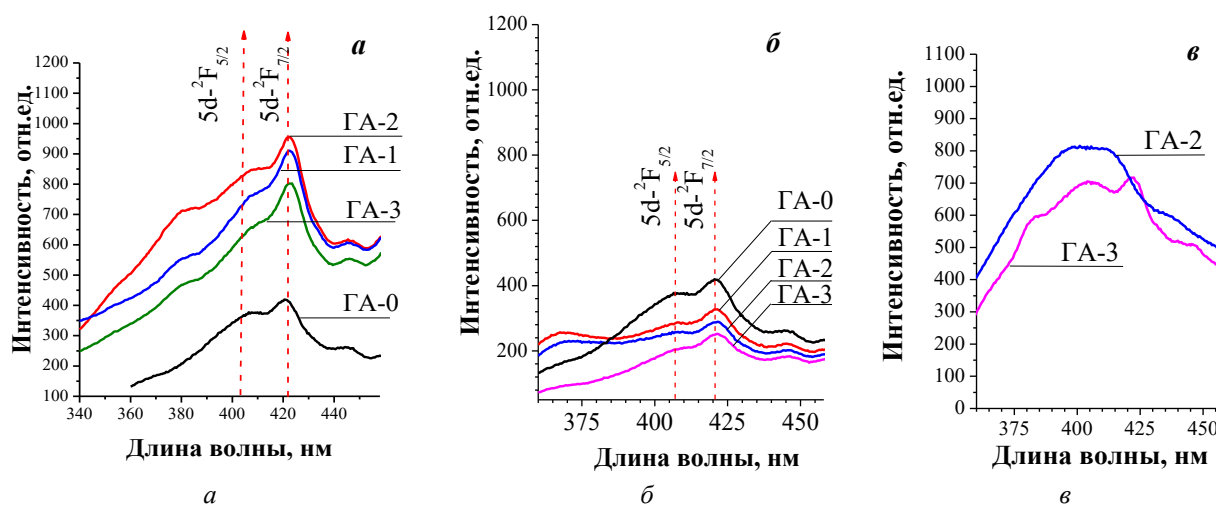


Рис. 3. ФЛ-спектры Се-ГА: а — порошков после синтеза; б — порошков, термообработанных при 1300 °С в окислительной среде; в — керамики, полученной ГП при температуре 1000 °С

Выводы

Осаждением из растворов получены наноразмерные порошки церийсодержащих гидроксиапатитов с содержанием церия 0, 0,09, 0,23 и 0,46 мас. %. Средний размер (13–15 нм) и вытянутая форма частиц незначительно изменяются в зависимости от концентрации допанта. Полученные порошки церийсодержащего ГА обладают люминесцентными свойствами в фиолетово-синем спектре, при этом в ряду концентраций допанта интенсивность люминесценции Се-ГА растёт и снижается за счёт концентрационного гашения (при содержании Се 0,46 мас. %). Процессы изоморфного замещения ионов кальция на ионы церия в ГА зависят от атмосферы и температуры обработки: в воздушной среде

церий окисляется и сегрегируется в отдельную фазу CeO_2 , в восстановительной среде образуется монофазный материал на основе ГА с преимущественным содержанием Ce (3+). Такие материалы характеризуются интенсивным фотолюминесцентным свечением.

Список источников

1. Hench L. L. Bioceramics: from concept to clinic // J. Am. Ceram. Soc. 1991. Vol. 74. P. 1487–1510.
2. Doremus R. H. Review: bioceramics // J. Mater. Sci.: Mater. Eng. 1992. Vol. 27. P. 285–297.
3. Баринов С. М., Комлев В. С. Подходы к созданию пористых материалов на основе фосфатов кальция, предназначенных для регенерации костной ткани // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 4. С. 383–391.
4. Баринов С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 204 с.
5. Uskoković V. Ion-doped hydroxyapatite: An impasse or the road to follow? // Ceramics International. 2020. Vol. 46. P. 11443–11465.
6. Rare earth element doped hydroxyapatite luminescent bioceramics contrast agent for enhanced biomedical imaging and therapeutic applications / S. Mondal [et al.] // Ceramics International. 2020. Vol. 46, No. 18. P. 29249–29260.
7. Церийсодержащие гидроксипатиты с люминесцентными свойствами / Ю. О. Никитина [и др.] // Журнал неорганической химии. 2021. Т. 66, № 8. С. 951–957.
8. Copper and cerium co-substituted hydroxyapatite: powders synthesis and sintering / Y. O. Nikitina [et al.] // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 848. P. 012061.
9. Phases formation in cerium-doped hydroxyapatite / N. V. Petrakova [et al.] // J. Physics: Conference Series. 2021. Vol. 1942, No. P. 012036.
10. Термическая стабильность и люминесцентные свойства церийсодержащего трикальцийфосфата / Ю. О. Никитина [и др.] // Неорганические материалы. 2023. Т. 59, № 4. С. 408–418.

References

1. Hench L. L. Bioceramics: from concept to clinic. Journal of the American Ceramic Society, 1991, Vol. 74, pp. 1487–1510.
2. Doremus R. H. Review: bioceramics. Journal of Materials Science: Materials in Engineering's, 1992, Vol. 27, pp. 285–297.
3. Barinov S. M., Komlev V. S. Podhody k sozdaniyu poristyh materialov na osnove fosfatov kal'ciya, prednaznachennyh dlya regeneracii kostnoj tkani [Approaches to the fabrication of calcium phosphate-based porous materials for bone tissue regeneration]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2016, Vol. 52, No. 4, pp. 383–391. (In Russ.).
4. Barinov S. M., Komlev V. S. *Biokeramika na osnove fosfatov kal'ciya* [Bioceramics based on calcium phosphates]. Moscow, Nauka, 2005, 204 p.
5. Uskoković V. Ion-doped hydroxyapatite: An impasse or the road to follow? Ceramics International, 2020, Vol. 46, pp. 11443–11465.
6. Mondal S., Nguyen V. T., Park S. Choi J., Vo T. M. T., Shin J. H., Kang Y.-H., Oh J. Rare earth element doped hydroxyapatite luminescent bioceramics contrast agent for enhanced biomedical imaging and therapeutic applications. Ceramics International, 2020, Vol. 46, No. 18, pp. 29249–29260.
7. Nikitina Yu. O., Petrakova N. V., Demina A. Yu., Kozyukhin S. A., Lysenkov A. S., Barinova S. M., Komlev V. S. Cerijsoderzhashchie gidroksiapatity s lyuminescentnymi svojstvami [Cerium-Containing Hydroxyapatites with Luminescent Properties]. *Zhurnal neorganicheskoy himii* [Russian Journal of Inorganic Chemistry], 2021, Vol. 66, No. 8, pp. 1067–1072. (In Russ.).
8. Nikitina Y. O., Petrakova N. V., Egorov A. A., Titov D. D., Ashmarin A. A., Barinov S. M., Komlev V. S. Copper and cerium co-substituted hydroxyapatite: powders synthesis and sintering. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, Vol. 848, pp. 012061.

9. Petrakova N. V., Nikitina Yu. O., Egorov A. A., Titov D. D., Baranov O. V., Barinov S. M., Komlev V. S. Phases formation in cerium-doped hydroxyapatite. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, Vol. 1942, No. 1, pp. 012036.
10. Nikitina Yu. O., Petrakova N. V., Kozyukhin S. A., Sirotkin V. P., Konovalov A. A., Kargin Yu. F., Barinov S. M., Komlev V. S. Termicheskaya stabil'nost' i lyuminescentnye svoystva cerijsoderzhashchego trikal'cijfosfata [Thermal stability and luminescence properties of cerium-containing tricalcium phosphate]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2023, Vol. 59, No. 4, pp. 394–403. (In Russ.).

Информация об авторах

Юлия Олеговна Зобкова — кандидат технических наук, младший научный сотрудник;

Наталья Валерьевна Петракова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

Олег Витальевич Баранов — младший научный сотрудник;

Алексей Александрович Егоров — кандидат технических наук, научный сотрудник;

Владимир Сергеевич Комлев — член-корреспондент РАН, доктор технических наук, директор ИМЕТ РАН.

Information about the authors

Yulya O. Zobkova — PhD (Engineering), Junior Researcher;

Natalya V. Petrakova — PhD (Engineering), Senior Researcher;

Oleg V. Baranov — Junior Researcher;

Alexey A. Egorov — PhD (Engineering), Researcher;

Vladimir S. Komlev — Corresponding Member RAS, Dr. Sc. (Engineering), Director.

Статья поступила в редакцию 02.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.

The article was submitted 02.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 579.22, 579.26
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.030

БАКТЕРИАЛЬНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ХРОМАТОВ. ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ ШТАММОВ В СИСТЕМАХ БИООЧИСТКИ

Александр Викторович Игнатенко¹, Татьяна Владимировна Хижняк²

^{1,2}Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского, ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия

¹ignatenko5aiav@gmail.com

²tanya_khijniak@mail.ru

Аннотация

Представлены результаты исследования нового хроматвосстанавливающего штамма бактерии рода *Salisediminibacterium* MB1000, выделенного из осадков солёных щелочных озёр Кулундинской степи (Алтайский край). Определены оптимальные условия роста и восстановления хромата в зависимости от температуры, pH среды, солёности и соотношения солей. Показана возможность масштабирования процесса хроматредукции в лабораторном биореакторе. Рассчитана средняя скорость процесса восстановления хромата.

Ключевые слова:

хром, биоредукция, *Salisediminibacterium*

Финансирование:

работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Для цитирования:

Игнатенко А. В., Хижняк Т. В. Бактериальное восстановление хроматов. Возможность применения новых штаммов в системах биочистки // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 189–195. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.030.

Original article

BACTERIAL REDUCTION OF CHROMATE. APPLICATION OF NEW STRAINS IN THE BIOREMEDIATION SYSTEMS

Alexandr V. Ignatenko¹, Tatiana V. Khijniak²

^{1,2}Winogradsky Institute of Microbiology, Federal Research Centre of Biotechnology of RAS, Moscow, Russia

¹ignatenko5aiav@gmail.com

²tanya_khijniak@mail.ru

Abstract

This paper presents the results of a study of a new chromate-reducing strain of the bacterium genus *Salisediminibacterium* MB1000 isolated from sediments of salt alkaline lakes of the Kulunda steppe (Altai, Russia). Optimal conditions for growth and chromate reduction have been determined depending on temperature, pH of the medium, salinity and salt ratio. The possibility to scale up the chromate reduction process in a laboratory bioreactor is shown. The average speed of the chromate reduction process is calculated.

Keywords:

chromium, bioreduction, *Salisediminibacterium*

Funding:

the work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

For citation:

Ignatenko A. V., Khijniak T. V. Bacterial reduction of chromate. Application of new strains in the bioremediation systems // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 189–195. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.030.

Введение

Хром — ценный поливалентный тяжёлый металл, широко используемый в промышленности. Основными потребителями выступают тяжёлое и среднее машиностроение, химическое и кожевенное производства [1]. Особенно важную роль хром играет в гальванических процессах, выступая важной добавкой, повышающей коррозионную стойкость сплавов. Основной природный источник хрома —

ультраосновные горные породы. Наиболее распространёнными минералами являются стихтит, крокоит, уваровит и группа хромшпинелидов-хромитов [2]. Согласно работе [3], общемировые подтверждённые запасы хромовых руд составляют 2,5 млрд т. Большая часть подтверждённых запасов сосредоточена в ЮАР (70 %), Казахстане (12,5 %) и Зимбабве (5,6 %). В мировом производстве товарной хромовой руды ведущую роль играет ЮАР (38,7 %), Индия (20,6 %) и Казахстан (17,6 %). При этом в России на рубеже 2000–2010 гг. ежегодно потреблялось более 1 млн т хромовой руды, при собственном производстве от 0,3 до 0,6 млн т в год. Образующийся дефицит покрывался импортом из Турции и Казахстана. Следовательно, технологии, связанные с обработкой и переработкой хромосодержащих руд, сплавов и материалов, должны быть направлены на минимизацию потерь хрома с отходами. По некоторым оценкам, ежегодно в мире образуется более 2 млн т хромосодержащих отходов [4].

Помимо экономических потерь при выбросах хромосодержащих отходов, соединения хрома являются токсичными для живых организмов [5–6]. В окружающей среде в зависимости от условий широко распространёнными являются стабильные шести- и трехвалентные формы хрома, наиболее токсичной и канцерогенной является шестивалентная (Cr (VI)), преобладающая в промышленных отходах. Образуя хорошо растворимые и устойчивые оксианионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$, Cr (VI) способен мигрировать с водными потоками, загрязняя обширные территории почв, водоёмов и грунтовых вод, в то же время соединения трёхвалентного хрома (Cr (III)) образуют малорастворимые и, следовательно, малоподвижные гидроксиды и связываются с минеральными компонентами почв. Всё это снижает токсичность соединений трёхвалентного хрома.

Реакция восстановления Cr (VI) до Cr (III) лежит в основе большинства методов очистки отходов и загрязнённых территорий, однако под действием восстановителей, таких как органические соединения, Fe (II), Mn (II) и др., Cr (III) способен окисляться в почвах и водоёмах до Cr (VI) [7]. Поэтому очистка загрязнённых территорий путём восстановления токсичного Cr (VI) без удаления загрязнённого материала не может гарантировать от вторичного загрязнения через некоторый промежуток времени. Особенно важным становится недопущение попадания любых соединений хрома в окружающую среду. Для этого необходимо развивать технологии очистки сточных вод и промышленных отходов непосредственно на предприятиях или центрах переработки отходов и стоков. Биологические методы являются одним из перспективных направлений в этой области [5, 8].

К настоящему моменту известно довольно много видов бактерий, восстанавливающих шестивалентный хром [5–6, 9]. При pH 6,5–8,5 можно отметить следующие виды: *Micrococcus roseus*, *Desulfovibrio desulfuricans*, *D. vulgaris*, *Pseudomonas stutzeri*, *Ps. fluorescens*, *Ps. aurantiaca*, *Ps. aeruginosa*, *Ps. dechromaticans*, *Ps. putida*, *Escherichia coli*, *Agrobacterium radiobacter*, *Enterobacter cloacae*, *Aeromonas dechromatica*, *Bacillus cereus*, *B. subtilis*, *B. megaterium*, *Shewanella oneidensis*, *Cellulomonas sp.*, *Acenobacter calcoaceticus*, *Halomonas aquamarina*. В щелочных солёных условиях список много короче: *Cellulosimicrobium funkei* AR8, *P. saccharolyticum* LY10, *Halomonas sp.* M-Cr, *Halomonas chromatireducens*, *Acinetobacter*, *Bacillus subtilis*.

В ходе наших предыдущих исследований из накопительной культуры нитратредуцирующих бактерий был выделен хроматвосстанавливающий штамм MB1000, относящийся к филогенетической ветви бацилл рода *Salisediminibacterium*, обитающих в щелочных солёных осадках водоёмов [10]. Выделенный организм оказался способен восстанавливать Cr (VI) в щелочных солёных условиях. Были определены морфология, филогенетическое положение, влияние органических компонентов среды на рост и развитие культуры, а также возможные субстраты — доноры электронов и состав образующегося в процессе культивирования хромосодержащего органоминерального осадка. Установлено, что увеличение концентрации дрожжевого экстракта в среде увеличивает как скорость роста и восстановления Cr (VI), так и максимальную возможную концентрацию последнего в среде. В частности, на минеральных средах с добавкой 100 мг/л дрожжевого экстракта культура восстанавливала до 30 мг Cr/л за 3 сут в анаэробных условиях, что выгодно отличает её от других описанных ранее штаммов.

Целью данной работы стало уточнение ключевых параметров среды (pH, температура культивирования, солёность и соотношение ключевых минеральных компонентов среды) и масштабирование процесса биоредукции Cr (VI) культурой *Salisediminibacterium* MB1000 в простейших биореакторах объёмом до 1 л в аэробных и анаэробных условиях.

Материалы и методы

При работе со штаммом MB1000 использовались те же методы, что и в вышедшей ранее работе [10]. Концентрацию Cr (VI) определяли дифенилкарбазидным методом, оптическую плотность раствора при длине волны 600 нм — на спектрофотометре Eppendorf BioSpectrometr basic. В экспериментах использовали пенициллиновые флаконы объёмом 20 мл. Объём жидкой питательной среды составлял 8 мл, объём инокулята, предварительно выращенного на хромсодержащей среде, — 0,08 мл. Для создания анаэробных условий пенициллиновые флаконы, закрытые резиновыми пробками, вакуумировали и продували аргоном. Эксперименты проводились в трёхкратной повторности с использованием химического и биологического контроля (кроме экспериментов по масштабированию).

Состав основных минеральных компонентов для сред, использованных во всех экспериментах, представлен в таблице. Непосредственно перед посевом в среды стерильно добавляли, г/л: K_2HPO_4 — 0,5, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — 0,1, NH_4Cl — 0,1, K_2CrO_4 — 0,0225, дрожжевой экстракт — 0,1, лактат — 1, микроэлементы по Пфеннигу — 2 мл [11].

При определении диапазона и оптимума температуры роста культуры и восстановления Cr (VI), культивирование проводили в термостатах при температурах 10, 15, 20, 26, 30, 37, 42, 46 и 55 °C в анаэробных условиях; pH среды — 9,7.

Состав основных минеральных компонентов сред с указанием эксперимента, где они применялись, общей солёности по Na^+ и соотношения $([Na_2CO_3] + [NaHCO_3])/[NaCl]$

Соль, г/л	pH (1 М по Na ⁺)	Температура (1,5 М по Na ⁺)	Солёность (состав для среды 1 М по Na ⁺)			
	Соотношение ([Na ₂ CO ₃] + [NaHCO ₃])/[NaCl]					
	0,20	0,20	0,05	0,25	0,75	1,50
Na ₂ CO ₃	13,00	19,50	3,66	13,83	25,79	32,89
NaHCO ₃	4,00	6,00	0,97	3,66	6,81	8,69
NaCl	50,00	75,00	53,79	40,70	25,30	16,13

При определении диапазона и оптимума pH среды для создания необходимых значений в приготовленную среду, исходно имеющую pH 9,8, контролируя по pH-метру, добавляли для подщелачивания раствор 2 М NaOH, для подкисления — 2 М HCl. Полученные среды имели pH на начало эксперимента: 8, 8,5, 9, 9,5, 10, 10,4, 10,7 и 11. Культивирование проводили в анаэробных условиях при температуре 37 °C.

Эксперимент по определению оптимальной общей солёности и соотношения между карбонат/гидрокарбонат- и хлорид-ионами задумывался с целью поиска оптимального состава основных минеральных компонентов. Сомнения в оптимальности среды, использовавшейся для предыдущих экспериментов, основывались на значительном отличии её состава от природных рассолов, заливавших осадки, из которых штамм *Salisediminibacterium* MB1000 был выделен. В исследовании была проверена возможность роста и восстановления Cr (VI) при соотношениях $([Na_2CO_3] + [NaHCO_3])/[NaCl]$: 0,05, 0,25, 0,75, 1,5 и общей солёности для каждого из вариантов; 0,25, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5 и 4 М по Na^+ . Для расчёта состава сред различной солёности в рамках одного соотношения основных минеральных солей рассчитанный состав солей для 1 М по Na^+ (см. табл.)

кратно увеличивали или уменьшали. Показатель pH приготовленных сред, при необходимости, доводили до значений 9,5–10 растворами 2 М HCl и 2 М NaOH. Культивирование проводили в анаэробных условиях при температуре 37 °С.

При масштабировании процесса хроматредукции была выбрана среда культивирования с соотношением $([\text{Na}_2\text{CO}_3] + [\text{NaHCO}_3])/[\text{NaCl}] = 0,75$, солёностью 1,5, pH 10, температура — 37 °С. Было опробовано два варианта культивирования: накопительный и отливно-доливной. В первом в герметично закрытую бутылку объёмом 1 л (объём среды — 0,750 л) по мере восстановления акцептора электронов (хромата) добавляли свежую порцию концентрата K_2CrO_4 . В этом случае газообмена с окружающей средой не происходило и все продукты метаболизма накапливались в среде. Второй вариант: из литровой бутылки (объём среды — 0,800 л) по мере восстановления Cr (VI) проводили слив 200 мл культуральной жидкости с осадком после активного взмучивания, затем добавляли 200 мл свежей среды, содержащей хромат, при этом происходил газообмен с окружающей средой.

Результаты исследований

Результаты определения диапазона и оптимума роста культуры и восстановления Cr (VI) в зависимости от температуры и pH представлены ниже (рис. 1). Как следует из полученных результатов, штамм MB1000 способен расти и восстанавливать Cr (VI) при температуре от 20 до 46 °С и pH от 8 до 10,7. Оптимальными можно считать температуру около 37 °С и pH 9–10.

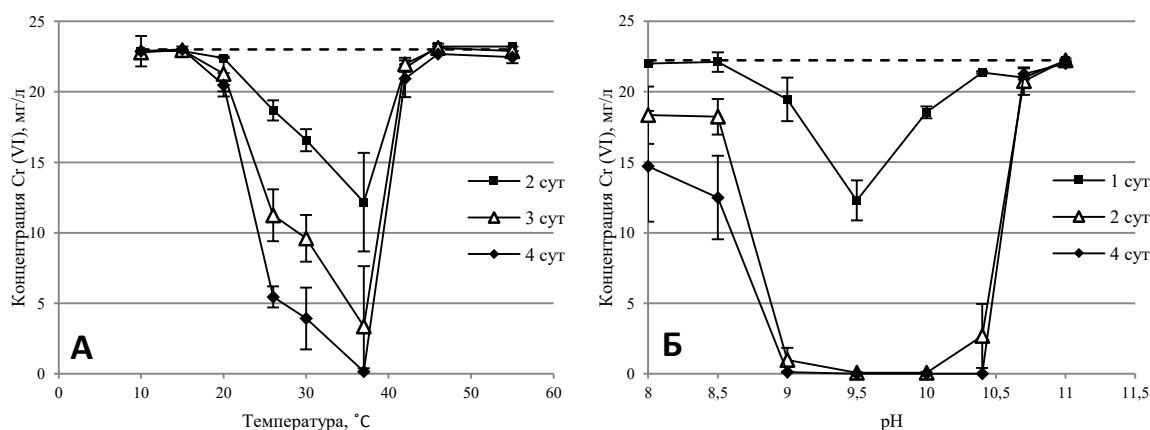


Рис. 1. Диапазон и оптимум роста штамма *Salisediminibacterium* MB1000 и восстановления Cr (VI) в зависимости от температуры (А) и pH (Б). Пунктиром обозначена начальная концентрация Cr (VI) в среде

Проведённые исследования по определению соотношения основных минеральных солей и общей солёности среды показали, что штамм MB1000 способен развиваться в широком диапазоне условий (рис. 2). Из полученных данных следует, что для восстановления Cr (VI) и роста культуры строго необходимо наличие в среде достаточного количества карбонатов. Так, при соотношении $([\text{Na}_2\text{CO}_3] + [\text{NaHCO}_3])/[\text{NaCl}]$, равном 0,05, роста культуры не наблюдали во всём исследованном диапазоне общей солёности. При увеличении доли карбонат- и гидрокарбонат-ионов до 0,25 рост бациллы и восстановление хромата наблюдали в диапазоне солёности от 1 до 3 М по Na^+ с оптимумом от 2 до 2,5 М.

Дальнейшее увеличение доли этих солей способствует расширению диапазона возможной для существования культуры солёности. При культивировании более 4 сут штамм *Salisediminibacterium* MB1000 был способен полностью восстанавливать исходные 22,5 мг Cr/л во всём диапазоне солёности больше 1 М по Na^+ в среде с соотношением $([\text{Na}_2\text{CO}_3] + [\text{NaHCO}_3])/[\text{NaCl}]$, равном 1,5 (см. рис. 2).

Эксперимент по созданию процесса восстановления Cr (VI) в лабораторных биореакторах показал возможность эффективного использования нового штамма *Salisediminibacterium* MB1000 и дальнейшего масштабирования как в аэробных, так и в анаэробных условиях.

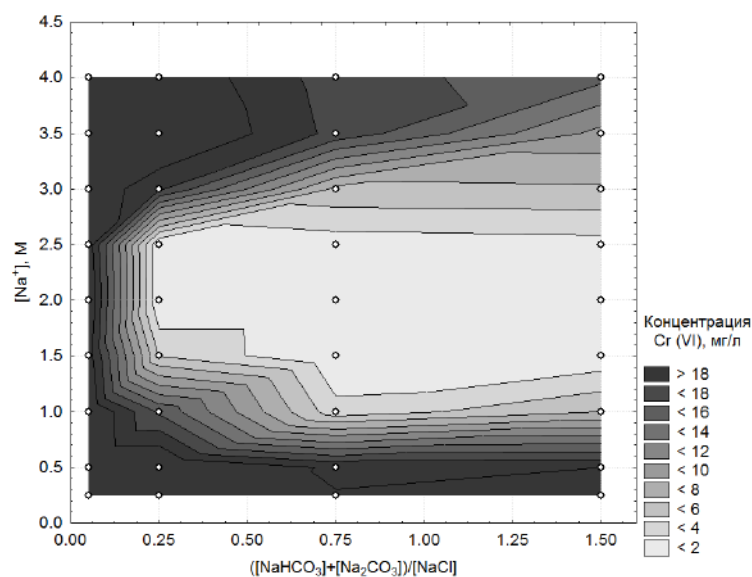


Рис. 2. Диаграмма концентрации Cr (VI) на вторые сутки культивирования в средах с различной солёностью по Na^+ и соотношением $([\text{Na}_2\text{CO}_3] + [\text{NaHCO}_3])/[\text{NaCl}]$. Диаграмма построена с помощью программы Statistica с использованием алгоритма 3D Wafer Plot. Изолинии построены с шагом 2 мг Cr/л. Узловыми точками отмечены полученные экспериментальные данные

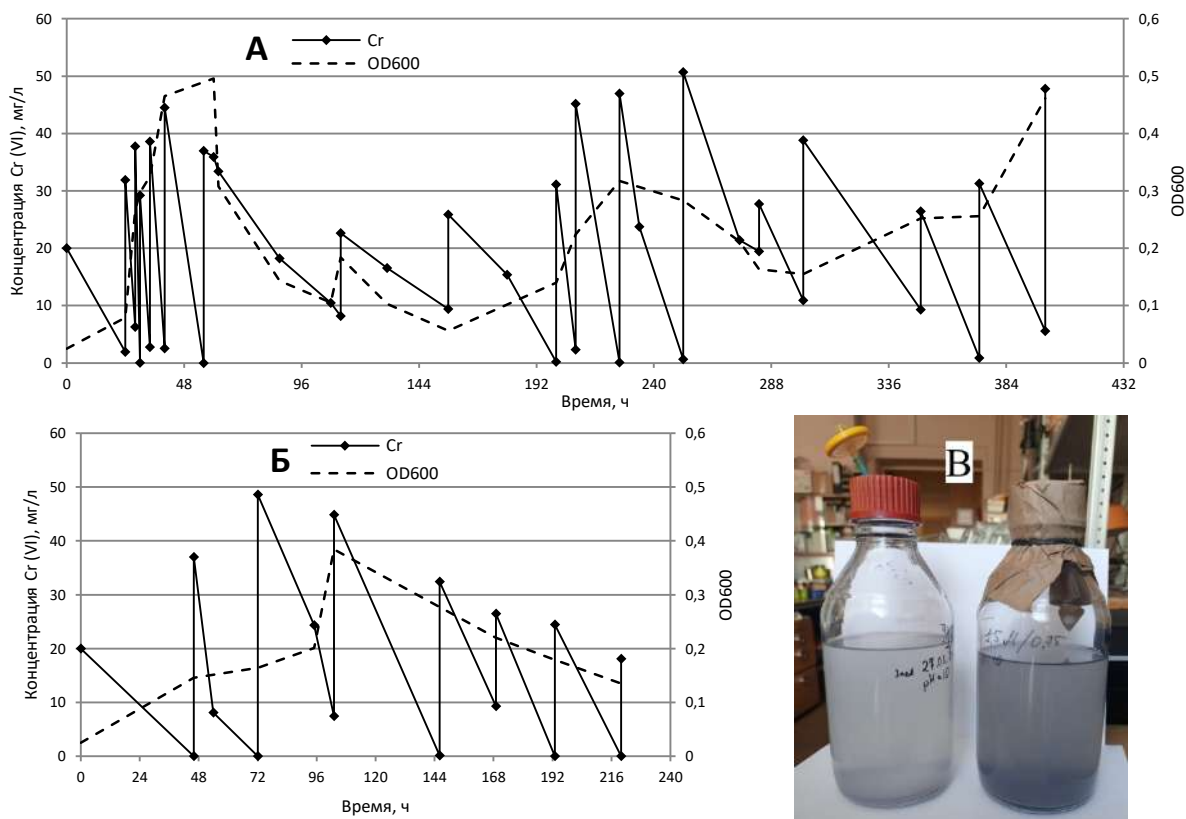


Рис. 3. Динамика роста и восстановления Cr (VI) в лабораторных биореакторах:
А — анаэробный накопительный биореактор; Б — аэробный отливно-доливной биореактор;
В — общий вид биореакторов накопительного (справа) и отливно-доливного (слева)

В накопительном анаэробном биореакторе удалось поддерживать жизнеспособность и активный процесс хроматредукции более 400 ч (рис. 3А). Суммарно, с момента начала эксперимента, культура восстановила 572 мг Cr (VI). Средняя скорость восстановления составила 1,90 мг Cr/л·ч. Максимальная скорость в момент активного роста, близкого к экспоненциальному, между 24 и 40 ч культивирования достигала 8,59 мг Cr/л·ч. Добавление концентрата в различных количествах показало, что при условии наличия всех необходимых для жизнедеятельности компонентов процесс способен идти до концентраций 50,7 мг Cr/л. Отметим, что после затормаживания процесса после 56 ч культивирования в среду были дополнительно внесены: лактат 1 г/л на 62 ч; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 0,1 г/л на 87 ч; K_2HPO_4 — 0,5 г/л на 108 ч; NH_4Cl — 0,1 г/л на 131 ч; микроэлементы по Пфеннигу — 2 мл/л на 156 ч. Однако действенный эффект оказало внесение дрожжевого экстракта из расчёта 0,1 мг/л на 180 ч культивирования. Позднее была сделана ещё одна добавка дрожжевого экстракта 0,05 мг/л на 283 ч культивирования. Важно отметить увеличение биомассы, о чём можно судить исходя из увеличения значений оптической плотности, и ускорение процесса хроматредукции после внесения дрожжевого экстракта. Наблюдается прямая корреляция между скоростью восстановления Cr (VI) и количеством биомассы. Восстановленный хром выпадает в осадок, который скапливается на дне (см. рис. 3В). Результаты микроскопии и рентгеновского микроанализа осадка совпадают с полученными нами ранее при культивировании культуры в пенициллиновых флаконах [11].

Аэробный реактор проработал в отливно-доливном режиме на момент написания статьи 220 ч. За время работы культура восстановила 212 мг Cr (VI). Средняя скорость восстановления составила 1,2 мг Cr/л·ч. Несмотря на более скромные показатели по скорости восстановления хромата, при данном варианте культивирования не наблюдается резких скачков в объёмах биомассы и система не требует дополнительного внесения компонентов среды для поддержания процесса хроматредукции.

Выводы

Полученные результаты указывают на высокую перспективность использования нового штамма *Salisediminibacterium* MB1000 для создания систем биоочистки щелочных стоков, содержащих хромат. Адаптационные возможности исследованных бактерий позволяют применить их в широком диапазоне условий и подстроиться под конкретные технологические задачи.

Список источников

1. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review / B. Dhal [et al.] // J. Hazardous Materials. 2013. Vol. 250–251. P. 272–291.
2. Геология металлических полезных ископаемых: учеб. пособие / Э. А. Высоцкий [и др.]. Минск: ТетраСистемс, 2006. 336 с.
3. Хромитоносные провинции и месторождения хромовых руд России / В. И. Николаев [и др.] // Минеральное сырьё. 2021. № 43. С. 185.
4. Водяницкий Ю. Н. Тяжёлые и сверхтяжёлые металлы и металлоиды в загрязнённых почвах. М., 2009. 182 с.
5. Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: A review / D. Pradhan [et al.] // J. Industrial and Engineering Chemistry. 2017. Vol. 55. P. 1–20.
6. Chromium pollution and its bioremediation mechanisms in bacteria: A review / B. Pushkar [et al.] // J. Environmental Management. 2021. Vol. 287. P. 112279.
7. A review of the formation of Cr (VI) via Cr (III) oxidation in soils and groundwater / J. Liang [et al.] // Science of the Total Environment. 2021. Vol. 774. P. 145762.
8. Metabolic pathway of Cr (VI) reduction by bacteria: A review / N. N. Ramli [et al.] // Microbiological Research. 2023. Vol. 268. P. 127288.
9. Chen J., Tian Y. Hexavalent chromium reducing bacteria: mechanism of reduction and characteristics // Environmental Science and Pollution Research. 2021. Vol. 28. P. 20981–20997.
10. Ignatenko A. V., Khizhnyak T. V. A new haloalkaliphilic member of the genus *Salisediminibacterium* capable of efficient chromate reduction // Microbiology. 2024. Vol. 93, No. 2. P. 163–166.
11. Pfenning N., Lippert K. D. Über das vitamin B12-bidurfnis phototropher schwefelbacteien // Arch. Microbiol. 1966. Bd 55, No. 3. P. 245–256.

References

1. Dhal B., Thatoi H. N., Das N. N., Pandey B. D. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, Vol. 250–251, pp. 272–291.
2. Vysotskii E. A., Gubin V. N., Il'kevich G. I., Shtefan L. V. *Geologiya metallicheskih poleznykh iskopaemykh* [Geology of Metallic Mineral Wealth]. Minsk, Tetra-Sistems, 2006, 336 p.
3. Nikolaev V. I., Kazennova A. D., Nikol'skaya N. E., Sergeev N. S., Samkov V. S., Dolgushin S. S., Serzhantov N. F. Hromitonasnye provincii i mestorozhdeniya hromovykh rud Rossii [Chromite-bearing provinces and chromium ore deposits in Russia]. *Mineral. Syr'e* [Mineral raw materials], 2021, No. 43, pp. 185. (In Russ.).
4. Vodyanitskii Yu. N. *Tyazhelye i sverkhtyazhelye metally I metalloidy v zagryaznennykh pochvakh* [Heavy and Superheavy Metals and Metalloids in Polluted Soils]. Moscow, 2009, 182 p.
5. Pradhan D., Sukla L. B., Sawyer M., Rahman P. K. Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017. Vol. 55, pp. 1–20.
6. Pushkar B., Sevak P., Parab S., Nilkanth N. Chromium pollution and its bioremediation mechanisms in bacteria: A review. *Journal of Environmental Management*, 2021. Vol. 287, pp. 112279.
7. Liang J., Huang X., Yan J., Li Y., Zhao Z., Liu Y., Ye J., Wei Y. A review of the formation of Cr (VI) via Cr (III) oxidation in soils and groundwater. *Science of the Total Environment*, 2021, Vol. 774, pp. 145762.
8. Ramli N. N., Othman A. R., Kurniawan S. B., Abdullah S. R. S., Hasan H. A. Metabolic pathway of Cr (VI) reduction by bacteria: A review. *Microbiological Research*, 2023, Vol. 268, pp. 127288.
9. Chen J., Tian Y. Hexavalent chromium reducing bacteria: mechanism of reduction and characteristics. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, Vol. 28, pp. 20981–20997.
10. Ignatenko A. V., Khizhnyak T. V. A new haloalkaliphilic member of the genus *Salisediminibacterium* capable of efficient chromate reduction. *Microbiology*, 2024, Vol. 93, No. 2, pp. 163–166.
11. Pfenning N., Lippert K. D. Über das vitamin B12-bidurfnis phototropher schwefelbacteien. *Archives of Microbiology*, 1966, Bd 55, No. 3, pp. 245–256.

Информация об авторах

А. В. Игнатенко — аспирант, младший научный сотрудник;

Т. В. Хижняк — доктор биологических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

A. V. Ignatenko — Postgraduate Student, Junior Researcher;

T. V. Khijniak — Dr. Sc. (Biology), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 07.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.

The article was submitted 07.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 628.357.4
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.031

ФИТОЭКСТРАКЦИЯ КАК МЕТОД ОЧИСТКИ ЗАГРЯЗНЁННЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ И ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Николай Ильич Каганович^{1✉}, Владимир Александрович Мязин^{1,2}, Никита Алексеевич Малыгин³

¹Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

²Аграрно-технологический институт, Российский университет дружбы народов им. П. Лумумбы, Москва, Россия

³Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

¹ikolayi99@mail.ru✉

Аннотация

Экологическая безопасность водных объектов является важной и необходимой задачей для горнодобывающих и перерабатывающих предприятий. Комплекс эффективных методов очистки сточных вод и загрязнённых почв может включать в себя биологические методы, например, фитоэкстракцию. Данный метод основан на способности растений поглощать тяжёлые металлы и другие виды загрязняющих веществ. Методы биологической очистки можно использовать с высокой эффективностью и экономической выгодой в регионах с низкими среднегодовыми температурами.

Ключевые слова:

фитоэкстракция, тяжёлые металлы, сточные воды, горнодобывающая промышленность

Благодарности:

исследования выполнены в рамках темы НИР № 122022400109-7 «Микробиота природных сред арктической зоны и разработка способов охраны и реабилитации окружающей среды с использованием биотехнологического потенциала микроорганизмов».

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № 122022400109-7.

Для цитирования:

Каганович Н. И., Мязин В. А., Малыгин Н. А. Фитоэкстракция как метод очистки загрязнённых водных объектов и обеспечения безопасности экологических систем // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 196–200. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.031.

Original article

PHYTOEXTRACTION AS A METHOD FOR TREATMENT POLLUTED WASTEWATER AND ENSURING THE SAFETY OF ECOLOGICAL SYSTEMS

Nikolay I. Kaganovich^{1✉}, Vladimir A. Myazin^{1,2}, Nikita A. Malygin³

¹Institute of North Industrial Ecology Problems of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

²Agrarian and Technological Institute of the People's Friendship University of Russia, Moscow, Russia

³Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

¹ikolayi99@mail.ru✉

Abstract

The environmental safety of water ecosystems is important and supporting for mining and processing enterprises. The effective methods for treatment wastewater and polluted soils may include biological methods, such as phytoextraction. This method is based on the ability of plants to absorb heavy metals and other types of pollutants. Biological treatment methods can be used in regions with low average temperatures with high efficiency and economic benefits.

Keywords:

phytoextraction, heavy metals, wastewater, mining industry

Acknowledgments:

the research was carried out within the framework of the research topic No. 122022400109-7 "Microbiota of natural environments of the Arctic zone and the development of methods for environmental protection and rehabilitation using the biotechnological potential of microorganisms".

Funding:

state assignment on the topic of research No. 122022400109-7.

For citation:

Kaganovich N. I., Myazin V. A., Malygin N. A. Phytoextraction as a method for treatment polluted wastewater and ensuring the safety of ecological systems // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 196–200. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.031.

Введение

Поддержание экологической безопасности водных объектов является важной и необходимой задачей для промышленных предприятий добывающей и перерабатывающей отраслей. На территории Северо-Запада России, в том числе в Мурманской области и Республике Карелия, расположено большое количество крупных предприятий горнодобывающего комплекса. Их деятельности (добыча полезных ископаемых и их переработка) сопровождает процесс сброса сточных вод в природные водоёмы, что зачастую приводит к загрязнению водных объектов региона различными соединениями. Наиболее распространёнными загрязняющими веществами являются соединения азота, образующиеся в результате проходки горных выработок с использованием взрывчатых веществ, фосфаты, сульфаты и тяжёлые металлы, образующиеся в процессе обогащения сырья и производства конечной продукции [1]. В настоящее время существующие на предприятиях технологии очистки не всегда позволяют проводить очистку сточных вод до нормативных показателей, что приводит к сбросу загрязнённых вод в реки и озёра и нарушает тем самым естественное состояние водных экосистем. Длительное воздействие на водные экосистемы приводит к снижению биоразнообразия в результате гибели наиболее уязвимых представителей фауны (рыбы, ракообразные и др.). Такие нарушенные экосистемы переходят в статус неустойчивых с высоким риском дальнейшей деградации, что в условиях Арктики и Субарктики имеет серьёзные негативные последствия, их восстановление может занять длительное время и потребовать огромных ресурсов, а в отдельных случаях будет просто неосуществимым.

Разработка новых технологий для эффективной очистки сточных вод остаётся единственным способом добиться защиты водной среды. Одним из решений, направленных на усовершенствование традиционных методов очистки, стало их дополнение за счёт внедрения фитосистем, основанных на использовании водных растений. Фитоочистные системы (ФОС) имеют вид искусственно созданных водных бассейнов произвольной формы: мелких озёр, заболоченных участков или болот. Водная поверхность этих объектов частично или полностью покрыта закреплённой или плавающей высшей водной растительностью. Загрязнённая вода, проходя через заросли растений, корнеобитаемый слой и фильтрующую загрузку, очищается в ходе природных процессов до экологически приемлемого состояния, достаточного для их сброса в водные объекты. ФОС также могут обеспечить эстетическую рекреационную ценность ландшафта, выступая в качестве среды обитания диких животных [2].

Вне зависимости от типа ФОС и применяемых в них видов растений, очистка воды в этих системах происходит по единым физико-химическим и биохимическим механизмам, которые осуществляют растения и микроорганизмы. Одним из механизмов очистки сточной воды в ФОС является фитоэкстракция, в процессе которой происходит трансфер загрязняющих веществ из воды или почвы через корневую систему в надземную часть растения. Таким способом можно проводить очистку загрязнённых вод и грунтов от соединений азота (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-), фосфора ($\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, HPO_4^{2-}), металлов (Al, Fe, Mn, Zn и др.). Химические соединения, экстрагированные из почвы или воды, аккумулируются в надземной части растений, которые потом могут быть собраны и утилизированы. У данного процесса может быть несколько итераций, что позволяет достичь необходимой степени очистки [3].

Биологические способы очистки и, в частности, фитоочистные сооружения всё чаще используются во всём мире для очистки широкого спектра сточных вод [4, 5], однако в России данный метод очистки не стал широко распространённым, что обусловлено в первую очередь негативным влиянием природно-климатических факторов. В то же время биологические методы очистки имеют свои неоспоримые преимущества, такие как, естественные природоподобные процессы очистки, низкие капитальные и эксплуатационные затраты, минимальное влияние на окружающую среду, возможность восстановления биологического разнообразия в границах техногенного водоёма и др.

Цель данного исследования — оценка накопления загрязняющих веществ в биомассе различных растений, входящих в состав фитоценозов ФОС Мурманской области и Республики Карелия.

Материалы и методы

С 2013 г. сотрудники Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН проводят работы по внедрению ФОС на предприятиях Мурманской области и Республики Карелия. Подбор растений и создание оптимальных условий функционирования ФОС позволили повысить эффективность очистки сточных вод и снизить нагрузку на окружающую среду [6].

Растения для анализа содержания в биомассе загрязняющих веществ брали на ФОС в Республике Карелия. Фитоценоз ФОС представлен рогозом широколистным, тростником обыкновенным, ивами, рдестом и мхами. Моховые сообщества ФОС состоят преимущественно из листостебельных мхов сем. Амблистегиевые — *Leptodictyum riparium*, *Hygroamblystegium varium*, *Sarmentypnum exannulatum* и сем. Брахитециевые — *Brachytheciastrum velutinum*.

В биомассе растений определяли содержание никеля, железа, марганца, магния, калия, лития методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой согласно методике производителя, сульфат-анионов — согласно ГОСТ 26426-85 «Методы определения иона сульфата в водной вытяжке», фосфора — методом Гинзбурга после озоления, азота — методом Кьельдаля. Аналитические исследования проводили в лаборатории Санкт-Петербургского горного университета и Почвенно-экологической лаборатории Аграрно-технологического института РУДН.

Результаты

Результаты исследований показали, что в биомассе растений накапливались соединения азота, калий, литий и железо. В биомассе рогоза содержание нитратов было в 3,5 раза больше, содержание калия — в 4,9 раза, лития — в 46 раз и железа — в 3,6 раза по сравнению с контрольными растениями фоновых участков. Содержание нитратов в растениях осоки изменялось в широких пределах — от 19 до 93 мг/кг, что в 7 раз больше, чем в растениях с фоновых участков.

В биомассе мха из фитосадов, который в настоящее время составляет основу фитоценоза ФОС, отмечено повышенное содержание лития (в 1,5–5 раз), никеля (в 3–24 раза), железа (в 2–6 раз), марганца (в 3–4 раза) (табл. 1).

Таблица 1

Содержание загрязняющих веществ в сухой биомассе мха

Образец	N _{общ} , %	SO ₄ , ммоль/100 г	Fe, мг/кг	Mn, мг/кг	K, мг/кг	Li, мг/кг	Ni, мг/кг
Контроль	2,04	3,0	4552	2743	9931	1,6	4,1
ФОС	2,09–2,35	2,6–3,6	9423–27892	9349–10319	7521–7916	2,2–9,3	12–97

Отдельно были исследованы образцы осоки на содержание общего азота. Результаты показали, что в биомассе растений происходит увеличение его содержания с 0,915 до 1,143 %.

Исходя на данных полуколичественного анализа состава сточной воды и содержания подвижных форм элементов в донных отложениях, для дальнейших исследований были выбраны Mn и Ni. В табл. 2 представлены результаты атомно-эмиссионного анализа содержания марганца и никеля в растительных образцах.

Растения, отобранные с ФОС, содержали в себе большее количество марганца и никеля по сравнению с теми, что были собраны на фоновых участках. Максимальное количество Mn накапливается в биомассе мха, находящегося в толще воды, а Ni — в биомассе сабельника.

Оценка степени накопления тяжёлых металлов растениями производилась на основании расчёта коэффициента биоаккумуляции по формуле

$$K_6 = \frac{K_p}{K_n},$$

где K_6 — коэффициент биоаккумуляции, K_p — концентрация элемента в растении, K_n — концентрация подвижной формы элемента в донных отложениях или воде.

Для расчёта коэффициента биоаккумуляции для укореняющихся растений (гидрофитов) в качестве концентрации подвижной формы элемента принимали усреднённое содержание тяжёлых металлов в пробах донных отложений. Для плавающих в толще воды растений (аэрогидатофитов) и растений, выращенных на плавающих матах (тростник), коэффициент биоаккумуляции рассчитывали как отношение содержания элемента в растении к его содержанию в воде. В табл. 3 представлены значения потенциальных коэффициентов биоаккумуляции анализируемых растений.

Таблица 2

Содержание тяжёлых металлов в сухой биомассе растений

Образец	Mn, мг/кг	Ni, мг/кг	Mn, мг/кг	Ni, мг/кг
	Контрольные образцы с фоновых участков		Образцы с ФОС	
Рогоз	361	3,8	324	21
Тростник	85	2,5	143	5,0
Сабельник	621	2,2	1157	165
Мох	2710	4,0	10063	128

Таблица 3

Коэффициент биоаккумуляции для укореняющихся растений

Образец	Mn	Ni	Образец	Mn	Ni
Растения ФОС в толще воды			Укореняющиеся растения на прибрежных участках отстойников		
Тростник	233	81	Рогоз	11	16
Мох	3299	418	Тростник	5	4
			Сабельник	38	128

Наибольшая потенциальная эффективность биоаккумуляции Mn и Ni характерна для сабельника на заболоченных участках отстойника, в то время как степень поглощения у находящихся в толще воды растений, не укоренённых в грунт, выше, а максимальный коэффициент биоаккумуляции отмечен у мха.

Выводы

Полученные результаты подтверждают возможность использования метода фитоэкстракции для снижения содержания загрязняющих веществ в сточной воде. Функционирующие на данный момент системы фитоочистки на предприятиях Мурманской области и Республики Карелия, где основу фитоценоза составляют мхи, могут быть эффективны, особенно при поглощении тяжёлых металлов.

Применение высшей водной растительности для доочистки сточных вод от тяжёлых металлов и других загрязняющих веществ в условиях холодного климата является перспективной технологией и может применяться на различных производственных объектах. Дальнейшие исследования в направлении развития фитоочистки сточных вод должны быть направлены на поиск аборигенных растений гипераккумуляторов и разработки оптимальных технологий их использования.

Список источников

1. Красавцева Е. А., Сандимиров С. С. Состояние водных объектов в зоне влияния горно-перерабатывающих предприятий на примере ООО «Ловозерский ГОК» // Вода и экология: проблемы и решения. 2021. № 2 (86). С. 3–13.
2. Vymazal J. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands // Sci. Total Environ. 2007. No. 380 (1–3). P. 48–65.

3. Морозова М. А. Фиторемедиация как метод очистки почв // Науки о Земле. 2018. № 6 (33). С. 104–106.
4. Design parameters for nitrogen removal by constructed wetlands treating mine waters and municipal wastewater under Nordic conditions / K. Kujala [et al.] // Sci. Total Environ. 2019. No. 662. P. 559–570.
5. Vymazal J. The Historical Development of Constructed Wetlands for Wastewater Treatment // Land. 2022. Vol. 11, No. 174. <https://doi.org/10.3390/land11020174>.
6. Пора очищать Арктику. Создание фитоочистной системы для доочистки сточных вод горнорудных предприятий от минеральных соединений азота / Л. А. Иванова [и др.]. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра, 2021. 88 с.

References

1. Krasavceva E. A., Sandimirov S. S. Sostoyanie vodnyh ob"ektov v zone vliyaniya gorno-pererabatyvayushchih predpriyatij na primere ООО “Lovozerskij GOK” [The state of water bodies in the zone of influence of mining and processing enterprises using the example of “Lovozersky GOK” LLC]. *Voda i ekologiya: problemy i resheniya* [Water and ecology: problems and solutions], 2021, No. 2 (86), pp. 3–13. (In Russ.).
2. Vymazal J. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Science of the Total Environment*, 2007, No. 380 (1–3), pp. 48–65.
3. Morozova M. A. Fitoremediaciya kak metod ochistki pochv [Phytoremediation as a method of soil purification]. *Nauki o Zemle* [Geosciences], 2018, No. 6 (33), pp. 104–106. (In Russ.).
4. Kujala K., Karlsson T., Nieminen S., Ronkanen A.-K. Design parameters for nitrogen removal by constructed wetlands treating mine waters and municipal wastewater under Nordic conditions. *Science of the Total Environment*, 2019, No. 662, pp. 559–570.
5. Vymazal J. The Historical Development of Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. *Land*, 2022, Vol. 11, No. 174. <https://doi.org/10.3390/land11020174>.
6. Ivanova L. A., Myazin V. A., Kornejkova M. V., Fokina N. V., Evdokimova G. A., Red'kina V. V. *Pora ochishchat' Arktiku. Sozdanie fitoochistnoj sistemy dlya doochistki stochnyh vod gornorudnyh predpriyatij ot mineral'nyh soedinenij azota* [It's time to clean up the Arctic. Creation of a phytoremediation system for post-treatment of mining enterprises wastewater from mineral nitrogen compounds]. Apatity, Publishing house of the Kola Science Centre, 2021, 88 p.

Информация об авторах

Н. И. Каганович — аспирант;

В. А. Мязин — кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, доцент;

Н. А. Малыгин — магистрант.

Information about the authors

N. I. Kaganovich — Postgraduate Student;

V. A. Myazin — PhD (Biology), Senior Researcher, Associate Professor;

N. A. Malygin — Master's Degree Student.

Статья поступила в редакцию 03.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 03.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 530.182, 539.26
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.032

СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВТОРОГО ПОРЯДКА КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

А. В. Кадетова¹, О. В. Токко², М. Н. Палатников³, И. И. Куликовская⁴, С. А. Чистякова⁵

^{1,3}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия*

^{2,4,5}*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*

¹*ttyc9@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3605-0897>*

²*solvak@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5928-7198>*

³*m.palatnikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9686-0563>*

⁴*kirakulikk@yandex.ru*

⁵*chistyakova.1926@gmail.com*

Аннотация

Теоретические расчёты компонент тензора нелинейно-оптических восприимчивостей d_{ij} по данным структурных исследований были проведены для кристаллов ниобата лития, легированных малыми концентрациями редкоземельных элементов (Lu, Sm, Tb, Er, Tm, Dy). Концентрации примесей лежали в диапазоне от 0,2 до 0,8 мол. %. Было показано, что эффективность преобразования во вторую гармонику зависит от типа легирующей примеси. Наиболее заметное увеличение нелинейно-оптического коэффициента d_{33} наблюдается в кристалле, легированном диспрозием.

Ключевые слова:

ниобат лития, легирование, редкоземельные примеси, исследование структуры, нелинейно-оптическая восприимчивость

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0016.

Для цитирования:

Структурное состояние и нелинейно-оптические характеристики второго порядка кристаллов ниобата лития, легированных редкоземельными элементами / А. В. Кадетова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 201–206. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.032.

Original article

STRUCTURAL STATE AND THE SECOND ORDER NONLINEAR OPTICAL CHARACTERISTICS OF LITHIUM NIOBATE CRYSTALS DOPED WITH RARE EARTH ELEMENTS

A. V. Kadetova¹, O. V. Tokko², M. N. Palatnikov³, I. I. Kulikovskaya⁴, S. A. Chistyakova⁵

^{1,3}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia*

^{2,4,5}*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia*

¹*ttyc9@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3605-0897>*

²*solvak@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5928-7198>*

³*m.palatnikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9686-0563>*

⁴*kirakulikk@yandex.ru*

⁵*chistyakova.1926@gmail.com*

Abstract

Theoretical calculations of the nonlinear optical susceptibility tensor components d_{ij} according to structural studies were carried out for lithium niobate crystals doped by low concentrations of rare earth elements (Lu, Sm, Tb, Er, Tm, Dy). The dopant concentrations ranged from 0.2 to 0.8 mol%. It was shown that the efficiency of conversion to the second harmonic depended on the type of dopant. The most noticeable increase of the nonlinear optical coefficient d_{33} was observed in a dysprosium-doped crystal.

Keywords:

lithium niobate, doping, lanthanide, structural state investigation, nonlinear optical susceptibility

Funding:

state assignment on the topic of research No. FMEZ-2022-0016.

For citation:

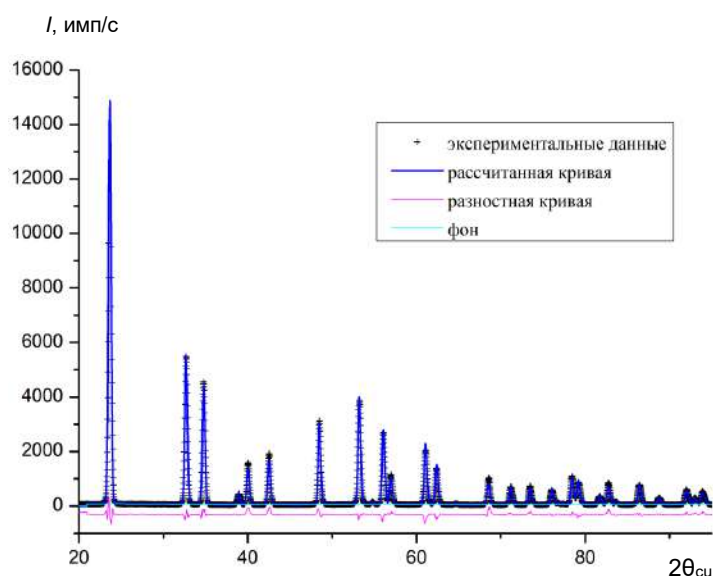
Structural state and the second order nonlinear optical characteristics of lithium niobate crystals doped with rare earth elements / A. V. Kadetova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 201–206. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.032.

Введение

Редкоземельные элементы (РЗЭ) имеют близкие физико-химические свойства, так как обладают схожим строением внешних электронных оболочек. Ионы РЗЭ имеют незаполненную $4f^n$ -оболочку, экранированную от внешних полей $5s$ - и $5p$ -орбиталями, что и обеспечивает их спектроскопические свойства и большой потенциал применения в оптике [1]. Кристаллы ниобата лития, относящиеся к классу соединений типа ABO_3 , в настоящее время представляют большую ценность для применения в различных электро- и нелинейно-оптических устройствах. Для ионов РЗЭ ниобат лития является превосходной матрицей, которая позволяет усиливать их фотолюминесцентные свойства [2].

Легированные РЗЭ активно-нелинейные кристаллы сочетают в себе активные (лазерные) свойства примеси и нелинейно-оптические свойства матрицы-основы [2, 3]. В таких кристаллах, к которым относится и ниобат лития, возможно осуществление процессов самопреобразования частоты лазерной генерации, когда в одном кристалле одновременно происходят лазерная генерация излучения на определённой частоте и нелинейно-оптическое преобразование этой частоты.

Цель данной работы — установить влияние добавления небольшого количества РЗЭ в матрицу ниобата лития на его структурное состояние, нелинейно-оптические характеристики и эффективность преобразования второй гармоники. Исследуемые кристаллы ($LiNbO_3:Me$, $Me = Lu, Sm, Tb, Er, Tm, Dy$) были получены сотрудниками лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН.



Графический результат уточнения структурных характеристик образца $LiNbO_3:Lu$ ($C_B = 0,2$ мол. %) в программном комплексе MRJA. Критерии несоответствия (факторы недостоверности) профилей теоретической и экспериментальной рентгенограмм соответственно равны: $R_p = 5,88 \%$, $R_w = 7,90 \%$

графический результат уточнения методом Ритвельда для образца $LiNbO_3:Lu$ ($C_B = 0,2$ мол. %) с использованием программного комплекса MRJA [7].

Результаты исследований

Структурное состояние кристаллов ниобата лития, легированных низкими концентрациями РЗЭ (Lu, Sm, Tb, Er, Tm, Dy), исследовалось методами рентгеновской дифракции. Рентгенограммы регистрировались на дифрактометре ДРОН-6 в медном монохроматизированном излучении ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) в интервале углов рассеяния 2θ от 5 до 145° . Методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов (метод Ритвельда) уточнялись структурные характеристики (параметры элементарной ячейки, координаты атомов, заселённости позиций, параметры теплового движения атомов) исследуемых кристаллов. В ходе уточнения рассматривались все возможные модели расположения собственных и примесных дефектов, предложенные в литературе [4–6].

На рисунке представлен

Анализ дефектной структуры кристаллов ниобата лития включает в себя установление моделей расположения собственных и примесных дефектов, искажений, возникающих в области данных дефектов, а также степени искажения кислородных октаэдров LiO_6 , NbO_6 , образующих основной мотив структуры.

Полученные данные используются для расчёта коэффициентов нелинейно оптического тензора второго порядка методом, разработанным Б. Ф. Левиным [B. Levine], Дж. С. Филлипсом [J. C. Phillips] и Ю. А. Ван Вехеном [J. A. Van Vechen] [8–10].

Квадратичная нелинейная восприимчивость кристалла d_{ij} рассчитывается по формуле [9]

$$d_{ij} = \sum_{\mu} \left\{ \frac{G_{ij}^{\mu} N_b^{\mu} (0,5) \left\{ \frac{\left[(z_A^{\mu})^* + n(z_B^{\mu})^* \right]}{\left[(z_A^{\mu})^* - n(z_B^{\mu})^* \right]} \right\} f_i^{\mu} (\chi_b^{\mu})^2}{d^{\mu} q^{\mu}} + \frac{G_{ij}^{\mu} N_b^{\mu} s (2s-1) \left[\frac{r_0^{\mu}}{(r_0^{\mu} - r_c^{\mu})} \right]^2 f_c^{\mu} (\chi_b^{\mu})^2 \rho^{\mu}}{d^{\mu} q^{\mu}} \right\}, \quad (1)$$

где d^{μ} — межионное расстояние, G_{ij}^{μ} — геометрический вклад связей типа μ ; различие в размерах атомов $\rho^{\mu} = (r_A^{\mu} - r_B^{\mu}) / (r_A^{\mu} + r_B^{\mu})$, r_A^{μ} и r_B^{μ} — ковалентные радиусы атомов А и В; r_0^{μ} — средние значения радиусов атомов А и В в Å; r_c^{μ} — радиус ядра, равен $0,35 r_0^{\mu}$; q^{μ} — заряд μ -й связи; Z_A^{μ} , Z_B^{μ} — число эффективных валентных электронов; N_b^{μ} — число связей на 1 см^3 ; χ_b^{μ} — восприимчивость одной связи типа μ ; f_i^{μ} — доли ионности, f_c^{μ} — ковалентности отдельных связей типа μ .

При расчётах по формуле (1) для кристаллов ниобата лития рассматривается вклад в d_{ij} длинных и коротких связей Li-O, Nb-O в октаэдрах LiO_6 и NbO_6 . В случае легирования необходимо учитывать модель расположения примеси, искажения структуры при внедрении примеси, валентность и эффективный радиус примесного атома. Для облегчения расчётов мы будем рассматривать наши кристаллы как смесь $(1-x)(\text{LiNbO}_3)$ и $(x/3)(\text{Me}^{3+}\text{Nb}_3\text{O}_9)$, x — концентрация Me^{3+} (легирующая примесь). Суммарные значения d_{ij} по всем связям рассчитываются с учётом концентраций примесей и заселённости позиций лития и ниобия:

$$\sum d_{ij} = (1-x) \sum d_{ij} (\text{LiNbO}_3) + \frac{x}{3} \sum d_{ij} (\text{LiNb}_3\text{O}_9). \quad (2)$$

Подробный расчёт для кристаллов ниобата лития различного состава приведён в работах [11, 12].

На примере образца $\text{LiNbO}_3:\text{Lu}$ ($C_B = 0,2$ мол. %) представлена подробная информация о структурном состоянии исследуемого кристалла, полученная методом Ритвельда, в частности, указаны уточнённые значения координат (x/a , y/b , z/c) атомов Li, Nb, O, Nb_{Li} (собственный дефект) и Lu_{Li} (примесный дефект), коэффициенты заселённости соответствующих позиций, параметры элементарной ячейки, рассчитанные расстояния Me-O в кислородных октаэдрах NbO_6 , LiO_6 , $\text{Lu}_{\text{Li}}\text{O}_6$, $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{O}_6$ и дисперсии углов (табл. 1), а также представлены рассчитанные значения нелинейно-оптических коэффициентов для связей Me-O в октаэдрах и суммарные значения $\sum d_{ij}$ для соответствующих направлений.

Примесь (Lu) занимает позицию лития в структуре LiNbO_3 , при этом степень искажения октаэдра $\text{Lu}_{\text{Li}}\text{O}_6$ увеличивается (см. табл. 1). В остальных исследуемых образцах, легированных малой концентрацией РЗЭ, примеси также занимали позиции лития в структуре ниобата лития. В кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Lu}$ наблюдается заметное увеличение коэффициента d_{33} по сравнению с таковым для кристалла стехиометрического состава: $-55,1022 \cdot 10^{-9} \text{ см/статВ}$. Добавление небольшой концентрации лютеция приводит к увеличению эффективности преобразования второй гармоники.

Таблица 1

Структурные и нелинейно-оптические характеристики образца $\text{LiNbO}_3\text{:Lu}$
($C_B = 0,2$ мол. %), $R_p = 5,88$ %, $R_w = 7,90$ %

АТОМЫ	x/a		y/b		z/c		Заселённость	
Nb	0		0		0		0,963	
O	0,0463		0,3273		0,0655		1	
Li	0		0		0,2749		0,987	
Nb _{Li}	0		0		0,2820		0,004	
Lu _{Li}	0		0		0,2738		0,002	
Искажения октаэдров, параметры связей Me-O	NbO ₆ , Nb-O		LiO ₆ , Li-O		LuO ₆ , Lu _{Li} -O		Nb _{Li} O ₆ , Nb _{Li} -O	
								
r, Å	2,1509	1,8231	2,3688	2,0591	2,3799	2,0547	2,2984	2,0895
σ,^o	31,96		245,25		254,50		187,87	
G₂₂	-0,0455	0,0624	-0,0341	0,0090	-0,0336	0,0090	—	—
G₃₁	-0,1874	0,1872	0,1719	-0,1319	0,1710	-0,1293	—	—
G₃₃	-0,2773	0,1235	0,3817	-0,0238	0,3864	-0,0221	—	—
d₂₂	2,0412	-1,5524	7,7835	-1,2788	1,0598	-0,1927	—	—
Σ d₂₂,	6,8931·10 ⁻⁹ см/статВ							
d₃₁	8,4072	-4,6572	-39,2370	18,7412	-5,3936	2,7687	—	—
Σ d₃₁	16,6073·10 ⁻⁹ см/статВ							
d₃₃	12,4403	-3,0724	-87,1249	3,3817	-12,1874	0,4732	—	—
Σ d₃₃	-73,6095·10 ⁻⁹ см/статВ							
$a = 5,1530\text{\AA}, c = 13,8637\text{\AA}, V = 318,7993 \text{ \AA}^3$								

Таблица 2

Тензорные нелинейно-оптические коэффициенты для исследуемых кристаллов LiNbO_3 , легированных редкоземельными элементами

Кристаллы	C_B , мол. %	$d_{22} \times 10^{-9}$ см/статВ	$d_{31} \times 10^{-9}$ см/статВ	$d_{33} \times 10^{-9}$ см/статВ
1) $\text{LiNbO}_3\text{:Lu}$	0,2	6,8931	-16,6073	-73,6095
2) $\text{LiNbO}_3\text{:Sm}$	0,5	8,4327	-10,3958	-64,2451
3) $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$	0,5	6,9057	-7,7292	-50,7119
4) $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$	0,8	9,6757	-8,0692	-56,7146
5) $\text{LiNbO}_3\text{:Tm}$	0,55	9,5144	-8,9224	-56,5899
6) $\text{LiNbO}_3\text{:Dy}$	0,47	8,5116	-14,3465	-76,1460
LiNbO_3 стехиометрический	–	8,8532	-6,2698	-55,1022
7) КТР [13]	–	–	6,4	40,01
8) ВВО [14]	–	3,77	-0,04	–

Примечание. [13] и [14] — литературные данные для кристаллов, широко используемых в нелинейной оптике.

В табл. 2 приведены рассчитанные значения коэффициентов нелинейного оптического тензора второго порядка d_{ij} для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ ($\text{Me} = \text{Lu}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Dy}$). Кроме того, для сравнения приведены данные для кристаллов ВВО ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$), КТР (KTiOPO_4) и для стехиометрического LiNbO_3 .

Сравнение полученных результатов с данными для кристаллов, широко используемых в нелинейной оптике, показывает, что ниобат лития является перспективной средой для ГВГ.

Выводы

Теоретическая оценка эффективности преобразования лазерного излучения во вторую гармонику в кристаллах ниобата лития, легированных малой концентрацией РЗЭ, показала, что тип примеси влияет на нелинейно-оптические характеристики.

В кристаллах ниобата лития, легированных тербием, эрбием и тулием, значения суммарных нелинейно-оптических коэффициентов d_{33} близки к таковому для кристалла стехиометрического состава. Однако следует отметить, что использование кристаллов стехиометрического состава в нелинейной оптике ограничено низкой стойкостью к оптическим повреждениям.

Добавление лютеция, диспрозия и самария приводит к заметному увеличению тензорного коэффициента нелинейно-оптической восприимчивости d_{33} . Наибольшее рассчитанное значение коэффициента d_{33} наблюдается у кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Dy}$ ($C_B = 0,47$ мол. %): $-76,146 \cdot 10^{-9}$ см/статВ.

Список источников

1. Balaram V. Rare earth elements: a review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact // *Geosci. Front.* 2019. Vol. 10. P. 1285–1303.
2. Effects of rare earth ions on structural, morphological and photoluminescent properties of non-stoichiometric LiNbO_3 / L. X. Lovisa [et al.] // *Appl. Phys. A*. 2024. Vol. 130. P. 226.
3. Lithium Niobate Single Crystals and Powders Reviewed. Part II / O. Sánchez-Dena [et al.] // *Crystals*. 2020. Vol. 10, No. 11. P. 990.
4. Lerner P., Legras C., Dumas J. P. Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium // *J. Cryst. Growth*. 1968. Vol. 3. P. 231–235.
5. Peterson C. E., Carnevale A. Linewidths in nonstoichiometric Lithium Niobate // *J. Chem. Phys.* 1977. Vol. 56. P. 4848–4851.
6. Cation substitution models of congruent LiNbO_3 investigated by X-ray and neutron powder diffraction / N. Zotov [et al.] // *J. Phys. Chem. Solids*. 1994. Vol. 55. P. 145–152.
7. Zloказов V. B., Chernyshev V. V. MRIA — a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron-diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra // *J. Appl. Crystall.* 1992. Vol. 25. P. 447–451.
8. Levine B. F. D-electron effects on bond susceptibilities and ionicities // *Phys. Rev. B*. 1973. Vol. 7, No. 6. P. 2591–2600.
9. Phillips J. C. Ionicity of the chemical bond in crystals // *Rev. Mod. Phys.* 1970. Vol. 42. P. 317–356.
10. Van Vechten J. A. Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. I. Electronic dielectric constant // *Phys. Rev.* 1969. Vol. 182, No. 3. P. 891–905.
11. Xue D., Betzler K., Hesse H. Chemical bond analysis of the second order nonlinear optical behavior of Zn-doped lithium niobate // *Optics Communications*. 2000. P. 167–173.
12. Xue D., Zhang S. Bond-charge calculation of nonlinear optical susceptibilities of LiXO_3 type complex crystals // *Chemical Physics*. 1998. Vol. 226. P. 307–318.
13. Hussain Reshak A., Kityk I. V., Auluck S. Investigation of the Linear and Nonlinear Optical Susceptibilities of KTiOPO_4 Single Crystals: Theory and Experiment // *J. Physical Chemistry B*. 2010. Vol. 114, No. 50. P. 16705–16712.
14. Nonlinear optical properties of borate crystals / D. Xue [et al.] // *Solid State Communications*. 2000. Vol. 114. P. 21–25.

References

1. Balaram V. Rare earth elements: a review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, 2019, Vol. 10, pp. 1285–1303.
2. Lovisa L. X., Nunes T. B. O., Tavares E. C., Machado R. C. L., Dos Santos L. F., Bomio M. R. D., Motta F. V. Effects of rare earth ions on structural, morphological and photoluminescent properties of non-stoichiometric LiNbO_3 . *Applied Physics A*, 2024, Vol. 130, pp. 226.
3. Sánchez-Dena O., David Villalobos-Mendoza S., Farías R., David Fierro-Ruiz C. Lithium Niobate Single Crystals and Powders Reviewed. Part II. Crystals, 2020, Vol. 10, No. 11, pp. 990 (1–33).
4. Lerner P., Legras C., Dumas J. P. Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium. *Journal of Crystal Growth*, 1968, Vol. 3, pp. 231–235.
5. Peterson C. E., Carnevale A. Linewidths in nonstoichiometric Lithium Niobate. *Journal of Chemical Physics*, 1977, Vol. 56, pp. 4848–4851.
6. Zotov N., Boysen H., Frey F., Metzger T., Born E. Cation substitution models of congruent LiNbO_3 investigated by X-ray and neutron powder diffraction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1994, Vol. 55, pp. 145–152.
7. Zlokazov V. B., Chernyshev V. V. MRIA — a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron-diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra. *Journal of Applied Crystallography*, 1992, Vol. 25, pp. 447–451.
8. Levine B. F. D-electron effects on bond susceptibilities and ionicities. *Physical Review B*, 1973, Vol. 7, No. 6, pp. 2591–2600.
9. Phillips J. C. Ionicity of the chemical bond in crystals. *Reviews of Modern Physics*, 1970, Vol. 42, pp. 317–356.
10. Van Vechten J. A. Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. I. Electronic dielectric constant. *Physical Review*, 1969, Vol. 182, No. 3, pp. 891–905.
11. Xue D., Betzler K., Hesse H. Chemical bond analysis of the second order nonlinear optical behavior of Zn-doped lithium niobate. *Optics Communications*, 2000, pp. 167–173.
12. Xue D., Zhang S. Bond-charge calculation of nonlinear optical susceptibilities of LiXO_3 type complex crystals. *Chemical Physics*, 1998, Vol. 226, pp. 307–318.
13. Hussain Reshak A., Kityk I. V., Auluck S. Investigation of the Linear and Nonlinear Optical Susceptibilities of KTiOPO_4 Single Crystals: Theory and Experiment. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, Vol. 114, No. 50, pp. 16705–16712.
14. Xue D., Betzler K., Hesse H., Lammers D. Nonlinear optical properties of borate crystals. *Solid State Communications*, 2000, Vol. 114, pp. 21–25.

Информация об авторах

Александра Владимировна Кадетова — кандидат физико-математических наук, инженер;
Ольга Владимировна Токко — кандидат физико-математических наук, доцент;
Михаил Николаевич Палатников — доктор технических наук, главный научный сотрудник;
Ирина Ивановна Куликовская — студентка;
Софья Чистякова — студентка.

Information about the authors

Alexandra V. Kadetova — PhD (Physics and Mathematics), Engineer;
Olga V. Tokko — PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor;
Mikhail N. Palatnikov — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher;
Irina I. Kulikovskaya — Student;
Sophia A. Chistyakova — Student.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 544.03
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.033

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, И ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Екатерина Николаевна Казимирская¹, Анна Владимировна Лихачева²

^{1,2}Беларусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

¹kazimirskaaekaterina@gmail.com

²alikhachova@mail.ru

Аннотация

Приведены результаты исследования физико-химических свойств синтезированных магнитных сорбентов. Показано, что процесс получения магнитных наночастиц оказывает влияние на механизм сорбции ими веществ. Исследовано влияние высокотемпературной обработки на физико-химические свойства полученных частиц. Были определены значения статической обменной ёмкости магнитных сорбентов по отношению к катионогенным поверхностно-активным веществам.

Ключевые слова:

магнитный сорбент, метод соосаждения, отход железной окалины, механизм сорбции

Для цитирования:

Казимирская Е. Н., Лихачева А. В. Изучение физико-химических характеристик материалов, полученных из железосодержащих отходов металлургической промышленности, и их сорбционных свойств // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 207–211. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.033.

Original article

STUDY OF THE PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF MATERIALS OBTAINED FROM IRON-CONTAINING WASTE FROM THE METALLURGICAL INDUSTRY AND THEIR SORPTION PROPERTIES

Ekaterina N. Kazimirskaya¹, Anna V. Likchacheva²

^{1,2}Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

¹kazimirskaaekaterina@gmail.com

²alikhachova@mail.ru

Abstract

The paper presents results of the study of the physico-chemical properties of synthesized magnetic sorbents are presented. It is shown that the process of obtaining magnetic nanoparticles affects the sorption mechanism of these materials. The effect of high-temperature treatment on the physico-chemical properties of the obtained particles is investigated. The values of the static exchange capacity of magnetic sorbents in relation to cationic surfactants were determined.

Keywords:

magnetic sorbent, coprecipitation, waste of iron scale, sorption mechanism

For citation:

Kazimirskaya E. N., Likchacheva A. V. Study of the physico-chemical characteristics of materials obtained from iron-containing waste from the metallurgical industry and their sorption properties // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 207–211. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.033.

Введение

В современных условиях развития общественного прогресса сточные воды (СВ) химических и нефтехимических производств являются наиболее опасными источниками загрязнения поверхностных водоёмов. Характерными загрязняющими веществами СВ являются ионы тяжёлых металлов (ИТМ) и различные органические вещества, входящие в состав нефти и нефтепродуктов

(НП). Минимизация негативного антропогенного воздействия на водные объекты возможна при усовершенствовании существующих, разработке новых методов и технологий очистки загрязнённых СВ от различных поллютантов.

Для снижения концентрации вредных веществ в воде до уровня ПДК широко применяют сорбционный метод очистки. Перспективным направлением в последнее время является использование накопленных и образующихся отходов различных производств (металлосодержащие гальваношламы (ГШ), полимеры (полиэтилен (ПЭ), полиэтиленттерефталат (ПЭТФ), шлаки и др.), одновременно представляющих ценные вторичные материальные ресурсы (ВМР), из которых возможно получать дешёвые сорбционные материалы (СМ) с уникальными свойствами. С целью повышения сорбционной активности отходы подвергают различным видам физико-химической модификации и обработки, например, использованная нами химическо-термическая обработка железосодержащей окалины позволяет получать наноразмерные сорбционные материалы, которые обладают магнитными свойствами.

Целью данной работы являлось определение физико-химических свойств магнитных сорбентов, полученных методом соосаждения из железосодержащих отходов производства.

Материалы и методы

Для анализа полученных магнитных сорбентов рассматривали следующие основные параметры: насыпная плотность, взаимодействие магнетита с водой, образование характерного «ёжика» при воздействии магнита, адсорбция по йоду [1], адсорбция по метиленовому голубому [2], статическая обменная ёмкость (СОЕ) магнитных сорбентов по отношению к катионогенным поверхностно-активным веществам ($COE_{\text{КПАВ}}$), СОЕ магнитных сорбентов по отношению к ионам хлора (COE_{Cl}).

Под насыпной плотностью различных сыпучих материалов понимают количество сыпучего продукта, которое находится в определённой единице объёма (г/см^3). Насыпная плотность полученного сорбента определяется по формуле

$$D = m/V, \quad (1)$$

где m — масса свободно засыпанного сорбента, г; V — объём, занимаемый сорбентом, см^3 .

При воздействии на магнетит магнитом образуются характерные «ёжики», высота которых являлась критерием для сравнения намагничённости полученных магнитных сорбентов, подвергшихся высокотемпературной обработке при различных условиях.

Термическую обработку осуществляли путём прокаливания магнитных сорбентов, фиксирования и сравнения значений с исходными. Процесс осуществляли в муфельной печи в фарфоровых тиглях при температуре 300, 350 и 400 °С в течение 30 мин.

Получение магнетитового ядра состояло из нескольких стадий:

1. Выщелачивание ионов железа из отхода железной окалины раствором серной кислоты.
2. Осаждение магнетита из полученного раствора гидроксидом калия.
3. Сушка полученного материала в сушильном шкафу до постоянной массы, после чего он готов к термообработке
4. Термообработка магнитных сорбентов при температуре 300, 350 и 400 °С.

Результаты исследований

Образующийся при переработке отхода магнетит ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) отвечает за магнитные свойства полученного сорбента. В работе синтезировали два вида магнитных сорбентов: один получен из отхода железной окалины и представляет собой частицы магнетита, второй — путём осаждения частиц магнетита на поверхности активированного угля. Результаты исследования влияния температурной обработки на величину физико-химических свойств полученных частиц представлены в таблице.

Определено воздействие температуры (прокаливание при 300, 350 и 400 °С) на физико-химические характеристики разных видов сорбентов. Так, в ходе эксперимента выявлено, что

полученные магнитные сорбенты существенно не изменяют своих физико-химических характеристик при их температурной обработке, при этом наблюдается изменение окраски частиц магнитных сорбентов с чёрной матовой на ярко-бурую.

Результаты исследования физико-химических свойств магнитных сорбентов

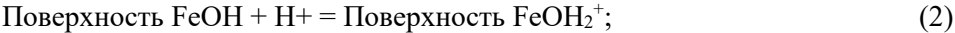
Сорбент	Температура обработки, °С	Насыпная плотность, г/см ³	Адсорбция		Высота «ёжика», мм	СОЕ _{КПАВ} , мг/г
			по йоду, %	по МГ, мг/г		
МС	105	0,786	6,34	23,27	5	165,02
	300	0,759	5,08	25,77	5	154,83
	350	0,741	2,54	25,69	5	134,85
	400	0,718	4,05	24,57	5	128,53
КМС	105	0,700	32,77	66,77	3	234,50
	300	0,683	35,47	67,15	1,5	237,8
	350	0,682	31,55	69,21	1,5	241,9
	400	0,648	30,45	66,65	1,5	245,2
АУ	–	0,727	58,27	72,24	–	285,2

Примечание. МС — магнитный сорбент, представляющий собой частицы Fe₃O₄; КМС — композиционный магнитный сорбент, полученный в результате осаждения Fe₃O₄ на поверхности активированного угля (АУ); АУ — активированный уголь; МГ — метиленовый голубой.

Известно, что адсорбция метиленового голубого даёт представление о поверхности сорбента, образованной порами с диаметром больше 1,5 нм. Йод адсорбируется в основном на поверхности пор с диаметром более 1 нм. Молекулы йода имеют небольшой размер и адсорбируются как на поверхности, так и в микро- и мезопорах. Невысокие значения адсорбции по йоду можно связать с микроразмерами полученных частиц (100–300 нм), вследствие чего они обладают меньшим количеством пор в сравнении с композиционным магнитным сорбентом, который получен из активированного угля и частиц магнетита.

Кроме того, были определены сорбционные свойства полученных сорбционных материалов по отношению к ионам хлора. Было установлено, что полученные магнитные сорбенты не обладают сорбционной активностью по отношению к ионам Cl[–].

По данным различных авторов, систематизированных в монографии [3], число гидроксильных групп на 1 нм² поверхности оксидов железа составляет для магнетита 5,0–5,2. В зависимости от pH среды поверхность оксидов железа может быть заряжена положительно или отрицательно вследствие протекания реакций [4]:



Кроме гидроксильных групп центрами адсорбции на поверхности магнетита могут быть координационно-ненасыщенные ионы Fe³⁺ и Fe²⁺, которые ведут себя как кислоты Льюиса и координируют молекулы с неподеленными электронными парами.

Нековалентная иммобилизация молекул-модификаторов на оксидах железа характеризуется лёгкостью и простотой осуществления. Молекулы, в зависимости от природы и структуры, адсорбируются и удерживаются на активных центрах поверхности оксидов железа за счёт электростатических, донорно-акцепторных, гидрофобных взаимодействий и/или образования водородных связей.

С учётом механизма сорбции полученных магнитных сорбентов были исследованы СОЕ магнитных сорбентов (МС) по отношению к катионогенным ПАВ (см. табл.). Таким образом, синтезированные МС характеризуются высокими значениями СОЕ по отношению к КПАВ.

Выводы

В работе использовались два вида магнитных сорбентов, синтезированных различным путём: один представляет собой наночастицы магнетита, полученного из железосодержащих отходов производства модифицированным методом Массара, второй — путём осаждения частиц магнетита на поверхности активированного угля. Исследования во втором случае проводились для установления возможности получения композиционного магнитного сорбента из немагнитной матрицы растительного происхождения и частиц магнетита, полученных из железосодержащих отходов.

Магнитные свойства ядру придает магнетит ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) — минерал чёрного цвета, содержание железа в нём достигает порядка 72,4 %. Использование магнетита позволит управлять перемещением сорбента, что значительно увеличит область его применения.

Установлено, что температура прокаливания в интервале 300–400 °С существенного влияния на физические характеристики магнитных сорбентов не оказывает. Наблюдалось незначительное изменение насыпной плотности и внешнего вида сорбента.

При исследовании взаимодействия магнитных сорбентов с водой было установлено, что они обладают гидрофильными свойствами и при погружении частиц сорбента в воду стремительно опускаются на дно. В связи с тем, что композиционный магнитный сорбент обладает более слабыми магнитными свойствами в сравнении с магнитным сорбентом, следует предположить, что необходимо изменить соотношение активированного угля и частиц магнетита.

Полученные в лабораторных условиях магнитные сорбенты обладают заданными магнитными свойствами и тем самым позволяют управлять и контролировать нахождение сорбента в обрабатываемой среде.

Определённые значения $\text{COE}_{\text{КПАВ}}$ полученных магнитных сорбентов подтверждают, что данные МС являются перспективными сорбционными материалами и могут быть использованы для очистки сточных вод от органических веществ.

Список источников

1. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дроблёный. Технические условия. М., 2003. С. 4.
2. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. Изменённая редакция, изм. № 4, 5. М., 1993. С. 5.
3. Cornell R. M., Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. P. 664.
4. Магнитные сорбенты на основе наночастиц оксидов железа для выделения и концентрирования органических соединений / В. В. Толмачева [и др.] // Журнал аналитической химии. 2016. Т. 71, № 4. С. 339–356.

References

1. *GOST 6217-74. Ugol aktivnyj drevesnyj droblennyj. Texnicheskie usloviya* [GOST 6217-74. Crushed active charcoal. Technical conditions]. Moscow, 2003, pp. 4.
2. *GOST 4453-74. Ugol aktivnyj osvetlyayushhij drevesnyj poroshkoobraznyj. Texnicheskie usloviya* [GOST 4453-74. Charcoal is an active lightening powdered wood. Technical conditions.]. Moscow, 1993, pp. 5.
3. Cornell R. M., Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. Weinheim, Wiley-VCH, 2003, pp. 664.
4. Tolmacheva V. V., Apyari V. V., Kochuk E. V., Dmitrienko S. G. Magnitnye sorbenty na osnove nanochastich oksidov zheleza dlya vydeleniya i koncentrirovaniya organicheskix soedinenij [Magnetic sorbents based on iron oxide nanoparticles for isolation and concentration of organic compounds]. *Zhurnal analiticheskoy khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2016, Vol. 71, No. 4, pp. 339–356. (In Russ).

Информация об авторах

Е. Н. Казимирская — аспирант;

А. В. Лихачева — кандидат химических наук, доцент.

Information about the authors

E.N. Kazimirskaya — Postgraduate Student;

A. V. Likchacheva — PhD (Chemistry), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 06.03.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 06.03.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 66.091:546.34'73:621.355
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.034

СИНТЕЗ НИКЕЛАТА ЛИТИЯ, БЛИЗКОГО К СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМУ СОСТАВУ, КОМБИНИРОВАННЫМ ПОДХОДОМ

**Кирилл Александрович Кесарев¹, Роман Иванович Корнейков²,
Вадим Викторович Ефремов³, Ольга Борисовна Щербина⁴**

^{1–4}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия*

¹*keskirill@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0024-9282>*

²*r.korneikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9178-364X>*

³*v.efremov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2407-7304>*

⁴*o.shcherbina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9591-0274>*

Аннотация

Синтезирован никелат лития, близкий к стехиометрическому составу $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$, комбинированным золь-гель методом с твердофазным окончанием. Данный подход является энергоэффективным, малозатратным, не требует использования дорогих прекурсоров (никель окисляется гипохлоритом натрия на стадии золь-гель синтеза). На основании экспериментально полученных данных установлены оптимальные параметры синтеза и разработана принципиальная технологическая схема синтеза $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$. Определены физические свойства (размер частиц, удельная поверхность) и электрофизические свойства никелата лития (электронная, ионная проводимость).

Ключевые слова:

литий-ионные аккумуляторы, никелат лития, физические свойства, ионная и электронная проводимость, золь-гель метод, твердофазный метод

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН № FMEZ-2020-0015.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2020-0015.

Для цитирования:

Синтез никелата лития, близкого к стехиометрическому составу, комбинированным подходом / К. А. Кесарев [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 212–220. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.034.

Original article

SYNTHESIS OF LITHIUM NICKELATE OF ALMOST STOICHEOMETRIC COMPOSITION BY COMBINED APPROACH

Kirill A. Kesarev¹, Roman I. Korneikov², Vadim V. Efremov³, Olga B. Shcherbina⁴

^{1–4}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia*

¹*keskirill@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0024-9282>*

²*r.korneikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9178-364X>*

³*v.efremov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2407-7304>*

⁴*o.shcherbina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9591-0274>*

Abstract

Lithium nickelate of almost stoichiometric composition ($\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$) was synthesized using a combined sol-gel method with solid-phase termination. This approach is energy efficient, low-cost, and does not require the use of expensive precursors (nickel is oxidized with sodium hypochlorite at the sol-gel synthesis stage). Based on experimentally obtained data, optimal synthesis parameters were established and a basic technological scheme for the synthesis of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ was developed. The electrical properties of lithium nickelate (electronic, ionic conductivity) and physical properties (particle size, specific surface area) were determined.

Keywords:

lithium nickelate, heat treatment, ionic conductivity, electronic conductivity, sol-gel method, solid phase method, lithium ion batteries

Acknowledgments:

the article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of Tananaev Institute of Chemistry of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences No. FMEZ-2020-0015.

Funding:

state assignment on the topic of research No. FMEZ-2020-0015.

For citation:

Synthesis of lithium nickelate of almost stoichiometric composition by combined approach / K. A. Kesarev [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 212–220. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.034.

Введение

Литий-ионные аккумуляторы являются перспективным и быстроразвивающимся видом энергонакопительных устройств, однако в некоторых сферах, как, к примеру, производство электромобилей, их применение ограничено в связи с низкой ёмкостью, циклируемостью аккумулятора. Производительность такого аккумулятора, в свою очередь, зависит от катодного материала. На данный момент в большинстве литий-ионных аккумуляторов в качестве катодного материала применяется кобальтат лития (LiCoO_2) либо литий-железо фосфат (LiFePO_4). Никелат лития (LiNiO_2) привлекает внимание в качестве катодного материала из-за его высокой разрядной ёмкости, низкой стоимости и экологичности [1], он также обладает наибольшей практической удельной ёмкостью из класса оксидов LiMO_2 (210 мАч/г при заряде до 4,2 В) [2]. Однако в промышленных масштабах его практически не используют (из-за сложностей получения стехиометрического LiNiO_2).

Из-за близости ионных радиусов двухвалентный никель занимает позиции лития, по этой причине возникает нестехиометрия никелата лития $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ [2]. Согласно литературным данным, в большинстве работ LiNiO_2 получают твердофазным методом (см., например, [3]). Данный метод требует длительной высокотемпературной термообработки порядка 24–72 ч, что, в свою очередь, приводит к укрупнению частиц (получаемый размер 3–5 мкм), тем самым ухудшаются электрохимические свойства получаемого материала. Золь-гель метод устраняет частично недостатки твердофазного метода, приводит к высокой гомогенизации получаемого продукта, но требует всё равно длительной термообработки. К примеру, в работе [4] для золь-гель синтеза никелата лития требовалась термообработка при 600 °С в течение 5 ч, затем при 800 °С продолжительностью 13 ч. Получаемый размер частиц составлял 3–5 мкм. Другие методы, к примеру спрей-пиролиз [5], сложны и требуют дорогостоящего оборудования. Существующие в настоящее время подходы не приводят к получению катодных материалов на основе никелата лития с необходимыми физическими параметрами, поэтому поиск новых способов синтеза является актуальным.

Экспериментальная часть

Синтез катодного материала на основе никелата лития осуществляли путём комбинирования золь-гель метода и твердофазного подхода. Использовались: гидроксид лития одноводный (чистоты 99,00 %, «Невареактив», Россия); никеля хлорид шестиводный (чистоты 97 %, «Невареактив», Россия). Соединения растворяли в деионизованной воде до нужной концентрации. Также использовали натрия гипохлорит (чистоты 99 %, «Невареактив», Россия) в виде готового раствора.

Для графического представления материалов использовали редакторы CorelDRAW (Corporation Corel, Canada), OriginPro 9.1 (OriginLab Corporation, Northampton, Massachusetts, USA), Chem 3D PRO (CambridgeSoft, United Kingdom). Математическую обработку SEM-изображений осуществляли программой ScanMaster (National research nuclear university (MEPHI), Moscow Engineering Physics Institute, Moscow, Russia).

Синтез проводили в термостате при температуре 65 °С. К 10-кратному мольному избытку раствора LiOH (по отношению к никелю) вводили раствор NiCl_2 . Далее смесь окисляли 3 %-м раствором NaClO (взятым с 20 %-м избытком на окисление катионов никеля). Синтез проводили в течение

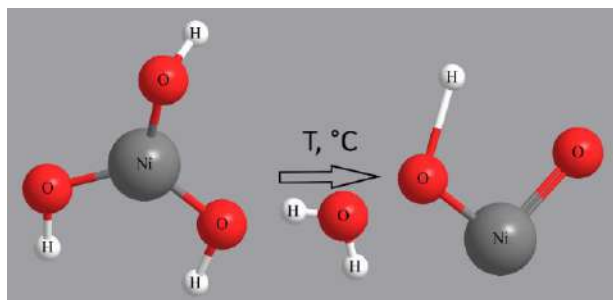


Рис. 1. Переход $\text{Ni}(\text{OH})_3$ при частичной дегидратации в NiOOH

1 ч. Далее суспензию упаривали и прокачивали при 700°C , после чего в дистиллированной воде проводили отмывку от маточного электролита.

При введении окислителя гипохлорита натрия образуется $\text{Ni}(\text{OH})_3$, который, частично теряя воду при термической обработке, переходит в NiOOH [1]. На рис. 1 представлена схема. Очень вероятно, что в растворе происходит лишь частичное замещение протона гидроксогрупп NiOOH на литий с образованием фазы NiOOLi , так как при фильтровании данной фазы образуется фаза с малым содержанием лития (рентгенограмма представлена на рис. 2).

Из рентгенограммы видно практически полное отсутствие пика $2\theta = 18^\circ$. Это говорит о присутствии оксида никеля либо фазы, сильно обеднённой литием.

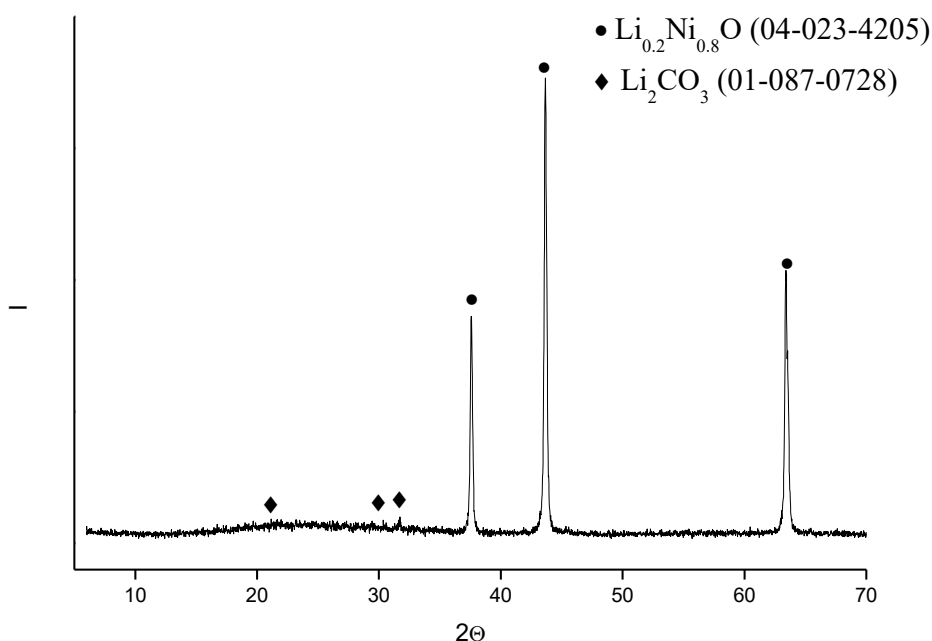


Рис. 2. Рентгенограмма неотмытого никелата лития, полученного без стадии твердофазного окончания

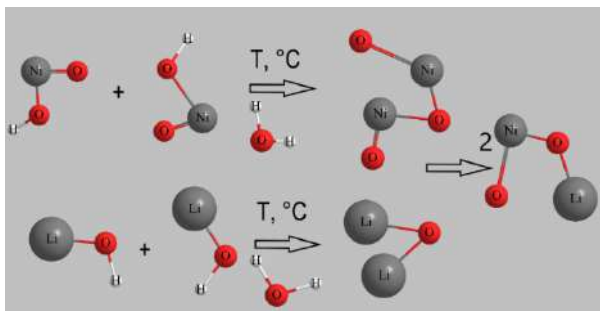


Рис. 3. Механизм образования никелата лития на стадии твердофазного окончания

Основное внедрение лития происходит при твердофазном спекании по механизму, представленному на рис. 3. Оксид никеля (III), взаимодействуя с оксидом лития при температуре, образует целевую фазу состава $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$, в связи с чем и был сделан вывод о том, что без стадии твердофазного окончания получить целевое соединение не удастся. Карбонат лития образуется при взаимодействии гидроксида лития с углекислым газом атмосферы воздуха, которое усиливается при термической обработке. По этой причине после первой стадии синтеза осуществляли

упаривание суспензии до сухого остатка с последующим прокаливанием при температуре 700 °С в течение 1 ч. В результате происходит формирование никелата лития, близкого к стехиометрическому составу. Но вместе целевым продуктом присутствует карбонат лития, образованный при карбонизации гидроксида лития при высоких температурах. Для его удаления осуществляли стадию отмывки.

Экспериментально установлено, что снижение избытка гидроксида лития ($\text{Li}:\text{Ni} = 5:1$) приводит к образованию фазы с малым содержанием лития ($\text{Li}_{0,64}\text{Ni}_{1,36}\text{O}_2$) (рис. 4а); снижение времени термической обработки уменьшает содержание лития в целевой фазе $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ (время прокали образца $\text{Li}_{0,79}\text{Ni}_{1,21}\text{O}_2$ (рис. 4b) — 30 мин), образца $\text{Li}_{0,98}\text{Ni}_{1,02}\text{O}_2$ (рис. 4c) — 1 ч). Выбор температуры термообработки обусловлен анализом литературных данных. Повышение температуры ($> 700\text{ °C}$) приводит к укрупнению частиц и трансформации структуры из гексагональной в электрохимически неактивную кубическую ($T 720\text{ °C}$) [8], её снижение (до 500 °C) приводит к образованию фазы сильно «обеднённой» литием ($\text{Li}_{0,55}\text{Ni}_{1,45}\text{O}_2$ рис. 4d).

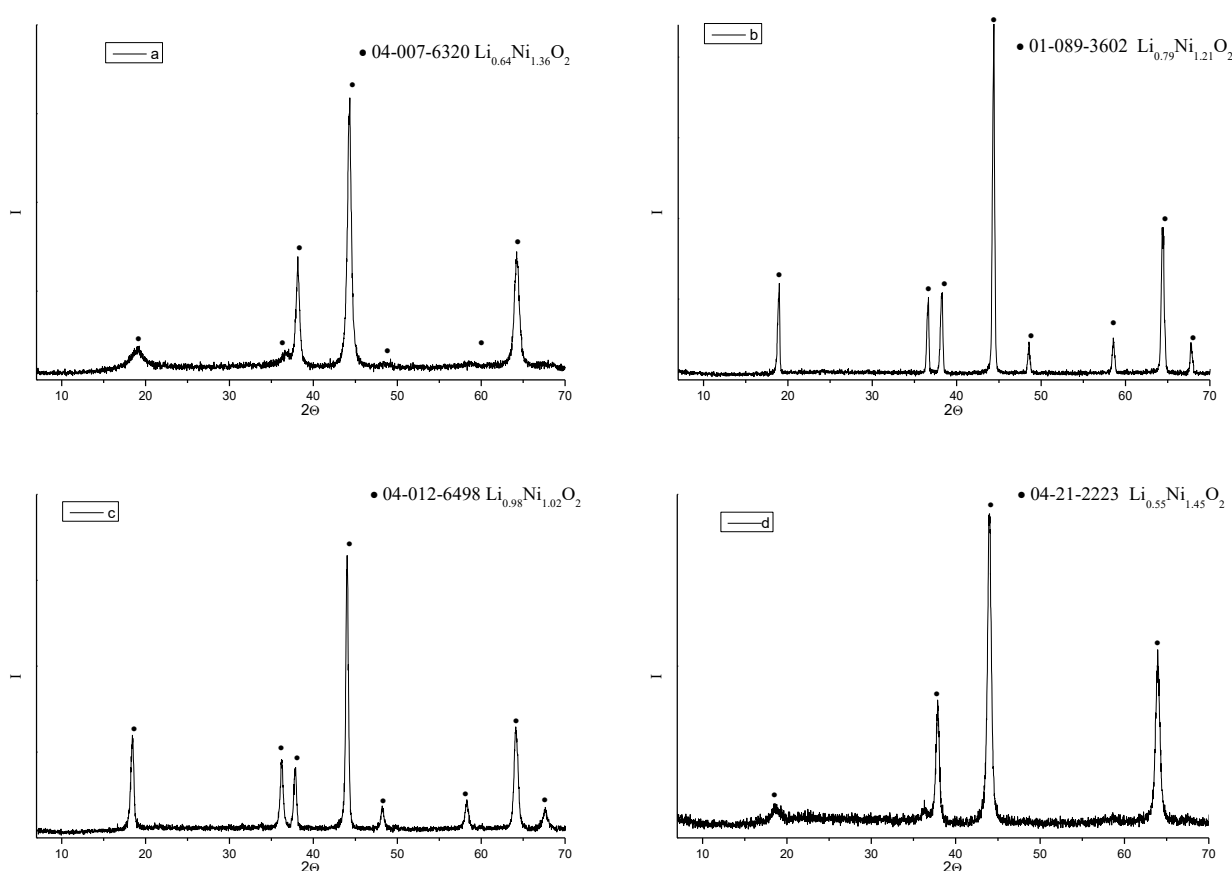


Рис. 4. Рентгенограммы $\text{Li}_{0,64}\text{Ni}_{1,36}\text{O}_2$ (a), $\text{Li}_{0,79}\text{Ni}_{1,21}\text{O}_2$ (b), $\text{Li}_{0,98}\text{Ni}_{1,02}\text{O}_2$ (c) и $\text{Li}_{0,55}\text{Ni}_{1,45}\text{O}_2$ (d)

Спечённый осадок отмывали от NaCl и Li_2CO_3 деионизированной водой при соотношении жидкой и твёрдой фаз, равном 100. При таком соотношении гидролитической деструкции синтезированного соединения не происходит. Установлено, что отмывка в других условиях (увеличение отношения фаз) приводит к гидролизу целевого соединения, в результате чего целевой продукт «обедняется» катионами лития. В результате был получен никелат лития, близкий к стехиометрическому составу, что подтверждается данными РФА (рис. 4), который осуществляли на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (Shimadzu Corporation, Япония) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением, для идентификации фаз использовали базы данных ICDD, PDF-4+ 2021.

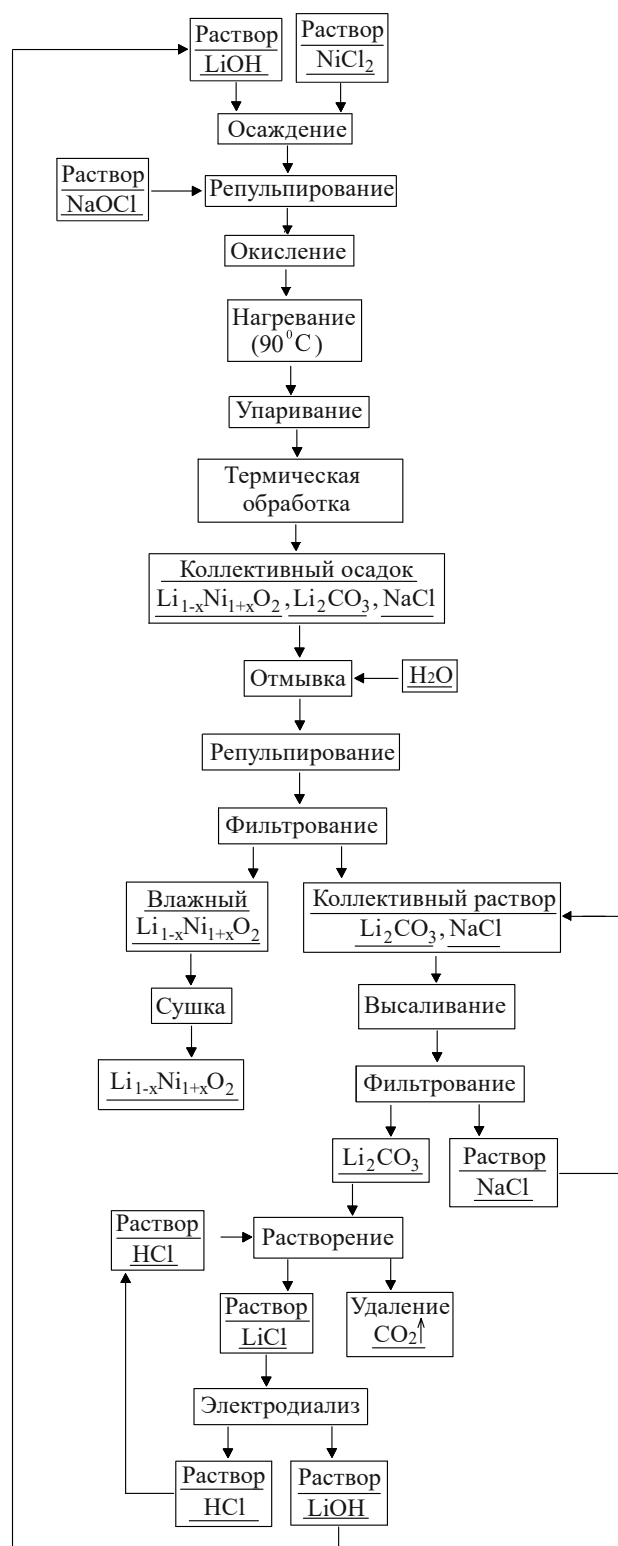


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема получения монофазного никелата лития стехиометрического состава

По экспериментально найденным результатам разработана принципиальная технологическая схема получения никелата лития, близкого к стехиометрическому составу (рис. 5).

В работе определены и изучены физические параметры образцов никелата лития.

Для изучения микроструктуры частиц синтезированных порошков никелатов лития использовали сканирующий электронный микроскоп SEM LEO-420 (Carl Zeiss, Германия).

Средний размер частиц образцов, прокалённых при различной температуре, вычисляли по формуле Дебая — Шеррера, в приближении что частицы сферические.

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos \theta},$$

где d — средний размер кристаллов; k — безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера); λ — длина волны рентгеновского излучения; β — ширина рефлекса на полувысоте (в радианах); θ — угол дифракции (брэгговский угол).

Ширину рефлекса на полувысоте (в радианах) рассчитывали в программном обеспечении Shimadzu (Япония) LabX XRD-6000с. Для расчёта размера частиц по формуле Дебая — Шеррера принимали: k — 0,9; λ — 0,154 Å (медный анод).

Удельную поверхность (S , г/м²) измеряли методом Брунауэра — Эммета — Теллера (БЕТ) по низкотемпературной адсорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности TriStar II 3020 (Micromeritics).

Для дальнейших электрофизических исследований из синтезированных порошков изготавливались таблетки с помощью прессформы и гидравлического пресса при давлении 1 т/см², после чего они спекались при 800 °С в течение 1 ч.

Электрофизические свойства исследовали импедансметром Solartron-1260 (AMETEK, Inc. (NYSE:AME), Solartron analytical, USA/UK) в диапазоне частот 0,1–10⁷ Гц. Electroды на плоской поверхности образца создавались путём магнетронного напыления тонкого слоя платины, после чего образец с нанесёнными электродами можно рассматривать как плоский

конденсатор. Метод обработки данных позволяет исключать вклад поляризационных эффектов (образование двойного электрического слоя) в измеряемые параметры [6] и корректно рассчитать значения статической удельной проводимости исследуемого объекта.

Результаты и обсуждение

Физические параметры синтезированных соединений на основе никелатов лития

Таблица 1

Состав образца	Физические параметры	
	$S_{уд}, м^2/г$	$D, нм^*$
$Li_{0,79}Ni_{1,21}O_2$	17,44	97,00
$Li_{0,98}Ni_{1,02}O_2$	22,85	20,53

* Термообработка осуществлялась при 700 °С.

Физические параметры синтезированных соединений на основе никелатов лития $Li_{0,79}Ni_{1,21}O_2$ и $Li_{0,98}Ni_{1,02}O_2$ представлены в табл. 1.

Нестехиометрия никелата лития возникает вследствие нестабильности никеля в степени окисленности Ni^{+3} при высокой температуре, из-за близости ионных радиусов ($r(Ni^{2+}) = 0,72\text{\AA}$; $r(Li^{+}) = 0,68\text{\AA}$) двухвалентный никель занимает позиции лития [2]. Видно, что удельная поверхность увеличивается, а размер частиц уменьшается с ростом содержания лития в образце.

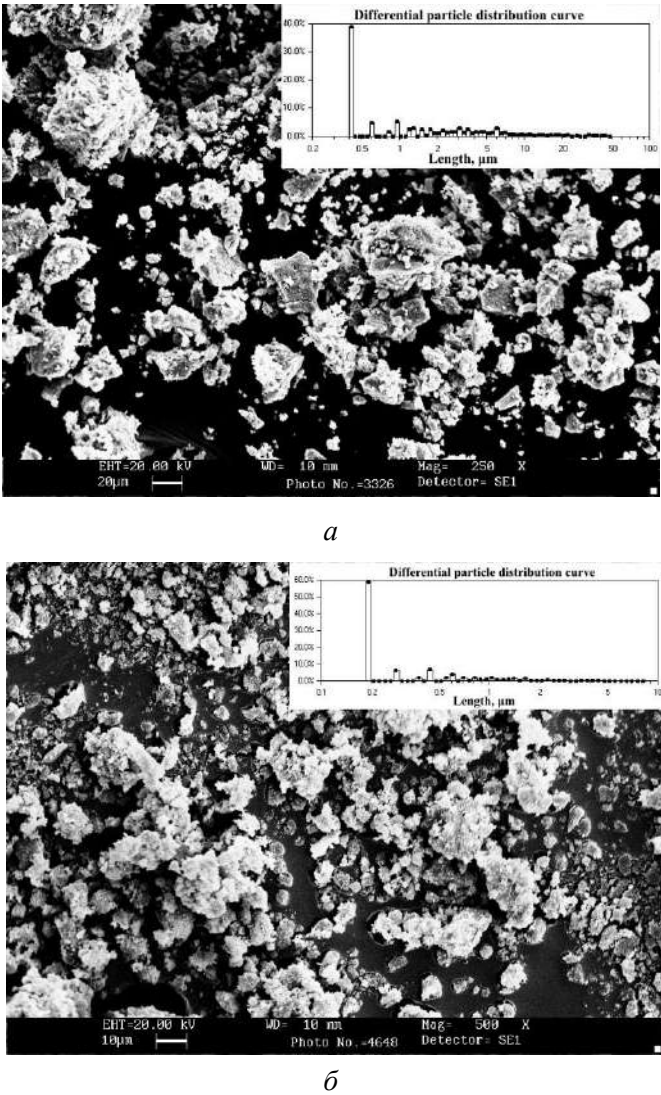


Рис 6. SEM-изображения образцов: а — $Li_{0,79}Ni_{1,21}O_2$; б — $Li_{0,98}Ni_{1,02}O_2$

На рис. 6 представлены SEM-изображения образцов: $\text{Li}_{0,79}\text{Ni}_{1,21}\text{O}_2$ (рис. 6а), $\text{Li}_{0,98}\text{Ni}_{1,02}\text{O}_2$ (рис. 6б). По данным SEM виден разброс частиц по размерам, частицы образуют агломераты. Размер агломератов варьируется в пределах 0,5–50 ($\text{Li}_{0,79}\text{Ni}_{1,21}\text{O}_2$) и 0,2–8 мкм ($\text{Li}_{0,98}\text{Ni}_{1,02}\text{O}_2$). Видно, что с приближением к стехиометрии размер частиц (агломератов) уменьшается).

Рассчитанный размер частиц по формуле Дебая — Шеррера, исходя из рентгенограммы, составил 97,00 и 20,53 нм для образцов $\text{Li}_{0,79}\text{Ni}_{1,21}\text{O}_2$ (рис. 6а) и $\text{Li}_{0,98}\text{Ni}_{1,02}\text{O}_2$ (рис. 6б). Данное расхождение возникает из-за того, что формула Дебая — Шеррера даёт размер первичных кристаллитов, то есть размер блоков, из которых состоит кристалл.

Электронная и ионная проводимость никелата лития ($\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$)

Сведения об электронной и ионной проводимости полученных образцов никелата лития $\text{Li}_{0,98}\text{Ni}_{1,02}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{0,79}\text{Ni}_{1,21}\text{O}_2$ приведены в табл. 2. Проводимость изучалась при комнатной температуре. Сравнивая приведённые в табл. 2 значения, видим, что собственная удельная ионная проводимость σ_{ct} $\text{Li}_{0,98}\text{Ni}_{1,02}\text{O}_2$ в 2,5 раза выше, чем $\text{Li}_{0,79}\text{Ni}_{1,21}\text{O}_2$. По всей видимости, это связано с большим числом носителей заряда ($\text{Li}_{0,98}$ vs $\text{Li}_{0,79}$), что согласуется с работой [7] и более развитой площадью удельной поверхности.

Таблица 2

Параметры эквивалентной схемы замещения, полученные моделированием спектров импеданса некоторых составов образцов $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$

Состав	R_s , Ом	R_{ct} , Ом	C_{ct} , Ф	$\frac{W_{\text{ct}}}{\text{Ом}\cdot\text{с}^{1/2}}$	C_{dl} , Ф	n_{dl}	σ_s , $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$	σ_{ct} , $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$
$\text{Li}_{0,98}\text{Ni}_{1,02}\text{O}_2$	31,02	257,43	$4,617\cdot 10^{-10}$	$0,995\cdot 10^6$	$3,429\cdot 10^{-6}$	0,6908	0,406	0,049
$\text{Li}_{0,79}\text{Ni}_{1,21}\text{O}_2$	22,896	644,8	$5,032\cdot 10^{-10}$	$1,355\cdot 10^6$	$2,513\cdot 10^{-6}$	0,7339	0,55	0,0197

Заключение

Предложен новый комбинированный подход получения никелата лития, который предполагает совмещение золь-гель и твердофазного синтеза. Данный подход не требует использования дорогостоящих окислителей, он малозатратен. Разработанная технологическая схема позволяет отказаться от дорогих прекурсоров и использовать менее энергетически затратные условия синтеза. Благодаря такому методу удалось получить наноразмерные порошки $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$.

Определены оптимальные параметры синтеза, обеспечивающие получение образцов, близких к стехиометрическому составу (соотношение $\text{Li}:\text{Ni} = 10:1$, время обработки суспензии — 1 ч, время термообработки — 1 ч, температура термообработки — 700 °С).

Установлено что, термическая обработка при 700 °С в течение 1 ч обеспечивает формирование наноразмерных соединений с развитой удельной поверхностью, при этом уменьшение времени выдержки не способствует формированию более мелких наноразмерных частиц и более «насыщенной» катионами лития фазы.

Кроме того, в работе импеданс-спектроскопии исследованы электрохимические свойства методом некоторых составов, близких к стехиометрическим, но синтезированных при различных условиях. Определены электрохимические характеристики катодных материалов.

Установлено, что образец с близким к стехиометрическому составу ($\text{Li}_{0,98}\text{Ni}_{1,02}\text{O}_2$) обладает большей собственной удельной ионной проводимостью σ_{ct} , что, вероятно, обусловлено большим числом носителей заряда и более развитой удельной поверхностью. Экспериментально определённые электрохимические характеристики образца, близкого к стехиометрическому составу сопоставимы, с электрохимическими свойствами никелатов лития стехиометрического состава, полученных другими способами [7].

При получении конечного продукта предлагается перерабатывать отработанные растворы с целью регенерации продуктов, которые могут быть возвращены в «голову» технологической схемы. Минимизация отходов, повторное использование реагентов, снижение техногенной нагрузки на окружающую среду делает предлагаемую технологию более предпочтительной с экологической точки зрения.

Список источников

1. The proton exchange chemistry of layered $\text{Ni}(\text{OH})_2$ for two types of high-capacity cathode materials in rechargeable batteries / Y. Sun [et al.] // *Mat. Res. Bull.* 2009. Vol. 44, No. 1. P. 227–230.
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. Synthesis and characterization of LiNiO_2 compounds as cathodes for rechargeable lithium batteries / G. X. Wang [et al.] // *J. Power Sources*. 1998. Vol. 76. P. 141–146.
4. Song M. Y., Lee R. Synthesis by sol-gel method and electrochemical properties of LiNiO_2 cathode material for lithium secondary battery // *J. Power Sources*. 2002. Vol. 111, No. 1. P. 97–103.
5. Structural and optoelectrical properties of nanostructured LiNiO_2 thin films grown by spray pyrolysis technique / M. S. El-Bana [et al.] // *J. Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 705. P. 333–339.
6. Tsai Y. T., Whitmore D. H. Nonlinear least-squares analyses of complex impedance and admittance data for solid electrolytes // *Solid state ionics*. 1982. Т. 7, № 2. С. 129–139.
7. Amin R., Ravnsbæk D. B., Chiang Y.-M. Characterization of Electronic and Ionic Transport in $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) // *J. Electrochem. Soc.* 2015. Vol. 162, No. 7. P. A1163–A1169. <https://doi/10.1149/2.0171507jes>.

References

1. Sun Y., Pan J, Wan P., Liu X. The proton exchange chemistry of layered $\text{Ni}(\text{OH})_2$ for two types of high-capacity cathode materials in rechargeable batteries. *Materials Research Bulletin*, 2009, Vol. 44, No. 1, pp. 227–230.
2. Mahonina E. V, Pervov V. C., Dubacova V. C. Oksidnye materialy polozhitel'nogo elektroda litij-ionnykh akkumulyatorov [Oxide materials of the positive electrode of lithium-ion batteries]. *Uspekhi himii* [Advances in chemistry], 2004, Vol. 73, No. 10, pp. 1075–1087. (In Russ.).
3. Wang G. X., Zhong S., Bradhurst D. H., Dou S. X., Liu H. K. Synthesis and characterization of LiNiO_2 compounds as cathodes for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 1998, Vol. 76, pp. 141–146.
4. Song M. Y., Lee R. Synthesis by sol-gel method and electrochemical properties of LiNiO_2 cathode material for lithium secondary battery. *Journal of power sources*, 2002, Vol. 111, No. 1, pp. 97–103.
5. El-Bana M. S., Radaf I., El M., Fouad S. S., Sakr G. B. Structural and optoelectrical properties of nanostructured LiNiO_2 thin films grown by spray pyrolysis technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, Vol. 705, pp. 333–339.
6. Tsai Y-T., Whitmore D. H. Nonlinear least-squares analyses of complex impedance and admittance data for solid electrolytes. *Solid state ionics*, 1982, Vol. 7, No. 2, pp. 129–139.
7. Amin R., Ravnsbæk D. B., Chiang Y. M. Characterization of electronic and ionic transport in $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA). *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, Vol. 162, No. 7, pp. A1163–A1169. <https://doi/10.1149/2.0171507jes>.

Информация об авторах

К. А. Кесарев — инженер-исследователь;
Р. И. Корнейков — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
В. В. Ефремов — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
О. Б. Щербина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

K. A. Kesarev — Research Engineer;

R. I. Korneikov — PhD (Engineering), Senior Researcher;

V. V. Efremov — PhD (Engineering), Senior Researcher;

O. B. Scherbina — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 662.749.33
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.035

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНОГО КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА

Родион Юрьевич Ковалев¹ Андрей Павлович Никитин²

^{1,2}Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово, Россия

¹kovaleviuhm@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0001-7776-7440>

²nikitinandrey@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2187-2281>

Аннотация

Каменноугольный пек имеет широкое применение в качестве связующего в производстве электродов и анодной массы. Для усовершенствования характеристик связующего пека используются различные модификации исходного сырья. В данной работе исследованы свойства продуктов низкотемпературного (до 300 °С) термоокисления электродного пека В (АО «Алтай-Кокс»). Определены зависимости фракционного состава и выхода летучих веществ продуктов низкотемпературного термоокисления от времени, а также свойства некоторых продуктов низкотемпературного термоокисления, соответствующие пекам связующим.

Ключевые слова:

электродный пек, термоокисление, фракционный состав, температура размягчения

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № 1022041700072-4.

Для цитирования:

Ковалев Р. Ю., Никитин А. П. Исследование свойств продуктов низкотемпературного термоокисления электродного каменноугольного пека // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 221–227. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.035.

Original article

RESEARCHES OF THERMO-OXIDATIVE TREATMENT OF ELECTRODE COAL PITCH

Rodion Yu. Kovalev¹, Andrey P. Nikitin²

^{1,2}Federal Research Centre of Coal and Coal Chemistry SB RAS, Kemerovo, Russia

¹kovaleviuhm@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0001-7776-7440>

²nikitinandrey@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2187-2281>

Abstract

Coal tar is widely used as a binder in the production of electrodes and anode paste. To improve the characteristics of the binder pitch, various modifications of the feedstock are used. In this work, the properties of the products of low-temperature (up to 300 °C) thermal oxidation of electrode pitch B (Altai-Koks JSC) are investigated. The dependences of the fractional composition and yield of volatile substances of low-temperature thermal oxidation products depending on time are determined. The properties of some low-temperature thermal oxidation products corresponding to binder pitches have been determined.

Keywords:

electrode pitch, thermal oxidation, fractional composition, softening point

Funding:

state assignment on the topic of research No. 1022041700072-4.

For citation:

Kovalev R. Yu., Nikitin A. P. Researches of thermo-oxidative treatment of electrode coal pitch // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 221–227. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.035.

Введение

Каменноугольный пек является продуктом дистилляции каменноугольной смолы, при разделении которой получают фракции: лёгкую ($T < 170$ °С), фенольную ($T = 170–210$ °С), нафталиновую ($T = 210–230$ °С), поглотительную ($T = 230–270$ °С), антраценовую ($T = 270–360$ °С) — и каменноугольный пек ($T < 360$ °С). Исследования каменноугольных пеков имеют важное научное и прикладное значение,

в том числе для установления структуры мезофазных пеков и для получения оптимальных связующих в электродной промышленности [1]. Одно из основных направлений их использования — применение в качестве связующего в производстве анодной массы и электродов (электродный пек (ЭП)).

Для изменения свойств ЭП используются различные типы модификаций:

- 1) термоокислительная обработка пеков [2, 3];
- 2) химическая модификация пека [4, 5];
- 3) модификация углеродными наноматериалами [6];
- 4) добавление в пек дистиллятов каменноугольной смолы [1, 3].

Методом модификация мягкого пека гексахлорбензолом с дальнейшей термообработкой получали полноценный электродный пек [4, 5]. При модификации каменноугольного пека углеродными наноматериалами повышали температуру размягчения T_p [6]. Особый интерес представляет термическое окисление (ТО) каменноугольных пеков — как метод модификации, так и метод получения ЭП. При низкотемпературном ТО (до 300 °С) происходят реакции в газовой фазе, где участвуют лёгкие компоненты γ -фракции с получением в конечном итоге α_2 -фракции $\gamma \rightarrow \alpha_2$ [7–9].

При высокотемпературном ТО, помимо газофазных, происходят реакции в жидкой фазе следующего типа: $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ [7–9].

Основным способом получения каменноугольного пека является метод дистилляции каменноугольной смолы до температуры 360 °С, однако полученные при данных условиях пеки не могут удовлетворять требованиям для ЭП. Методом дистилляции каменноугольной смолы до температуры в реакторе 435 °С был получен ЭП категории В ($T_p = 89^\circ\text{C}$, $\alpha = 36,1\%$, $\alpha_1 = 7,9\%$) [10]. Методом дистилляции (температура газов дистиллятов — до 360 °С, температура в кубе реакторе — выше 400 °С) низкопиролизованной каменноугольной смолы ($\alpha_1 = 2\text{--}5\%$) были получены ЭП [11]. Электродные пеки получали термическим окислением мягких пеков [5, 12]; ЭП ($T_p = 86^\circ\text{C}$, $\alpha = 32,3\%$, $\alpha_1 = 8,8\%$) был получен ТО мягкого пека при температуре 360 °С в течение 3,5 ч [5].

Термическое окисление применяется в качестве способа модификации готовых электродных пеков. Экспериментально установлено [13], что с увеличением времени ТО пека повышается температура размягчения T_p и содержание α -фракции. Показана возможность увеличения T_p пека с 66 до 84 °С при ТО до 360 °С [13]. Рост T_p происходит быстрее при увеличении максимальной температуры процесса, например, при низкотемпературном ТО T_p увеличивается на 14 °С за 6 ч, в то время при ТО до 390 °С за 3 ч был получен высокотемпературный пек ($T_p = 140^\circ\text{C}$, $\alpha = 58\%$) [13].

На основании анализа экспериментов по низкотемпературному ТО каменноугольного пека установлено, что снижение содержания бенз[а]пирена происходит в конечном продукте [14–16]. Этот метод модификации каменноугольного пека также полезен тем, что при низкотемпературном ТО не происходит роста α_1 -фракции, связанного с появлением вторичной α_1 -фракции, определяющей мезофазу пека [7–9], что может влиять на характеристики получаемого продукта. Данные факты определяют перспективы изучения влияния низкотемпературного ТО электродных пеков на их свойства, что и определяет актуальность данной работы.

Цели работы: исследовать влияние длительности низкотемпературного термоокисления электродного пека на фракционный состав полученных продуктов; установить зависимость температуры размягчения от содержания α_2 -фракции в продуктах низкотемпературного термоокисления; оценить перспективы использования продуктов низкотемпературного термоокисления как связующее для анодной массы.

Описание материалов и методов исследования

В данной работе исследованы продукты, полученные методом низкотемпературного ТО электродного пека В (АО «Алтай-Кокс») [17].

Для полученных продуктов ТО определяли содержание нерастворимой в толуоле α -фракции согласно ГОСТ 7847. Содержание нерастворимой в хинолине и толуоле α_1 -фракции определяли методом центрифугирования (ГОСТ 28572). Содержание γ -фракции определяли с помощью растворения в изооктане по методике согласно ГОСТ 7847, содержание α_2 -фракции — по формуле $\alpha_2 = \alpha - \alpha_1$. Выход летучих веществ Х определяли по ГОСТ 9951-73, зольность — по ГОСТ 7846-73.

Влияние длительности низкотемпературного термоокисления на характеристики каменноугольного пека

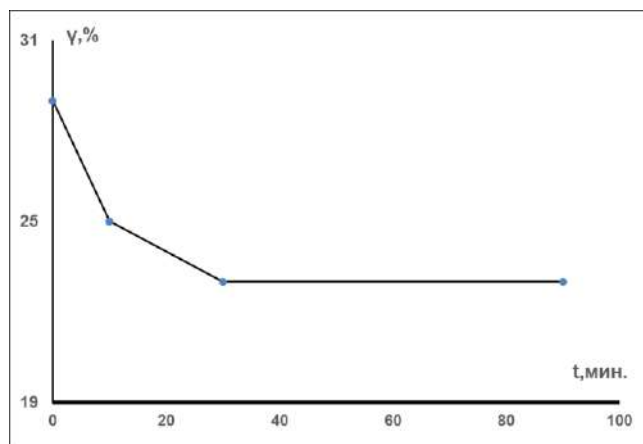


Рис. 1. Изменение содержания γ -фракции в зависимости от длительности низкотемпературного ТО электродного пека В

Для продуктов низкотемпературного ТО, полученных в работе [17] (параметры термообработки: скорость расхода воздуха — 40 л/ч, максимальная температура процесса — 300 °С) установлено, что T_p повышается до 101 °С при увеличении длительности процесса до 30 мин, далее наблюдался слабый рост до 107 °С при увеличении продолжительности обработки до 90 мин [17]. Выход продукта ТО при длительности процесса 30 мин составил 98 %. Кроме того, установлено, что при увеличении времени ТО до 30 мин повышение T_p было связано с ростом α_2 -фракции, при этом показатель α_1 был неизменным — 7,5 % [17].

В работе рассмотрены зависимость фракционного состава от времени процесса до 90 мин. На рис. 1 представлен график

зависимости γ -фракции от длительности низкотемпературного ТО электродного пека В: с увеличением времени низкотемпературного ТО до 30 мин наблюдается резкий спад содержания γ -фракции от 29 до 23 %, хотя при дальнейшем увеличении времени от 30 до 90 мин содержание γ -фракции оставалось неизменным — 23 %. На рис. 2 приведена кривая зависимости содержания α_2 -фракции продуктов низкотемпературного ТО от времени, на рис. 3 — взаимосвязь T_p и содержания α_2 -фракции.

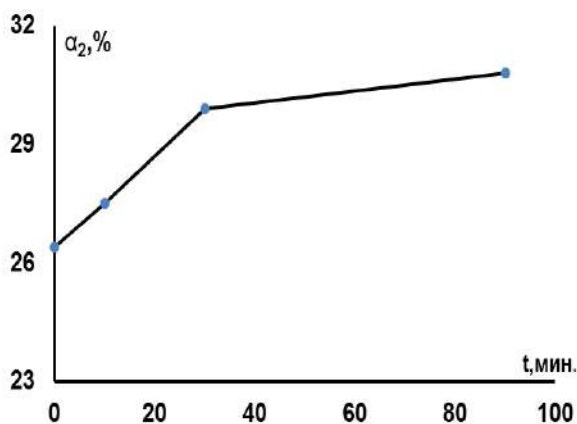


Рис. 2. Зависимость содержания α_2 -фракции продуктов низкотемпературного ТО от времени

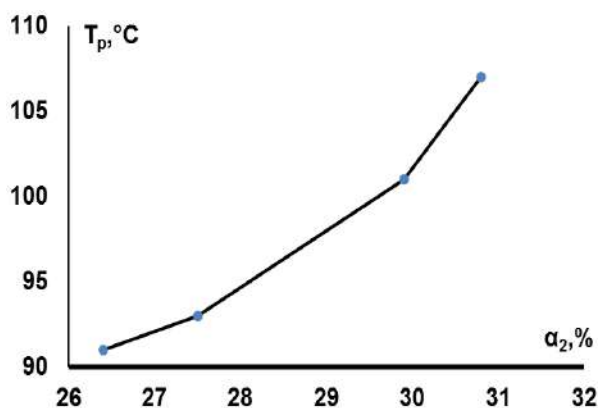


Рис. 3. Зависимость температуры размягчения продуктов низкотемпературного ТО от содержания α_2 -фракции

Из рис. 2 виден рост содержания α_2 -фракции от 27 до 30 % при увеличении времени процесса низкотемпературного ТО от 10 до 30 мин, далее при увеличении времени от 30 до 90 мин рост α_2 -фракции замедлялся. На рис. 3 наблюдается интенсивный рост T_p до 101 °С с увеличением содержания α_2 в пеке до 30 %, далее увеличение T_p до 107 °С слабо зависит от α_2 -фракции. На основании полученных данных можно заключить, что при низкотемпературном ТО для ЭП происходили реакции преобразования $\gamma \rightarrow \alpha_2$ в газовой фазе, это обеспечивало рост α -фракции и T_p соответственно. При длительности процесса до 30 мин данные реакции имели интенсивный характер, вследствие которых и наблюдался резкий рост α_2 -фракции, при увеличении времени ТО от 30 до 90 мин

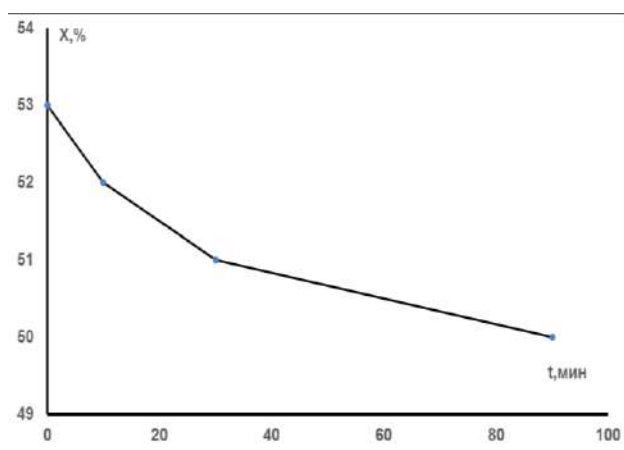


Рис. 4. Выход летучих веществ продуктов низкотемпературного ТО для ЭП категории В в зависимости от продолжительности процесса

300 °С, длительность 10 мин — получены пеки ВТО-1 и ВТО-2, которые по своей T_p (94 и 93 °С) соответствуют электродным пекам В1 по ГОСТ 10200-2017. Данные о техническом анализе и фракционном составе исходного и полученных пеков сведены в таблицу.

Температура размягчения полученных пеков
в зависимости от параметров низкотемпературного ТО

№ п/п	Пек	T_p , °С	X, %	γ , %	β , %	α , %	α_1 , %
1	Пек В	91	53	28,7	37,0	34,3	7,5
2	ВТО-1	94	52,4	24,4	39,5	35,1	7,5
3	ВТО-2	93	52,0	24,5	40,4	36,1	7,1

Полученные пеки по всем своим характеристикам, согласно ГОСТ 10200-2017, соответствуют электродным пекам категории В1. Суммарное содержание $\beta + \alpha_2$ -фракций, определяющих вязущие свойства пеков, увеличивается для ВТО-1 (67,1 %) и ВТО-2 (69,4 %) по сравнению с исходным пеком В (63,8 %). Данный факт определяет перспективу получения ЭП более высокой категории методом низкотемпературного ТО.

Обсуждение и заключение

Из полученных результатов следует, что при увеличении времени низкотемпературного ТО до 30 мин наблюдается повышение содержания α -фракции с 34,3 до 37 % и рост T_p с 91 до 101 °С. Содержание α_1 -фракции при увеличении времени низкотемпературного ТО остаётся постоянным по сравнению с исходным пеком, что связано с невозможностью разрушения С–С-связей и запуском химических реакций, приводящих к росту α_1 -фракции [8]. Повышение T_p до 101 °С преимущественно связано с увеличением α_2 -фракции за счёт реакций преобразования γ -фракции пека в газовой фазе при низкотемпературном ТО [7–9]. Реакции преобразования γ -фракции в α_2 -фракцию проходили с уменьшением содержания γ -фракции до критического значения $\gamma_{кр}$ — 23 %, которое оставалось постоянным при увеличении времени низкотемпературного ТО от 30 до 90 мин. Рост T_p до 107 °С на данном временном интервале был, предположительно, связан преимущественно с отделением от пека лёгких компонентов, о чём свидетельствует снижение выхода летучих веществ (рис. 4) и значения выхода продукта до 92 %.

интенсивность данного типа реакции замедлялась. Содержание α_1 -фракции для всех продуктов ТО составляло порядка 7,5 % и было неизменным по сравнению с исходным пеком.

Необходимо также рассмотреть влияние низкотемпературного ТО электродного пека В на выход летучих веществ. Из рис. 4 видно, что в процессе низкотемпературного ТО за 90 мин выход летучих веществ снижается с 53 до 50 %, что сопоставимо с результатами, полученными в работе [13].

Оценка продуктов низкотемпературного ТО для ЭП категории В для использования их в качестве связующего

При низкотемпературном ТО для ЭП категории В в двух режимах: 1) до температуры 275 °С, длительность 20 мин, 2) до температуры

Выводы

1. Определена взаимосвязь между выходом летучих веществ продуктов низкотемпературного термоокисления электродного пека В и фракционным составом в зависимости от времени процесса.
2. Рост α -фракции при низкотемпературном термоокислении электродного пека В происходил по причине увеличения α_2 -фракции за счёт реакций преобразования γ -фракции в газовой фазе до критического значения γ — 23 %.
3. Температура размягчения увеличивалась с ростом содержания α_2 -фракций в продуктах низкотемпературного термоокисления.
4. Низкотемпературное термоокисление повышает содержание β - и α_2 -фракций, что даёт перспективу его применения для увеличения качества связующего.

Список источников

1. Способ получения пека — связующего для электродных материалов: пат. 2119522 Рос. Федерация. № 2012152574/05; заявл. 04.03.96; опубл. 27.09.98. 10 с.
2. Изучение влияния отдельных технологических факторов на процесс термоокислительной обработки среднетемпературного пека / Ф. Ф. Чешко [и др.] // Углекислотный журнал. 2018. № 6. С. 7–14.
3. Пути управления процессом термоокислительной обработки каменноугольного пека / Г. Д. Харлампович [и др.] // Кокс и химия. 1982. № 5. С. 33–36.
4. Карпин Г. М., Кондратов В. К. Об управлении качеством электродного пека из каменноугольной смолы методом комплексообразования-поликонденсации // Кокс и химия. 2007. № 9. С. 32–35.
5. Способ получения электродного пека: а. с. 1735343 СССР. № 4808073; заявл. 25.01.1990; публ. 23.05.1992. Бюл. 19. 4 с.
6. Способ получения наноструктурированного каменноугольного пека: пат. 2657505 Рос. Федерация. № 2017127202; заявл. 07.28.17.; опубл. 14.06.18. Бюл. № 17. 9 с.
7. Сидоров О. Ф. О выборе технологии производства электродного пека // Кокс и химия. 2004. № 12. С. 24–34.
8. Сидоров О. Ф. Современные представления о процессе термоокисления каменноугольных пеков. Ч. 1. Механизм взаимодействия кислорода с углеводородами пека // Кокс и химия. 2002. № 9. С. 35–43.
9. Сидоров О. Ф. Современные представления о процессе термоокисления каменноугольных пеков. Ч. 3. Влияние условий окисления на характер термохимических превращений и структуру пека // Кокс и химия. 2004. № 6. С. 24–30.
10. Перспективы получения инновационных продуктов из каменноугольной смолы ПАО «Кокс» / А. П. Козлов [и др.] // Кокс и химия. 2020. № 7. С. 35–41.
11. О некоторых особенностях низкотемпературной обработки каменноугольных смол / Ф. Ф. Чешко [и др.] // Кокс и химия. 2014. № 6. С. 34–38.
12. Влияние свойств каменноугольной смолы на основные характеристики каменноугольного пека, получаемого по двухстадийной схеме с использованием термоокисления воздухом / Е. И. Андрейков [и др.] // Кокс и химия. 2023. № 1. С. 38–44.
13. Чистяков А. Н. Кинетика термического и термоокислительного превращения каменноугольного пека // Кокс и химия. 1978. № 11. С. 38–40.
14. Сидоров О. Ф. Канцерогенная активность каменноугольных пеков в зависимости от технологии их получения // Кокс и химия. 2006. № 6. С. 36–39.
15. Сухорукова Б. А., Харлампович Г. Д., Слышкина Т. В. О возможности снижения содержания 3,4-бензпирена в каменноугольных пеках // Кокс и химия. 1984. № 7. С. 36–37.
16. Monitoring coal-tar pitch composition changes during air-blowing by gas chromatography / A. Domínguez [et al.] // J. Chromatography A. 2004. Vol. 1026, No. 1–2. P. 231–238.
17. Исследование термоокислительной обработки электродного каменноугольного пека / Р. Ю. Ковалев [и др.] // Кокс и химия. 2023. № 7. С. 14–18.

References

1. Andrejkov E. I., Anikin G. Ya., Grabovskij A. E., Dmitrieva N. S., Egorov V. N., Karpin G. M., Mochalov V. V., Slepova V. M., Tverskov A. A., Tesalovskaya T. M. *Sposob polucheniya peka-svyazuyushchego dlya elektrodnykh materialov. Patent 2119522 Rossijskaya Federaciya. No. 2012152574/05* [A method for producing a pitch binder for electrode materials. Patent 2119522, Russian Federation, No. 2012152574/05], zayavl. 04.03.96, opubl. 27.09.1998, 10 p.
2. Cheshko F. F., Kleshnya G. G., Pityulin I. N., Pakter M. K. Izuchenie vliyaniya ot del'nykh tekhnologicheskikh faktorov na process termookislitel'noj obrabotki srednetemperaturnogo peka [The study of the influence of individual technological factors on the process of thermal oxidative treatment of medium-temperature pitch]. *Ugol'khimicheskiy zhurnal* [Coal Chemical Journal], 2018. No. 6, pp. 7–14. (In Russ.).
3. Kharlampovich G. D., Bondarenko A. et al. Puti upravleniya processom termookislitel'noj obrabotki kamennougol'nogo peka [Ways to control the process of thermal oxidation treatment of coal tar]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 1982, No. 5, pp. 33–36. (In Russ.).
4. Karpin G. M., Kondratov V. K. Ob upravlenii kachestvom elektrodного peka iz kamennougol'noj smoly metodom kompleksobrazovaniya-polikondensatsii [On quality management of electrode pitch from coal tar by the method of complexation-polycondensation]. *Koks i himiya* [Coke and Chemistry], 2007, No. 9, pp. 32–35. (In Russ.).
5. Cheshko F. F., Shustikov V. I., Pityulin I. N., Androsova E. V., Chernyak P. E., Smirnova T. L. *Sposob polucheniya elektrodного peka. Avtorskoe svidetel'stvo 1735343 SU, No. 4808073* [A method for producing electrode pitch. Copyright certificate 1735343 SU, No. 4808073], zayavl. 25.01.1990, publ. 23.05.1992, Byul. 19, 4 p.
6. Starichenko N. S. *Sposob polucheniya nanostrukturirovannogo kamennougol'nogo peka. Patent 2657505 Rossijskaya Federaciya. No. 2017127202* [Method of obtaining nanostructured coal pitch. Patent 2657505 Russian Federation, No. 2017127202], zayavl. 07.28.17, opubl. 06.14.18, Byul. 17, 9 p.
7. Sidorov O. F. O vybere tekhnologii proizvodstva elektrodного peka [On the choice of technology for the production of electrode pitch]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 2004, No. 12, pp. 24–34. (In Russ.).
8. Sidorov O. F. Sovremennye predstavleniya o processe termookisleniya kamennougol'nykh pekov. Ch. 1. Mekhanizm vzaimodejstviya kisloroda s uglevodorodami peka [Modern ideas about the process of thermal oxidation of coal pitches. Part 1. The mechanism of interaction of oxygen with pitch hydrocarbons]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 2002, No. 9, pp. 35–43. (In Russ.).
9. Sidorov O. F. Sovremennye predstavleniya o processe termookisleniya kamennougol'nykh pekov. Ch. 3. Vliyanie uslovij okisleniya na harakter termohimicheskikh prevrashchenij i strukturu peka [Modern ideas about the process of thermal oxidation of coal pitches. Part 3. Influence of oxidation conditions on the nature of thermochemical transformations and the structure of pitch]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 2004, No. 6, pp. 24–30. (In Russ.).
10. Kozlov A. P., Cherkasova T. G., Frolov S. V., Subbotin S. P., Solodov V. S. Perspektivy polucheniya innovacionnykh produktov iz kamennougol'noj smoly PAO “Koks” [Prospects for obtaining innovative products from coal tar of PJSC “Coke”]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 2020, No. 7, pp. 35–41. (In Russ.).
11. Cheshko F. F., Skripchenko N. P., Bannikov L. P., Karchakova V. V., Prokhach E. E. O nekotorykh osobennostyakh nizkopirolizovannykh kamennougol'nykh smol [On some features of low-pyrolyzed coal tar]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 2014, No. 6, pp. 34–38. (In Russ.).
12. Andreikov E. I., Krasikova A. P., Dikovinkina Yu. A., Tsaur A. G. Vliyanie svoystv kamennougol'noj smoly na osnovnye harakteristiki kamennougol'nogo peka, poluchaemogo po dvuhstadijnoj skheme s ispol'zovaniem termookisleniya vozduhom [Influence of the properties of coal tar on the main characteristics of coal pitch obtained by a two-stage scheme using thermal oxidation with air]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 2023, No. 1, pp. 38–44. (In Russ.).
13. Chistyakov A. N. Kinetika termicheskogo i termookislitel'nogo prevrashcheniya kamennougol'nogo peka [Kinetics of thermal and thermo-oxidative transformation of coal pitch]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 1978, No. 11, pp. 38–40. (In Russ.).

14. Sidorov O. F. Kancerogennaya aktivnost' kamennougol'nyh pekov v zavisimosti ot tekhnologii ih polucheniya [Carcinogenic activity of coal pitches depending on their production technology]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 2006, No. 6, pp. 36–39. (In Russ.).
15. Sukhorukova B. A., Kharlampovich G. D., Slyshkina T. V. O vozmozhnosti snizheniya sodержaniya 3,4-benzpirena v kamennougol'nyh pekah [On the possibility of reducing the content of 3,4-benzpyrene in coal pitches]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 1984, No. 7, pp. 36–37. (In Russ.).
16. Dominguez A., Blanco C., Santamaria R., Granda M., Blanco C. G., Menéndez R. Monitoring coal-tar pitch composition changes during air-blowing by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2004. Vol. 1026, No. 1–2, pp. 231–238.
17. Kovalev R. Yu., Gavriluk O. M., Nikitin A. P., Ismagilov Z. R. Issledovanie termooksilitel'noj obrabotki elektrodnogo kamennougol'nogo peka [Investigation of thermooxydation treatment of electrode coal pitch]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 2023, No. 7, pp. 14–18. (In Russ.).

Информация об авторах

Р. Ю. Ковалев — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;

А. П. Никитин — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

R. Yu. Kovalev — PhD (Physics and Mathematics), Researcher;

A. P. Nikitin — PhD (Physics and Mathematics), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 04.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 04.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 691.168:658.567.1
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.036

ВЛИЯНИЕ НЕФЕЛИНОВОГО ШЛАМА НА ПРОЧНОСТЬ АСФАЛЬТОБЕТОНА

Алёна Владимировна Ковалева¹, Любовь Тимофеевна Денисова²

^{1,2}*Институт цветных металлов, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*

¹*a1en4k000@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9411-8928>*

²*antluba@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5593-5159>*

Аннотация

Изучены причины падения прочности при сжатии образцов асфальтобетона при добавлении к нему 5 мас. % нефелинового шлама Ачинского глинозёмного комбината в качестве минерального порошка. Показано, что при увеличении срока хранения нефелинового шлама на шламохранилище его пористость и площадь поверхности возрастает, что влечёт за собой высокую битумоёмкость и понижение прочности асфальтобетона, приготовленного с использованием 20-летнего нефелинового шлама.

Ключевые слова:

нефелиновый шлам, минеральный порошок, асфальтобетон, прочность при сжатии

Благодарности:

работа выполнена с помощью материалов и оборудования, предоставленных сотрудниками Сибирского федерального университета — С. Д. Кириком, И. Г. Енджиевской, Г. М. Зеер и М. А. Галкиным.

Для цитирования:

Ковалева А. В., Денисова Л. Т. Влияние нефелинового шлама на прочность асфальтобетона // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 228–232. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.036.

Original article

THE EFFECT OF NEPHELINE SLUDGE ON THE STRENGTH OF ASPHALT CONCRETE

Alena V. Kovaleva¹, Lyubov T. Denisova²

^{1,2}*Institute of Non-Ferrous Metals, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia*

¹*a1en4k000@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9411-8928>*

²*antluba@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5593-5159>*

Abstract

The reasons for the decrease in compressive strength of asphalt concrete samples when adding 5 wt. % nepheline sludge from the Achinsk alumina combine as a mineral powder have been studied. It is shown that with an increase in the shelf life of nepheline sludge in the sludge storage, its porosity and surface area increase, which entails a high bitumen capacity and a decrease in the strength of asphalt concrete prepared using 20-year-old nepheline sludge.

Keywords:

nepheline sludge, mineral powder, asphalt concrete, compressive strength

Acknowledgments:

the work was carried out with the help of materials and equipment provided by employees of the Siberian Federal University — S. D. Kirik, I. G. Yendzhievskaya, G. M. Zeer and M. A. Galkin.

For citation:

Kovaleva A. V., Denisova L. T. The effect of nepheline sludge on the strength of asphalt concrete // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 228–232. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.036.

Введение

В современном мире остро стоит проблема вторичного использования отходов производства, которые за последние десятилетия скапливались в огромном количестве в отвалах и шламохранилищах [1]. Нефелиновый шлам, являющийся основным отходом производства АО «РУСАЛ Ачинск» (АГК), перерабатывают в портландцемент, но это позволяет утилизировать только 30 % отходов, тогда как остальная часть направляется в шламонакопитель. В настоящее время в шламоотвалах АГК уже

находится около 0,5 млрд т нефелинового шлама, количество которого будет возрастать и загрязнять окружающую среду [2–4]. Проблема его утилизации или повторного использования является актуальной по сей день. Необходимо найти новое применение нефелинового шлама в производстве строительных материалов, в частности, асфальтобетона. Именно производство строительных материалов потребляет самое большое количество сырья, в том числе исчерпаемого, и их замена на техногенные отходы является приоритетной задачей.

Прочность асфальтобетона — одна из самых важных его характеристик, она характеризует свойство асфальтобетона сопротивляться разрушению под действием механических напряжений. При добавлении 5 мас. % нефелинового шлама в смесь в качестве минерального порошка прочность при сжатии асфальтобетона снижалась на 16 %.

Целью исследования являлось определение причины снижения значения прочности при сжатии асфальтобетона с добавлением нефелинового шлама.

Материалы и методы

В работе использовался нефелиновый шлам возраста 20 лет. Его фазовый состав определён методом РФА (рентгеновский дифрактометр D8-ADVANCE Bruker). Для изготовления образцов асфальтобетона использовались щебень (фракция 5–10 мм), песок (класс 2) и битум (плотный А), соответствующие ГОСТ 9128-2013. Полученные образцы спрессовывались в цилиндрических формах (пресс испытательный гидравлический ИП-100) согласно ГОСТ 12801-98 вместе с нефелиновым шламом, добавленным в количестве 5 мас. %. Микроскопический анализ нефелинового шлама проводили на растровом электронном микроскопе HITACHI TM1000, а исследование размера его пор и площади поверхности — на анализаторе пористости Micromeritics ASAP 2420.

Результаты и их обсуждение

Результаты рентгенофазового анализа нефелинового шлама возраста 20 лет представлены на рис. 1. По причине большого количества фаз с низким процентом содержания было принято решение рассматривать только содержание белита и кальцита, так как именно они играют решающую роль в асфальтобетонной смеси.

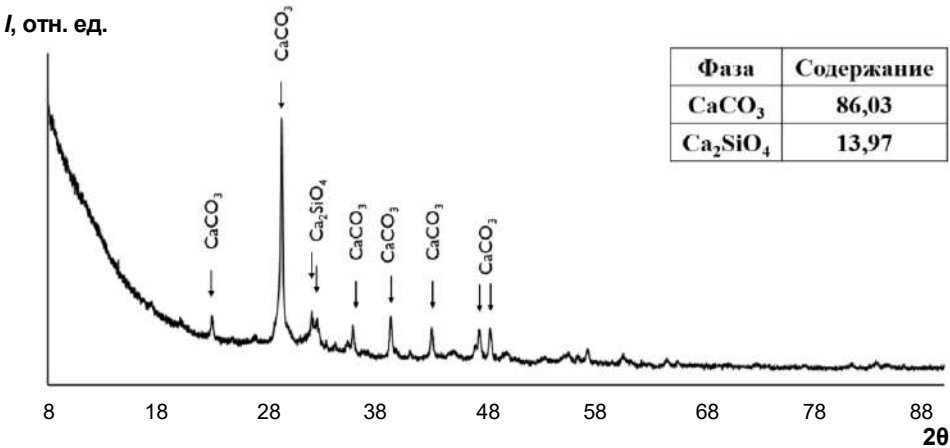


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ нефелинового шлама

Было получено две партии образцов асфальтобетона — без добавления минерального порошка, то есть нефелинового шлама (партия 1), и с добавлением 5 мас. % минерального порошка (партия 2). Полученные образцы подвергали тестам на прочность при сжатии в соответствии с ГОСТ Р 58406.8-2019. Результаты проведенных испытаний представлены в таблице.

Испытание образцов асфальтобетона на прочность при сжатии

Смесь	Номер образца	Максимальная нагрузка при сжатии F , Н	Истинная деформация при максимальной нагрузке при сжатии, мм/мм	Деформация L , мм	Сопротивление пластическому течению T , Н/мм
Без минерального порошка	1	8223,06	0,055	2,35	3499,17
	2	6953,06	0,080	2,70	2575,21
	Среднее	7588,06	0,067	2,53	3037,19
С минеральным порошком	1	7646,47	0,057	2,50	3058,59
	2	7510,54	0,068	2,10	3576,45
	3	6381,19	0,056	2,20	2900,54
	Среднее	7179,40	0,060	2,27	3178,53

Предел прочности при сжатии для образцов асфальтобетона, не содержащих нефелинового шлама, составляет 1,06 МПа, для образцов асфальтобетона с 5 мас. % — 0,89 МПа. Наблюдается снижение прочности при сжатии на 16 %: мелкие частицы нефелинового шлама не сыграли роль дополнительного связующего компонента совместно с битумом, как ожидалось ранее, а, наоборот привели к охрупчиванию образцов.

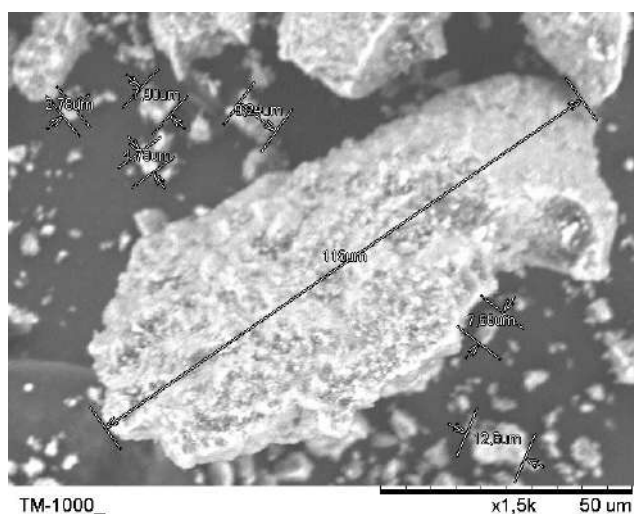


Рис. 2. Образец нефелинового шлама возрастом 20 лет, увеличение $\times 1500$

Согласно ГОСТ 9128–2013, предел прочности при сжатии при температуре 20 °С для асфальтобетонов всех типов должен составлять не менее 2,2 МПа для дорожно-климатической зоны 2 (Красноярский край). Результаты эксперимента не соответствуют данному требованию. Для нахождения причины уменьшения прочности при сжатии образцов асфальтобетона с добавлением нефелинового шлама был проведён микроскопический анализ с помощью растрового электронного микроскопа HITACHI TM1000. Результаты представлены на рис. 2, из которого видно, что частицы нефелинового шлама имеют развитую поверхность. Возможно, это является причиной того, что нефелиновый шлам в асфальтобетонной смеси обладает высокой битумоёмкостью.

Для подтверждения полученных результатов определили площадь поверхности и размер пор нефелинового шлама при адсорбции и десорбции азота. Площадь поверхности определяли методом БЭТ, размер пор — методом ВЖН. Предварительную дегазацию образцов проводили при температуре 300 °С в течение 8 ч в глубоком вакууме ($P \sim 10^{-6}$ Па). Изотермы сорбции-десорбции азота зарегистрированы при 77 К в диапазоне P/P_0 (0,01–0,99). Результаты представлены на рис. 3.

Полученные кривые адсорбции-десорбции характерны для макропористых материалов со слабым взаимодействием адсорбат-адсорбент, из чего можно предположить, что некоторые поры нефелинового шлама достигают размера больше 50 нм. С увеличением возраста нефелинового шлама можно наблюдать всё более выраженный гистерезис — разность линий адсорбции и десорбции,

связанный с капиллярной конденсацией газа в мезопорах. Следовательно, в нефелиновом шламе есть поры от 2 до 50 нм, также являющиеся причиной битумоёмкости нефелинового шлама. Вероятно, это и есть причина снижения прочности при сжатии образцов асфальтобетона.

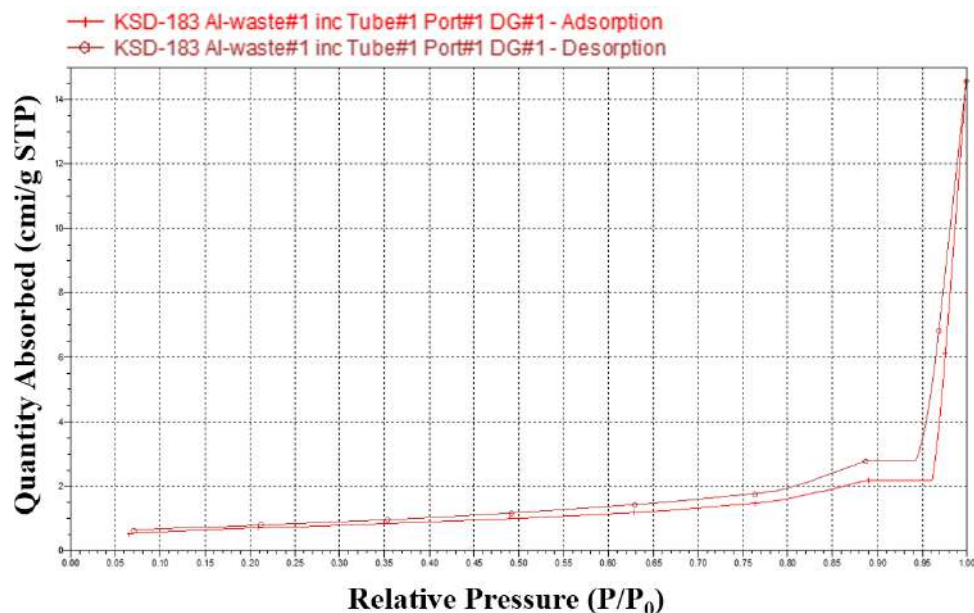


Рис. 3. Изотерма сорбции нефелинового шлама возрастом 20 лет

Выводы

При добавлении 5 мас. % нефелинового шлама в асфальтобетонную смесь прочность при сжатии понизилась на 16 %, если сравнивать со смесью без добавления шлама, — с 1,06 до 0,89 МПа. Мелкие частицы нефелинового шлама не сыграли роль дополнительного связующего компонента совместно с битумом, как ожидалось ранее, а, наоборот привели к охрупчиванию образцов.

Основной причиной падения прочности при сжатии является высокая битумоёмкость нефелинового шлама, вызванная развитой поверхностью частиц и их пористостью.

Список источников

1. Майорова Л. С., Акчурин Т. К. Вибропрессованные мелкозернистые бетоны, модифицированные добавками органо-химических и минеральных техногенных отходов // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. 2007. № 7 (26). С. 155– 60.
2. Оценка воздействия на окружающую среду намечаемой деятельности АО «РУСАЛ Ачинск» по проектной документации «Участок производства глинозёма из каолинового сырья». URL: https://ineca.ru/pdf/?news/510/&1_BOOK_1.
3. Рахманов М. Л., Ежова О. С. Производство алюминия // Энциклопедия технологий. 2019. № 9. С. 346–381.
4. Алексеев А. И. Комплексная переработка апатит-нефелиновых руд на основе создания замкнутых технологических схем // Металлургия и обогащение. 2015. № 215. С. 75–82.

References

1. Majorova L. S., Akchurin T. K. Vibropressovannyye melkozernistyie betony, modifitsirovannyye dobavkami organo-himicheskikh i mineral'nykh tekhnogennykh othodov [Vibropressed fine-grained concretes modified with additives of organo-chemical and mineral technogenic wastes]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta* [Bulletin of the Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering], 2007, No. 7 (26), pp. 155–160. (In Russ.)

2. *Ocenka vozdejstviya na okruzhayushchuyu sredu namechaemoj deyatel'nosti AO "RUSAL Achinsk" po proektnoj dokumentacii "Uchastok proizvodstva glinozema iz kaolinovogo syr'ya"* [Assessment of the environmental impact of the planned activities of RUSAL Achinsk JSC according to the project documentation "Site of alumina production from kaolin raw materials"]. (In Russ.). Available at: https://ineca.ru/pdf/?news/510/&l_BOOK_1.
3. Rahmanov M. L., Ezhova O. S. Proizvodstvo alyuminiya [Aluminum production]. *Enciklopediya tekhnologij* [Encyclopedia of Technology], 2019. No. 9, pp. 346–381. (In Russ.).
4. Alekseev A. I. Kompleksnaya pererabotka apatit-nefelinovyh rud na osnove sozdaniya zamknutyh tekhnologicheskikh skhem [Complex processing of apatite-nepheline ores based on the creation of closed technological circuits]. *Metallurgiya i obogashchenie* [Metallurgy and enrichment], 2015. No. 215, pp. 75–82. (In Russ.).

Информация об авторах

А. В. Ковалева — магистрант;

Л. Т. Денисова — кандидат химических наук, доцент.

Information about the authors

A. V. Kovaleva — Master's Degree Student;

L. T. Denisova — PhD (Chemistry), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 05.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 05.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 546.05 + 549.514.81 + 549.52
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.037

КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{HfSiO}_4\text{-ZrO}_2$

**Надежда Александровна Ковальчук^{1✉}, Александр Владимирович Осипов²,
Лариса Петровна Мезенцева³**

^{1–3}Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН), Санкт-Петербург, Россия

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

¹n.kova1chuk@yandex.ru[✉]

Аннотация

Приведены результаты синтеза порошков-прекурсоров, спеканием которых получены керамические композиты $(1 - x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}_2$. Изучено термическое поведение порошков-прекурсоров. Методом РФА показано, что добавление ZrO_2 способствует кристаллизации HfSiO_4 , а оксид циркония в композициях рентгеноаморфный. Определены величины микротвёрдости по Виккерсу, приведены снимки поверхности разрушения керамических образцов.

Ключевые слова:

гафнон, оксид циркония, золь-гель синтез, керамические композиты, РФА, ДСК/ТГ, микротвёрдость

Финансирование:

работа выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания ИХС РАН № 1023032900322-9-1.4.3.

Для цитирования:

Ковальчук Н. А., Осипов А. В., Мезенцева Л. П. Керамические композитные матрицы на основе системы $\text{HfSiO}_4\text{-ZrO}_2$ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 233–238. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.037.

Original article

CERAMIC COMPOSITE MATRICES BASED ON THE $\text{HfSiO}_4\text{-ZrO}_2$ SYSTEM

Nadezhda A. Kovalchuk^{1✉}, Aleksandr V. Osipov², Larisa P. Mezentseva³

^{1–3}I. V. Grebenshchikov Institute of Chemistry of Silicates of the RAS (ICS RAS), Saint Petersburg, Russia

¹Saint-Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg, Russia

¹n.kova1chuk@yandex.ru[✉]

Abstract

The results of the synthesis of precursor powders, by sintering of which $(1 - x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}_2$ ceramic composites are obtained, are presented. Thermal behavior of precursor powders has been studied. It was shown by X-ray diffraction that the addition of ZrO_2 promotes the crystallization of HfSiO_4 , and zirconium oxide in the compositions is X-ray amorphous. The Vickers microhardness values are determined and photographs of the fracture surface of ceramic samples are presented.

Keywords:

hafnon, zirconia, sol-gel synthesis, ceramic composites, X-ray analysis, DSC/TG, microhardness

Funding:

the work was carried out with the support of the federal budget on the topic of the state assignment of the ICS RAS No. 1023032900322-9-1.4.3.

For citation:

Kovalchuk N. A., Osipov A. V., Mezentseva L. P. Ceramic composite matrices based on the $\text{HfSiO}_4\text{-ZrO}_2$ system // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 233–238. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.037.

Введение

Развитие современной науки и техники неразрывно связано с разработкой и исследованием новых материалов, обладающих ценными физическими, физико-химическими, механическими и другими свойствами. Минералоподобная керамика на основе силиката циркония (циркона)

и силиката гафния (гафнона) рассматривается как перспективный материал для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО) от переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), содержащих изотопы редкоземельных и трансплутониевых элементов [1–2].

В настоящей работе рассмотрен новый подход к матричным материалам с использованием в качестве матриц композитов на основе структуры типа гафнона с добавкой оксида циркония (система $\text{HfSiO}_4\text{--ZrO}_2$). Информации об этой системе в литературе не найдено.

Предполагается, что данная система будет являться аналогом системы $\text{ZrSiO}_4\text{--ZrO}_2$, поскольку компоненты этих систем (ZrSiO_4 и HfSiO_4) изоструктурны, имеют объёмно-центрированную тетрагональную кристаллическую решётку (пр. гр. $I4_1/amd$, $Z = 4$) [3]. Их природные аналоги (циркон (ZrSiO_4) и гафнон (HfSiO_4)) относятся к долгоживущим минералам [4]. Вследствие близости кристаллических структур ZrSiO_4 и HfSiO_4 , по данным [5], образуют непрерывный ряд почти идеальных твёрдых растворов, однако в работе [6] рентгеновские данные показали некоторое отклонение параметров ячейки твёрдых растворов от закона Вегарда.

В наших ранних исследованиях [7–11] было показано, что керамические минералоподобные матрицы на основе систем $\text{LaPO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$, $\text{LaPO}_4\text{--Y}_2\text{O}_3$, $\text{LaPO}_4\text{--ZrO}_2$, а также $\text{ZrSiO}_4\text{--ZrO}_2$ [12, 13] являются перспективным материалом для иммобилизации отдельных изотопов актинид-редкоземельной фракции. Они демонстрировали высокую термическую стойкость, высокие значения микротвёрдости по Виккерсу, низкую теплопроводность и высокую химическую стабильность при выщелачивании в дистиллированной воде.

Цель данной работы — золь-гель синтез порошков прекурсоров, получение спеканием керамических композитов $(1 - x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}_2$ и изучение их термического поведения и физико-химических свойств.

Результаты исследований

Для получения керамических композитов на основе силиката гафния (HfSiO_4) и оксида циркония были синтезированы наноразмерные порошки-прекурсоры $(1 - x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}_2$, где мольная доля x равна 0,0, 0,2, 0,5, 0,7, 0,8 и 1,0. Синтез компонентов осуществлялся отдельно с помощью оригинальной золь-гель методики с использованием приёма обратного осаждения. Схема синтеза порошков-прекурсоров из оксихлоридов гафния и циркония, ТЭОС ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$) и этилового спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) приведена на рис. 1.

1. Схема синтеза гидроксида циркония:

2. Схема синтеза гафнона:

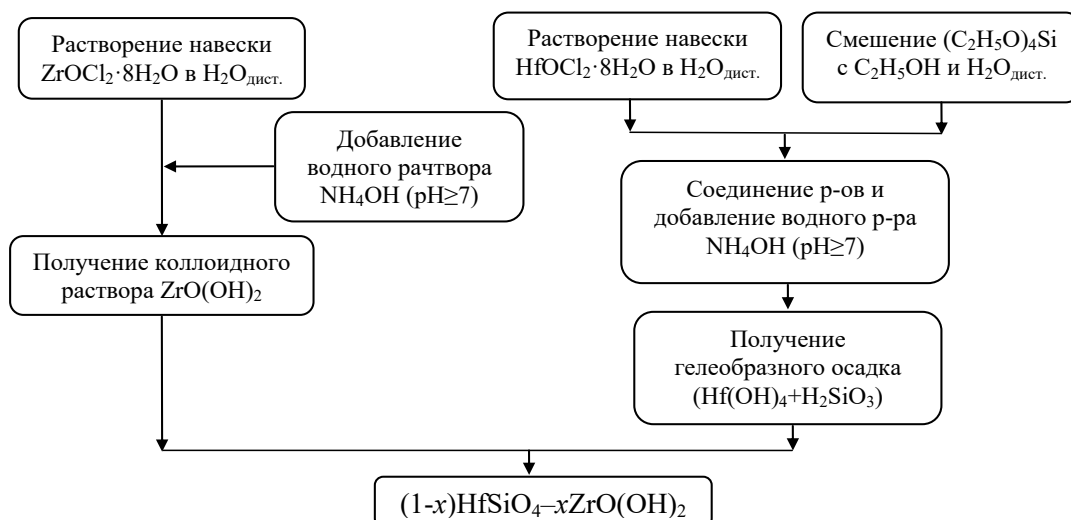


Рис. 1. Схема отдельного осаждения компонентов композиций $((1 - x)(\text{H}_2\text{SiO}_3 - \text{Hf(OH)}_4) - x\text{ZrO(OH)}_2$ для получения порошков-прекурсоров

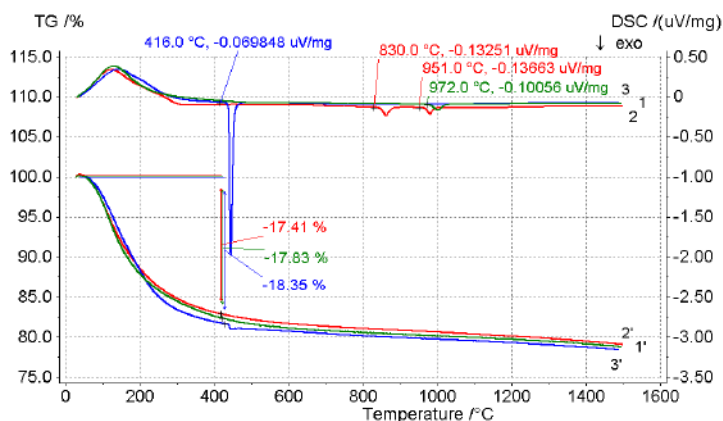


Рис. 2. Кривые ДСК: 1 (зелёная) — HfSiO_4 , 2 (красная) — $0,5\text{HfSiO}_4 - 0,5\text{ZrO}(\text{OH})_2$, 3 (синяя) — $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и соответствующие им кривые ТГ (1', 2', 3')

Рентгеновские дифрактограммы исходных композиций $(1-x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ свидетельствуют о наноразмерности порошков-прекурсоров (рис. 3а).

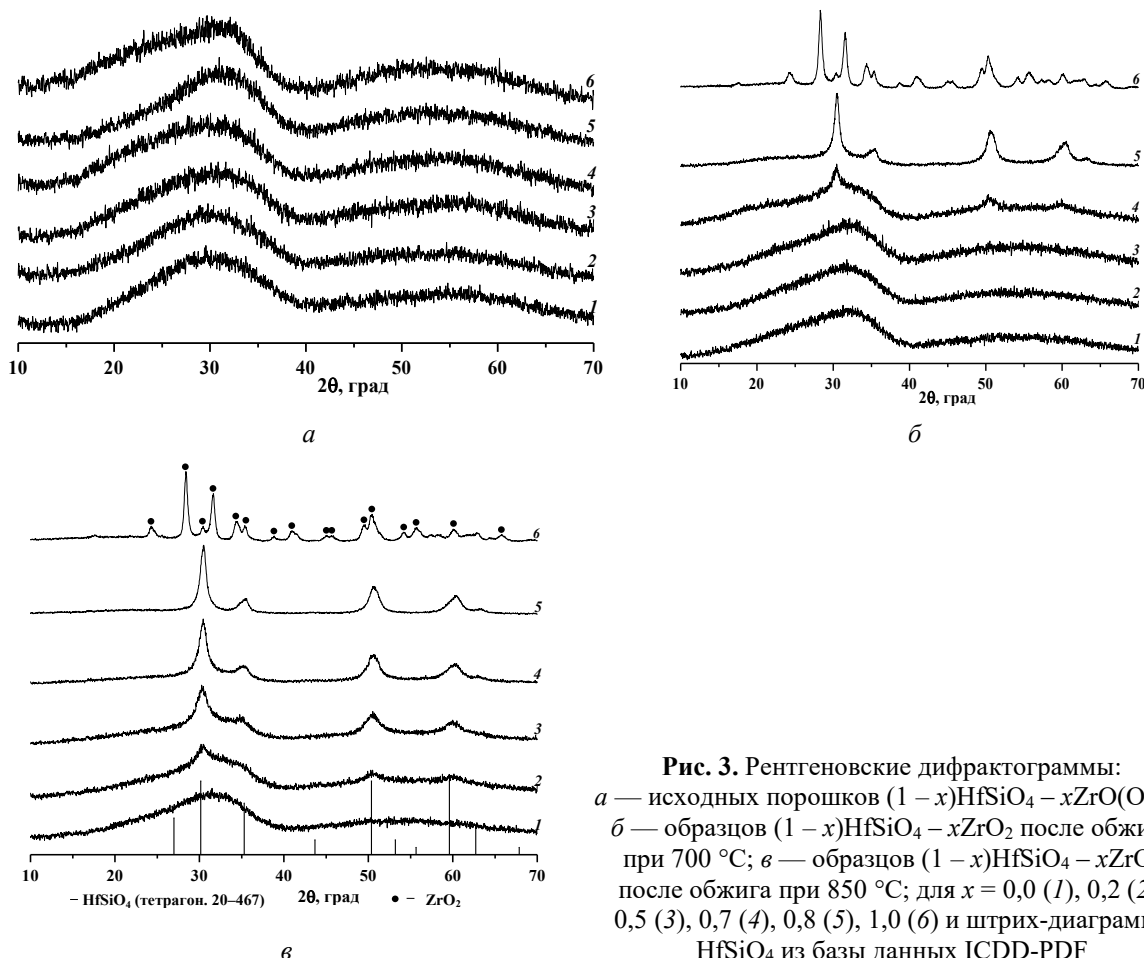


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы:
а — исходных порошков $(1-x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}(\text{OH})_2$;
б — образцов $(1-x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}_2$ после обжига при 700 °С; в — образцов $(1-x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}_2$ после обжига при 850 °С; для $x = 0,0$ (1), 0,2 (2), 0,5 (3), 0,7 (4), 0,8 (5), 1,0 (6) и штрих-диаграмма HfSiO_4 из базы данных ICDD-PDF

Исходя из данных ДСК/ТГ, спрессованные наноразмерные порошки последовательно прокаливали при температуре 700 и 850 °С по 2 ч для получения обезвоженных продуктов. Результаты РФА показывают, что добавление оксида циркония способствует кристаллизации HfSiO_4 (рис. 3б, дифрактограммы 4 и 5, а также рис. 3в, дифрактограммы 3–5), в то время как оксид циркония в композициях присутствует, по-видимому, в виде рентгеноаморфного продукта, поэтому его рефлексы не отображаются на дифрактограммах (см. рис. 3в, дифрактограммы 2–5).

Полученные при температуре 850 °С высокодисперсные порошки $(1-x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}_2$ запрессовывали в таблетки и спекали при 1000–1300 °С по 24 ч для получения керамических композитов.

Поверхность разрушения некоторых керамических образцов $(1-x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}_2$, спечённых при 1300 °С, показана на рис. 4. На снимках можно отметить наличие неопределённой формы зёрен, принадлежащих, вероятно, гафнону (рис. 4а, б), и более мелких зёрен, принадлежащих оксиду циркония (рис. 4б, в).

Значения микротвёрдости по Виккерсу керамических образцов $(1-x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}_2$ после спекания при различных температурах приведены в таблице.

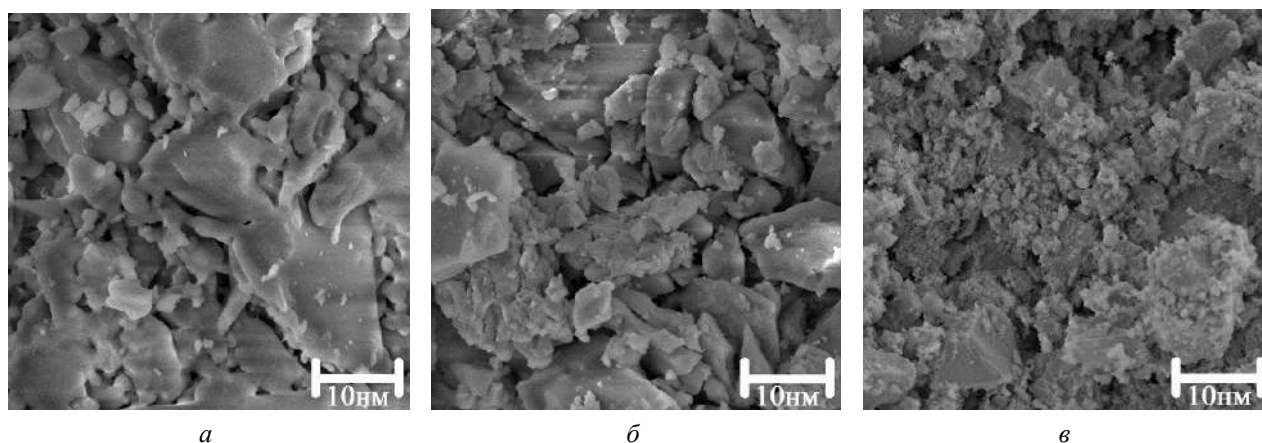


Рис. 4. Электронные снимки поверхности разрушения керамических образцов:
а — HfSiO_4 ; б — $0,5\text{HfSiO}_4 - 0,5\text{ZrO}_2$; в — ZrO_2

Микротвёрдость по Виккерсу керамических образцов $(1-x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}_2$

Состав образца	Микротвёрдость, ГПа, $\pm 0,1$		
	Температура термообработки, °С		
	1000	1200	1300
HfSiO_4	8,9	14,3	18,6
$0,8\text{HfSiO}_4 - 0,2\text{ZrO}_2$	8,4	14,1	18,1
$0,5\text{HfSiO}_4 - 0,5\text{ZrO}_2$	7,9	12,3	16,5
$0,3\text{HfSiO}_4 - 0,7\text{ZrO}_2$	6,8	10,4	15,1
$0,2\text{HfSiO}_4 - 0,8\text{ZrO}_2$	7,2	10,9	15,4
ZrO_2	7,4	11,5	16,3

Выводы

Разработанный синтез порошков-прекурсоров $(1-x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ позволил получить высокодисперсные порошки, обеспечивающие хорошее спекание керамических композитов $(1-x)\text{HfSiO}_4 - x\text{ZrO}_2$. Показано, что добавление ZrO_2 способствует кристаллизации HfSiO_4 , а оксид

циркония в композициях после спекания при температуре 850 °С остается рентгеноаморфным. Величины микротвёрдости по Виккерсу показывают незначительное уменьшение с ростом концентрации ZrO_2 , но также и значительный рост с увеличением температуры спекания.

Список источников

1. Orlova A. I., Ojovan M. I. Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization // *Materials*. 2019. Vol. 12, Iss. 16. P. 2638.
2. Burakov B. E., Ojovan M. I., Lee W. E. Crystalline materials for actinide immobilization. Imperial College Press, UK // *Materials for Engineering*. 2011. Vol. 1. P. 197.
3. Theoretical investigations on mechanical and thermal properties of $MSiO_4$ ($M = Zr, Hf$) / H. Xiang [et al.] // *J. Mater. Res.* 2015. Vol. 30 (13). P. 2030–2039.
4. Clavier N., Podor R., Dacheux N. Crystal chemistry of the monazite structure // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 31 (6). P. 941–976.
5. Ferriss E. D. A., Ewing R. C., Becker U. Simulation of thermodynamic mixing properties of actinide-containing zircon solid solutions // *Am. Mineral.* 2010. Vol. 95 (2–3). P. 229–241.
6. Solution properties of the system $ZrSiO_4$ – $HfSiO_4$: A computational and experimental study / A. Cota [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. 2013. Vol. 117 (19). P. 10013–10019.
7. Sol-gel synthesis of precursors and preparation of ceramic composites based on $LaPO_4$ with Y_2O_3 and ZrO_2 additions / L. Mezentsева [et al.] // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019. Vol. 92 (2). P. 427–441.
8. Ceramic matrix composites based on lanthanum orthophosphate for disposal of high-level radioactive waste / L. P. Mezentsева [et al.] // *Glass Phys. Chem.* 2019. Vol. 45 (6). P. 565–572.
9. Керамические композиты на основе наноразмерного ортофосфата лантана и их свойства / Л. П. Мезенцева [и др.] // *Физика и химия стекла*. 2021. Т. 47, № 6. С. 678–688.
10. Керамические композитные матрицы на основе системы $LaPO_4$ – ZrO_2 : Получение и свойства / Л. П. Мезенцева [и др.] // *Физика и химия стекла*. 2022. Т. 48, № 6. С. 44–51.
11. Керамические композиты на основе ортофосфата лантана и оксида алюминия: получение и свойства / Л. П. Мезенцева [и др.] // *Физика и химия стекла*. 2022. Т. 48, № 3. С. 307–324.
12. Золь-гель синтез наноразмерных порошков и получение керамических композитов на основе циркона и оксида циркония / В. Л. Уголков [и др.] // *Физика и химия стекла*. 2023. Т. 49, № 5. С. 522–531.
13. Керамические композиты на основе циркона и оксида циркония / В. Л. Уголков [и др.] // *Новые огнеупоры*. 2023. № 9. С. 28–33.

References

1. Orlova A. I., Ojovan M. I. Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization. *Materials*, 2019, Vol. 12, No. 16, pp. 2638.
2. Burakov B. E., Ojovan M. I., Lee W. E. Crystalline materials for actinide immobilization. Imperial College Press, UK, *Materials for Engineering*, 2011, Vol. 1, pp. 197.
3. Xiang H., Feng Z., Li Z., Zhou Y. Theoretical investigations on mechanical and thermal properties of $MSiO_4$ ($M = Zr, Hf$). *Journal of Materials Research*, 2015, Vol. 30, No. 13, pp. 2030–2039.
4. Clavier N., Podor R., Dacheux N. Crystal chemistry of the monazite structure. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, Vol. 31, No. 6, pp. 941–976.
5. Ferriss E. D. A., Ewing R. C., Becker U. Simulation of thermodynamic mixing properties of actinide-containing zircon solid solutions. *Am. Mineral.*, 2010, Vol. 95, No. 2–3, pp. 229–241.
6. Cota A., Burton B. P., Chaín P., Pavón E., Alba M. D. Solution properties of the system $ZrSiO_4$ – $HfSiO_4$: A computational and experimental study. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, Vol. 117, No. 19, pp. 10013–10019.
7. Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V., Kruchinina I., Maslennikova T., Koptelova L. Sol-gel synthesis of precursors and preparation of ceramic composites based on $LaPO_4$ with Y_2O_3 and ZrO_2 additions. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2019, Vol. 92, No. 2, pp. 427–441.

8. Mezentseva L. P., Osipov A. V., Akatov A. A., Doil'nitsyn V. A., Pugachev K. E., Koptelova L. A. Ceramic matrix composites based on lanthanum orthophosphate for disposal of high-level radioactive waste. *Glass Physics and Chemistry*, 2019, Vol. 45, No. 6, pp. 565–572.
9. Mezentseva L. P., Osipov A. V., Krivoruchko Yu. A., Lovtsova O. Yu., Koptelova L. A. Keramicheskie kompozity na osnove nanorazmernogo ortofosfata lantana i ih svojstva [Ceramic composites based on nanosized lanthanum orthophosphate and their properties]. *Fizika i himiya stekla* [Glass Physics and Chemistry], 2021, Vol. 47, No. 6, pp. 656–663. (In Russ.).
10. Mezentseva L. P., Osipov A. V., Ugolkov V. L., Akatov A. A., Koptelova L. A. Keramicheskie kompozitnye matricy na osnove sistemy $\text{LaPO}_4\text{-ZrO}_2$: Poluchenie i svojstva [Ceramic matrix composites based on $\text{LaPO}_4\text{-ZrO}_2$ system: Preparation and properties]. *Fizika i himiya stekla* [Glass Physics and Chemistry], 2021, Vol. 47, No. 6, pp. 664–669. (In Russ.).
11. Mezentseva L. P., Osipov A. V., Ugolkov V. L., Kruchinina I. Yu., Ivanova P. I., Khamova T. V., Lubimtsev A. S. Keramicheskie kompozity na osnove ortofosfata lantana i oksida alyuminiya: Poluchenie i svojstva [Ceramic composites based on lanthanum orthophosphate and alumina: Preparation and properties]. *Fizika i himiya stekla* [Glass Physics and Chemistry], 2022, Vol. 48, No. 3, pp. 219–231. (In Russ.).
12. Ugolkov V. L., Koval'chuk N. A., Osipov A. V., Mezentseva L. P. Zol'-gel' sintez nanorazmernih poroshkov i poluchenie keramicheskikh kompozitov na osnove cirkona i oksida cirkoniya [Sol-gel synthesis of nanosized powders and obtaining ceramic composites based on zircon and zirconium oxide]. *Fizika i himiya stekla* [Glass Physics and Chemistry], 2023, Vol. 49, No. 5, pp. 503–509. (In Russ.).
13. Ugolkov V. L., Koval'chuk N. A., Osipov A. V., Mezentseva L. P. Keramicheskie kompozity na osnove zirkona i oksida zirkonia [Ceramic composites based on zircon and zirconia]. *Novye Ogneupory* [Refractories and Industrial Ceramics], 2023, No. 9, pp. 28–33. (In Russ.).

Информация об авторах

Н. А. Ковальчук — студентка, старший лаборант;

А. В. Осипов — научный сотрудник;

Л. П. Мезенцева — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

N. A. Kovalchuk — Student, Senior laboratory Assistant;

A. V. Osipov — Researcher;

L. P. Mezentseva — PhD (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 04.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 04.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 575.224.46.044
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.038

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭКСТРАКЦИИ НА ВЫХОД ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ЭКСТРАКТАХ КИПРЕЯ УЗКОЛИСТНОГО НА ОСНОВЕ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Алена Алексеевна Койгерова^{1✉}, Никита Сергеевич Цветов²

^{1,2}Лаборатория медицинских и биологических технологий Центра наноматериаловедения
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

¹a.koygerova@ksc.ru[✉], <http://orcid.org/0000-0002-8843-0122>

²n.tsvetov@ksc.ru <http://orcid.org/0000-0003-1356-2259>

Аннотация

Целью настоящего исследования явилось определение зависимости выхода общего количества полифенольных компонентов от температурных условий экстракции из растения *Chamaenerion angustifolium* (L.). Scop. с использованием в качестве экстрагента глубокого эвтектического растворителя. Проведено сравнение эффективности трёх различных температур экстракции: 30, 45 и 60 °С с дополнительным шейкерованием.

Ключевые слова:

биологически активные вещества, полифенолы, глубокие эвтектические растворители, фитохимия

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Кольского научного центра РАН № FMEZ-2023-0012.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2023-0012.

Для цитирования:

Койгерова А. А., Цветов Н. С. Влияние температуры экстракции на выход полифенольных компонентов в экстрактах кипрея узколистного на основе глубоких эвтектических растворителей // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 239–242. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.038.

Original article

THE EFFECT OF EXTRACTION TEMPERATURE ON THE YIELD OF POLYPHENOLIC COMPONENTS IN EXTRACTS OF CHAMAENERION ANGUSTIFOLIUM (L.) BASED ON DEEP EUTECTIC SOLVENTS

Alena A. Koygerova^{1✉}, Nikita S. Tsvetov².

^{1,2}Laboratory of Medical and Biological Technologies, Nanomaterial Research Centre of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

²I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

¹a.koygerova@ksc.ru[✉], <http://orcid.org/0000-0002-8843-0122>

²n.tsvetov@ksc.ru <http://orcid.org/0000-0003-1356-2259>

Abstract

The aim of the present study was to determine the dependence of the yield of total polyphenolic compounds on the temperature conditions of extraction from *Chamaenerion angustifolium* (L.). Scop.c, using a deep eutectic solvent as extractant. The work compared the efficiencies of three different extraction temperatures: 30°C, 45°C and 60°C with additional shaking.

Keywords:

biologically active substances, polyphenols, deep eutectic solvents, phytochemistry

Acknowledgments:

the article was carried out with the support of the federal budget on the topic of the state assignment of the Kola Science Centre of RAS No. FMEZ-2023-0012.

Funding:

state assignment on the topic of research No. FMEZ-2023-0012.

For citation:

Koygerova A. A., Tsvetov N. S. The effect of extraction temperature on the yield of polyphenolic components in extracts of *Chamaenerion angustifolium* (L.) based on deep eutectic solvents // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 239–242. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.038.

Введение

Биологически активные компоненты, обнаруженные в растениях, уже довольно давно и широко используются в медицине и продемонстрировали своё преимущество за счёт широкого спектра действия. Однако исследователям приходится сталкиваться с рядом сложностей. Одна из них — выделение чистых веществ из растений в индивидуальном виде и их дальнейшее использование. Для того чтобы выделение отдельных компонентов, оказывающих непосредственное терапевтическое действие, происходило наиболее эффективно, необходимо изначально подобрать оптимальные условия для проведения экстракции. Применение стандартных и общеизвестных экстрагентов всё больше заставляет задумываться о применении новых растворителей, отвечающих принципам «зелёной химии» и не обладающих токсическими свойствами. К таким растворителям сейчас относят DES (Deep eutectic solvents) — глубокие эвтектические растворители, они определяются как смесь двух или более чистых соединений, которые при соединении в соответствующем соотношении дают эвтектическую смесь, отличающуюся от идеального термодинамического поведения. Это отклонение обусловлено сильными взаимодействиями между исходными компонентами, действующими как доноры водородных связей (HBD) и акцепторы водородных связей (HBA). HBD и HBAs взаимодействуют в DESs, образуя плотную молекулярную сеть, придающую им удивительно интересные физические и химические свойства, которые включают низкую температуру плавления, низкую летучесть, высокую термическую стабильность и высокую сольбилизирующую способность широкого спектра соединений, в частности, плохо растворимых в воде [1].

Глубокие эвтектические растворители представляют интерес для современных фармацевтических и косметологических технологий как альтернатива традиционным органическим экстрагентам [2].

Поиск перспективных и богатых на биологически активные соединения растений осложняется тем, что эта область уже достаточно широко изучена и требует от исследователей более комплексного подхода. Кипрей узколистный (*Chamaenerion angustifolium*) не внесён в Государственную фармакопею РФ, вследствие чего мало изучен. С открытием всё новых полезных свойств кипрея доказывается перспективность его дальнейшего исследования.

Трава кипрея содержит фенольные соединения: простые фенолы (эллаговая и галловая кислоты), фенилпропаноиды, кумарины, флавоноиды (ауроновой группы: миквелианин — производное кверцетина, афцелин и кемпферол-3-О-глюкуронид — производные кемпферола, мирицитрин и др.), танины, слизистые вещества (до 15 %), сахара, витамин С [3]. Содержание данных соединений лежит в основе выраженного иммуномодулирующего эффекта кипрея узколистного. Экстракты кипрея узколистного малотоксичны, в них не содержится сильнодействующих и ядовитых веществ [4].

Целью настоящего исследования явилось определение влияния температуры экстракции на суммарное количество полифенольных веществ в растительных экстрактах кипрея узколистного.

Сбор растительного материала

Сбор *C. angustifolium* проводился на экспериментальной площадке ПАБСИ имени Н.А. Аврорина г. Кировск (67°36'53" с. ш., 33°40'21" в. д.).

Сбор, сушка, и хранение растительного материала проводились в соответствии с ГОСТ 59425-2021. Далее растительный материал был высушен до постоянной массы и измельчён при помощи мельницы. После этого дополнительно просеян через сито, диаметр ячеек которого составил 1 мм.

Экстракция

В качестве экстрагента был синтезирован DES, состоящий из хлорида холина (ChCl) и глицерина (Gly) в соотношении 2 ChCl:1 Gly и 50 массовых долей H₂O. Для экстракции было выбрано соотношение массы сухой навески к объёму экстрагента — 1 к 10. Масса навески растительного материала — 0,1 г, объём экстрагента — 1 мл. Каждый экстракт получали в трёхкратной повторности. Экстракция проводилась при помощи ультразвуковой ванны ВИЛИТЕК VBS-3DP мощностью 100 %, продолжительность — 60 мин, нагрев — 30, 45 и 60 °C соответственно. Криопробирки с растительным

материалом дополнительно шейкировали каждые 5 мин на протяжении всей экстракции в соответствии с ранее полученными данными [5]. После экстракт центрифугировали в течение 5 мин 5000 об/мин в центрифуге ELMi Multi CM 6. Для проведения химических анализов полученный экстракт разбавляли в 100 раз в 90 % EtOH.

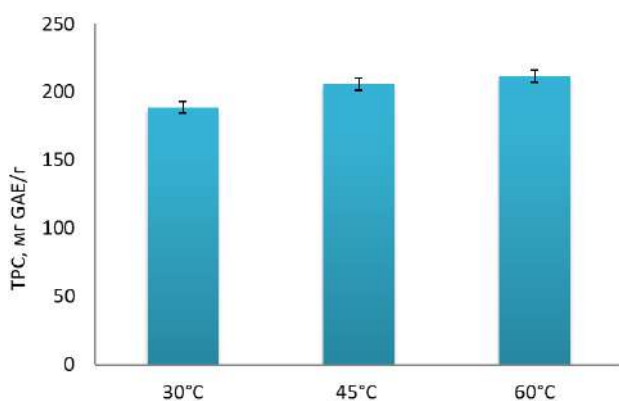
Общее количество полифенольных веществ в растительных экстрактах определяли при помощи реакции с реактивом Фолина — Чиоколтеу и карбонатом натрия (NaCO_3) [6]. В виалах с завинчивающейся крышкой к 1 мл раствора Фолина — Чиоколтеу добавляли 200 мкл предварительно разбавленного в 100 раз экстракта, а затем 800 мкл NaCO_3 [7]. Полученную смесь инкубировали в термостате при постоянной температуре 25 °C в течение 60 мин, после чего измеряли оптическую плотность (A) раствора при длине волны 765 нм с помощью фотоколориметра КФК-3-01 (ЗОМЗ, Россия, 2010 г.) Калибровка была проведена с использованием растворов галловой кислоты в диапазоне концентраций 100–1000 мкг/мл. Общее содержание полифенольных веществ в полученном экстракте выражается в миллиграммах-эквивалентах галловой кислоты (GAE) на 1 г растительного материала:

$$\text{TPC} = \frac{D(A_{765} - b)V_{\text{ext}}}{a \cdot m_{\text{plant}}}, \text{ мг GAE/г}$$

где A_{765} — оптическая плотность при длине волны 765 нм; D — коэффициент разбавления; a и b — коэффициенты линейного уравнения градуировочного графика (наклон и сдвиг соответственно), V_{ext} — объем экстрагента; m_{plant} — масса растительного материала.

Каждый экстракт был получен и проанализирован в трёхкратной повторности [5].

Результаты и обсуждение



Сравнение общего содержания полифенольных компонентов (TPC) при разных температурах

В результате сравнения общего содержания полифенольных компонентов в полученных при разных температурах экстрактах видно, что выход полифенолов незначительно изменялся с повышением температуры (рис.). Максимальное значение $211,6 \pm 4,6$ мг GAE/г наблюдалось при 60 °C. Для температур 30 и 45 °C выход полифенолов составил $205,9 \pm 4,3$ и $188,6 \pm 4,1$ мг GAE/г соответственно.

Заключение

В работе получены данные об общем содержании полифенолов в экстрактах иван-чая на основе DES. Выяснили, что повышение температуры экстракции незначительно улучшало выход полифенольных компонентов,

при этом разница в значениях при температурах 45 и 60 °C менее выражена. Вероятно, что для более эффективной экстракции необходимо проводить оптимизацию в каждом конкретном случае, то есть учитывать дополнительные параметры: степень измельчения растительного материала, соотношение экстрагента и сухого вещества, мощность ультразвуковой ванны. Полученные данные могут быть полезны для дальнейших разработок технологий извлечения биологически активных веществ из растительного материала с помощью DES.

Список источников

1. Ferreira C., Sarraguça M. A. Comprehensive Review on Deep Eutectic Solvents and Its Use to Extract Bioactive Compounds of Pharmaceutical Interest // *Pharmaceuticals*. 2024. Vol. 17. P. 124.
2. Dzhavakhyan M. A., Pavelieva O. K. Modern trends in the development of pharmaceutical technology in the production of extraction drugs (review) // *Problems of biological, medical and pharmaceutical chemistry*. 2021. Vol. 24, No. 6. P. 11–19. doi:0.29296/25877313-2021-06-02.

3. Валов Р. И. Фармакогностическое исследование надземной части *Chamerion angustifolium* (L.) Scop.: автореф. дис. ... канд. фармацевт. наук: 14.04.02. Улан-Уде, 2012. 22 с.
4. Царёв В. Н., Базарнова Н. Г., Дубенский М. М. Кипрей узколистый (*Chamaenerion Angustifolium* L.) химический состав, биологическая активность // *Химия растительного сырья*. 2016. № 4. С. 15–26. doi:10.14258/jcprm.2016041549.
5. A Extraction of bioactive components from *Chamaenerion angustifolium* (L.) Scop. With choline chloride and organic acids natural deep eutectic solvents / N. Tsvetov [et al.] // *Molecules*. 2022. Vol. 27 (13). P. 4216. doi:10.3390/molecules27134216.
6. Кипрей узколистый — перспективный источник биологически активных соединений / Г. Р. Бушуева [и др.] // *Микроэлементы в медицине*. 2016. Т. 17, № 2. С. 15–23. doi:10.19112/2413-6174-2016-17-2-15-23.
7. Цветов Н. С., Коровкина А. В., Паукшта О. И. Экстракция флавоноидов из *Koenigia weyrichii* с помощью глубокой эвтектической смеси хлорид холина + глицерин // *Химия растительного сырья*. 2021. № 4. С. 199–206. doi:10.14258/jcprm.2021049530.

References

1. Ferreira C., Sarraguça M. A Comprehensive Review on Deep Eutectic Solvents and Its Use to Extract Bioactive Compounds of Pharmaceutical Interest. *Pharmaceutics*, 2024, Vol. 17, pp. 124.
2. Dzhabakhyan M. A., Pavelieva O. K. Modern trends in the development of pharmaceutical technology in the production of extraction drugs (review). *Problems of biological, medical and pharmaceutical chemistry*, 2021, Vol. 24, No. 6, pp. 11–19. doi:10.29296/25877313-2021-06-02.
3. Valov R. I. *Farmakognosticheskoe issledovanie nadzemnoj chasti Chamerion angustifolium* (L.) Scop. Avtoref. diss. kand. farmacevt. nauk. [Pharmacognostic study of the aboveground part of *Chamerion angustifolium* (L.) Scop. PhD (Pharmacology) diss.]. Ulan-Ude, 2012, 22 p.
4. Tsaryov V. N., Bazarnova N. G., Dubenskij M. M. Kiprej uzkolistnyj (*Chamaenerion Angustifolium* L.) himicheskij sostav, biologicheskaya aktivnost' [Narrow-leaved cypress (*Chamaenerion Angustifolium* L.) chemical composition, biological activity]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2016, Vol. 4, pp. 15–26. doi:10.14258/jcprm.2016041549. (In Russ.).
5. Tsvetov N., Pasichnik E., Korovkina A., Gosteva A. A Extraction of bioactive components from *Chamaenerion angustifolium* (L.) Scop. With choline chloride and organic acids natural deep eutectic solvents. *Molecules*, 2022, Vol. 27 (13), pp. 4216. doi:10.3390/molecules27134216.
6. Bushueva G. R., Syroeshkin A. V., Maksimova T. V., Skal'nyj A. V. Kiprej uzkolistnyj — perspektivnyj istochnik biologicheskij aktivnyh soedinenij [Narrow — leaved cypress is a promising source of biologically active compounds]. *Mikroelementy v medicine* [Trace elements in medicine], 2016, Vol. 17 (2), pp. 15–23. doi:10.19112/2413-6174-2016-17-2-15-2 (In Russ.).
7. Tsvetov N. S., Korovkina A. V., Paukshta O. I. Ekstrakciya flavonoidov iz *Koenigia weyrichii* s pomoshch'yu glubokoj evteticheskoy smesi Cholina chlorid + glycerol [Extraction of flavonoids from *Koenigia weyrichii* using a deep eutectic mixture of choline chloride + glycerin]. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya* [Chemistry of vegetable raw materials], 2021, Vol. 4, pp. 199–206. doi:10.14258/jcprm.2021049530. (In Russ.).

Информация об авторах

А. А. Койгерова — научный сотрудник;

Н. С. Цветов — кандидат химических наук, научный сотрудник;

Information about the authors

A. A. Koygerova — Researcher;

N. S. Tsvetov — PhD (Chemistry), Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 539.216.2
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.039

КОРРОЗИОННО СТОЙКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

**Александр Николаевич Кокатев¹, Наталья Михайловна Яковлева²,
Елена Ананьевна Чупахина³, Кристина Вячеславовна Степанова⁴**

^{1–4}Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

¹nelan-oxid@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9449-1482>

²nmyakov@petrsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4294-0183>

³chelen@petrsu.ru

⁴lady.cristin4ik@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4737-497X>

Аннотация

Обобщаются результаты изучения особенностей роста, структуры и коррозионной стойкости защитно-декоративных покрытий на поверхности деформируемых и литейных алюминиевых сплавов.

Ключевые слова:

анодирование алюминиевых сплавов, деформируемые и литейные алюминиевые сплавы, защитно-декоративные покрытия, атомная силовая микроскопия, электрохимическое окрашивание, гидротермальная обработка

Для цитирования:

Коррозионно стойкие композитные покрытия на алюминиевых сплавах / А. Н. Кокатев [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 243–248. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.039.

Original article

CORROSION-RESISTANT COMPOSITE COATINGS ON ALUMINUM ALLOYS

Alexandr N. Kokatev¹, Natalia M. Yakovleva², Elena A. Chupakhina³, Kristina V. Stepanova⁴

^{1–4}Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

¹nelan-oxid@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9449-1482>

²nmyakov@petrsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4294-0183>

³chelen@petrsu.ru

⁴lady.cristin4ik@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4737-497X>

Abstract

The article summarizes the results of studying the characteristics of the growth, structure and corrosion resistance of protective and decorative coatings on the surface of wrought and cast aluminum alloys.

Keywords:

anodizing of aluminum alloys; wrought and cast aluminum alloys; protective and decorative coatings; atomic force microscopy; electrochemical staining; hydrothermal treatment

For citation:

Corrosion-resistant composite coatings on aluminum alloys / A. N. Kokatev [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 243–248. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.039.

Введение

В настоящее время многие промышленные предприятия вынуждены перейти на более широкое использование вторичных материалов при получении сплавов для отливок. Вторичные алюминиевые сплавы используются в производстве в основном для подшихтовки сплавов из первичных материалов, а также для непосредственного литья отливок [1]. Структура таких сплавов крайне неоднородна, имеются большие скопления интерметаллидных включений. Рост цен на энергоносители, а также ужесточающиеся требования по защите окружающей среды служат мотивацией для разработки современных безотходных технологий рециклинга отходов алюминия [2]. Расширению спектра применения деформируемых и литейных алюминиевых сплавов способствует и возможность формирования защитно-декоративных окрашенных покрытий на поверхности [3]. Традиционно для их

получения применяют в основном электрохимическое анодирование. Анодно-оксидное покрытие на поверхности Al или алюминиевого сплава повышает его устойчивость к коррозии и увеличивает срок службы изделий. Анодирование в водном растворе серной кислоты постоянным током — универсальный способ обработки алюминия и алюминиевых сплавов, который позволяет получить покрытия, обладающие высокими защитно-декоративными свойствами [4].

Существующие технологии создания защитных покрытий, как правило, предусматривают предварительное формирование пористого оксидного слоя на алюминии с последующим адсорбирующим окрашиванием в органических красителях или электрохимическим окрашиванием (ЭХО) в растворах минеральных солей. По сути речь идёт о получении оксидно-композитных покрытий, в которых активный компонент (например, наночастицы меди) заключён в химически инертную по отношению к нему матрицу (пористый оксид алюминия), предотвращающую агрегацию частиц и защищающую их от внешних воздействий. Традиционные (электрохимический, к примеру) способы окрашивания для литейных сплавов, как правило, неэффективны. Для получения цветных покрытий в этом случае ограничиваются, как правило, интегральным окрашиванием в процессе анодирования.

В статье [5] нами были исследованы особенности формирования, морфология поверхности и электрофизические свойства защитно-декоративных нанокompозитных покрытий чёрного цвета на поверхности деформируемого алюминиевого сплава АМг5 и показано, что получение оксидного покрытия для последующего ЭХО в растворе 2 % CuSO_4 + 2 % MgSO_4 + 0,6 % H_2SO_4 оптимально проводить анодированием образцов сплава в электролите 15 % H_2SO_4 комнатной температуры при плотности тока $j_a = 20 \text{ мА/см}^2$ в течение 40–50 мин. Установлено, что при этом на поверхности формируется регулярно пористое анодное оксидное покрытие толщиной δ приблизительно 10–12 мкм с открытыми порами диаметром $\langle d_p \rangle$, равным $15 \pm 5 \text{ нм}$, а в результате ЭХО или гидротермальной обработки (ГТО) имеет место заполнение пор Cu и/или CuO (в процессе ЭХО) и оксигидроксидом алюминия со структурой бемита (в результате ГТО). Согласно работе [6], анодирование позволяет выявить структурные неоднородности поверхности, заложенные при получении сплава. Так, при наличии второй фазы (например, интерметаллидов или оксидных фаз) в алюминиевом сплаве коррозионную стойкость покрытия можно обеспечить лишь при условии формирования оксидного покрытия достаточно большой толщины. В таком случае для создания коррозионно стойкого защитно-декоративного покрытия на поверхности деталей из литейного экспериментального сплава (ЭС) системы Al-Mg перспективно применение режимов толстослойного анодирования в многокомпонентных растворах, обеспечивающих одновременно достаточную толщину и интегральное окрашивание покрытия [6].

Целью настоящей работы является обобщение результатов изучения особенностей формирования, структуры и коррозионной стойкости защитно-декоративных покрытий на поверхности деформируемых и литейных алюминиевых сплавов.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись образцы деформируемых сплавов АМг5 и АМг6, а также литейного экспериментального сплава, исходным сырьём для которого являлась стружка сплава АМг6 (табл.).

Основной химический состав ЭС в сравнении с составом некоторых сплавов системы Al-Mg

Марка сплава	Элемент, мас. %								
	Al	Mg	Fe	Mn	Si	Cu	Cr	Zn	Ni
ЭС	89,22	8,41	1,01	0,63	0,36	0,08	0,07	0,06	0,04
АМг5	Основа	4,8–5,8	0,5	0,3–0,8	0,5	0,1	—	0,2	—
АМг6	Основа	5,6–6,8	0,4	0,5–0,8	0,4	0,1	—	0,2	—

Как видно из данных таблицы, по сравнению с деформируемым сплавом АМг6 в составе экспериментального сплава наблюдается увеличенное содержание Mg и Fe, что является достаточно типичным для вторичных литейных сплавов [7]. Перед анодированием образцы обезжиривались в 3 %-м растворе щёлочи NaOH при температуре 40–50 °С, затем тщательно промывались проточной водопроводной водой и ополаскивались дистиллированной водой. Анодирование проводилось в гальваностатическом режиме (ГСР) — при постоянной плотности тока с использованием термостатируемой двухэлектродной электрохимической ячейки. Кинетическая зависимость напряжения от времени $U_a(t)$ регистрировалась электронным самописцем ЭРБИИ-7115, сопряжённым с компьютером. Электрохимическое окрашивание в чёрный цвет анодированных образцов сплавов (АМг5, АМг6 и литейного ЭС) осуществлялось в растворе 2 % CuSO_4 + 2 % MgSO_4 + 0,6 % H_2SO_4 на переменном напряжении ($U \approx 10\text{--}12$ В) в течение 5–30 мин с последующей тщательной промывкой. Образцы после анодирования, а также после анодирования и ЭХО подвергались гидротермальной обработке — кипячению в дистиллированной воде в течение 30 мин. В процессе выбора оптимального состава электролита для толстослойного анодирования исходили из требования универсальности, то есть возможности его использования для всех исследованных сплавов — как деформируемых АМг5 и АМг6, так и образцов литейного ЭС. На основе анализа литературных данных и патентной информации был предложен следующий состав универсального электролита (УЭ): 300 г/л серной кислоты; 30 г/л щавелевой кислоты; 2,5 г/л борной кислоты; 0,075 г/л уксусной кислоты; 11 г/л глицерина — и следующий режим анодирования: плотность тока $j = 25$ мА/см², $T_a = T_{\text{комн}}$, $t_a = 90$ мин. С применением таких условий было апробировано анодирование в УЭ различных групп образцов — деформируемых сплавов АМг5 и АМг6, а также экспериментального сплава ЭС.

Оценка толщины плёнок выполнялась рентгенографическим методом по степени ослабления интенсивности брэгговского максимума (311) металлической подложки после нанесения покрытия. Морфология поверхности образцов изучалась методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследования методом АСМ выполняли в полуконтактном режиме на воздухе. Размер области сканирования изменялся в диапазоне от 1 до 100 мкм². Элементный состав покрытий определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Для оценки коррозионной стойкости покрытий применяли метод выдержки образцов при комнатной температуре в испытательном растворе в течение определённого времени (ГОСТ 9.031-74). Коррозионная среда представляла собой 4–5 %-й водный раствор NaCl в дистиллированной воде с добавлением нескольких капель 2 %-го водного раствора CuSO_4 . Состояние поверхности образцов до и после тестирования анализировали с помощью цифрового оптического стереомикроскопа Motic SMZ-168. По результатам коррозионных испытаний рассчитывали степень поражения поверхности G , определяемую как отношение площади поверхности образца, занятой дефектами, на которых осаждалась медь, ко всей площади поверхности.

Результаты и их обсуждение

Перед анодированием было выполнено электронно-микроскопическое изучение строения и элементного состава поверхности образцов ЭС. Было установлено, что поверхность сплава крайне неоднородна, отмечается присутствие включений различной формы и размеров. Анализ элементного состава ЭС методом ЭДС показал, что в среднем элементный состав близок к составу сплава АМг7 (см. табл.), но имеют место локальные участки микронных размеров с содержанием Fe до 20 мас. %, Si — до 20 мас. %. На первом этапе была сделана попытка получить защитно-декоративные покрытия на образцах ЭС с использованием анодирования в традиционном сернокислом электролите с последующим ЭХО и ГТО по технологии, разработанной ранее для образцов сплавов АМг5 [5]. Однако как предварительная термообработка образцов ЭС при температуре, равной 300–500 °С, так и варьирование концентрации сернокислого электролита, плотности тока, времени анодирования не позволили при последующем ЭХО получить однородно окрашенное чёрное покрытие: на поверхности окрашенного анодированного образца наблюдались светлые неравномерно распределённые точки. Толщина покрытий δ за 50 мин анодирования при плотности тока j_a (20 мА/см²)

составила приблизительно 15–20 мкм. На рис. 1 приведены зависимости $U_a(t)$ анодирования различных сплавов в универсальном электролите. Видно, что в конце процесса напряжение анодирования образцов ЭС достигает 20–30 В, что выше, чем при анодировании в растворах серной кислоты.

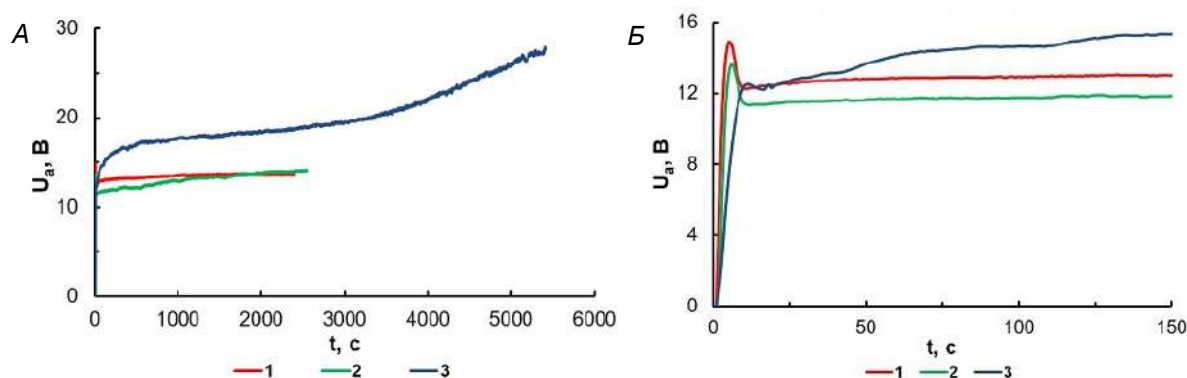


Рис. 1. А — зависимости $U_a(t)$, полученные при анодировании образцов деформируемого сплава АМгб в сернокислом (кривая 1) и универсальном (кривая 2) электролитах ($t_a = 40$ мин), а также экспериментального литейного сплава в универсальном электролите (кривая 3). Б — начальные участки зависимостей

В процессе толстослойного анодирования происходит интегральное окрашивание оксидных покрытий в тёмно-серый цвет, тем не менее на поверхности анодированных образцов ЭС сохраняются визуально различимые неоднородности окраски разной степени серости. Толщина покрытий на экспериментальном сплаве составила для времени анодирования: 90 мин — 30–40 мкм; 2 ч — 60–70 мкм. Таким образом, использование УЭ и разработанных условий процесса позволяет получить достаточно толстое интегрально окрашенное покрытие на ЭС.

Изучение морфологии поверхности образцов ЭС, анодированных в УЭ, показало, что поверхность оксидного покрытия крайне неоднородна (рис. 2). Как следует из АСМ-изображений, на поверхности пористого оксида присутствует дополнительный рыхлый слой, представленный совокупностью округлых частиц с диаметрами от 100 до 200 нм. Ниже рыхлого слоя наблюдаются совокупности ячеек пористой АОП с диаметром пор порядка 50 нм, что хорошо соответствует значению, оценённому из кинетических зависимостей (см. рис. 1). Появление поверхностного слоя может быть обусловлено процессом гидратации, обычно сопровождающей процесс толстослойного анодирования при повышенных температурах.

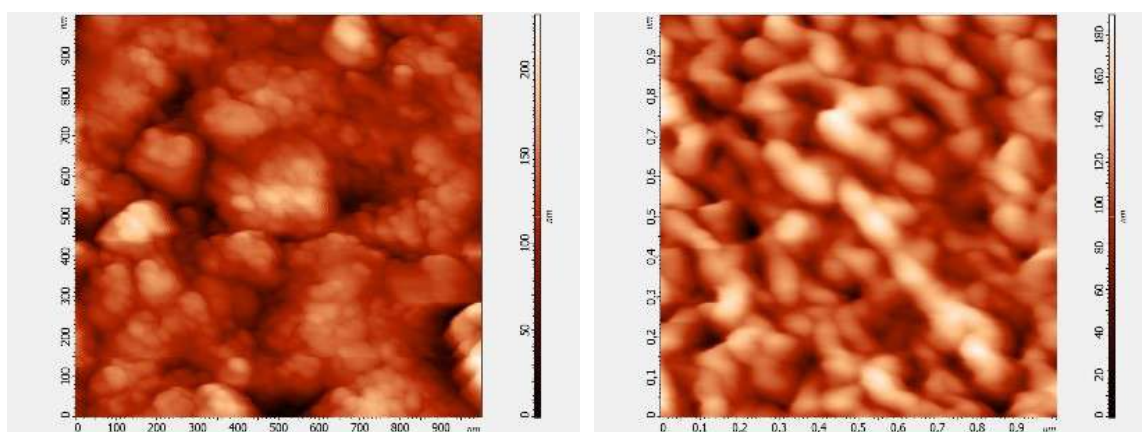


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности образца литейного экспериментального сплава: слева — после анодирования в универсальном электролите ($j_a = 25$ мА/см², $t_a = 90$ мин); справа — после гидротермальной обработки

После ускоренных коррозионных испытаний образцов всех исследованных сплавов до и после нанесения покрытий можно утверждать, что защитно-декоративные анодно-оксидные покрытия улучшают коррозионную стойкость образцов. Образцы деформируемого сплава АМг6, анодированные как в 15–20 % H_2SO_4 , так и УЭ, проявляют высокую коррозионную стойкость, удовлетворяющую требованиям ГОСТа 9.031-74. Коррозионная стойкость образцов ЭС, анодированных в сернокислом электролите (15 и 20 %) (плотность тока — от 10 до 25 mA/cm^2 и t_a — 20–90 мин) и прошедших гидротермальную обработку, не удовлетворяет требованиям ГОСТа 9.031-74 для эксплуатации в агрессивных средах. Они могут быть использованы только внутри помещений с относительной влажностью воздуха не более 75 %. Установлено, что степень поражения поверхности всех групп образцов ЭС, анодированных в УЭ (плотность — тока 25 mA/cm^2 , t_a — 90 мин), составляет менее 0,1 % и удовлетворяет требованию ГОСТа 9.031-74 для всех атмосфер использования.

Выводы

Предложена универсальная технология толстослойного анодирования, применимая для нанесения защитно-декоративных покрытий на поверхность как деформируемых алюминиевых сплавов системы Al-Mg, так и литейного экспериментального сплава.

Выявлено, что в процессе толстослойного анодирования в универсальном электролите происходит интегральное окрашивание оксидных покрытий в тёмно-серый цвет. Толщина покрытий на экспериментальном литейном сплаве с продолжительностью анодирования 90 мин и 2 ч составила 30–40 и 60–70 мкм соответственно.

Применение универсальной технологии (универсального электролита и разработанных условий процесса) позволяет получить достаточно толстое, интегрально окрашенное покрытие, несмотря на различия в микроструктуре поверхности литейного экспериментального сплава.

С помощью разработанной универсальной технологии получены лабораторные прототипы деталей из экспериментального литейного сплава с защитно-декоративным покрытием и показано, что они обладают необходимой коррозионной стойкостью и могут применяться в условиях, соответствующих ГОСТу 9.031-74.

Список источников

1. Безотходная технология переработки алюминиевой стружки и шлаков в короткопламенной роторной печи / Л. В. Трибушевский [и др.] // *Литьё и металлургия*. 2017. Т. 4 (89). С. 109–118.
2. Садоха М. А., Краев Б. А., Гутко В. И. Переработка стружки и мелких отходов алюминиевых сплавов // *Литьё и металлургия*. 2001. Т. 4. С. 49–51.
3. Саакян Л. С., Ефремов А. П., Эпельфред А. В. Развитие представлений о поверхностной оксидной плёнке и её влиянии на коррозионно-механическое поведение алюминиевых сплавов // *Защита металлов*. 2002. Т. 38, № 2. С. 186–191.
4. Томашов Н. Д., Тюкина Н. М., Заливалов Ф. П. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов. М.: Машиностроение, 1968. 156 с.
5. Исследование защитно-декоративных нанокompозитных анодных покрытий чёрного цвета на алюминиевом сплаве АМг5 / Н. М. Яковлева [и др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2023. Т. 89, № 7. С. 34–44.
6. Шизби П. Г., Пиннер Р. Обработка поверхности и отделка алюминия: 2 т. М.: Алусил МВнТ, 2011. 1416.
7. Меркулова Г. А. Металловедение и термическая обработка цветных сплавов: учеб. пособие Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2008. 312 с.

References

1. Tribushevskij L. V., Nemenenok B. M., Rumyanceva G. A., Gorbel' I. A. Bezothodnaya tekhnologiya pererabotki alyuminievoj struzhki i shlakov v korotkoplammennoj rotoornoj pechi [Wasteless technology of processing of aluminum chips and slags in a short-flame rotary furnace]. *Litiyo i metallurgiya* [Foundry production and metallurgy], 2017, Vol. 4 (89), pp. 109–118. (In Russ.).

2. Sadoha M. A., Kraev B. A., Gutko V. I. Pererabotka struzhki i melkih othodov alyuminievyh splavov [Processing of chip and small-scale wastes of aluminum alloys]. *Litiyo i metallurgiya* [Foundry production and metallurgy], 2001, Vol. 4, pp. 49–51. (In Russ.).
3. Saakiyan L. S., Efremov A. P., Epel'fred A. V. Razvitie predstavlenij o poverhnostnoj oksidnoj plenke i ee vliyanii na korrozionno-mekhanicheskoe povedenie alyuminievyh splavov [The development of ideas about the surface oxide film and its effect on the corrosion-mechanical behavior of aluminum alloys]. *Zashchita metallov* [Protection of metals], 2002, Vol. 38, No. 2, pp. 186–191. (In Russ.).
4. Tomashov N. D., Tyukina N. M., Zalivalov F. P. *Tolstoslojno anodirovanie alyuminiya i ego splavov* [Thick-layer anodizing of aluminum and its alloys]. Moscow, Mashinostroenie, 1968, 156 p.
5. Yakovleva N. M., Kokatev A. N., Os'kin K. I., Stepanova K. V., Shul'ga A. M. Issledovanie zashchitno-dekorativnyh nanokompozitnyh anodnyh pokrytij chernogo cveta na alyuminievom splave AMg5 [Study of black protective-decorative nanocomposite anodic coatings on the surface of AMg5 aluminum alloy]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials], 2023, Vol. 89, No. 7, pp. 34–44. (In Russ.).
6. Shizbi P. G., Pinner R. *The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys*. Moskva, Alyusil MViT, 2011, 1416 p.
7. Merkulova G. A. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka cvetnyh splavov* [Metallurgy and heat treatment of non-ferrous alloys]. Krasnoyarsk, Sibirskij federal'nyj universitet, 2008, 312 p.

Информация об авторах

А. Н. Кокатев — кандидат технических наук;

Н. М. Яковлева — доктор физико-математических наук, профессор;

Е. А. Чупахина — кандидат физико-математических наук;

К. В. Степанова — кандидат технических наук.

Information about the authors

A. N. Kokatev — PhD (Engineering);

N. M. Yakovleva — Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Full Professor;

E. A. Chupahina — PhD (Physics and Mathematics);

K. V. Stepanova — PhD (Engineering).

Статья поступила в редакцию 05.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 05.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 54-143
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.040

ПОЛУЧЕНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ ЛАНТАНА (III) И НЕОДИМА (III) В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭКВИМОЛЯРНОЙ СМЕСИ NaCl-KCl

Артем Юрьевич Колобов^{1✉}, Алексей Михайлович Потапов², Владимир Антонович Хохлов³

¹ОАО «ДИНУР», Первоуральск, Россия

^{1–3}Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

³Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

¹art.kolobov@yandex.ru✉

Аннотация

Приведены экспериментальные результаты прямого хлорирования оксидов лантана (III) и неодима (III) в среде расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl в зависимости от времени хлорирования и материала тигля. Полученные разбавленные растворы хлоридов редкоземельных металлов могут быть использованы для спектральных исследований и ряда других электрохимических работ. Метод имеет два существенных преимущества: ни на каком этапе синтеза не появляются пары H₂O; фактически не требуется даже создания инертной атмосферы; низкая гигроскопичность разбавленных растворов.

Ключевые слова:

оксид лантана, оксид неодима, эквимольная смесь NaCl-KCl, хлорирование

Для цитирования:

Колобов А. Ю., Потапов А. М., Хохлов В. А. Получение разбавленных растворов хлоридов лантана (III) и неодима (III) в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 249–254. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.040.

Original article

PREPARATION OF LaCl₃ AND NdCl₃ DILUTE SOLUTIONS IN MOLTEN EQUIMOLAR NaCl-KCl MIXTURE

Artem Yu. Kolobov^{1✉}, Alexei M. Potapov², Vladimir A. Khokhlov³

¹OJSC "DINUR", Pervouralsk, Russia

^{1–3}Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia

²Ural State Mining University, Ekaterinburg, Russia

³Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

¹art.kolobov@yandex.ru✉

Abstract

Experimental results on direct chlorination of lanthanum (III) and neodymium (III) oxides in a molten equimolar NaCl-KCl mixture depending on the chlorination time and crucible material are presented. The resulting dilute solutions of REM chlorides can be used for spectral studies and a number of other electrochemical works. The method has two significant advantages: water vapor does not appear at any stage of synthesis and low hygroscopicity of the resulting mixtures.

Keywords:

lanthanum oxide, neodymium oxide, equimolar NaCl-KCl mixture, chlorination

For citation:

Kolobov A. Yu., Potapov A. M., Khokhlov V. A. Preparation of LaCl₃ and NdCl₃ dilute solutions in molten equimolar NaCl-KCl mixture // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 249–254. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.040.

Введение

В литературе описаны различные методы синтеза безводных трихлоридов лантанидов (LnCl₃), например, дегидратация кристаллогидратов, хлорирование металлов, оксидов, карбонатов, оксалатов, ацетатов [1]. Большинство этих методик и свойства используемых хлорирующих агентов тщательно проанализированы [2], указаны их достоинства и недостатки. По совокупности показателей

(хлорирующая способность, безопасность работы, экономическая эффективность и другие факторы) было найдено, что оптимальным исходным сырьём для получения безводных LnCl_3 являются их оксиды, а хлорирующим агентом CCl_4 . Термодинамическими расчётами показано, что газообразные Cl_2 и HCl обладают очень слабой хлорирующей способностью.

Результаты исследований

Для многих исследований (электрохимия, спектроскопия) нужны разбавленные растворы LnCl_3 (Ln — лантаниды) в расплавленных галогенидах щелочных металлов [3–5], для их получения совершенно нерационально сперва синтезировать безводные индивидуальные LnCl_3 , а затем — разбавленный раствор.

Нами предложен простой способ получения разбавленных растворов LnCl_3 (Ln — лантаниды) в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl [3], заключающийся в хлорировании оксидов редкоземельных металлов (РЗМ) газообразным хлором в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов. Получение газообразного хлора описано авторами ранее [6]. В настоящем исследовании эффективность будет продемонстрирована на примере хлорирования оксидов лантана и неодима в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl .

В общем виде хлорирование оксидов РЗМ идёт по реакции



где Ln — La , Nd .

Изменение энергий Гиббса при протекании реакции (1) имеет хотя и отрицательное, но небольшое значение. Кроме того, реакция гетерофазная. Поэтому она протекает очень медленно и не полностью. Лучше проводить хлорирование расплавленной соли (NaCl-KCl). В этом случае образующийся LnCl_3 связывается в комплексы с коэффициентами активности ($\gamma \sim 10^{-3}$) [7–8]. Таким образом, равновесие реакции (1) непрерывно смещается вправо за счёт комплексообразования и удаления кислорода из зоны реакции. Метод пригоден для приготовления разбавленных по LnCl_3 растворов в расплавленных хлоридах щелочных металлов. На рис. 1 приведены результаты термодинамического моделирования равновесного состава расплава (NaCl-KCl 1:1) + Nd_2O_3 при его обработке газообразным хлором.

Из рис. 1 видно, что хлорирование идёт через образование оксихлоридов по следующей схеме:



При приготовлении растворов хлоридов РЗМ в первую очередь мы ориентировались на их использование для спектральных исследований, однако такие же растворы пригодны для многих электрохимических исследований, поскольку метод имеет два существенных преимущества: 1) ни на каком этапе синтеза не появляются пары H_2O ; 2) фактически не требуется создания инертной атмосферы. Другим важным достоинством является значительное снижение уровня требований к хранению и использованию полученных солевых смесей. Известно, что безводные LnCl_3 чрезвычайно гигроскопичны. После получения такой соли необходимо обеспечить совершенно сухие условия для их хранения и использования. Гигроскопичность разбавленных растворов ниже на порядки величины.

Перед началом хлорирования навески La_2O_3 и Nd_2O_3 прокаливали до постоянного веса. В наших исходных образцах содержание влаги составляло 6 и 14 % от исходной массы для оксидов неодима и лантана соответственно. Полное обезвоживание достиглось только после прокаливания их при температуре 1000 °С в течение нескольких часов (рис. 2).

Эксперименты проводили параллельно в тиглях из стеклоуглерода и BeO . Навески Ln_2O_3 выбирались такими, чтобы при 100 %-м хлорировании получился раствор с $[\text{LnCl}_3] \approx 1$ мол. %.

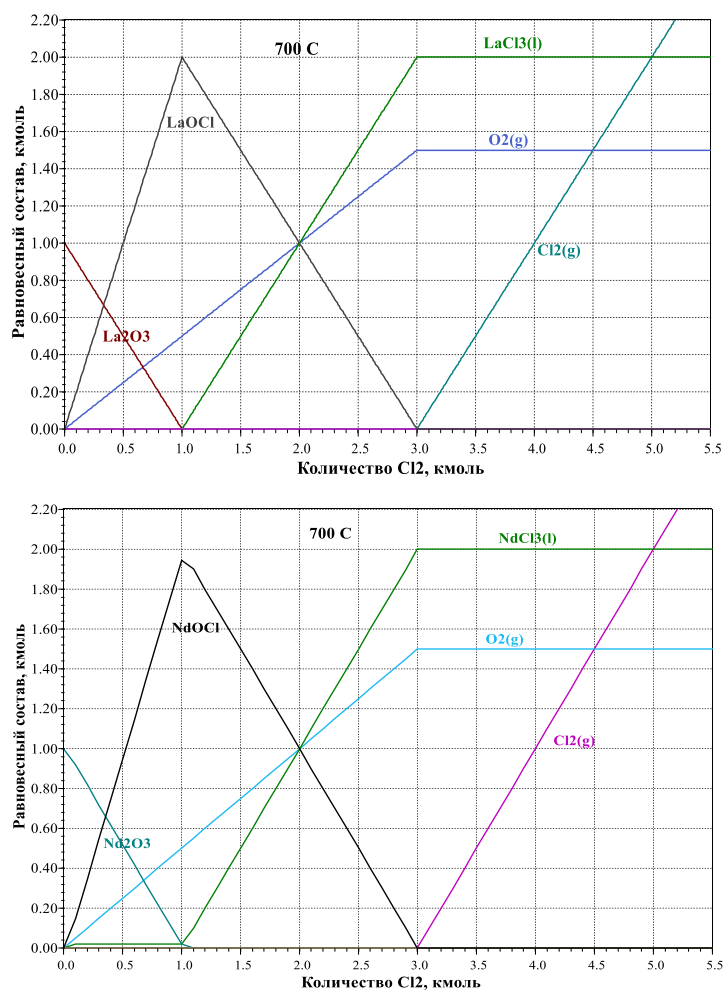


Рис. 1. Равновесный состав расплавов: сверху — (NaCl-KCl 1:1) + La₂O₃, снизу — (NaCl-KCl 1:1) + Nd₂O₃ при их обработке газообразным хлором по результатам термодинамического моделирования

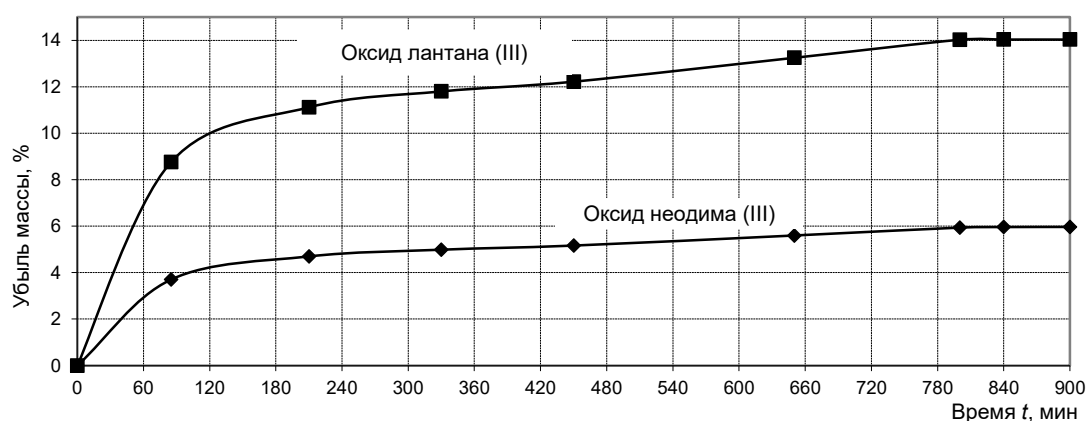


Рис. 2. Пример кинетической кривой процесса обезвреживания исходных образцов Ln₂O₃ и Nd₂O₃

На рис. 3 представлена кинетическая кривая хлорирования оксида неодиима и лантана в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl в тигле из оксида бериллия и стеклогуглерода при температуре 700 °С. Установлено, что при пятичасовом хлорировании в стеклогуглеродном тигле

достигается степень хлорирования исходного образца выше 99,9 %, тогда как в тигле из оксида бериллия — около 60 %. Это, вероятно, связано с тем, что выделившийся кислород взаимодействует с углеродом и уходит из системы в виде CO_2 , например, реакции (ΔG для 700 °C):

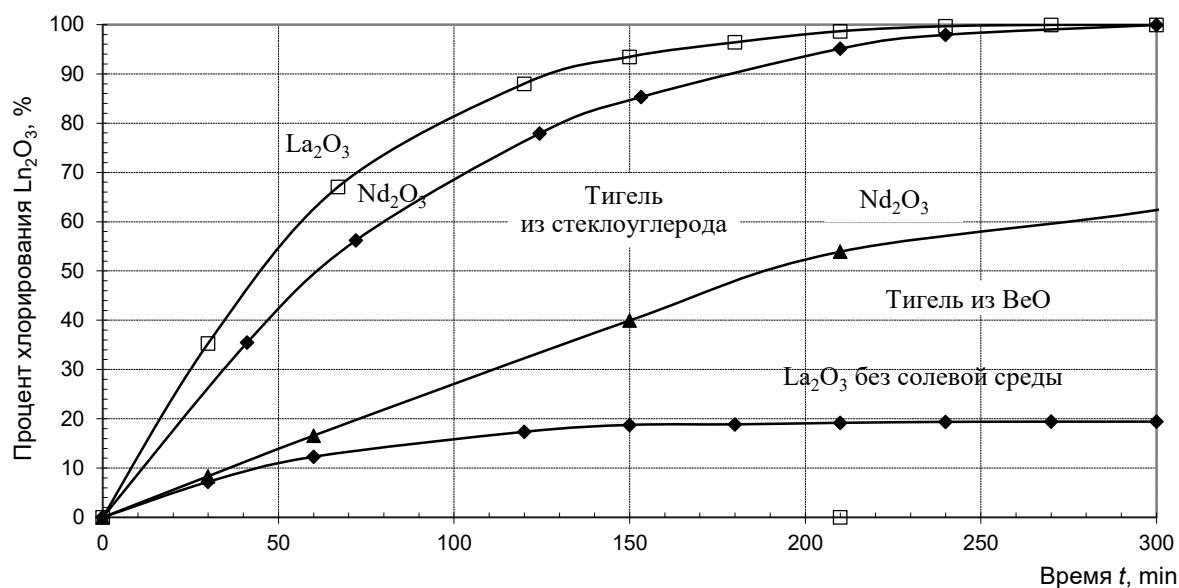


Рис. 3. Зависимость степени хлорирования оксида лантана и неодима в среде расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl от времени при 700 °C

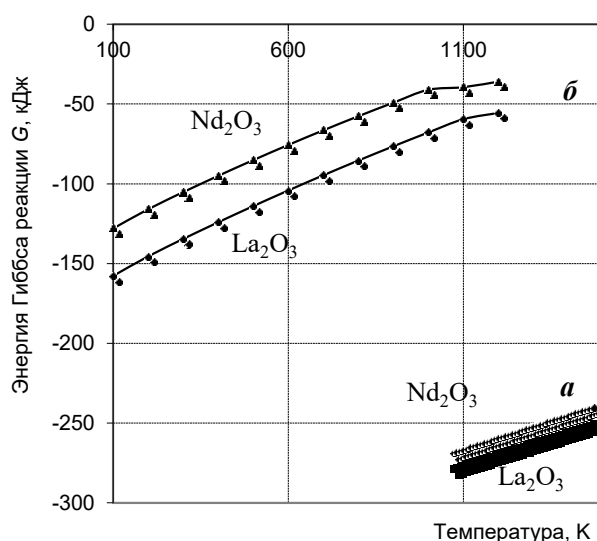


Рис. 4. Термодинамика реакций хлорирования оксида лантана и неодима в среде расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl (a) и без неё (б)

Выводы

Предложен простой способ приготовления разбавленных растворов LnCl_3 в эквимольной расплавленной смеси NaCl-KCl . В ходе синтеза исключён контакт с парами воды и, следовательно, исключено образование оксихлоридов. Продемонстрирована роль среды на протекание реакции хлорирования, а также существенное влияние материала тигля.

Список источников

1. Taylor M. D. Preparation of anhydrous lanthanon halides // Chem. Rev. 1962. Vol. 62, No. 6. P. 503–511.
2. Лаптев Д. М. Физико-химические свойства хлоридов лантаноидов и их взаимодействие в системах $\text{LnCl}_3\text{-LnCl}_2$: дис. ... докт. хим. наук: 02.00.04. Новокузнецк, 1996. 394 с.
3. Колобов А. Ю., Потапов А. М., Хохлов В. А. Хлорирование оксидов неодима и лантана газообразным хлором в среде расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl // Демидовские чтения на Урале: тез. докл. Екатеринбург, 2006. С. 167–168.
4. Волкович В. А., Медведев Е. О., Васин Б. Д., Данилов Д. А. Спектроскопическое исследование процессов хлорирования оксидов лантаноидов в расплавах хлоридов щелочных металлов // Расплавы. 2006. № 5. С. 21–28.
5. Якимов С. М. Хлорирование оксидов и образование фосфатов редкоземельных элементов в расплавах на основе 3LiCl-2KCl , NaCl-KCl , NaCl-2CsCl : дис. ... канд. хим. наук: 05.17.02. Екатеринбург, 2016. 158 с.
6. Chlorine solutions in molten alkali chlorides / A. Kolobov [et al.] // Z. Naturforsch. 2007. Vol. 62a. No. 3–4. P. 205–212.
7. Bagri P., Bastos T., Simpson M. F. Electrochemical methods for determination of activity coefficients of lanthanides in molten salts // ECS Transactions. 2016. Vol. 75, No. 15. P. 489–495.
8. Novoselova A. V., Smolenskii V. V. Electrochemical and thermodynamic properties of lanthanides (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) in alkali metal chloride melts // Radiochemistry. 2013. Vol. 55, No. 3. P. 243–256.

References

1. Taylor M. D. Preparation of anhydrous lanthanon halides. Chemical Reviews. 1962. Vol. 62, No. 6. P. 503–511.
2. Laptev D. M. *Fiziko-himicheskie svoystva hloridov lantanoidov i ih vzaimodejstvie v sistemah $\text{LnCl}_3\text{-LnCl}_2$. Diss. dokt. him. nauk.* [Physico-chemical properties of lanthanide chlorides and their interaction in $\text{LnCl}_3\text{-LnCl}_2$ systems. Dr. Sci. (Chemistry) diss.]. Novokuznetsk, 1996, 394 p.
3. Kolobov A. Yu., Potapov A. M., Khokhlov V. A. Hlorirovanie oksidov neodima i lantana gazoobraznym hlorom v srede rasplavlennoj ekvimol'noj smesi NaCl-KCl [Chlorination of neodymium and lanthanum oxides with chlorine gas in a molten equimolar mixture NaCl-KCl]. *Demidovskie chteniya na Urale* [Demidov readings in the Urals]. Yekaterinburg, 2006, pp. 167–168.
4. Volkovich B. A., Medvedev E. O., Vasin B. D., Danilov D. A. Spektroskopicheskoe issledovanie processov hlorirovaniya oksidov lantanoidov v rasplavah hloridov shchelochnyh metallov [Spectroscopic investigation of the chlorination of lanthanide oxides in alkali metal chloride melts]. *Rasplavy* [Melts], 2006, No. 5, pp. 21–28. (In Russ.).
5. Yakimov S. M. *Hlorirovanie oksidov i obrazovanie fosfatov redkozemel'nyh elementov v rasplavah na osnove 3LiCl-2KCl , NaCl-KCl , NaCl-2CsCl . Diss. kand. him. Nauk.* [Chlorination of oxides and formation of phosphates of rare earth elements in melts based on 3LiCl-2KCl , NaCl-KCl , NaCl-2CsCl . PhD (Chemistry) diss.]. Yekaterinburg, 2016, 158 p.
6. Kolobov A., Khokhlov V., Potapov A., Kochedykov V. Chlorine solutions in molten alkali chlorides. *Zeitschrift für Naturforschung A*. 2007. Vol. 62a, No. 3–4, pp. 205–212.
7. Bagri P., Bastos T., Simpson M. F. Electrochemical methods for determination of activity coefficients of lanthanides in molten salts. *ECS Transactions*. 2016. Vol. 75, No. 15, pp. 489–495.
8. Novoselova A. V., Smolenskii V. V. Electrochemical and thermodynamic properties of lanthanides (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) in alkali metal chloride melts. *Radiochemistry*. 2013, Vol. 55, No. 3, pp. 243–256.

Информация об авторах

А. Ю. Колобов — кандидат технических наук, начальник лаборатории;
А. М. Потапов — доктор технических наук, ведущий научный сотрудник;
В. А. Хохлов — доктор химических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

A. Yu. Kolobov — PhD (Chemistry), Head of the laboratory;
A. M. Potapov — Dr. Sc. (Chemistry), Leading Researcher;
V. A. Khokhlov — Dr. Sc. (Chemistry), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 666.3.032
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.041

ПОЛУЧЕНИЕ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ФОРМОВАНИЯ

Ксения Андреевна Конкина¹, Екатерина Валерьевна Маслова², Юрий Алексеевич Перкин³

^{1–3}Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина, Обнинск, Россия

^{1,3}Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

¹konkina.ks@mail.ru

²gorelova_ev@bk.ru

³perkin.yura@gmail.com

Аннотация

Представлены результаты бездефектного проведения электрофоретического формования толстостенной заготовки с заданными характеристиками по размеру. Показана эффективность ускоренного метода в сравнении с классическим шликерным литьём. Были определены параметры формования с помощью электрофореза. Достигнута равноплотность образцов по их объёму, связанная с равномерным распределением частиц.

Ключевые слова:

кварцевая керамика, электрофоретическое формование, шликер

Для цитирования:

Конкина К. А., Маслова Е. В., Перкин Ю. А. Получение кварцевой керамики с использованием метода электрофоретического формования // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 255–259. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.041.

Original article

OBTAINING QUARTZ CERAMICS USING ELECTROPHORETIC MOLDING METHOD

Ksenia A. Konkina¹, Ekaterina V. Maslova², Yuri A. Perkin³

^{1–3}Obrninsk Research and Production Enterprise "Technology" named after. A.G. Romashina, Obninsk, Russia

^{1,3}Russian Chemical-Technological University named after D.I. Mendeleev, Moscow, Russia

¹konkina.ks@mail.ru

²gorelova_ev@bk.ru

³perkin.yura@gmail.com

Abstract

The results of defect-free electrophoretic molding of a thick-walled workpiece with specified size characteristics are presented. The effectiveness of the accelerated method in comparison with classical slip casting is shown. Molding parameters were determined using electrophoresis. Equal density of the samples in their volume, associated with a uniform distribution of particles, has been achieved.

Keywords:

quartz ceramics, electrophoretic molding, slip

For citation:

Konkina K. A., Maslova E. V., Perkin Y. A. Obtaining quartz ceramics using electrophoretic molding method // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 255–259. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.041.

Введение

В настоящее время исследование функциональных материалов является важным аспектом для современной промышленности [1]. С появлением инновационных технологий значительную роль отводят эксплуатационным свойствам данных материалов, что в дальнейшем влияет на расширение области их применения [2]. Перспективным направлением для ракетной и космической техники в получении изделий с радиопрозрачными и теплозащитными характеристиками являются материалы из кварцевой керамики [3] — аморфного материала, произведённого по керамической технологии.

Благодаря её однородности и изотропности свойств по объёму, низкому истинному значению температурного коэффициента линейного расширения и хорошему сочетанию диэлектрических характеристик, она постепенно увеличивает область эксплуатации: от тиглей и дозаторов до ядерной техники и т. д. [4]. Классический метод формования заготовок — шликерное литьё в пористые формы. Несмотря на широкое распространение, у данного способа существует два главных недостатка в случае получения толстостенных изделий с толщиной стенки порядка 50 мм — это длительное время набора и получение неудовлетворяющего распределения значений параметров кажущейся плотности и прочности в объёме. Они являются отрицательными характеристиками процесса, влияющими на экономический фактор использования шликерного литья в производстве [5]. По этой причине после ознакомления с несколькими оптимизирующими процессами формования, представленных в работе [6], было принято решение применить альтернативный способ — электрофоретическое формование, чтобы сократить время набора, уменьшить долю изделий с дефектами и увеличить экономическую выгоду с помощью снижения трудоёмкости процесса получения заготовок [7].

Результаты исследований

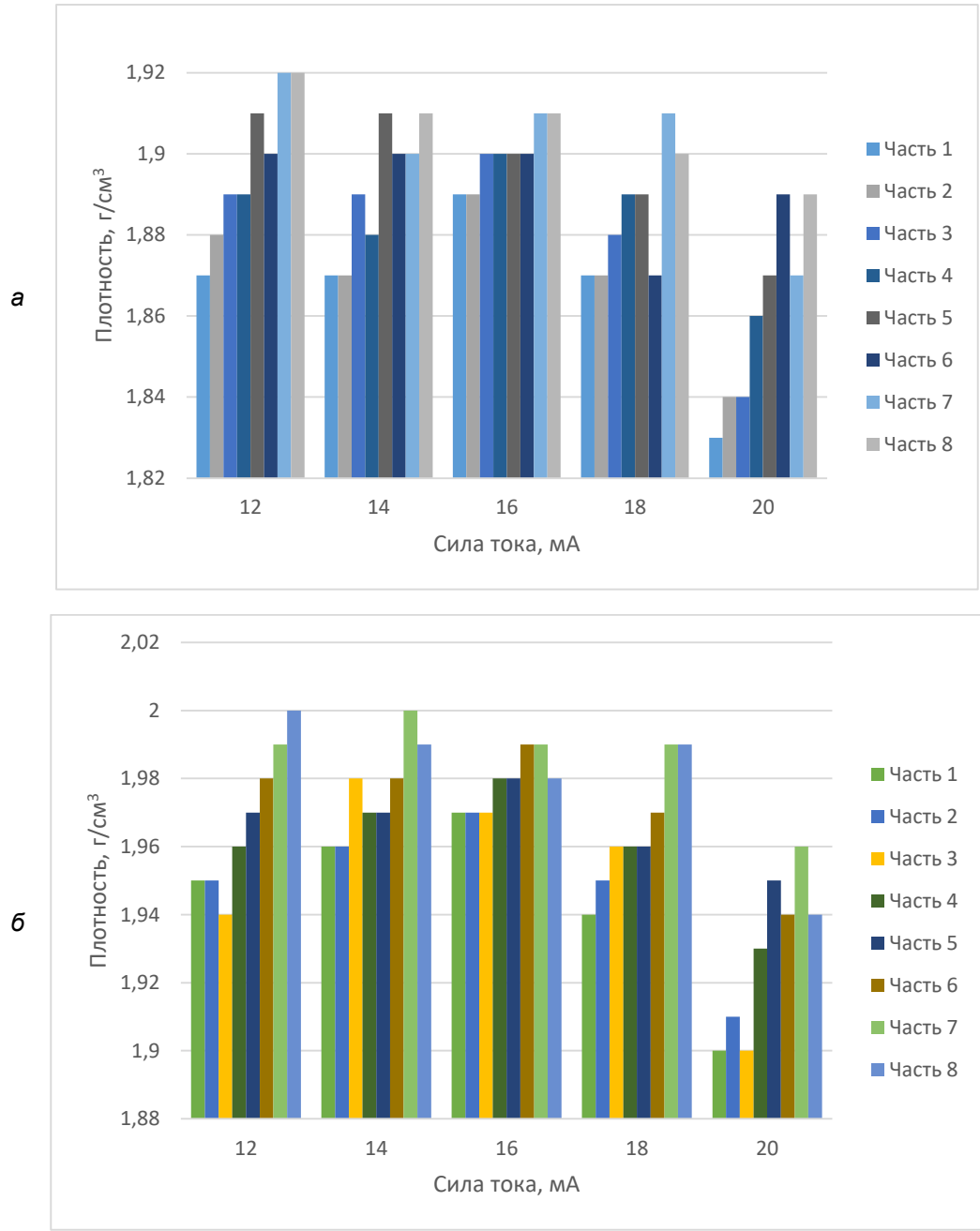
Технология получения изделия включает в себя ряд технологических процессов [8]. На первом этапе происходит приготовление шликера: получают суспензию размолот кварцевого стекла в шаровых мельницах и стабилизируют её несколько суток. После получения заданных для материала параметров, входящих в определённый диапазон свойств, осуществляют электрофоретическое формование. С течением времени происходит уплотнение и упрочнение заготовки, далее производится сушка для удаления оставшейся жидкости. После заготовку обжигают при высоких температурах. Важной технологической составляющей является подбор температурного режима с получением образцов без включений кристобалита. На заключительном этапе производят механическую обработку заготовки до требуемых размера и формы.

В основе принципа электрофоретического формования лежит осаждение твёрдых частиц из стабилизированной суспензии на формирующий электрод (анод) под действием электрического поля. Сверху размещают противоположный электрод, в котором делают небольшие отверстия для просачивания шликера в основной объём для набора из литниковой зоны (избыток шликера). В центре располагают неактивный сердечник из эпоксидной смолы, обуславливающий специфику формы образца. Для материала электродов используют медь, не создающую дефектов на поверхности заготовки и не окрашивающую её. При проведении исследования необходимо разместить электроды на одинаковом расстоянии друг от друга, чтобы создать равномерное электрическое поле и поддерживать значение силы тока постоянным, так как с течением времени наблюдается уменьшение силы тока из-за увеличения набранного изолирующего слоя заготовки на электроде и роста сопротивления в цепи.

Ранее в работе [9] было подобрано оптимальное значение силы тока (16 мА) для бездефектного формования исследуемой заготовки с конкретными заданными параметрами изделия. Важно, однако, учесть, что на дальнейшие свойства изделия влияет не только общее значение плотности, но и плотность отдельных фрагментов заготовки. Представленные на рисунке данные учитывают распределение плотности образца на различных частях заготовки.

Из анализа полученных результатов следует отметить, что наименьший разброс значений по плотности заготовки, которая отформована при силе тока, равной 16 мА. Полученные значения плотности соответствуют заданным для исследуемого материала характеристикам для достижения высокого уровня свойств и избегания дефектов.

Для наглядного сравнения свойств двух методов была получена заготовка с помощью электрофореза при выбранном значении силы тока и отформована заготовка таких же размеров (толщиной 70 мм, высотой 50 мм) методом шликерного литья в гипсовую форму. При сравнении двух способов получения заготовок, выявлено несомненное преимущество, которое заключается в значительном сокращении (в 23 раза) времени набора: при использовании метода электрофоретического литья формование происходило 40 мин, в гипсе же заготовка набиралась 15 ч.



Распределение плотности фрагментов сырьевой (а) и обожжённой (б) заготовки при различной силе тока:
1, 2 — верхние части заготовки; 3–6 — части в центре заготовки; 7, 8 — нижние части заготовки

На образцах была определена кажущаяся плотность. Плотность сырьевой и обожжённой заготовок в обоих случаях составляла 1,89 и 1,98 г/см³ соответственно. Однако следует отметить, что для оценки равномерности свойств готовых изделий заготовки, как и при подборе параметров для электрофоретического формования, разделялись на фрагменты. Диапазон полученных значений кажущейся плотности сырьевых и обожжённых изделий с применением силы тока составляет 1,88–1,89 и 1,97–1,99 г/см³ соответственно, что позволяет говорить о высоком уровне равномерного

распределения физико-механических свойств материала заготовки. При шликерном литье разброс значений был значительнее, у фрагментов сырца он составлял 1,86–1,91, после высокотемпературной обработки — 1,96–2,01 г/см³.

Выводы

Результаты проведенного эксперимента указывают на большое содержание твердых частиц в полученной заготовке и на равномерное их распределение благодаря верно подобранным параметрам формования, что положительно сказывается на равномерном распределении физико-механических свойств и качестве конечного изделия. Интенсификация процесса позволила уменьшить трудоёмкость отдельной технологической стадии.

Список источников

1. Суздальцев Е. И., Харитонов Д. В. Исследование возможности формования изделий из шликеров литийалюмосиликатного стекла электрофоретическим методом // Огнеупоры и техническая керамика. 2003. № 2. С. 20–25.
2. Харитонов Д. В. Радиопрозрачный стеклокерамический материал с улучшенным распределением физико-технических свойств // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 3. С. 19–24.
3. Керамические материалы для авиации и космоса: учеб. пособие / Д. В. Харитонов [и др.]. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. 120 с.
4. Суздальцев Е. И., Харитонов Д. В., Анашкина А. А. Анализ существующих радиопрозрачных материалов, композиций и технологий для создания обтекателей скоростных ракет. Часть 2. Сравнительный анализ основных свойств материалов, используемых для создания головных обтекателей ракет // Новые огнеупоры. 2010. № 7. С. 38–44.
5. Суздальцев Е. И., Харитонов Д. В., Анашкина А. А. Анализ существующих радиопрозрачных материалов, композиций и технологий для создания обтекателей скоростных ракет. Часть 3. Технология изготовления кварцевых и стеклокристаллических обтекателей, проблемы и перспективы улучшения // Новые огнеупоры. 2010. № 8. С. 43–49.
6. Конкина К. А., Маслова Е. В., Перкин Ю. А. Анализ методов формования толстостенных заготовок из шликеров кварцевой керамики // Успехи в химии и химической технологии. 2023. Т. 37, № 5 (267). С. 145–147.
7. Суздальцев Е. И., Харитонов Д. В. Исследование возможности формирования изделий из шликеров литийалюмосиликатного стекла электрофоретическим методом // Огнеупоры и техническая керамика. 2003. № 2. С. 20–25.
8. Суздальцев Е. И., Харитонов Д. В. Обзор методов электрофоретического формование керамических изделий из водных шликеров неорганических материалов // Огнеупоры и техническая керамика 2003. № 9. С. 16–25.
9. Конкина К. А., Маслова Е. В., Анашкина А. А. Исследование процесса формования толстостенных заготовок из кварцевой керамики электрофоретическим методом // Материалы VIII Всерос. науч.-практ. молодеж. конф. с междунар. участием «Современные технологии композиционных материалов» (г. Уфа, 13–14 апреля 2023 г.). Уфа, 2023. С. 318–322.

References

1. Suzdaltsev E. I., Kharitonov D. V. Issledovanie vozmozhnosti formovaniya izdelii iz shlikerov litiialyumosilikatnogo stekla ehlektroforeticheskim metodom [Study of the possibility of molding products from lithium aluminosilicate glass slips using the electrophoretic method]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and technical ceramics], 2003, No. 2, pp. 20–25. (In Russ.).
2. Kharitonov D. V. Radioprozrachnyi steklokeramicheskii materil s uluchshennym raspredeleniem fiziko-tekhnicheskikh svoistv [Radiotransparent glass-ceramic material with improved distribution of physical and technical properties]. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii* [Aviation materials and technologies], 2012, No. 3, pp. 19–24. (In Russ.).

3. Kharitonov D. V., Tychinskaya M. S., Anashkina A. A., Makarov N. A., Lemeshev D. O. *Keramicheskie materialy dlya aviatsii i kosmosa* [Ceramic materials for aviation and space]. Moscow, RKhTU im. D.I. Mendeleeva, 2022, 120 p.
4. Suzdaltsev E. I., Kharitonov D. V., Anashkina A. A. Analiz sushchestvuyushchikh radioprozrachnykh materialov, kompozitsii i tekhnologii dlya sozdaniya obtekatelei skorostnykh raket. Chast' 2. Sravnitel'nyi analiz osnovnykh svoystv materialov, ispol'zuemykh dlya sozdaniya golovnykh obtekatelei raket [Analysis of existing radio-transparent materials, compositions and technologies for creating fairings for high-speed rockets. Part 2. Comparative analysis of the main properties of materials used to create rocket fairings]. *Novye ognepory* [New refractories], 2010, No. 7, pp. 38–44. (In Russ.).
5. Suzdaltsev E. I., Kharitonov D. V., Anashkina A. A. Analiz sushchestvuyushchikh radioprozrachnykh materialov, kompozitsii i tekhnologii dlya sozdaniya obtekatelei skorostnykh raket. Chast' 3. Tekhnologiya izgotovleniya kvartsevykh i steklokristallicheskikh obtekatelei, problemy i perspektivy uluchsheniya [Analysis of existing radio-transparent materials, compositions and technologies for creating fairings for high-speed rockets. Part 3. Manufacturing technology of quartz and glass-crystalline fairings, problems and prospects for improvement]. *Novye ognepory* [New refractories], 2010, No. 8, pp. 43–49. (In Russ.).
6. Konkina K. A., Maslova E. V., Perkin Y. A. Analiz metodov formovaniya tolstostennykh zagotovok iz shlikerov kvartsevoi keramiki [Analysis of methods for forming thick-walled blanks from quartz ceramic slips]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2023, Vol. 37, No. 5 (267), pp. 145–147. (In Russ.).
7. Suzdaltsev E. I., Kharitonov D. V. Issledovanie vozmozhnosti formirovaniya izdelii iz shlikerov litiialyumosilikatnogo stekla ehlektroforeticheskim metodom [Study of the possibility of forming products from lithium aluminosilicate glass slips using the electrophoretic method]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractory materials and technical ceramics], 2003, No. 2, pp. 20–25. (In Russ.).
8. Suzdaltsev E. I., Kharitonov D. V. Obzor metodov ehlektroforeticheskogo formovanie keramicheskikh izdelii iz vodnykh shlikerov neorganicheskikh materialov [Review of methods for electrophoretic molding of ceramic products from aqueous slips of inorganic materials]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and technical ceramics], 2003, No. 9, pp. 16–25. (In Russ.).
9. Konkina K. A., Maslova E. V., Anashkina A. A. Issledovanie protsessa formovaniya tolstostennykh zagotovok iz kvartsevoi keramiki ehlektroforeticheskim metodom [Study of the process of forming thick-walled quartz ceramic workpieces using the electrophoretic method]. *Materialy VIII Vserossiiskoi nauch.-prakt. molodezhnoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem "Sovremennye tekhnologii kompozitsionnykh materialov"* (g. Ufa, 13–14 aprelya 2023 g.) [Materials of the VIII All-Russian Scientific and Practical. youth conference with international participation "Modern technologies of composite materials"]. Ufa, 2023, pp. 318–322.

Информация об авторах

К. А. Конкина — магистрант;
Е. В. Маслова — соискатель, руководитель группы;
Ю. А. Перкин — магистрант.

Information about the authors

K. A. Konkina — Master's Degree Student;
E. V. Maslova — Postgraduate Student, Group Leader;
Y. A. Perkin — Master's Degree Student.

Статья поступила в редакцию 18.03.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 18.03.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 66.081.6-278
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.042

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ КОНФИГУРАЦИИ МЕМБРАННО-АБСОРБЦИОННОГО АППАРАТА ДЛЯ ЗАДАЧ УЛАВЛИВАНИЯ И УДАЛЕНИЯ КИСЛЫХ ГАЗОВ

С. С. Крючков^{1✉}, А. А. Атласкин², М. Е. Атласкина³, А. Н. Степакова⁴,
К. А. Смородин⁵, И. В. Воротынцев⁶

^{1–6}Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

¹kriuchkov.s.s@muctr.ru✉

Аннотация

Исследование посвящено созданию абсорбирующих растворов и их применению в предлагаемой технологии мембранно-абсорбционного газоразделения с целью повышения эффективности удаления кислых газов и снижения потерь углеводородов. Предложены и исследованы абсорбенты кислых газов на основе водных растворов метилдиэтаноламина, содержащие новую ионную жидкость [N_{1,1,2OH,2OH}][Gly]. Эффективность процесса исследована на примере 8-компонентной газовой смеси, конечная эффективность системы с новым абсорбентом составила до 99 % по удалению кислых газов с потерями углеводородов до 1 % при максимальной производительности.

Ключевые слова:

ионные жидкости, абсорбция, мембранно-абсорбционное газоразделение, метан, кислые газы

Благодарности:

исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-79-10288.

Финансирование:

грант РНФ № 23-79-10288.

Для цитирования:

Определение оптимальной конфигурации мембранно-абсорбционного аппарата для задач улавливания и удаления кислых газов / С. С. Крючков [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 260–263. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.042.

Original article

MEMBRANE-ASSISTED GAS ABSORPTION METHOD FOR THE REMOVAL AND CAPTURE OF ACID GASES

S. S. Kryuchkov^{1✉}, A. A. Atlaskin², M. E. Atlaskina³, A. N. Stepakova⁴,
K. A. Smorodin⁵, I. V. Vorotyntsev⁶

^{1–6}Russian Chemical-Technological University named after D.I. Mendeleev, Moscow, Russia

¹kriuchkov.s.s@muctr.ru✉

Abstract

This study is devoted to the creation of absorbent solutions and their use in the proposed membrane-assisted gas absorption separation technology in order to increase the efficiency of acid gas removal and reduce hydrocarbon losses. Acid gas absorbents based on aqueous solutions of methyldiethanolamine containing a new ionic liquid [N_{1,1,2OH,2OH}][Gly] have been proposed and studied. The efficiency of the process was studied using the example of an 8-component gas mixture. The final efficiency of the studied system with the new absorbent was up to 99 % in removing acid gases with hydrocarbon losses of up to 1 % at maximum productivity.

Keywords:

ionic liquids; absorption; membrane-assisted gas separation; methane; acid gases

Acknowledgements:

the study was carried out with the financial support of the RNF grant No. 23-79-10288.

Funding:

RNF grant No. 23-79-10288.

For citation:

Membrane-assisted gas absorption method for the removal and capture of acid gases / S. S. Kryuchkov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 260–263. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.042.

Введение

На сегодняшний день традиционным способом промышленной очистки природного газа от кислых газов является аминспиртовая хемосорбция [1–4]. Принцип процесса заключается в растворении диоксида углерода и сероводорода в растворах аминспиртов, представляющих собой слабые основания, которые способны к ионизации растворённых в воде кислых газов. Далее сорбент с растворёнными в нём газами отводится в десорбер, где регенерируется путём нагрева и снижения давления. Третичные аминспирты — наиболее распространённый сорбент. Это обусловлено относительно низкой энергоёмкостью процесса регенерации, меньшей коррозионной активностью, а также они в меньшей степени склонны к образованию токсичных побочных продуктов.

Альтернативой аминспиртам выступают ионные соединения. Они характеризуются меньшей экологической нагрузкой, высокой сорбционной ёмкостью, низким давлением паров, сравнительно высокой термической и химической стабильностью. Недостатком наиболее перспективных ионных жидкостей для растворения кислых газов является их высокая вязкость, которая препятствует массопереносу.

Альтернативой аминспиртовой хемосорбции выступает метод мембранного газоразделения — за счёт простоты эксплуатации, масштабируемости, энергоэффективности, при этом недостатком метода является низкая степень очистки в сравнении с сорбционными методами.

В настоящей статье представлено исследование процесса удаления кислых газов из метансодержащих газовых смесей гибридным методом мембранно-абсорбционного газоразделения с применением абсорбентов на основе метилдиэтаноламина с добавлением ионной жидкости. Метод характеризуется высокой энергоэффективностью, проведением процесса разделения в одном массообменном аппарате, простотой эксплуатации и высокой степенью разделения.

Результаты исследований

Экспериментальная оценка предложенного способа удаления кислых газов методом мембранно-абсорбционного газоразделения проводилась на примере модельной восьмикомпонентной газовой смеси, содержащей метан, этан, диоксид углерода, пропан, азот, бутан, сероводород и ксенон в соотношении: 75,68/7,41/5,40/4,53/3,01/2,47/1,39/0,11 мол. % соответственно.

Ключевой особенностью мембранно-абсорбционного аппарата является применение комбинированной системы из двух типов полуволоконных мембран, которые расположены одна внутри другой, а межмембранное пространство заполняется жидким абсорбентом. Процесс газоразделения происходит следующим образом. Газовая смесь под давлением подаётся в кожух аппарата, где попадает на внешнюю мембрану, которая представляет собой ультрафильтрационное

волокно. Затем газовая смесь беспрепятственно попадает в слой абсорбента, который растворяет примесные компоненты кислых газов. Растворённый в абсорбенте газ контактирует с поверхностью газоразделительной полуволоконной мембраной из полисульфона и, в свою очередь, растворяется на её поверхности, затем под действием перепада давления десорбируется с внутренней стороны мембраны.

В качестве абсорбента была синтезирована ионная жидкость глицината (2-гидроксиэтил)диметиламмония ($[N_{1,1,2OH,2OH}][Gly]$). Схема синтеза представлена на рис. 1. На первом этапе была синтезирована $[N_{1,1,2OH,2OH}][Cl]$ путём добавления к диметилэтаноламину эквивалентного количества этиленхлоргидрина. Реакционную смесь нагревали до 343 К с обратным холодильником в течение 6 ч. Полученное ионное соединение несколько раз промывали диэтиловым эфиром. Растворитель декантировали, конечный продукт в течение 3 сут сушили в вакууме при температуре

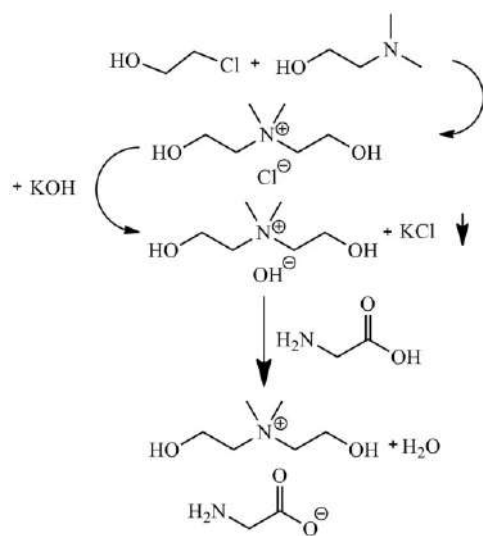


Рис. 1. Схема синтеза $[N_{1,1,2OH,2OH}][Gly]$

338 К. Продукт представляет собой белую соль, выход составил 92 %. Далее к $[N_{1,1,2OH,2OH}][Cl]$ добавляли 10 %-й молярный избыток KOH, растворённого в абсолютном этаноле. Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником до 333 К в течение 6 ч при перемешивании. Раствор фильтровали и упаривали при 343 К в течение 12 ч. Далее к гидроксид-ионному соединению добавляли водный раствор глицина (0,1 моль) и смесь перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. Растворитель декантировали, а конечный продукт сушили в вакууме при температуре 70 °С в течение 3 сут. Продукт представляет собой светло жёлтую жидкость, выход составил 90 %.

Эффективность разделения представлена зависимостью концентраций метана в потоке ретентата от величины доли отбора (рис. 2а), содержание примесных компонентов диоксида углерода и сероводорода в потоке ретентата представлено зависимостью от величины доли отбора (рис. 2б).

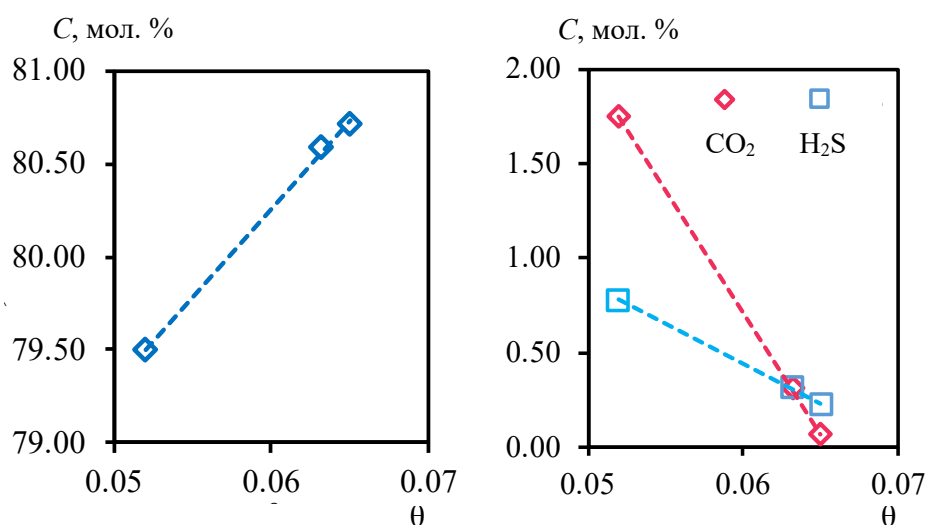


Рис. 2. Зависимость содержания метана (а), диоксида углерода и сероводорода (б) в потоке ретентата от величины доли отбора

При доле отбора, равной 0,065, концентрации компонентов в потоке пермеата составили 80,71/7,90/0,07/4,83/3,35/2,80/0,23/0,12 мол. % метана, этана, диоксида углерода, пропана, азота, н-бутана, сероводорода и ксенона соответственно. Таким образом, концентрация углеводородов в сумме с инертными азотом и ксеноном в продуктовом потоке увеличилась с 93,21 до 99,71 мол. %. Концентрация диоксида углерода составила 0,07 мол. %, сероводорода — 0,12 мол. %.

Поток пермеата состоит в основном из кислых газов: CO₂ — 82,11 мол. %, H₂S — 16,22 мол. %, при этом концентрация метана в потоке пермеата — 3,26 мол. %.

Результаты, полученные при разделении смеси с помощью мембранно-абсорбционного газоразделительного модуля, сравнили с показателями процесса, проведённого с использованием той же системы без жидкого абсорбента. Так, при проведении процесса на газоразделительной мембране (так как пористая ультрафильтрационная мембрана не вносит вклада в разделительный процесс) была достигнута концентрация диоксида углерода в пермеате на уровне 37,30 мол. %, сероводорода — 4,17 мол. %, метана — 48,45 мол. %. Остальное — углеводороды C₂-C₄, азот и ксенон. В то же время в потоке ретентата концентрация диоксида углерода не падает ниже 3,51 мол. %.

Выводы

В работе экспериментально подтверждена перспективность применения метода мембранно-абсорбционного газоразделения для удаления кислых газов, таких как диоксид углерода и сероводород из природного газа. В качестве абсорбента предложен комплекс МДЭА/H₂O/[N_{1,1,2OH,2OH}][Gly]. В качестве газоразделительной мембраны использовались волокна из полисульфона. В процессе

газоразделения концентрация углеводородов превысила 99 мол. %, при этом тот же показатель сероводорода снизился в 6 раз (с 1,39 до 0,23 мол. %), а диоксида углерода — в 77 раз (с 5,4 до 0,07 мол. %).

Список источников

1. Jahandar Lashaki M., Khiavi S., Sayari A. Stability of amine-functionalized CO₂ adsorbents: A multifaceted puzzle // Chemical Society Reviews. Royal Society of Chemistry. 2019. Vol. 48, No. 12. P. 3320–3405.
2. CO₂ capturing, thermo-kinetic principles, synthesis and amine functionalization of covalent organic polymers for CO₂ separation from natural gas: a review / A. Mukhtar [et al.] // J. Natural Gas Science and Engineering. Elsevier B.V., 2020. Vol. 77.
3. Carbon dioxide removal through physical adsorption using carbonaceous and non-carbonaceous adsorbents: a review / A. A. Abd [et al.] // J. Environmental Chemical Engineering. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 8, No. 5.
4. Challenges and opportunities for adsorption-based CO₂ capture from natural gas combined cycle emissions / R. L. Siegelman [et al.] // Energy and Environmental Science. Royal Society of Chemistry. 2019. Vol. 12, No. 7. P. 2161–2173.

References

1. Jahandar Lashaki M., Khiavi S., Sayari A. Stability of amine-functionalized CO₂ adsorbents: A multifaceted puzzle. Chemical Society Reviews. Royal Society of Chemistry, 2019, Vol. 48, No. 12, pp. 3320–3405.
2. Mukhtar A., Saqib S., Mellon N. B., Babar M., Rafiq S., Ullah S., Bustam M. A., Al-Sehemi A. G., Muhammad N., Chawla M. CO₂ capturing, thermo-kinetic principles, synthesis and amine functionalization of covalent organic polymers for CO₂ separation from natural gas: a review. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020, Vol. 77.
3. Abd A. A., Naji S. Z., Hashim A. S., Othman M. R. Carbon dioxide removal through physical adsorption using carbonaceous and non-carbonaceous adsorbents: a review. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, Vol. 8, No. 5.
4. Siegelman R. L., Milner P. J., Kim E. J., Weston S. C., Long J. R. Challenges and opportunities for adsorption-based CO₂ capture from natural gas combined cycle emissions. Energy and Environmental Science. Royal Society of Chemistry, 2019, Vol. 12, No. 7, pp. 2161–2173.

Информация об авторах

Сергей Сергеевич Крючков — аспирант, младший научный сотрудник;
Артем Анатольевич Атласкин — кандидат технических наук, заведующий лабораторией;
Мария Евгеньевна Атласкина — кандидат технических наук, научный сотрудник;
Анна Николаевна Степакова — аспирант, младший научный сотрудник;
Кирилл Александрович Смородин — аспирант, младший научный сотрудник;
Илья Владимирович Воротынцев — доктор технических наук, профессор.

Information about the authors

Sergei S. Kryuchkov — Postgraduate Student, Junior Researcher;
Artem A. Atlaskin — PhD (Engineering), Head of the Laboratory;
Maria E. Atlaskina — PhD (Engineering), Researcher;
Anna N. Stepakova — Postgraduate Student, Junior Researcher;
Kirill A. Smorodin — Postgraduate Student, Junior Researcher;
Ilya V. Vorotyntsev — Dr. Sc. (Engineering), Professor.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 544.653.2
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.043

СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ОТХОДОВ ВОЛЬФРАМА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО И ПОСТОЯННОГО ТОКА

О. Г. Кузнецова^{1✉}, А. М. Левин², А. С. Анохин³, О. М. Левчук⁴, А. О. Больших⁵

^{1–5}Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

¹olyakolya@mail.ru✉

²levin@deda.ru

³aanokhin@imet.ac.ru

⁴grachi.2005@gmail.com

⁵artem.bolshih@mail.ru

Аннотация

Проведён сравнительный анализ процессов электрохимической переработки металлического вольфрама в растворах карбоната аммония под действием постоянного и синусоидального переменного тока. Исследовано влияние плотности тока 0,3–2,0 А/см², температуры 20–50 °С и концентрации карбоната аммония 0,5–1,0 М. Установлено, что наибольшая скорость растворения вольфрама достигается при использовании постоянного тока, однако переменный ток позволяет перерабатывать металлизированные отходы вольфрама с получением микродисперсного порошка на основе WO₂.

Ключевые слова:

вольфрам, оксид вольфрама, порошок, электролиз, растворение, постоянный и переменный ток, карбонат аммония

Финансирование:

работа выполнена по государственному заданию № 075-00320-24-00.

Для цитирования:

Сопоставление электрохимических методов переработки металлизированных отходов вольфрама под действием переменного и постоянного тока / О. Г. Кузнецова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 264–268. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.043.

Original article

COMPARISON OF ELECTROCHEMICAL METHODS FOR PROCESSING METALLISED TUNGSTEN WASTE UNDER AC AND DC CURRENTS

О. Г. Kuznetsova¹, А. М. Levin², А. С. Anokhin³,
О. М. Levchuk⁴, А. О. Bolshikh⁵

^{1–5}A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Moscow, Russia

¹olyakolya@mail.ru

²levin@deda.ru

³aanokhin@imet.ac.ru

⁴grachi.2005@gmail.com

⁵artem.bolshih@mail.ru

Abstract

A comparative analysis of metal tungsten electrochemical processing in ammonium carbonate solutions under the influence of direct and sinusoidal alternating current was carried out. The influence of current density 0,3–2,0 A/cm², temperature 20–50 °C and ammonium carbonate concentration 0.5–1.0 M was studied. It was found that the highest rate of tungsten dissolution is achieved when using direct current, but alternating current makes it possible to process metallized tungsten waste to produce microdisperse powder based on WO₂.

Keywords:

tungsten, tungsten oxide, powder, electrolysis, dissolution, direct current, alternating current, ammonium carbonate

Funding:

the work was performed under state assignment No. 075-00320-24-00

For citation:

Comparison of electrochemical methods for processing metallised tungsten waste under AC and DC currents / O. G. Kuznetsova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 264–268. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.043.

Техногенные отходы на основе металлического вольфрама могут быть эффективно переработаны электрохимическим методом, при этом широко используются щелочные растворы и постоянный ток [1, 2]. Авторы [3–5] исследовали применение синусоидального переменного тока с целью интенсификации процесса растворения вольфрама, а также для исключения необходимости использования выпрямляющих устройств. В работе [6] описано образование дисперсных шламов в виде трёхвалентных оксидов вольфрама при растворении металлического вольфрама в КОН под действием переменного тока.

Важно отметить, что наиболее предпочтительным является использование таких электролитов, которые позволяют при упаривании получать паравольфрамат аммония (ПВА) или обладают высокой электропроводностью. Первому требованию отвечают растворы гидроксида аммония, в том числе содержащие добавки ПВА, второму — растворы гидроксидов щелочных металлов, недостатком которых является последующее получение не ПВА, а соответствующего вольфрамата. Применение же в качестве электролита раствора карбоната аммония для электрохимической переработки вольфрамовых отходов позволяет не только напрямую кристаллизовать ПВА в процессе последующего упаривания электролита, но также обеспечивает более чем двукратное увеличение электропроводности раствора по сравнению с традиционным применением аммиачных электролитов, включающих добавки вольфрамат-анионов, в том числе с предварительной выдержкой раствора в постоянном магнитном поле [5, 7, 8].

Исследование процессов электрохимического окисления вольфрама проводили в растворах карбоната аммония концентрацией 0,5–1,0 М при плотности тока 0,3–2,0 А/см² и температуре 20–50 °С под действием синусоидального переменного тока промышленной частоты 50 Гц, а также при использовании постоянного тока — с целью сопоставления. Во всех экспериментах поддерживали постоянное количество электричества (0,25 А·ч) и объём электролита (75 мл), в качестве первого электрода (анода — в случае постоянного тока) использовали металлический вольфрам чистотой 99,9 мас. % с фиксированной площадью поверхности, вторым электродом служил стеклографит. Скорость окисления вольфрама определяли исходя из убыли массы электрода за время опыта.

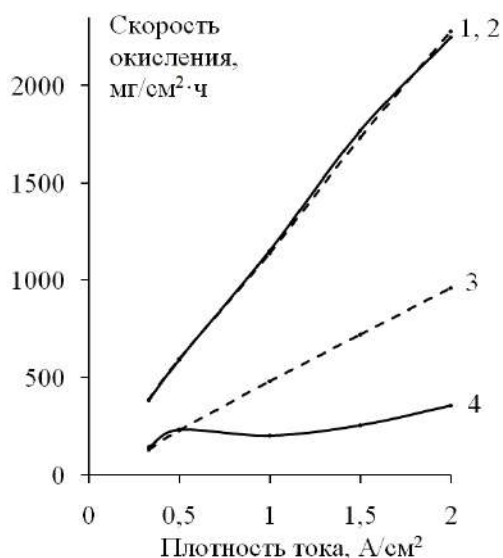


Рис. 1. Зависимость скорости окисления вольфрама от плотности тока в растворе карбоната аммония 1,0 М:

1, 2 — постоянный ток; 3, 4 — переменный ток.
Температура: 1, 3 — 50 °С; 2, 4 — 20 °С

Морфологию образующегося при электролизе микродисперсного порошка оксидов вольфрама исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA II SBU. Фазовый состав получаемого порошка определяли методом рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра Tonga-3700.

Для изучения процессов, протекающих на вольфрамовом электроде под действием переменного тока, применяли метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) в гальванодинамическом режиме с помощью импульсного потенциостата-гальваностата Р-45Х. Измерения проводили относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения с платиновым противэлектродом при температуре 20 °С.

На рис. 1 представлены зависимости скорости окисления вольфрама от плотности постоянного и переменного тока, а также температуры электролита на примере раствора карбоната аммония концентрацией 1,0 М. Сравнение скоростей окисления вольфрама под действием переменного и постоянного тока показывает преимущества последнего (см. рис. 1), что может быть связано с протеканием обратимых

процессов в катодный полупериод в случае переменного тока [9]. Электрохимическое окисление вольфрама в растворе карбоната аммония концентрацией 1,0 М при температуре 50 °С протекает путём его окисления до высшего оксида и полного перехода последнего в раствор в форме вольфрамат-ионов под действием как постоянного, так и переменного тока (см. рис. 1, кривые 1, 3) [2, 4].

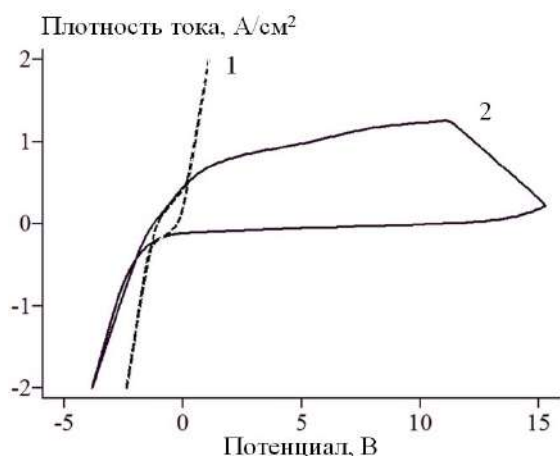


Рис. 2. ЦВА вольфрама (карбонат аммония 1,0 М) при температуре: 1 — 50 °С; 2 — 20 °С

плотности тока со скоростью развёртки 400 А/с, отвечающей частоте 50 Гц. Видно, что охлаждение раствора с 50 °С (см. рис. 2, кривая 1) до 20 °С (см. рис. 2, кривая 2) сопровождается многократным увеличением анодной поляризации вольфрамового электрода, при этом наблюдается образование мелкодисперсного порошка тёмно-коричневого цвета.

Рентгенофазовый анализ электролизного порошка, прокалённого в атмосфере гелия при температуре 900 °С показал, что его основной фазой является WO_2 .

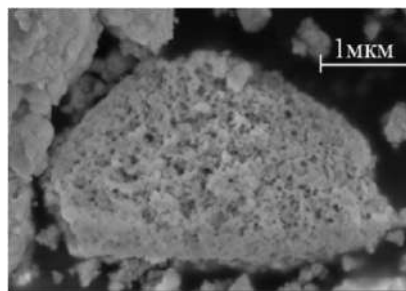


Рис. 3. Морфология частиц электролизного порошка, снятая при увеличении в $5 \cdot 10^4$

Методом сканирующей электронной спектроскопии было установлено, что высушенный при 60 °С электролизный порошок обладает развитой структурой (рис. 3), микродисперсный, преимущественный размер частиц — 3–10 мкм.

Проведена переработка техногенных отходов металлического вольфрама (99,7 мас. %) под действием синусоидального переменного тока частотой 50 Гц и плотностью 1,0 А/см² в растворе карбоната концентрацией 1,0 М при температуре 20 °С. Степень извлечения вольфрама из отходов в микродисперсный порошок составила приблизительно 40 %. Порошок может быть подвергнут измельчению с целью дальнейшего получения микродисперсного металлического вольфрама методом водородного восстановления [10].

Было установлено, что применение переменного тока промышленной частоты позволяет осуществить прямой электрохимический синтез микродисперсного порошка на основе WO_2 из отходов металлического вольфрама, в то время как традиционное использование постоянного тока обеспечивает высокоскоростное электрохимическое растворение перерабатываемого материала без образования электролизного шлама.

Список источников

1. Shen L., Li X., Linberg D., Taskinen P. Tungsten extractive metallurgy: a review of processes and their challenges for sustainability // *Minerals Engineering*. 2019. Vol. 142. P. 105934.
2. Переработка производственных отходов и вторичных сырьевых ресурсов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы / В. И. Букин [и др]. М.: Деловая столица, 2002. 224 с.
3. Гуриев Р. А., Алкацев М. И. Электрохимическое растворение вольфрама под действием переменного тока // *Изв. вузов. Цв. металлургия*. 1980. Т. 1. С. 61.
4. Башов А. Б., Абдувалиева У. А., Журинов М. Ж. Растворение вольфрама в щелочной среде при поляризации нестационарными токами // *Известия НАН Республики Казахстан. Серия химическая*. 2007. Т. 4. С. 3.
5. Способ электрохимической переработки металлических отходов вольфрама или рения: пат. 2340707 Рос. Федерация. № 2007109905/02; заявл. 20.03. 07; опубл. 10.12. 08, Бюл. № 34. 5 с.
6. Электрохимический синтез наноструктурных порошков при электролизе переменным асимметричным синусоидальным током в растворе калиевой щёлочи / Ю. А. Абраменко [и др.] // *Материалы национальной науч.-практ. конф. «Актуальные проблемы науки и техники» (Ростов-на-Дону, 15–17 мая 2017 г.)*. Ростов-н/Д: ДГТУ, 2017. С. 178.
7. Получение паравольфрамата аммония в процессе электрохимической переработки сплавов вольфрам-рений в растворах карбоната аммония / О. Г. Кузнецова [и др.] // *Металлы*. 2024. № 2. С. 3.
8. Левин А. М., Кузнецова О. Г., Севостьянов М. А. Удельная электропроводность вольфрамсодержащих водных растворов карбоната аммония // *Материалы Междунар. науч.-практ. конф. «Теория и практика модернизации научной деятельности в условиях цифровизации» (г. Воронеж, 7 мая 2021 г.)*. Уфа, 2021. С. 25–28.
9. Шульгин Л. П. Электрохимические процессы на переменном токе. Л.: Наука, 1974. 70 с.
10. Зеликман А. Н., Меерсон Г. А. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1973. 608 с.

References

1. Shen L., Li X., Linberg D., Taskinen P. Tungsten extractive metallurgy: a review of processes and their challenges for sustainability. *Minerals Engineering*, 2019, Vol. 142, pp. 105934.
2. Bukin V. I., Igumnov M. S., Safonov V. V., Safonov V. I. *Pererabotka proizvodstvennykh otkhodov i vtorichnykh syr'yevykh resursov, sodержashchikh redkiye, blagorodnyye i tsvetnyye metally* [Processing of industrial waste and secondary raw materials containing rare, noble and non-ferrous metals]. Moscow, Business Capital, 2002, 224 p.
3. Guriev R. A., Alkatsev M. I. Elektrokhimicheskoye rastvoreniye volframa pod deystviyem peremennogo toka [Electrochemical dissolution of tungsten under the influence of alternating current]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya* [Proceedings of universities Non-ferrous metallurgy], 1980, Vol. 1, pp. 61. (In Russ.).
4. Baeshov A. B., Abduvalieva U. A., Zhurinov M. Zh. Rastvoreniye volframa v shelochnoi srede pri polyarizatsii nestatsionarnimi tokami [Dissolution of tungsten in an alkaline medium during polarization by non-stationary currents]. *Izvestiya Natsional'noy akademii nauk Respubliki Kazakhstan. Seriya khimicheskaya*. [Proceedings of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Chemical series], 2007, Vol. 4, pp. 3. (In Russ.).
5. Palant A. A., Bryukvin V. A., Levchuk O. M., Palant S. V. *Sposob elektrokhimicheskoy pererabotki metallicheskih otkhodov vol'frama ili reniya. Patent 2340707 Rossiyskaya Federatsiya. No. 2007109905/02* [Method of electrochemical processing of metal waste of tungsten or rhenium. Patent 2340707 Russian Federation. No. 2007109905/02], yayavl. 20.03.07, opubl. 10.12. 08, Byul. No. 34, 5 p.
6. Abramenko Yu. A., Demyan V. V., Zhukova I. Yu., Panina E. N. Elektrokhimicheskiy sintez nanostrukturnykh poroshkov pri elektrolize peremennym asimmetrichnym sinusoidal'nym tokom v rastvore kaliyevoy shchelochi [Electrochemical synthesis of nanostructured powders during electrolysis with alternating asymmetric sinusoidal current in a solution of potassium alkali]. *Materialy nacional'noj nauchno-prakticheskoy konferentsii "Aktual'nye problemy nauki i tekhniki" (g. Rostov-na-Donu, 15–17 maya 2017 g.)*. [Materials of the national scientific and practical conference "Actual problems of science and technology" (Rostov-on-Don, May 15-17, 2017).]. Rostov-on-Don, DGTU, 2017, pp. 178. (In Russ.).

7. Kuznetsova O. G., Levin A. M., Leontyev V. G., Sevostyanov M. A., Bolshikh A. O., Levchuk O. M. Polucheniye paravol'framata ammoniya v protsesse elektrokhimicheskoy pererabotki splavov vol'framreniy v rastvorakh karbonata ammoniya [Preparation of ammonium paratungstate during the electrochemical processing of tungsten-rhenium alloys in ammonium carbonate solutions]. *Metally* [Metals], 2024, No. 2, pp. 3. (In Russ.).
8. Levin A. M., Kuznetsova O. G., Sevostyanov M. A. Udelnya elektroprovodnost volframsoderzhashchih vodnih rastvorov karbonata ammoniya [Specific electrical conductivity of tungsten-containing aqueous solutions of ammonium carbonate]. *Materialy Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii "Teoriya i praktika modernizatsii nauchnoy deyatel'nostiti v usloviyah cifrovizatsii"* (g. Voronezh, 7 maya 2021 g.). [Materials of the International scientific and practical conference "Theory and practice of modernization of scientific activity in the context of digitalization" (Voronezh, May 7, 2021). Ufa, 2021. pp. 25–28. (In Russ.).
9. Shulgin L. P. *Elektrokhimicheskiye protsessy na peremennom toke* [Electrochemical processes on alternating current]. Leningrad, Science, 1974, 70 p.
10. Zelikman A. N., Meerson G. A. *Metallurgiya redkikh metallov* [Metallurgy of rare metals]. Moscow, Metallurgy, 1973, 608 p.

Информация об авторах

Ольга Геннадьевна Кузнецова — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
Александр Михайлович Левин — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
Александр Сергеевич Анохин — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Оксана Михайловна Левчук — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Артем Олегович Больших — младший научный сотрудник.

Information about the authors

Olga G. Kuznetsova — PhD (Engineering), Leading Researcher;
Alexander M. Levin — PhD (Engineering), Leading Researcher;
Alexander S. Anokhin — PhD (Engineering), Senior Researcher;
Oksana M. Levchuk — PhD (Engineering), Senior Researcher;
Artem O. Bolshikh — Junior Researcher.

Статья поступила в редакцию 05.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 05.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 546.832:546.284-31:546.655.4:54-31:53.091
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.044

СИНТЕЗ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТА ГАФНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

Олег Алексеевич Кузьменков¹, Александр Михайлович Калинин²

^{1,2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия*

¹*o.kuzmenkov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7646-2058>*

²*a.kalinkin@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3668-8578>*

Аннотация

Изучены процессы, протекающие в ходе синтеза Се-содержащих твёрдых растворов на основе силиката гафния твёрдофазным методом с применением механоактивации. Механоактивация смеси оксидов кремния, гафния и церия с мольным отношением $\text{SiO}_2 : \text{HfO}_2 : \text{CeO}_2 = 1 : 0,9 : 0,1$ проводилась в лабораторной планетарной мельнице АГО-2 при центробежном факторе 40 g в течение 10 мин. В работе применялись реактивные оксиды гафния и церия. В качестве кремнезёмсодержащего компонента использовались реактивный гидратированный кремнезём и кремнезём, полученный из шлака комбината «Печenganikel». При одинаковых условиях синтеза для обеих исходных композиций получены близкие результаты. С помощью рентгенофазового анализа показано, что после прокаливания механоактивированных смесей оксидов при температуре 1200–1400 °С основной фазой является HfSiO_4 (гафнон) с тетрагональной кристаллической решёткой, содержащий изоморфное включение церия. В качестве примесной фазы присутствует гафний, содержащий твёрдый раствор на основе диоксида церия (церианита). С помощью метода Ритвельда рассчитаны составы фаз в прокалённых смесях и составы полученных твёрдых растворов на основе закона Вегарда.

Ключевые слова:

гафнон, церианит, твердые растворы, твердофазный синтез, механоактивация

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН № FMEZ-2023-0018.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2023-0018.

Для цитирования:

Кузьменков О. А., Калинин А. М. Синтез церийсодержащих твёрдых растворов на основе силиката гафния с применением механоактивации // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 269–275. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.044.

Original article

SYNTHESIS CERIUM-CONTAINING SOLID SOLUTIONS BASED ON HAFNIUM SILICATE USING MECHANICAL ACTIVATION

Oleg A. Kuzmenkov¹, Alexandr M. Kalinkin²

^{1,2}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia*

¹*o.kuzmenkov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7646-2058>*

²*a.kalinkin@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3668-8578>*

Abstract

The processes occurring during the synthesis of Ce-containing solid solutions based on hafnium silicate by the solid-phase method using mechanical activation were studied. Mechanical activation of a mixture of silicon, hafnium and cerium oxides with a molar ratio of $\text{SiO}_2 : \text{HfO}_2 : \text{CeO}_2 = 1 : 0,9 : 0,1$ was carried out in a laboratory planetary mill AGO-2 at a centrifugal factor of 40 g for 10 min. Reactive hafnium and cerium oxides were used in this work. Reactive hydrated silica and silica obtained from the slag of the “Pechenganikel” plant were used as a silica-containing component. Under identical synthesis conditions, similar results were obtained for both starting compositions. Using X-ray diffraction analysis, it was shown that after calcination of mechanically activated mixtures of oxides at 1200–1400 °C, the main phase was

HfSiO₄ (hafnion) with a tetragonal crystal lattice, containing an isomorphous inclusion of cerium. A hafnium-containing solid solution based on cerium dioxide (cerianite) was present as an impurity phase. Using the Rietveld method, the compositions of phases in calcined mixtures were calculated, as well as the compositions of the resulting solid solutions based on Vegard's law.

Keywords:

hafnion, cerianite, solid solutions, solid-state synthesis, mechanical activation

Acknowledgements:

the article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of the Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of RAS No. FMEZ-2023-0018.

Funding:

state assignment on the topic of research No. FMEZ-2023-0018.

For citation:

Kuzmenkov O. A., Kalinkin A. M. Synthesis cerium-containing solid solutions based on hafnium silicate using mechanical activation // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 269–275. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.044.

Силикат гафния (гафнон) HfSiO₄ изоструктурен циркону ZrSiO₄ и имеет тетрагональную структуру с пространственной группой $I4_1/amd$ [1], образует с цирконом твёрдые растворы [2]. Обычно он встречается как второстепенный компонент в природных цирконах [3] и реже как основная фаза в природных комплексах, где циркон является второстепенной фазой [4]. Благодаря своим термическим и электрофизическим свойствам (стойкость к термическому удару, низкий коэффициент расширения в широком диапазоне температур, высокая теплопроводность, низкая относительная диэлектрическая проницаемость и низкие диэлектрические потери) [5, 6] гафнон является перспективным высокоэффективным термостойким материалом [5], используется в полупроводниковых приборах [7] или в качестве микроволновой подложки для электронной передачи данных [6]. Для получения HfSiO₄ используют твердофазный метод [2, 6, 8–12], золь-гель метод [5, 12, 13], синтез в солевом расплаве [1], физическое осаждение из газовой фазы [14] и гидротермальный синтез [15, 16].

Кроме того, поскольку керамика цирконового типа (например, ZrSiO₄ и HfSiO₄) изоструктурна силикатам актиноидов A⁴⁺SiO₄, а также благодаря своей высокой химической стабильности, она была предложена в качестве потенциальных актинид-специфичных матриц для иммобилизации радионуклидов, связанных с высокоактивными ядерными отходами и, более конкретно, избытком плутония, полученного от демонтированного ядерного оружия [17–19]. В частности, соединения (Hf, Pu)SiO₄ были получены Б. Е. Бураковым с сотрудниками золь-гель методом [20]. Эти эксперименты показали, что содержание плутония в таких материалах не может превышать 7 мас. %. Из-за высокой радиоактивности и опасности работы с плутонием в качестве его аналога используют церий, так как эти элементы имеют очень близкие ионные радиусы: $R(\text{Pu}^{4+}) = 0,96 \text{ \AA}$, $R(\text{Ce}^{4+}) = 0,97 \text{ \AA}$ [21].

Цель данного исследования — синтез церийсодержащих твёрдых растворов на основе гафнона твердофазным методом с применением предварительной механоактивации (МА) и определение их состава.

Материалы и методы

Для синтеза применялись оксиды гафния HfO₂ и церия CeO₂ квалификации х. ч. В качестве кремнезёмсодержащего компонента использовались реактивный аморфный SiO₂·xH₂O (удельная поверхность — 292 м²/г, содержание H₂O — 17,07 мас. %) и гидратированный кремнезём, полученный из шлака комбината «Печенганикель» (удельная поверхность — 710 м²/г, содержание H₂O — 35,62 мас. %) [22]. Мольное соотношение оксидов в обеих композициях составляло: SiO₂ : HfO₂ : CeO₂ = 1 : 0,9 : 0,1. Механоактивацию выполняли в лабораторной планетарно-шаровой мельнице АГО-2 при центробежном факторе 40 g в течение 10 мин. Эксперимент проводился с использованием стальных шаров и барабанов, при этом загрузка в барабаны осуществлялась исходя из соотношения вещество : шары = 1 : 20. На втором этапе синтеза смеси после МА прокаливали при различных температурах в интервале от 1000 до 1400 °С в течение 3 ч. Прокаливание образцов проводилось в электропечи SNOL 6.7/1300 и RHF-1600. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Rigaku Miniflex-600 (Cu-Kα-излучение). Съёмка рентгенограмм проводилась со скоростью 2° (2θ) в минуту. Для моделирования профилей пиков использовали метод фундаментальных

параметров [23]. Параметры решёток и массовое содержание соединений рассчитывали с помощью программного обеспечения Rigaku SmatLab Studio II. Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора Flow-Sorb II 2300 (Micromeritics).

Результаты и обсуждение

Рентгенограммы механоактивированных смесей после прокаливания представлены на рис. 1. Из приведённых данных видно, что рефлексы диоксида гафния полностью исчезают после термообработки при 1200 °C и выше, при этом основной фазой является гафнон. Также следует отметить, что во всех рентгенограммах присутствуют пики, соответствующие церианиту CeO_2 (куб.).

Иммобилизация радиоактивного оксида плутония, а в данном случае оксида церия, происходит за счёт вхождения церия в кристаллическую решётку силиката гафния. Согласно полученным данным РФА, при прокаливании смесей образуются Ce-содержащие смеси на основе гафнона и Hf-содержащие твёрдые растворы на основе CeO_2 (церианита). На рис. 2 представлены основные пики гафнона (200) и церианита (111) в рентгенограммах прокаленных образцов. По отношению к пику (200) HfSiO_4 (PDF № 04-010-0519) соответствующие рефлексы для синтезированных образцов находятся в области меньших углов 2θ , то есть размер элементарной ячейки гафнона в образцах больше по сравнению со справочными значениями для 100 % HfSiO_4 . Поскольку радиус Hf^{4+} (0,78 Å) меньше радиуса Ce^{4+} (0,97 Å), то это указывает на образование твёрдых растворов $(\text{Hf,Ce})\text{SiO}_4$. В случае церианита ситуация обратная — пики (111) находятся по правую сторону от такого же пика 100 % CeO_2 (PDF № 00-067-0123). Это позволяет сделать вывод об изоморфном замещении церия гафнием в церианите. Отчётливо видно, что при увеличении температуры прокаливания наблюдается смещение пиков (200) и (111) в сторону увеличения угла 2θ , что свидетельствует об уменьшении параметров решётки гафнона и церианита, то есть происходит снижение концентрации Ce в гафноне и обогащение церианита гафнием.

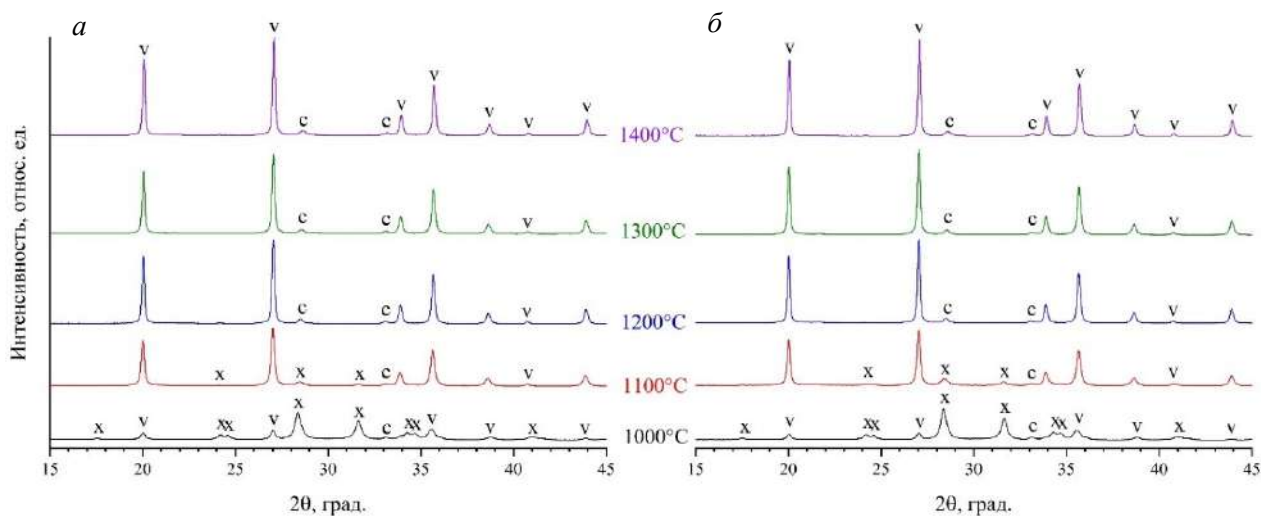


Рис. 1. Рентгенограммы механоактивированных смесей $\text{SiO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{CeO}_2$ после термической обработки в течение 3 ч при различных температурах: *a* — SiO_2 реактивный; *б* — SiO_2 из шлака. Обозначения твёрдых фаз: *v* — HfSiO_4 тетраг. (PDF № 04-010-0519); *c* — CeO_2 куб. (PDF № 00-067-0123); *x* — HfO_2 монокл. (PDF № 00-043-1017)

На основе вычисленных по методу Ритвельда параметров решёток гафнона и церианита по закону Вегарда было рассчитано содержание церия в гафноне и гафния в церианите (рис. 3). В образцах, прокалённых при 1200 и 1300 °C, концентрация Ce в гафноне практически постоянна для двух композиций и находится в диапазоне 2,3–2,7 ат. %. При повышении температуры отжига до 1400 °C содержание Ce в гафноне падает до 1,0–1,3 ат. %. Для церианита наблюдается монотонный рост концентрации Hf от 1 до 7–8 ат. % с повышением температуры от 1200 до 1400 °C (см. рис. 3).

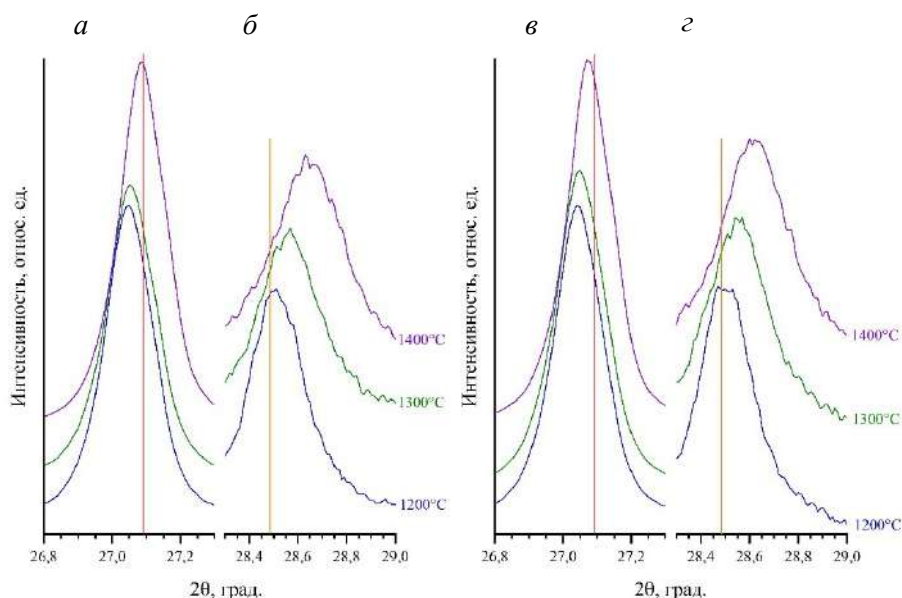


Рис. 2. Основные пики гафнона (200) и церианита (111), образцов, прокалённых при 1200, 1300 и 1400 °С: *а* — SiO_2 реактивный, пики (200); *б* — SiO_2 реактивный, пики (111); *в* — SiO_2 из шлака, пики (200); *г* — SiO_2 из шлака, пики (111). Вертикальными красными и оранжевыми линиями изображены положения основных пиков (200) HfSiO_4 (PDF № 04-010-0519) и (111) CeO_2 (PDF № 00-067-0123) соответственно

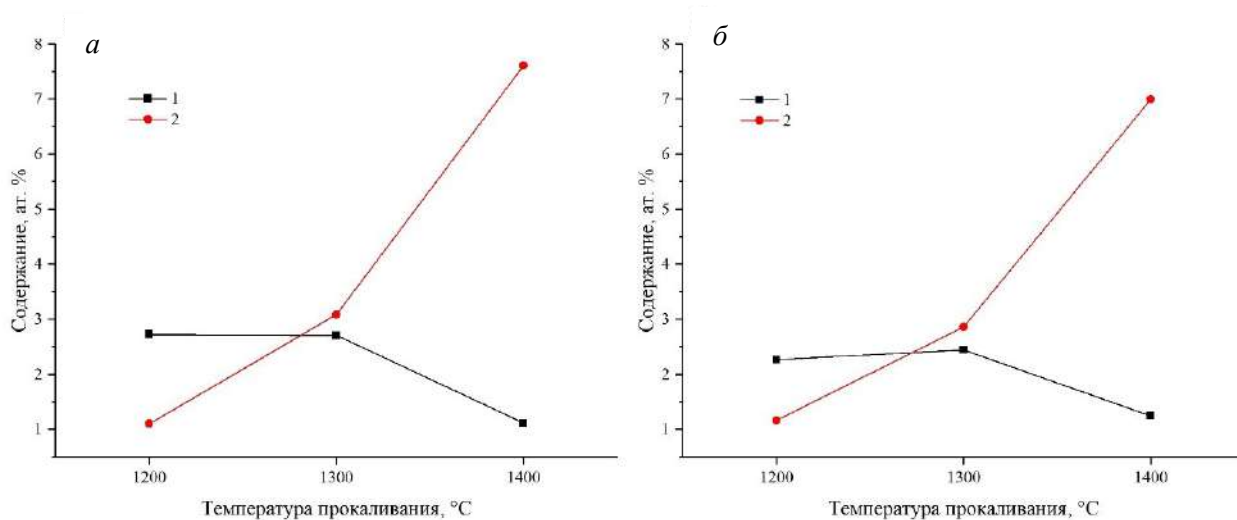


Рис. 3. Содержание Се в гафноне (1) и Hf в церианите (2) в зависимости от температуры прокаливания МА-смесей: *а* — SiO_2 реактивный; *б* — SiO_2 из шлака

Следует отметить, что во всех прокалённых МА-смесях, помимо гафнона и церианита, содержалось 1–2 мас. % гематита. Гематит появляется в результате окисления металлического железа, образовавшегося за счёт самоистирания шаров и барабанов мельницы при МА. Ниже приводятся содержания фаз в предположении отсутствия гематита, который не участвует в образовании твёрдых растворов. Значения содержания церианита в образцах, рассчитанные по методу Ритвельда, как функция температуры прокаливания представлены на рис. 4. Для композиций с реактивным кремнезёмом и кремнезёмом из шлака эти зависимости весьма близки.

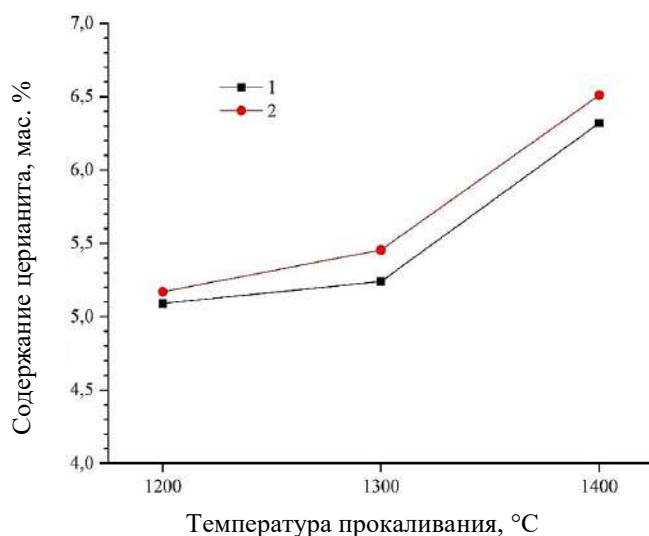


Рис. 4. Рассчитанные по методу Ритвельда содержания церианита в образцах в зависимости от температуры прокаливания МА-смесей: 1 — SiO_2 реактивный; 2 — SiO_2 из шлака

В интервале температур 1200–1300 °C доля церианита меняется незначительно и составляет 5,1–5,5 мас. %. С ростом температуры до 1400 °C содержание церианита повышается до 6,3–6,5 мас. %.

Выводы

По результатам проведённых исследований можно сделать следующие выводы.

Синтезированы Се-содержащие твёрдые растворы на основе силиката гафния (гафнона) твердофазным методом с применением предварительной МА-смеси оксидов кремния (реактивного и выделенного из шлаков цветной металлургии), оксидов гафния и церия в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 в течение 10 мин. Результаты, полученные для композиций с реактивным кремнезёмом и кремнезёмом из шлака, оказались весьма близки. Это указывает на

возможность применения последнего для синтеза матриц на основе гафнона для иммобилизации радиоактивных отходов. По данным РФА, показано, диоксид гафния полностью реагирует с кремнезёмом после термообработки МА-смеси в течение 3 ч при 1200 °C и выше. При этом основной фазой является Се-содержащий гафнон $(\text{Hf,Ce})\text{SiO}_4$, и в заметно меньшем количестве присутствует Hf-содержащий церианит $(\text{Ce,Hf})\text{O}_2$. Наибольшая для условий проведённых экспериментов концентрация Се в гафноне соответствует области температур прокаливания 1200–1300 °C (2,3–2,7 ат. %), что согласуется с данными работы [11]. С ростом температуры она падает. Содержание церианита с увеличением температуры отжига от 1200 до 1400 °C имеет тенденцию к росту (от ~5 до ~6,5 мас. %).

Список источников

1. Speer J. A., Cooper B. Crystal structure of synthetic hafnon, HfSiO_4 , comparison with zircon and the actinide orthosilicates // *Am. Mineral.* 1982. Vol. 67. P. 804–808.
2. Solution properties of the system ZrSiO_4 – HfSiO_4 : a computational and experimental study / A. Cota [et al.] // *J. Physical Chemistry C*. 2013. Vol. 117, Iss. 19. P. 10013–10019.
3. Hoskin P. W. O., Schaltegger U. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis // *Rev. Mineral. Geochem.* 2003. Vol. 53, Is. 1. P. 27–62.
4. Neves J. M. C., Nunes J. E. L., Sahama T. G. High hafnium members of the zircon–hafnon series from the granite pegmatites of Zambézia, Mozambique // *Contr. Mineral. and Petrol.* 1974. Vol. 48. P. 73–80.
5. Kanno Y. Effect of dopants on the formation of hafnon via a sol-gel route // *J. Mater. Sci. Lett.* 1993. Vol. 12. P. 1807–1809.
6. Hafnium silicate: a new microwave dielectric ceramic with low thermal expansivity / J. Varghese [et al.] // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. P. 5146–5152.
7. Manoun B., Downs R. T., Saxena S. K. A high-pressure Raman spectroscopic study of hafnon, HfSiO_4 // *Am. Mineral.* 2006. Vol. 91, No. 11–12. P. 1888–1892.
8. A transient liquid-like phase in the displacement cascades of zircon, hafnon and thorite / A. Meldrum [et al.] // *Nature* 1998. Vol. 395. P. 56–58.
9. Radiation effects in zircon, hafnon and thorite: implications for Pu disposal / A. Meldrum [et al.] // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1998. Vol. 540. P. 395–400.
10. Radiation effect in zircon / R. C. Ewing [et al.] // *Rev. Mineral. Geochem.* 2003. P. 387–426.

11. Synthesis and study of ^{239}Pu -doped ceramics based on zircon, $(\text{Zr,Pu})\text{SiO}_4$, and hafnon, $(\text{Hf,Pu})\text{SiO}_4$ / B. E. Burakov [et al.] // *Mater. Res. Soc. Proc.* 2000. Vol. 663. P. 307–313.
12. Ramakrishnan S. S., Gokhale K. V., Subbarao E. C. Solid solubility in the system zircon-hafnon // *Mater. Res. Bull.* 1969. Vol. 4, Iss. 5. P. 323–327.
13. Salt D. J., Hornung G. Synthesis and X-ray study of hafnium silicate // *J. Am. Ceram. Soc.* 1967. Vol. 50, Iss. 10. P. 549–550.
14. Nuclear quadrupole interaction in hafnon / A. Vasquez [et al.] // *Rev. Bras. Fis.* 1973. Vol. 3. P. 311–315.
15. O'Neill H. St. C. Free energy of formation of zircon and hafnon // *Am. Mineral.* 2006. Vol. 91. P. 1134–1141.
16. PAC study in the $\text{HfO}_2\text{--SiO}_2$ system / C. Y. Chain [et al.] // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 495. P. 527–531.
17. Jaeger H., McBride S. P. Perturbed angular correlation measurement of the electric field gradient at ^{181}Ta in ZrSiO_4 and HfSiO_4 // *Hyperfine Interact.* 2007. Vol. 177. P. 51–56.
18. Hafnium silicate formation by ultra-violet/ozone oxidation of hafnium silicide / P. Punchaipetch [et al.] // *Thin Solid Films.* 2003. Vol. 425. P. 68–71.
19. McNeil A. G., Linnen R. L., Flemming R. L. Hydrothermal synthesis of columbite-(Mn), tantalite-(Mn), hafnon and zircon at 800–850 °C and 200 MPa // *Can. Mineral.* 2015. Vol. 53. P. 1073–1081.
20. Soft hydrothermal synthesis of hafnon, HfSiO_4 / P. Estevenon [et al.] // *Cryst. Growth Des.* 2020. Vol. 20. P. 1820–1828.
21. Phase and microstructural evolutions of the $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ system synthesized by the sol-gel method / H. Tu [et al.] // *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41, Iss. 6. P. 8046–8050.
22. Deep Processing of Dump Slag from the Copper-Nickel Industry / A. G. Kasikov [et al.] // *Metals.* 2023. Vol. 13, No. 7. P. 1265.
23. Cheary R. W., Coelho A. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting // *J. Appl. Cryst.* 1992. Vol. 25. P. 109–121.

References

1. Speer J. A., Cooper B. Crystal structure of synthetic hafnon, HfSiO_4 , comparison with zircon and the actinide orthosilicates. *American Mineralogist*, 1982, Vol. 67, pp. 804–808.
2. Cota A., Burton B. P., Chaín P., Pavón E., Alba M. D. Solution properties of the system $\text{ZrSiO}_4\text{--HfSiO}_4$: a computational and experimental study. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, Vol. 117, Iss. 19, pp. 10013–10019.
3. Hoskin P. W., Schaltegger U. the composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, Vol. 53, Iss. 1, pp. 27–62.
4. Neves J. M. C., Nunes J. E. L., Sahama T. G. High hafnium members of the zircon–hafnon series from the granite pegmatites of Zambézia, Mozambique. *Contrib Mineral Petrol*, 1974, Vol. 48, pp. 73–80.
5. Kanno Y. Effect of dopants on the formation of hafnon via a sol-gel route. *Journal of Materials Science Letters*, 1993, Vol. 12, pp. 1807–1809.
6. Varghese J., Joseph T., Surendran K. P., Rajan T. P., Sebastian M. T. Hafnium silicate: a new microwave dielectric ceramic with low thermal expansivity. *Dalton Transactions*, 2015, Vol. 44, pp. 5146–5152.
7. Manoun B., Downs R.T., Saxena S. K. A high-pressure Raman spectroscopic study of hafnon, HfSiO_4 . *American Mineralogist*, 2006, Vol. 91, No. 11–12, pp. 1888–1892.
8. Meldrum A., Zinkle S. J., Boatner L. A., Ewing R. C. A transient liquid-like phase in the displacement cascades of zircon, hafnon and thorite. *Nature*, 1998, Vol. 395, pp. 56–58.
9. Meldrum A., Zinkle S. J., Boatner L.A., Wu M., Mu R., Ueda A., Henderson D. O., Ewing R. C. Radiation effects in zircon, hafnon and thorite: implications for Pu disposal. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1998, Vol. 540, pp. 395–400.
10. Ewing R. C., Meldrum A., Wang L., Weber W. J., Corrales L. R. Radiation effect in zircon. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, pp. 387–426.

11. Burakov B. E., Anderson E. B., Zamoryanskay M. V., Yagovkina M. A., Strykanova E. E., Nikolaeva E. V. Synthesis and study of ^{239}Pu -doped ceramics based on zircon, $(\text{Zr,Pu})\text{SiO}_4$, and hafnon, $(\text{Hf,Pu})\text{SiO}_4$. Materials Research Society Symposium Proceedings, 2000, Vol. 663, pp. 307–313.
12. Ramakrishnan S. S., Gokhale K. V., Subbarao E. C. Solid solubility in the system zircon-hafnon. Materials Research Bulletin, 1969, Vol. 4, Iss. 5, pp. 323–327.
13. Salt D. J., Hornung G. Synthesis and X-ray study of hafnium silicate. Journal of the American Ceramic Society, 1967, Vol. 50, Iss. 10, pp. 549–550.
14. Vasquez A., Rodgers J. D., Maciel A., Fraga E. R. Nuclear quadrupole interaction in hafnon. Brazilian Journal of Physical Activity and Health, 1973, Vol. 3, pp. 311–315.
15. O'Neill H. St. C. Free energy of formation of zircon and hafnon. American Mineralogist, 2006, Vol. 91, pp. 1134–1141.
16. Chain C. Y., Damonte L. C., Ferrari S., Muñoz E., Rodríguez Torres C., Pasquevich A. F. PAC study in the $\text{HfO}_2\text{--SiO}_2$ system. Journal of Alloys and Compounds, 2010, Vol. 495, pp. 527–531.
17. Jaeger H., McBride S. P. Perturbed angular correlation measurement of the electric field gradient at ^{181}Ta in ZrSiO_4 and HfSiO_4 . Hyperfine Interactions, 2007, Vol. 177, pp. 51–56.
18. Panchaipetch P., Pant G., Quevedo-Lopez M., Zhang H., El-Bouanani M., Kim M. J., Wallace R. M., Gnade B. E. Hafnium silicate formation by ultra-violet/ozone oxidation of hafnium silicide. Thin Solid Films, 2003, Vol. 425, pp. 68–71.
19. McNeil A. G., Linnen R. L., Flemming R. L. Hydrothermal synthesis of columbite-(Mn), tantalite-(Mn), hafnon and zircon at 800–850 °C and 200 MPa. Canadian Mineralogist, 2015, Vol. 53, pp. 1073–1081.
20. Estevenon P., Kaczmarek T., Rafiuddin M.R., Welcomme E., Szenknect S., Mesbah A., Moisy P., Poinssot C., Dacheux N. Soft hydrothermal synthesis of hafnon, HfSiO_4 . Crystal Growth & Design, 2020, Vol. 20, pp. 1820–1828.
21. Tu H., Duan T., Ding Y., Lu X., Tang Y. Phase and microstructural evolutions of the $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ system synthesized by the sol-gel method. Ceramics International, 2015, Vol. 41, Iss. 6, pp. 8046–8050.
22. Kasikov A. G., Shchelokova E. A., Timoshchik O. A., Semushin V. V. Deep Processing of Dump Slag from the Copper-Nickel Industry. Metals, 2023, Vol. 13, No. 7, pp. 1265.
23. Cheary R. W., Coelho A. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. Journal of Applied Crystallography, 1992, Vol. 25, pp. 109–121.

Информация об авторах

О. А. Кузьменков — аспирант;

А. М. Калинин — доктор химических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

O. A. Kuzmenkov — Postgraduate Student;

A. M. Kalinkin — Dr. Sc. (Chemistry), Principal Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 548.4, 548.7, 538.911, 538.958
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.045

АВТОМАТИЗАЦИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ УРОВНЕЙ ОСВЕЩЁННОСТИ КАРТИН ФОТОРЕФРАКТИВНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В МОНОКРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ. УТОЧНЕНИЕ МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ УРОВНЕЙ

**Диана Владимировна Мануковская¹, Сергей Леонидович Шевырев²,
Николай Васильевич Сидоров³**

^{1,3}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

²Дальневосточный геологический институт, Владивосток, Россия

¹d.manukovskaia@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9139-3502>

²shevirev@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6649-7492>

³n.sidorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1075-7421>

Аннотация

Разработана программа, которая автоматизирует исследование картин фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) и оптимизирует в том числе выделение слоев ФИРС и ассоциированных с ними уровней освещённости. Её использование существенно улучшает методику определения фрактальной размерности слоев ФИРС. Код программы написан в среде программирования Python, реализована она в среде «Ноутбук» Jupyter. Программа применена для анализа картин ФИРС в нелинейно-оптическом монокристалле ниобата лития, использует две директории: *in* — для хранения в ней изображений ФИРС для поточной обработки и *out* — для сохранения туда excel-совместимой таблицы экспериментальных данных в формате CSV и готовых изображений выделенных слоев ФИРС.

Ключевые слова:

ниобат лития, фоторефрактивное рассеяние света, фрактальная размерность, автоматизация

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН № FMEZ-2022-0016.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0016.

Для цитирования:

Мануковская Д. В., Шевырев С. Л., Сидоров Н. В. Автоматизация выделения уровней освещённости картин фоторефрактивного рассеяния света в монокристаллах ниобата лития. Методика получения фрактальной размерности уровней // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 276–281. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.045.

Original article

AUTOMATION OF SEPARATION OF ILLUMINANCE LEVELS OF PHOTOREFRACTIVE LIGHT SCATTERING PATTERNS IN LITHIUM NIOBATE SINGLE CRYSTALS. METHOD CLARIFICATION FOR OBTAINING THE FRACTAL DIMENSION OF LEVELS

Diana V. Manukovskaya¹, Sergey L. Shevirev², Nikolay V. Sidorov³

^{1,3}Tananaev Institute of Chemistry of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

²Far Eastern Geological Institute, Vladivostok, Russia

¹d.manukovskaia@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9139-3502>

²shevirev@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6649-7492>

³n.sidorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1075-7421>

Abstract

A program has been developed that automates the study of photoinduced light scattering (PILS) patterns. Among other things, the program optimizes the selection of PILS layers and their associated light levels. Using the program significantly improves the method for determining the fractal dimension of PILS layers. The program code is written in the Python programming environment and implemented in the Jupyter Notebook environment. The program was used to analyze PILS patterns in a nonlinear optical lithium niobate single crystal. It uses two directories: "in" for storing PILS images for on-line processing and "out" for saving there an Excel-compatible table of experimental data in CSV format and ready-made images of selected FIRS layers.

Keywords:

lithium niobate, photorefractive light scattering, fractal dimension, automation

Acknowledgements:

the article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of the Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS No. FMEZ-2022-0016.

Funding:

state assignment on the topic of research No. FMEZ-2022-0016.

For citation:

Manukovskaya D. V., Shevyrev S. L., Sidorov N. V. Automation of separation of illuminance levels of photorefractive light scattering patterns in lithium niobate single crystals. Method clarification for obtaining the fractal dimension of levels // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 276–281. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.045.

Введение

В нелинейно-оптическом монокристалле ниобата лития (LiNbO_3) под действием лазерного излучения возникает фотоиндуцированное изменение показателей преломления, получившее название эффекта фоторефракции (Optical Damage). Ему сопутствует фотоиндуцированное рэлеевское рассеяние света (ФИРС) на лазерно-индуцированных дефектах [1, 2]. На эффекте фоторефракции основана голографическая запись информации кристаллом LiNbO_3 . В то же время эффект фоторефракции существенно искажает фронт световой волны, распространяющейся в кристалле, что приводит к нестабильности и потере генерации в твердотельном лазере на основе активированного редкоземельным элементом кристалла LiNbO_3 , а также существенно ограничивает использование кристалла LiNbO_3 для разработки и изготовления функциональных элементов для преобразователей частоты и электрооптических модуляторов частоты.

Форма, угол и динамика раскрытия индикатрисы ФИРС непосредственно связаны с составом кристалла, особенностями упорядочения его структурных единиц и состоянием дефектности [2–4] (рис. 1). Одним из подходов в изучении картин ФИРС и лазерно-индуцированных дефектов является выделение уровней освещённости картины, которые соответствуют разным степеням устойчивости лазерно-индуцированных дефектов [3, 4]. Путём определения фрактальной размерности этих уровней освещённости и исследования её поведения в зависимости от времени и плотности мощности лазерного излучения можно определять динамику перераспределения лазерно-индуцированных дефектов в кристалле в процессе раскрытия индикатрисы ФИРС. Эти сведения помогают более качественно исследовать фоторефрактивный отклик, особенности локализации и динамики лазерно-индуцированных дефектов в кристаллах разного состава и технологий получения. Однако экспериментальное выделение уровней освещённости и их анализ является времязатратной и трудоёмкой процедурой. Нами была разработана программа, которая автоматизирует в том числе выделение слоев ФИРС и ассоциированных с ними уровней освещённости картин ФИРС.

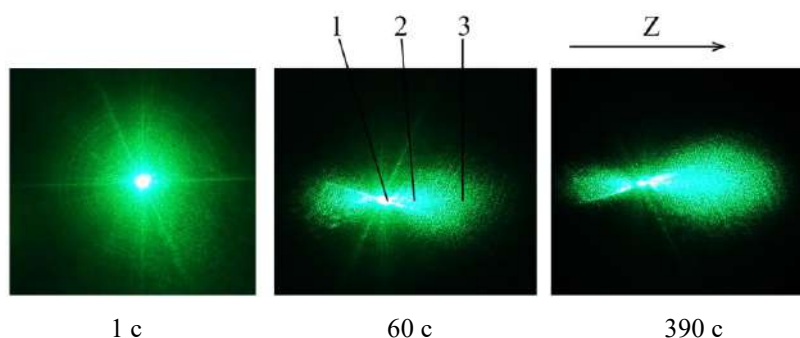


Рис. 1. Трёхслойная спекл-структура ФИРС в стехиометрическом кристалле LiNbO_3 её раскрытие во времени в монокристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0,52 мас. %). Лазерный луч направлен перпендикулярно плоскости рисунка.

Форма индикатрисы спекл-структуры ФИРС и интенсивность ФИРС в нелинейно-оптическом кристалле LiNbO_3 зависят от геометрии взаимного расположения образца кристалла, ориентированного по главным кристаллографическим осям, а также от параметров падающей световой волны,

фоторефрактивных свойств кристалла, плотности мощности, длины волны и времени воздействия на кристалл возбуждающего лазерного излучения. Величина фоторефрактивного эффекта определяет, насколько легко возбуждаются лазерно-индуцированные дефекты, рассеивающие свет.

ФИРС — динамическое явление. Индикатриса ФИРС раскрывается не мгновенно, а в течение достаточно длительного времени. Время раскрытия индикатрисы ФИРС определяется величиной и особенностями диффузионного фотоэлектрического поля в кристалле. При этом форма индикатрисы ФИРС с течением времени в процессе её раскрытия меняется (см. рис. 1). В кристаллах LiNbO_3 разного состава время полного раскрытия индикатрисы ФИРС обычно составляет около 60 с. Но существуют легированные кристаллы LiNbO_3 , в которых время раскрытия составляет несколько секунд после воздействия на кристалл лазерного излучения. В полностью раскрытом виде индикатриса ФИРС имеет форму искажённой восьмёрки или овала (кометообразную) (см. рис. 1), при этом больший лепесток восьмёрки направлен вдоль положительного вектора кристаллографической оси Z (полярная ось), вдоль которой направлена спонтанная поляризация P_s , меньший лепесток направлен вдоль отрицательного направления оси Z .

ФИРС имеет многослойную структуру. В самом центре (собственно пятно лазерного луча в кристалле) располагается область, каждая точка которой рассеивает свет. По всему сечению этой области показатели преломления кристалла изменены полностью. Эта область называется первым слоем ФИРС [3]. Вокруг него образуется второй слой ФИРС, в этой области кристалла существуют стационарные лазерно-индуцированные дефекты, которые рассеивают свет всё время облучения. Третий слой ФИРС формируется ещё дальше от лазерного луча, лазерно-индуцированные дефекты в нём то возникают, то погасают, то есть флуктуируют. Таким образом, можно сказать, что слои ФИРС соответствуют разным степеням устойчивости лазерно-индуцированных дефектов. Конечно, они задаются расстоянием от лазерного луча: чем ближе слой, тем больше энергии он получает, тем более часто возбуждаются лазерно-индуцированные дефекты и тем более они устойчивы во времени. В реальности же слои проникают друг в друга. Например, стационарный лазерно-индуцированный дефект, относящийся ко второму слою ФИРС, может быть окружён со всех сторон флуктуирующими дефектами, которые формируют третий слой. Именно в разделении этих слоёв и состоит задача, решение которой мы представляем в этой статье.

Монокристаллы ниобата лития уникальны ещё и тем, что их полезные свойства и их сочетания меняются путём варьирования технологических особенностей приготовления шихты, выращивания монокристаллов, а также изменением состава, в том числе и легированием. С точки зрения фоторефрактивных свойств легирующие компоненты могут как усиливать фоторефракцию (тогда это будут фоторефрактивные легирующие добавки), так и подавлять её (нефоторефрактивные). К первым относятся многозарядные катионы переходных металлов, например, Fe, Cu, ко вторым — Zn, Mg и др. Благодаря связи особенностей состояния дефектности кристалла LiNbO_3 , особенностей упорядочения его структурных единиц и особенностей формирования диффузионных фотополей в кристалле, ФИРС будет меняться, откликаясь на малейшие перестройки структуры, вызванные легированием и технологической предысторией.

Ранее было показано, что возможно применить фрактальную геометрию к цифровому изображению ФИРС и получить сведения о перераспределении лазерно-индуцированных дефектов непосредственно во время раскрытия картины ФИРС [4]. Такая информация позволит более тонко определить связь разных структурных и технологических факторов с фоторефрактивными свойствами монокристаллов ниобата лития. Для этого требуется разделить цветное изображение ФИРС, полученное с помощью цифровой фотокамеры, на шесть уровней освещённости. Четыре самые светлые (или яркие) из них соответствуют трём слоям ФИРС и лазерному лучу. Именно во время цифрового разделения слоёв ФИРС [4] выяснилось, что картину ФИРС составляет ещё и остаточная мощность лазерного луча, которая после прохождения образца достигла выходной грани кристалла. После разделения каждый слой ФИРС и лазерный луч сохраняются отдельно и анализируется их фрактальная размерность.

Однако сам процесс получения и разделения слоёв «вручную» достаточно трудоёмкий. Подсчитано [5], что от начальной точки получения картины ФИРС до получения фрактальной размерности слоя для данной секунды облучения требуется 22 операции и 8 мин времени исследователя, который собирает данные сведения, к тому же эти операции и время зависят от человеческого фактора

и требуют дополнительного места на диске компьютера и отдельной иерархии директорий для их хранения. Таким образом, возникает необходимость в программном инструменте, который разделяет слои автоматически для любого количества изображений и сохраняет их в отдельную уже созданную директорию. Тем самым экономится время исследователя, исключается человеческий фактор и более точно определяется значение фрактальной размерности ФИРС для дальнейшего рассмотрения.

Экспериментальная часть

Кристаллы для исследований выращивались методом Чохральского из расплава на установке Кристалл-2. Подробности выращивания и приготовления шихты изложены в работах [1–3]. Методика получения картин ФИРС подробно описана в работах [3, 4]. В исследованиях ФИРС использовалось излучение лазера Nd:YAG MLL-100 (Changchun New Industries Optoelectronics Tech. Co. Ltd, Changchun, China), λ_0 — 532 нм, плотность мощности — до 3,4 Вт/см². Рассеянное кристаллом излучение попадало на полупрозрачный экран, за которым помещалась цифровая фотокамера SONY NEX-F3 (4), регистрирующая ФИРС с разрешением 4912×3264 пикселей. С определённым интервалом времени делается фотография ФИРС, после чего слои ФИРС по уровням освещённости выделяются либо вручную, либо с помощью написанной нами программы.

Вручную алгоритм следующий: изображение ФИРС разделить на шесть уровней освещённости в графическом редакторе GIMP 2.8.0 (GNU image Manipulation Program, GNU Project, США), используя инструменты «Обесцвечивание по освещённости» и «Постеризация», выделить каждый уровень; используя инструмент «выделение по цвету», создать новое изображение в новый файл; сохранить файл в формате tif. в директорию с именем рассматриваемого слоя с названием в формате «НЛ — тип допанта-концентрация допанта-мощность возбуждения-секунда освещения-уровень освещённости». После этого для сохранённых изображений вычисляется и анализируется фрактальная размерность.

Код программы для выделения слоев ФИРС и анализа их фрактальной размерности был написан в среде программирования Python. Программа реализована в среде «Ноутбук» Jupyter. Она использует две директории: *in* — для хранения в ней изображений ФИРС для поточной обработки и *out* — для сохранения туда excel-совместимой таблицы экспериментальных данных в формате CSV и готовых изображений выделенных слоев ФИРС.

Результаты исследований

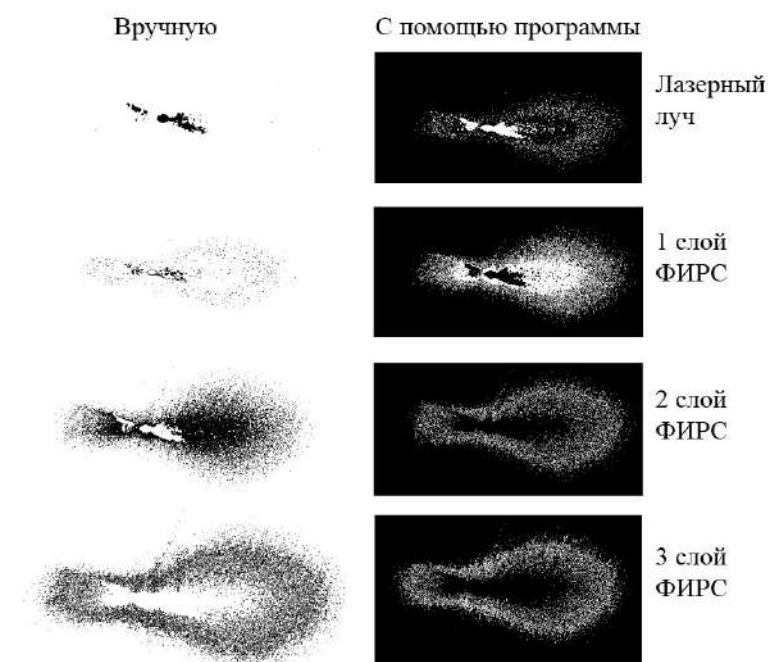


Рис. 2. Выделение трёх слоев ФИРС и лазерного луча из изображения картины ФИРС, возбуждённой в монокристалле LiNbO₃:Zn (0,52 мас. %) на 390-й секунде облучения вручную, согласно описанному алгоритму и с помощью программы

На рис. 2 представлено сравнение выделения слоёв ФИРС вручную по описанному выше алгоритму и с помощью созданной нами программы. Исходные цифровые изображения картин ФИРС были помещены в директорию *in*, вычисленные обработанные выделенные слои были взяты из директории *out*. Рис. 2 демонстрирует, что написанный нами код выполняет работу по разделению слоёв ФИРС так же эффективно, как и вручную, то есть слои, выделенные программой, не отличаются от слоёв, выделенных при непосредственном участии исследователя. Однако программа делает это поточно и в 20 раз быстрее [5]. Таким образом, мы автоматизировали процесс выделения слоёв ФИРС для дальнейшего анализа их фрактальной размерности.

Выводы

Программа, созданная на базе среды Python, эффективно и быстро выделяет слои ФИРС в монокристаллах ниобата лития различного состава лазером видимой длины волны. Таким образом, мы автоматизировали этот этап исследования картин ФИРС и улучшили методику получения фрактальной размерности слоёв ФИРС, что важно для более глубокого понимания связи разных факторов, таких как технология приготовления шихты, особенности выращивания, тип и концентрация легирующего компонента, с особенностями состояния дефектной структуры и фоторефрактивными свойствами монокристаллов ниобата лития.

Список источников

1. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров [и др.]. М.: Наука, 2003. 255 с.
2. Максименко В. А., Сюй А. В., Карпец Ю. М. Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития. М.: Физматлит, 2008. 96 с.
3. Трёхслойная спекл-структура в фоторефрактивном монокристалле ниобата лития / Н. В. Сидоров [и др.] // ДАН. 2011. Т. 437, № 3. С. 352–335.
4. Manukovskaya D. V. Comparison of fractal analysis and photoinduced light scattering in $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0,018–2,05 wt %) single crystals // Opt. Las. Techn. 2020. Vol. 127. P. 106166. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106166>.
5. Автоматизация получения фрактальной размерности уровней освещённости фотоиндуцированного рассеяния света в фоторефрактивных монокристаллах ниобата лития с помощью программы в языковой среде Python для распознавания оптических свойств монокристаллов / Д. В. Мануковская [и др.] // Сборник тезисов докладов науч. конф.-шк. «Искусственный интеллект в химии и материаловедении» = “Artificial Intelligence in Chemistry and Materials Science” (18–20 декабря 2023 г., Москва) / Ин-т органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. М., 2023. С. 44.

References

1. Sidorov N. V., Volk T. R., Mavrin B. N., Kalinnikov V. T. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны [Lithium niobate: defects, photorefraction, vibrational spectra, polaritons]. Moscow, Nauka, 2003, pp. 255.
2. Maksimenko V. A., Syui A. V., Karpets Yu. M. *Fotoinducirovannye processy v kristallakh niobata litiya* [Photoinduced processes in lithium niobate crystals]. Moscow, Fizmatlit. 2008, pp. 96.
3. Sidorov N. V., Syui A. V., Palatnikov M. N., Kalinnikov V. T. Trekhslojnaya spekl-struktura v fotorefraktivnom monokristalle niobata litiya [Three-layer speckle structure in the photorefractive single crystal of lithium niobate]. *Doklady Akademii nauk* [Reports of the Academy of Sciences], 2011, Vol. 437, No. 47–49, Iss. 1, pp. 352–335. doi:10.1134/S0012501611030067.
4. Manukovskaya D. V. Comparison of fractal analysis and photoinduced light scattering in $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0.018–2.05 wt %) single crystals. Optics and Laser Technology, 2020, Vol. 127, pp. 106166, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106166>.
5. Manukovskaya D. V., Kalashnikov A. O., Shevyrev S. L., Palatnikov M. N., Sidorov N. V. Avtomatizaciya polucheniya fraktal'noj razmernosti urovnej osveshchyonnosti fotoinducirovannogo rasseyaniya sveta v fotorefraktivnyh monokristallakh niobata litiya s pomoshch'yu programmy v yazykovej srede Python dlya raspoznavaniya opticheskikh svoystv monokristallov [Automation of obtaining the fractal dimension

of illumination levels of photoinduced light scattering in photorefractive lithium niobate single crystals using a program in the Python language environment for recognizing the optical properties of single crystals]. *Sbornik tezisev dokladov nauchnoj konferencii-shkoly "Iskusstvennyj intellekt v himii i materialovedenii" (18–20 dekabrya 2023, Moskva)* [Collection of abstracts of reports of the Scientific Conference-School "Artificial Intelligence in Chemistry and Materials Science" Moscow, Institute of Organic Chemistry named after N.D. Zelinsky Russian Academy of Sciences December 18–20, 2023]. Moskva, 2023, pp. 44.

Информация об авторах

Д. В. Мануковская — младший научный сотрудник;

С. Л. Шевырев — кандидат геологических наук, старший научный сотрудник;

Н. В. Сидоров — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

D. V. Manukovskaya — Junior Researcher;

S. L. Shevyrev — PhD (Geology), Senior Researcher;

N. V. Sidorov — Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Principal Researcher.

Статья поступила в редакцию 09.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.

The article was submitted 09.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 615.074
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.046

ПОИСК И ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ГЛИКОЗИДОВ ГИДРОХИНОНА В ЭКСТРАКТЕ ЛИСТЬЕВ БРУСНИКИ *VACCINIUM VITIS-IDAEA* L. МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

**О. В. Матусевич¹, Л. Н. Середа², К. А. Александров³, Н. В. Кузьмина⁴,
Е. М. Голинец⁵, Н. С. Цветов⁶**

^{1,3–5}Санкт-Петербургский государственный педиатрический медицинский университет,
Санкт-Петербург, Россия

^{1,2,6}Лаборатория медицинских и биологических технологий Центра наноматериаловедения
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

⁶Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

¹oleg.matusevich.office@gmail.com

²l.sereda@ksc.ru

⁶n.tsvetov@ksc.ru

Аннотация

Брусника обыкновенная является вечнозелёным представителем семейства вересковых. Среди простых фенольных гликозидов в фотосинтезирующих органах представителей семейства вересковых доминирует арбутин — гидрохинон-β-D-глюкопиранозид, который может быть использован в качестве антисептика для лечения инфекций мочевыводящих путей. Его бактерицидная активность, вероятно, обусловлена гидрохиноном, высвобождаемым из арбутина под действием β-глюкозидазы. Цель работы — поиск и изучение строения гликозидов гидрохинона в силилированном экстракте листьев брусники с помощью газовой хроматомасс-спектрометрии. Были обнаружены три соединения: арбутин, ацетиларбутин и неидентифицированный гликозид. Полученные данные могут быть полезны как для оптимизации методик стандартизации листьев брусники в качестве лекарственного сырья, так и для понимания процессов биосинтеза в растении, а также для разработки новых биологически активных соединений на базе полученных знаний.

Ключевые слова:

арбутин, листья брусники, гликозиды гидрохинона

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Кольского научного центра РАН № FMEZ-2023-0012.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2023-0012.

Для цитирования:

Поиск и изучение строения гликозидов гидрохинона в экстракте листьев брусники *Vaccinium vitis-idaea* L. методом газовой хроматомасс-спектрометрии / О. В. Матусевич [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 282–288. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.046.

Original article

SEARCHING AND STUDYING OF THE STRUCTURE OF HYDROCQUINONE GLYCOSIDES IN THE EXTRACT OF LINGONBERRY LEAVES *VACCINIA VITIS-IDEA* L. BY GAS CHROMATO-MASS SPECTROMETRY METHOD

**O. V. Matusevich¹, L. N. Sereda², K. A. Alexandrov³, N. V. Kuzmina⁴,
E. M. Golinets⁵, N. S. Tsvetov⁶**

^{1,3–5}St. Petersburg State Pediatric Medical University of the Ministry of Health of Russia,
Saint Petersburg, Russia

^{1,2,6}Laboratory of Medical and Biological Technologies, Nanomaterial Research Centre of the Kola Science Centre
of RAS, Apatity, Russia

⁶I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

¹oleg.matusevich.office@gmail.com

²l.sereda@ksc.ru

⁶n.tsvetov@ksc.ru

Abstract

Lingonberry is an evergreen representative of the heather family. Among the simple phenolic glycosides in the photosynthetic organs of representatives of the heather family, arbutin- hydroquinone- β -D-glucopyranoside dominates, which can be used as an antiseptic for the treatment of urinary tract infections. Its bactericidal activity is probably due to hydroquinone released from arbutin under the action of β -glucosidase. The aim of the work is to search for and study the structure of hydroquinone glycosides in silylated cranberry leaf extract using gas chromatography mass spectrometry.

Three compounds were found – arbutin, acetyl arbutin and unidentified glycoside. The data obtained can be useful both for optimizing the methods of standardization of lingonberry leaves as medicinal raw materials, and for understanding the processes of biosynthesis in the plant, as well as for developing new biologically active compounds based on the knowledge gained.

Keywords:

arbutin, lingonberry leaves, hydroquinone glycosides

Acknowledgements:

the article was carried out with the support of the federal budget on the topic of the state assignment of the Kola Science Centre of RAS No. FMEZ-2023-0012.

Funding:

state assignment on the topic of research No. FMEZ-2023-0012.

For citation:

Searching and studying of the structure of hydroquinone glycosides in the extract of lingonberry leaves *Vaccinium vitis-idaea* L. by gas chromat-mass spectrometry method / O. V. Matusevich [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 282–288. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.046.

Введение

Брусника обыкновенная (*Vaccinium vitis-idaea* L.) семейства вересковых (Ericaceae Juss.) является вечнозелёным ягодным кустарничком, распространённым в естественных сообществах от тундровой зоны до подзоны средней тайги [1]. К настоящему времени проведено достаточное количество исследований, позволяющих подробно охарактеризовать фитохимический профиль листьев растений брусники, основу которого составляют фенольные кислоты, флавонолы, процианидины и тритерпеноиды, обуславливающие ряд фармацевтических активностей, таких как диуретические, гепатопротекторные, противоопухолевые, противовоспалительные, противомикробные и т. д. [2, 3]. Поскольку фенольные соединения обладают мощной антиоксидантной активностью, в последние годы в центре внимания находится идентификация отдельных соединений в листьях, ответственных за фармакологическую активность [4].

Одним из характеристичных соединений в листьях многих представителей семейства Вересковые в общем и в листьях растений брусники в частности присутствует арбутин — гидрохинон- β -D-глюкопиранозид, который синтезируется вследствие воздействия инфекционных заболеваний или стрессовых факторов окружающей среды [4–6], может достигать 4 % [7] и является соединением, используемым для стандартизации листьев брусники обыкновенной, согласно XIV изданию Государственной фармакопеи [8]. Арбутин может быть использован в качестве антисептика для лечения инфекций мочевыводящих путей [4], а также в качестве отбеливающего средства для кожи в косметике из-за его ингибирующего действия на активность тирозиназы [9]. Его бактерицидная активность, вероятно, обусловлена гидрохиноном, высвобождаемым из арбутина под действием β -глюкозидазы [5, 10]. В то же время возможно присутствие и других производных гидрохинона, которые также могут проявлять биологическую активность. Однако на данный момент в литературе недостаточно данных касательно детальной идентификации возможных производных гидрохинона.

Растительные фенольные соединения и их гликозиды обычно анализируют ВЭЖХ с использованием УФ- или масс-спектрометрического детектора, что связано, в частности, с отсутствием необходимости дериватизации этих соединений [11]. Однако существуют методики определения арбутина в растениях семейства вересковых с помощью ГХ-МС [4].

Целью работы, с учётом всего вышеперечисленного, стал поиск гликозидов гидрохинона в экстракте листьев брусники.

Материалы и методы

Растительное сырье. Объектом исследования служили фотосинтезирующие органы брусники обыкновенной (*Vaccinium vitis-idaea* L.), собранные в первую декаду сентября 2022 г. [12] в Мончегорском районе Мурманской области. Регистрация фенологических фаз производилась по методике [13] с последующим переводом в международную шкалу ВВСН [11]. Подготовка растительного материала включала в себя сушку на открытом воздухе, измельчение непосредственно перед проведением исследования и ситование.

Экстрагирование проводилось методом ультразвуковой экстракции в предварительно термостатированной до 57 °С ультразвуковой ванне VBS-3DP (Велитек, Россия) в течение 30 мин. Навеска измельчённого до величины фракций, проходящих сквозь сито с отверстиями размером 1 мм, и отситованного растительного материала смешивалась с 250 мл водно-спиртовой смеси с содержанием этанола 50 об. %. Полученные экстракты фильтровали с помощью вакуумного насоса V-i120SV (Value, Россия) и выпаривали ротаторным испарителем ИР-1М3 (ЛЮИП, Россия).

Химические реактивы. Аналитический стандарт арбутина (98 %, Sigma-Aldrich, Германия), силилирующий реагент N,O-бис-(триметилсилил)-трифторацетамид + 1 % триметилхлорсилана (х. ч., ООО «Хевел Технолоджи»), пиридин (99,9 %, ООО «Хромлаб»), этиловый спирт (РФК, Россия).

Хроматомасс-спектрометрический анализ. Навеску сухого образца массой $10 \pm 0,3$ мг помещали в стеклянную вialу и добавляли 250 мкл пиридина и 250 мкл силилирующего реагента — смеси N,O-бис-(триметилсилил)-трифторацетамида с 1 % триметилхлорсилана. Тщательно укупоренную вialу выдерживали в термостате при 90 °С в течение 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры полученный раствор использовали для хроматографирования.

Анализ проводился на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором Agilent 5977B GC/MSD (США), способ ионизации — электронный удар, энергия электронов — 70 эВ. Масс-хроматограммы регистрировались по полному ионному току в диапазоне масс m/z от 50 до 1050 а. е. м. Обработку масс-спектров производили в программном пакете NIST2017 (США). Для разделения веществ использовали капиллярную колонку VF-5ms GC (Varian, США): 50 м, 0,25 мм, 0,25 μ м.

Условия хроматографирования: скорость потока газа-носителя (гелия) — 1 мл/мин, температура инжектора и трансферлайна — 300 °С, деление потока (сплит) — 1:20, начало регистрации хроматограммы — с 6-й мин. Температурная программа: 70–320 °С при скорости нагрева 6 °С/мин, выдержка при температуре 320 °С — 120 мин; объём пробы — 1 мкл.

Результаты и обсуждение

На первом этапе работы с помощью программы MS Interpreter (входит в комплект NIST) были спрогнозированы основные направления фрагментации молекулы арбутина (рис. 1).

Для поиска на хроматограмме пиков, отвечающих гликозидам арбутина, была построена хроматограмма по иону m/z 182, что позволило выявить три соединения (табл.).

Масс-спектры веществ в порядке их выхода из колонки

Номер пика	t_R , мин	Масс-спектр, m/z (I, %)
1	35,59	73 (100), 103 (44), 117 (25), 129 (48), 133 (19), 147 (82), 169 (42), 182 (20), 191 (28), 205 (21), 217 (88), 231 (20), 239 (22), 243 (42), 254 (93), 271 (45), 305 (10), 319 (21), 331 (16), 361 (87), 450 (50), 527 (3)
2	36,30	73 (100), 103 (35), 117 (67), 129 (38), 133 (13), 147 (41), 169 (80), 182 (24), 191 (14), 205 (4), 217 (17), 231 (13), 239 (17), 243 (45), 254 (100), 271 (100), 289 (21), 305 (5), 331 (10), 361 (46), 437 (8), 527 (2)
3	36,51	73 (100), 103 (25), 117 (38), 129 (65), 133 (25), 147 (80), 155 (27), 157 (40), 167(27), 169 (31), 182 (36), 191 (22), 199 (31), 205 (17), 217 (100), 231 (11), 239 (25), 243 (42), 254 (100), 271 (100), 289 (6), 305 (6), 331 (23), 361 (62), 420 (100), 437 (6), 527 (1), 587 (4)

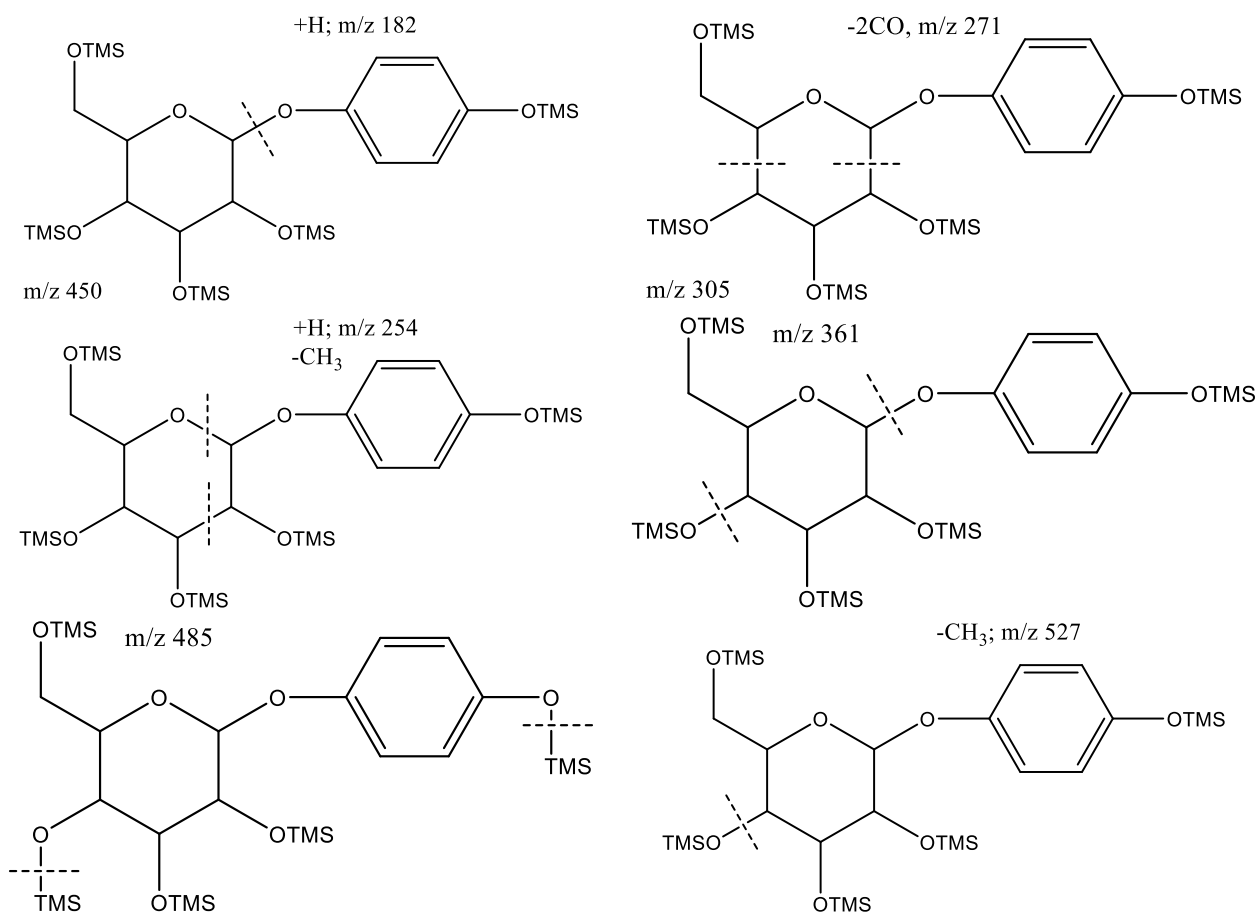


Рис. 1. Направления фрагментации молекулы арбутина (TMS — триметилсилил-)

С использованием стандартного соединения по соответствию масс-спектров и времени выхода компонентов удалось идентифицировать соответствующее пику 1 вещество — арбутин.

Все перечисленные соединения содержат множество общих ионов, в частности, с m/z 182, 254, 271, 361 и 527. Группы пиков молекулярных ионов во всех случаях отсутствуют. Ион с m/z 182 образуется при отщеплении от молекулы гликозида ТМС-производного гидрохинона, а интенсивные сигналы ионов с m/z 254 и 271 свидетельствуют о наличии ТМС-производных гидроксильных групп в углеводном остатке в положениях 2 и 6. Ион с m/z 361 во всех трёх соединениях говорит о наличии остатка гексозы с ТМС-связанными гидроксильными группами в положениях 2, 3 и 6. Общий для этих соединений ион с m/z 527 образуется вследствие отрыва одной метильной группы от атома кремния и TMSO/OH в положении 4.

Все вышеизложенное позволяет предположить, что соединения 2 и 3 являются производными арбутина, содержащими дополнительные группы, связанные через атом кислорода гидроксильной группы в положении 4 углеводной части.

Вещество 1 (арбутин) имеет интенсивный сигнал иона с m/z 450 (67), в то время как соединение 3 ион с m/z 420 (97), а соединение 2 — низкоинтенсивный ион с m/z 437 (8). Поскольку ион с m/z 450, образовываясь при отщеплении гидрохинона от арбутина, соответствовал остатку глюкозы с четырьмя силилированными гидроксильными группами, а также если принять во внимание вышеизложенные рассуждения, то можно предположить, что соединение 3 изначально содержало остаток уксусной кислоты в положении 4 остатка глюкозы. $(450 - 73 (\text{TMS})) = 377 + 43 = 420$ а. е. м.). В отношении соединения 2 аналогичные размышления не привели к пониманию его структуры.

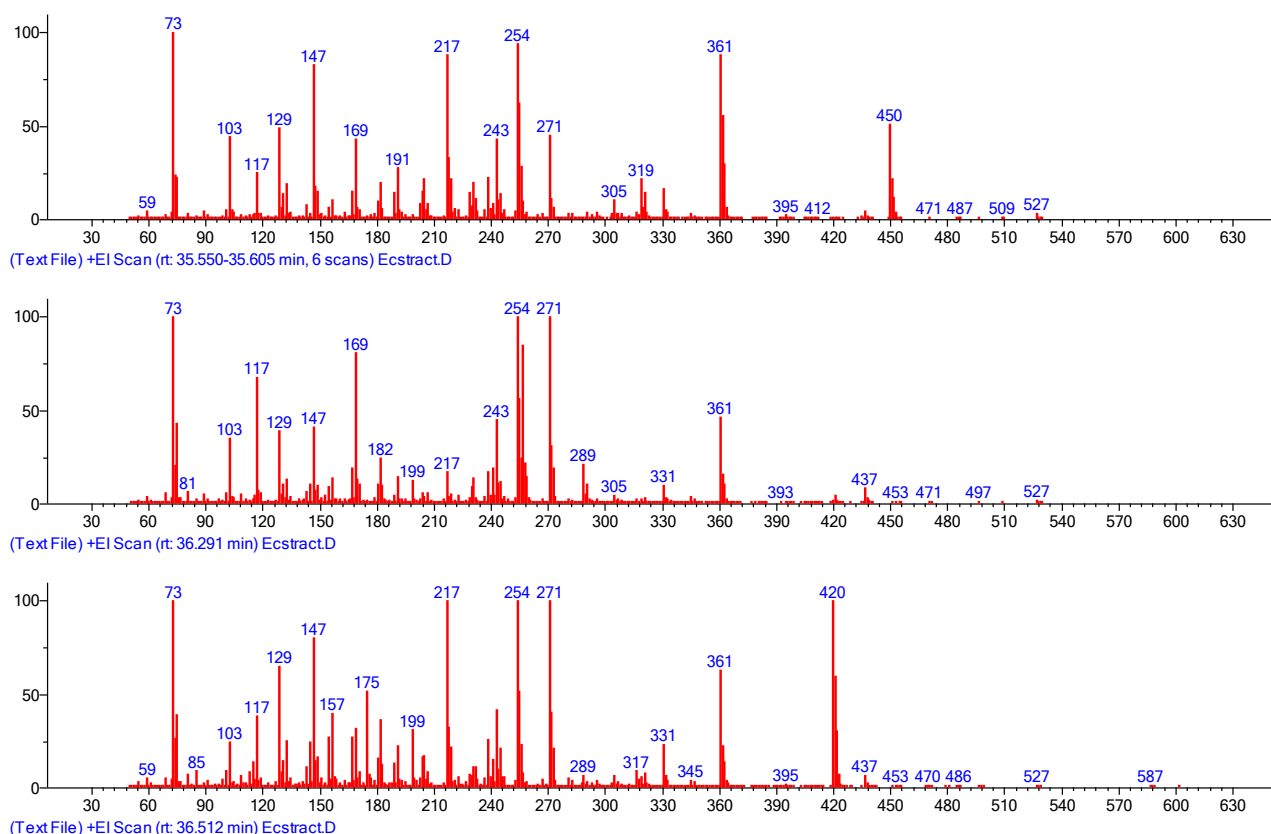


Рис. 2. Масс-спектры, соответствующие соединениям 1–3 (сверху вниз)

Выводы

В настоящей работе представлены результаты поиска производных гидрохинона в бруснике обыкновенной (*Vaccinium vitis-idaea* L.), произрастающей в Мурманской области. Хроматомасс-спектрометрическое исследование силилированного экстракта листьев брусники позволило выявить в его составе три гликозида гидрохинона: арбутин, предположительно ацетат арбутина, и ещё один неидентифицированный гликозид. Полученные данные могут быть использованы для оптимизации стандартизации листьев брусники как лекарственного сырья, для лучшего понимания биосинтеза в растении, а также для разработки на основе фенольных соединений веществ-кандидатов для проведения доклинических испытаний.

Список источников

1. Exploring *Vaccinium vitis-idaea* L. as a potential source of therapeutic agents: antimicrobial, antioxidant, and anti-inflammatory activities of extracts and fractions / G. Vilckickyte [et al.] // J. Ethnopharmacol. Elsevier B.V., 2022. Vol. 292, March. P. 115207.
2. Fractionation and Characterization of Triterpenoids from *Vaccinium vitis-idaea* L. Cuticular Waxes and Their Potential as Anticancer Agents / G. Vilckickyte [et al.] // Antioxidants. 2023. Vol. 12, No. 2.
3. Quantitative analysis of arbutin and hydroquinone in strawberry tree (*Arbutus unedo* L., Ericaceae) leaves by gas chromatography-mass spectrometry = Kvantitativna analiza arbutina i hidrokinona u listovima obične planike (*Arbutus unedo* L., Ericaceae) plins / K. Jurica [et al.] // Arch. Ind. Hyg. Toxicol. 2015. Vol. 66, No. 3. P. 197–202.
4. Mutagenicity of arbutin in mammalian cells after activation by human intestinal bacteria / M. Blaut [et al.] // Food Chem. Toxicol. 2006. Vol. 44, No. 11. P. 1940–1947.

5. Stalikas C. D. Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids // J. Sep. Sci. 2007. Vol. 30, No. 18. P. 3268–3295.
6. Vaccinium vitis-idaea L.: Chemical contents, pharmacological activities / A. A. Shamilov [et al.] // Pharm. Sci. 2020. Vol. 26, No. 4. P. 344–362.
7. Брусники обыкновенной листья: [фармакопейная статья] (утв. и введена в действие Приказом Минздрава России от 31.10.2018 № 749) // Государственная фармакопея Российской Федерации. М., 2018. XIV изд. Т. IV.
8. A gas chromatography-mass spectrometric method to determine skin-whitening agents in cosmetic products / A. Chisvert [et al.] // Talanta. 2010. Vol. 81, No. 1–2. P. 530–536.
9. Hildebrand D. C., Powell C. C., Schroth M. N. Fire blight resistance in Pyrus: localization of arbutin and beta-glucosidase // Phytopathology. 1969. Vol. 59, No. 10. P. 1534–1539.
10. Proestos C., Sereli D., Komaitis M. Determination of phenolic compounds in aromatic plants by RP-HPLC and GC-MS // Food Chem. 2006. Vol. 95, No. 1. P. 44–52.
11. The BBCH system to coding the phenological growth stages of plants — history and publications / U. Meier [et al.] // J. für Kult. 2009. Vol. 61, No. 2. P. 41–52.

References

1. Vilkickyte G., Petrikaite V., Pukalskas A., Sipailiene A., Raudone L. Exploring Vaccinium vitis-idaea L. as a potential source of therapeutic agents: antimicrobial, antioxidant, and anti-inflammatory activities of extracts and fractions. Journal of Ethnopharmacology, 2022. Vol. 292, March, pp. 115207.
2. Vilkickyte G., Petrikaite V., Marksa M., Ivanauskas L., Jakstas V., Raudone L. Fractionation and Characterization of Triterpenoids from Vaccinium vitis-idaea L. Cuticular Waxes and Their Potential as Anticancer Agents. Antioxidants, 2023, Vol. 12, No. 2.
3. Jurica K., Karačonji I. B., Šegan S., Opsenica D. M., Kremer D. Quantitative analysis of arbutin and hydroquinone in strawberry tree (Arbutus unedo L., Ericaceae) leaves by gas chromatography-mass spectrometry = Kvantitativna analiza arbutina i hidrokinona u listovima obične planike (Arbutus unedo L., Ericaceae) plins. Archives of Industrial Hygiene and Toxicology, 2015, Vol. 66, No. 3, pp. 197–202.
4. Blaut M., Braune A., Wunderlich S., Sauer P., Schneider H., Glatt H. Mutagenicity of arbutin in mammalian cells after activation by human intestinal bacteria. Food and Chemical Toxicology, 2006, Vol. 44, No. 11, pp. 1940–1947.
5. Stalikas C. D. Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids. Journal of Separation Science, 2007, Vol. 30, No. 18, pp. 3268–3295.
6. Shamilov A. A., Bubenchikova V. N., Chernikov M. V., Pozdnyakov D. I., Garsiya E. R. Vaccinium vitis-idaea L.: Chemical contents, pharmacological activities. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2020, Vol. 26, No. 4, pp. 344–362.
7. Brusniki obyknovennoj list'ya: [farmakopejnaya stat'ya] (utv. i vvedena v dejstvie Prikazom Minzdrava Rossii ot 31.10.2018 No. 749) [Lingonberry leaves] Pharmacopoeia article (approved and put into effect by the Order of the Ministry of Health of the Russian Federation dated 31.10.2018 No. 749). Gosudarstvennaya farmakopeya Rossijskoj Federacii [State Pharmacopoeia of the Russian Federation]. Moskva, 2018. XIV izd., Vol. IV.
8. Chisvert A., Sisternes J., Balaguer Á., Salvador A. A gas chromatography-mass spectrometric method to determine skin-whitening agents in cosmetic products. Talanta, 2010, Vol. 81, No. 1–2, pp. 530–536.
9. Hildebrand D. C., Powell C. C., Schroth M. N. Fire blight resistance in Pyrus: localization of arbutin and beta-glucosidase. Phytopathology, 1969, Vol. 59, No. 10, pp. 1534–1539.
10. Proestos C., Sereli D., Komaitis M. Determination of phenolic compounds in aromatic plants by RP-HPLC and GC-MS. Food Chemistry, 2006, Vol. 95, No. 1, pp. 44–52.
11. Meier U., Bleiholder H., Buhr L., Feller C., Hack H., Heß M., Lancashire P.D., Schnock U., Stauß R., van den Boom T., Weber E., Zwerger P. The BBCH system to coding the phenological growth stages of plants — history and publications. J. für Kult., 2009. Vol. 61, No. 2, pp. 41–52.

Информация об авторах

Олег Владимирович Матусевич — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории медицинских и биологических технологий КНЦ РАН; доцент, Санкт-Петербургский государственный педиатрический медицинский университет;

Лидия Николаевна Середа — младший научный сотрудник;

Кирилл Александрович Александров — ассистент;

Наталья Владиленовна Кузьмина — кандидат химических наук, ассистент;

Елена Михайловна Голинец — преподаватель кафедры общей и медицинской химии;

Никита Сергеевич Цветов — кандидат химических наук, заведующий лабораторией медицинских и биологических технологий КНЦ РАН; научный сотрудник ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Information about the authors

Oleg V. Matusevich — PhD (Chemistry), Senior Researcher, Laboratory of Medical and Biological Technologies of the Kola Science Centre of RAS; Associate Professor, St. Petersburg State Pediatric Medical University;

Lidiya N. Sereda — Junior Researcher;

Kirill A. Alexandrov — Assistant;

Nataliya V. Kuzmina — PhD (Chemistry), Assistant;

Elena M. Golinets — teacher of the Department of General and Medical Chemistry;

Nikita S. Tsvetov — PhD (Chemistry), Head of Laboratory of Medical and Biological Technologies of the Kola Science Centre of RAS; Researcher, I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of RAS.

Статья поступила в редакцию 26.03.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 26.03.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 66.081.6-278
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.047

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОСВЕЩЕНИЯ РАСТВОРОВ ОЯТ МЕТОДОМ ТАНГЕНЦИАЛЬНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНОГО РАДИОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

**Анатолий Борисович Мелентьев^{1✉}, Наталья Сергеевна Самарина²,
Михаил Васильевич Логунов³, Сергей Александрович Лукин⁴**

^{1–4}Производственное объединение «Маяк», Озёрск, Россия

¹cpl@po-mayak.ru✉

Аннотация

Предложена технология осветления растворов ОЯТ методом тангенциальной фильтрации для реализации на перспективном радиохимическом производстве. Приведена структурная схема. Показано, что работа узла тангенциальной фильтрации в связке с центрифугой, которая применяется для отмывки пульпы от ценных компонентов, позволяет существенно сократить объёмы промывных растворов, поступающих на переработку, что приведёт к сокращению объёмов ЖРО производства.

Ключевые слова:

растворы ОЯТ, тангенциальная фильтрация, фильтрационные процессы, мембранные процессы

Для цитирования:

Разработка технологии осветления растворов ОЯТ методом тангенциальной фильтрации для перспективного радиохимического производства / А. Б. Мелентьев [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 289–293. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.047.

Original article

THE DEVELOPMENT OF A TECHNOLOGY FOR CLARIFICATION OF SNF SOLUTIONS BY CROSS-FLOW FILTRATION METHOD FOR THE FUTURE RADIOCHEMICAL FACILITY

Anatoliy B. Melentev^{1✉}, Natalia S. Samarina², Mikhail V. Logunov³, Sergey A. Lukin⁴

^{1–4}FSUE “Mayak” PA, Ozersk, Russia

¹cpl@po-mayak.ru✉

Abstract

The technology of clarification of SNF solutions by the method of cross-flow filtration for implementation in the future radiochemical production is proposed. A block diagram is provided. It is shown that the operation of the cross-flow filtration unit in conjunction with a centrifuge, which is used to wash the pulp from valuable components, can significantly reduce the volume of washing solutions entering the processing, which will lead to a reduction in the volume of LRW of facility.

Keywords:

SNF solutions, cross-flow filtration, filtration processes, membrane processes

For citation:

The development of a technology for clarification of SNF solutions by cross-flow filtration method for the future radiochemical facility / A. B. Melentev [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 289–293. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.047.

Введение

Стратегия развития ядерной энергетики России предполагает дальнейшее совершенствование радиохимических и фабрикатных технологий. Мощности по переработке ОЯТ должны обеспечивать потребности двухкомпонентной ядерной энергетики в плутонии с учётом планов строительства РБН и перспективных ВВЭР, для чего недостаточно существующих в настоящее время производств. В связи с этим планируется модернизация действующей и создание дополнительной промышленной инфраструктуры для переработки ОЯТ и обеспечения ядерной энергетики РФ регенерированными ядерными материалами с образованием минимального количества отходов на всем ЯТЦ, что должно быть учтено при выборе тех или иных технологических решений.

Для осветления радиоактивных азотнокислых растворов в промышленных масштабах применяются отстаивание, осветление с помощью центрифуг и фильтрование на тупиковых фильтрах.

Центрифужное осветление растворов ОЯТ используется за рубежом, например, во Франции. Основной недостаток данного метода состоит в наличии движущихся с большой скоростью деталей аппарата, что неизбежно провоцирует нештатные ситуации, повышенный износ, а в итоге вызывает трудности в эксплуатации, связанные с работой с высокоактивными растворами. Кроме того, среднескоростные центрифуги не обеспечивают достаточной полноты удаления мелких частиц. Для соответствия требованиям осветления к поступающим на экстракцию растворам (менее 5 мг/дм³ твёрдой фазы) необходим высокий, примерно от 8000 до 10 000 фактор разделения. Достичь таких показателей можно только на высокоскоростных центрифугах, что неизбежно приводит к усложнению конструкции аппаратов и вызывает проблемы при эксплуатации.

Осветление растворов ОЯТ на РТ-1 в настоящее время проводится на патронных и насыпных фильтрах. В обоих случаях перед процессом осветления требуется проводить обработку фильтруемого раствора флокулянтами. Указанные способы осветления имеют существенные недостатки. Применительно к патронным кольцевым фильтрам это:

- 1) ограниченный срок работы фильтрующих элементов из-за их разрушения;
- 2) низкий уровень механизации их замены, что приводит к повышенному облучению персонала;
- 3) использование вспомогательного фильтрующего материала — перлита, что увеличивает массу высокоактивных твёрдых отходов;
- 4) внезапный неконтролируемый выход из строя за счёт поломки элемента с существенной в этот момент миграцией твёрдой фазы и перлита из фильтра в головной экстрактор первого цикла, что приводит к заливанию аппарата.

При осветлении на насыпных фильтрах основной проблемой является существенный проскок твёрдой фазы в фильтрат, который возрастает с увеличением выгорания топлива. Для растворов топлива с высоким выгоранием насыпной фильтр не способен обеспечить требуемое качество осветления.

Таким образом, существующие варианты осветления либо не отвечают современным требованиям, либо сложны в использовании. В качестве перспективной технологии осветления растворов ОЯТ рассматривается тангенциальная фильтрация.

Технология осветления растворов ОЯТ методом тангенциальной фильтрации с использованием центрифуги для отмывки пульпы от ценных компонентов

Азотнокислые растворы ОЯТ, направляемые после растворения на дальнейшую переработку, по типу относятся к высокодисперсным и малоконцентрированным суспензиям. Основным фактором, резко снижающим скорость осветления суспензий, является наличие в них коллоидной дисперсии. Содержание твёрдой фазы в растворах оксидного топлива энергетических реакторов составляет в среднем от 1 до 2 г/дм³, в растворах на основе высокообогащённого урана — от 4 до 6 г/дм³. В настоящее время осветление растворов ОЯТ ВВЭР-440, ВВЭР-1000, РБМК на РТ-1 ведётся на насыпном фильтре, при этом перед осветлением раствор проходит подготовку (нагрев, обработку флокулянтами, охлаждение). Используемый в данный момент для фильтрации растворов ОЯТ насыпной тупиковый фильтр типа ФН-500 рассчитан на максимальное выгорание ОЯТ 30–35 ГВт·с/т U. При переработке растворов топлива с выгоранием 50 ГВт·с/т U и более наблюдается снижение фильтроцикла, сложности с регенерацией фильтра, а также существенный проскок взвесей, что приводит к отклонениям в работе экстракционного узла.

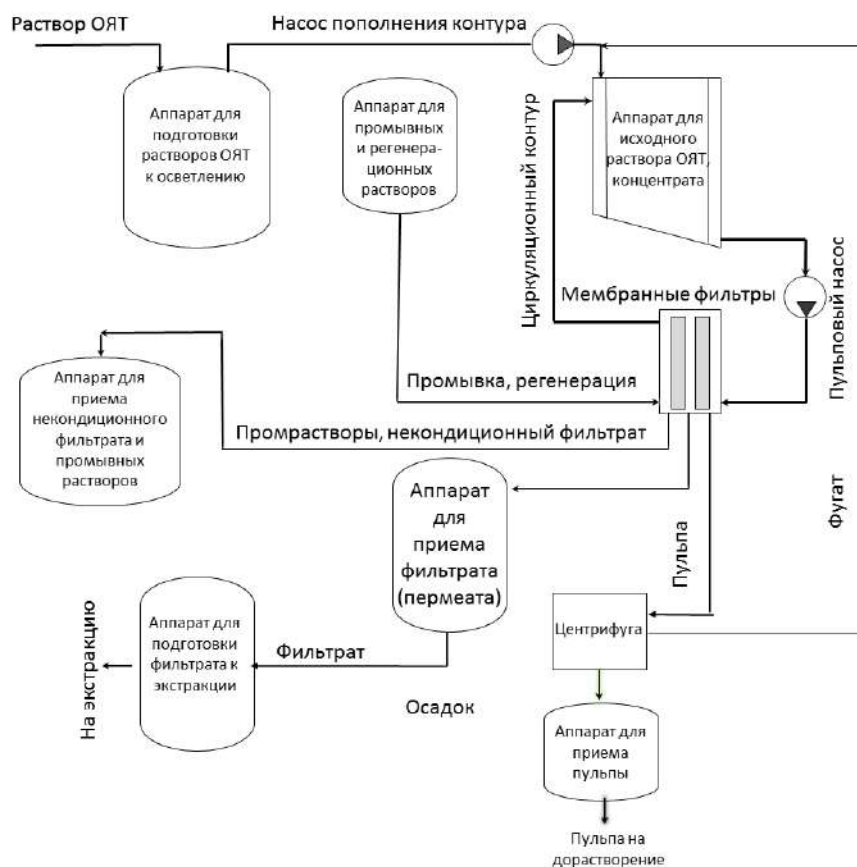
Тангенциальная фильтрация — это баромембранный процесс разделения суспензий, при котором поток фильтруемой суспензии непрерывно движется продольно по каналу фильтра, на внутреннюю поверхность которого нанесён мембранный слой, а поток пермеата отводится с наружной поверхности фильтра перпендикулярно потоку фильтруемой суспензии. Мембранный слой препятствует проникновению частиц твёрдой фазы и коллоидов в пермеат. Фильтруемая суспензия циркулирует по замкнутому контуру (ёмкость для исходного раствора → насос → фильтр → ёмкость для исходного раствора) под давлением, создаваемым насосом, концентрат (не прошедшая через фильтрующую перегородку часть суспензии, содержащая твёрдую фазу) проходит по каналу фильтра и поступает снова в ёмкость

для исходного раствора. Пермеат, очищенный от твёрдой фазы и коллоидов, собирается в отдельную ёмкость. За счёт постоянного отведения пермеата из системы происходит уменьшение объёма суспензии с её концентрированием по твёрдой фазе.

Проточная организация процесса фильтрации не предполагает накопления осадка на фильтрующей поверхности мембраны (в отличие от тупикового режима фильтрования), так как он смывается тангенциально направленным к фильтрующей поверхности потоком исходной суспензии (то есть при оптимальной линейной скорости потока мембрана работает в режиме самоочистки), который по мере продвижения вдоль фильтра трансформируется в концентрат. При данном режиме работы не происходит резкого снижения проницаемости мембраны и производительности установки по пермеату, обеспечивается её продолжительная устойчивая работа в непрерывном режиме.

Метод тангенциальной фильтрации хорошо известен и применяется в радиохимической промышленности для осветления жидких радиоактивных отходов [1–4], в том числе в комбинации с центрифужным осветлением.

На имитационных суспензиях была показана принципиальная возможность применения данного метода для осветления растворов отработавшего ядерного топлива, при этом обеспечивается высокое качество осветления [5]. Но если отмытку итогового концентрата (пульпы) от растворимых ценных компонентов, оставшихся в маточном растворе, производить непосредственно в циркуляционном контуре установки, то есть путём подачи промывного раствора в контур и постепенного разбавления маточника, объём промывных растворов за один фильтроцикл составляет не менее 12 % объёма фильтрата. С целью сокращения объёма промывных растворов предлагается для отмытки пульпы использовать центрифугу. Предложенная технология осветления растворов ОЯТ в этом случае может быть реализована следующим образом (рис.).



Структурная схема осветления растворов ОЯТ методом тангенциальной фильтрации с использованием центрифуги для отмытки пульпы от ценных компонентов

Раствор ОЯТ (суспензия) после операции растворения поступает в аппарат для подготовки к осветлению, где при необходимости проводится корректировка его состава, в противном случае этот аппарат выполняет роль буфера. Далее суспензия от растворения ОЯТ принимается в кольцевой аппарат циркуляционного контура. Контур состоит из кольцевого аппарата, пульпового насоса и мембранных фильтров. Циркуляция раствора ОЯТ в замкнутом циркуляционном контуре осуществляется пульповым насосом в радиохимическом исполнении ЦНСП-30/32 (доработанный аналог существующего пульпонасоса ЦНСП-15/32 повышенной производительности). Фильтрат (пермеат) отводится в аппарат для приёма фильтрата. Чтобы поддерживать постоянный объём фильтруемого раствора ОЯТ в контуре, используется насос пополнения контура, который обеспечивает подпитку исходным раствором ОЯТ с производительностью, равной производительности фильтров по пермеату.

Фильтрация ведётся до достижения содержания твёрдой фазы в концентрате от 100 до 120 г/дм³. Пульпа при такой концентрации твёрдой фазы транспортабельна и передаётся на отжимную центрифугу, где производится сгущение пульпы и её отмывка от ценных компонентов, при этом ожидается существенное сокращение объёма промывных растворов. Центрифуга может не обладать высоким фактором разделения, поскольку мутный фугат возвращается обратно на стадию осветления.

Отмытая пульпа направляется на доизвлечение целевых компонентов (дорастворение) в электрохимический растворитель.

Для регенерации (очистки пор) мембранных фильтров используется пермеат. Регенерация производится выдачей пермеата на фильтры обратным током под давлением от 0,3 до 0,5 МПа, для чего требуется от 50 до 100 дм³ пермеата. Таким же образом возможна оперативная регенерация мембранных фильтров в ходе фильтроцикла при кратковременной остановке. Показано, что регенерация пермеатом является эффективной, однако в схеме предусмотрена подача на фильтры обратным током не только пермеата, но и иных регенерационных растворов в случае необходимости.

Предполагается, что срок службы мембранного фильтра, изготовленного из керамики на основе циркония и алюминия, будет значительным (несколько лет). Способ размещения фильтров предусматривает их дистанционную замену [6]. Отработанный мембранный фильтр вместе с держателем извлекается из проходки в защитный чехол. Дальнейшее обращение с фильтром может предполагать его расстыковку с держателем и удаление керамической части в ТРО.

Выводы

Предложенная технология осветления растворов ОЯТ обладает рядом преимуществ по сравнению с существующими технологиями, а именно:

- обладает универсальностью, подходит для осветления растворов разных типов ОЯТ;
- обеспечивает высокое качество осветления суспензий, содержащих высокодисперсные взвеси и коллоиды;
- не требует применения флокулянтов и вспомогательных фильтрующих материалов;
- осуществление регенерации обратным током пермеата приводит к сокращению объёмов ЖРО на последующих циклах переработки.

Список источников

1. Применение мембранной фильтрации для переработки жидких низкоактивных отходов радиохимического производства / П. А. Бобров [и др.] // Вопросы радиационной безопасности. 2017. № 3. С. 38–45.
2. Опыт использования баромембранных процессов для очистки жидких радиоактивных отходов / П. А. Бобров [и др.] // Радиоактивные отходы. 2018. № 1 (2). С. 42–53.
3. Переработка жидких низкоактивных отходов с использованием тангенциальной ультрафильтрации на химико-металлургическом производстве ФГУП «ПО «Маяк» / Н. Ю. Лагунова [и др.] // Химическая технология. 2020. Т. 21, № 3. С. 126–133.
4. Переработка жидких среднеактивных отходов уранового производства по осадительно-фильтрационной технологии химико-металлургического производства ФГУП «ПО «Маяк» / Н. Ю. Лагунова [и др.] // Химическая технология. 2020. Т. 21, № 6. С. 282–288.

5. Применение динамической тангенциальной фильтрации для решения технологических задач проекта «Прорыв» / Н. С. Самарина [и др.] // Атомная энергия. 2019. Т. 127, вып. 4. С. 208–216.
6. Устройство для фильтрации жидких радиоактивных отходов, приспособленное для дистанционного обслуживания: пат. 154344 Рос. Федерация. № 2014146077/07; заявл. 17.11.14; опубл. 20.08.15, Бюл. № 23. 9 с.

References

1. Bobrov P. A., Slynchev O. M., Akincev A. S. Primenenie membrannoj fil'tracii dlya pererabotki zhidkih nizkoaktivnyh othodov radiohimicheskogo proizvodstva [The use of membrane filtration for the processing of liquid low-level waste from radiochemical facility]. *Voprosy radiacionnoj bezopasnosti* [Radiation safety issues], 2017, No. 3, pp. 38–45. (In Russ.).
2. Bobrov P. A., Slynchev O. M., Akincev A. S. Opyt ispol'zovaniya baromembrannyh processov dlya ochistki zhidkih radioaktivnyh othodov [The experience in the use of baromembrane processes for the purification of liquid radioactive waste]. *Radioaktivnye othody* [Radioactive waste], 2018, No. 1, pp. 42–53. (In Russ.).
3. Lagunova N. Yu., Konnikov A. V., Silich N. V., Musal'nikov A. M. Pererabotka zhidkih nizkoaktivnyh othodov s ispol'zovaniem tangencial'noj ul'trafil'tracii na himiko-metallurgicheskom proizvodstve [The processing of low-level liquid waste using cross-flow filtration at the chemical-metallurgical facility of FSUE "Mayak" PA]. *Himicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2020, Vol. 21, No. 3, pp. 126–133. (In Russ.).
4. Lagunova N. Yu., Konnikov A. V., Silich N. V., Musal'nikov A. M. Pererabotka zhidkih sredneaktivnyh othodov uranovogo proizvodstva po osditel'no-fil'tracionnoj tekhnologii himiko-metallurgicheskogo proizvodstva [The processing of medium-level liquid waste from uranium production using sedimentation and filtration technology of chemical-metallurgical facility of FSUE "Mayak" PA]. *Himicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2020, Vol. 21, No. 6, pp. 282–133. (In Russ.).
5. Samarina N. S., Mashkin A. N., Markova D. V., Kadochigov K. A., Lukin S. A., Melentev A. B., Harlova E. D., Shadrin A. Yu., Dvoeglazov K. N., Milyutin V. V. Primenenie dinamicheskoy tangencial'noj fil'tracii dlya resheniya tekhnologicheskikh zadach proekta "Proryv" [Use of Cross-Flow Filtration for Practical Purposes of "Proryv" Project]. *Atomnaya energiya* [Atomic energy], 2019, Vol. 127, No. 4, pp. 208–216. (In Russ.).
6. Kozlov P. V., Chermnykh A. A., Shalashov V. A., Remizov M. B., Makarovskiy R. A., Kustov S. V., Svetlakov V. V. *Ustrojstvo dlya fil'tracii zhidkih radioaktivnyh othodov, prispособlennoe dlya distancionnogo obsluzhivaniya. Patent 154344, Rossijskaya Federaciya, No. 2014146077/07* [The device for filtration of liquid radioactive waste, designed for remote maintenance. Patent 154344, Russian Federation, No. 2014146077/07], заявл. 17.11.14, опубл. 20.08.15, Бюл. № 23, 9 с.

Информация об авторах

А. Б. Мелентьев — кандидат химических наук, инженер-технолог;
М. В. Логунов — кандидат технических наук, советник генерального директора;
С. А. Лукин — заместитель начальника ЦЗЛ по науке и технологии;
Н. С. Самарина — инженер-технолог.

Information about the authors

A. B. Melentev — PhD (Chemistry), Engineer-Technologist;
M. V. Logunov — PhD (Engineering), Advisor to the General Director;
S. A. Lukin — Deputy Chief of CPL for Science and Technology;
N. S. Samarina — Engineer-Technologist.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 579.66; 546.34; 669.1; 549.642.27
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.048

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЛИТИЯ ИЗ СПОДУМЕНА ДВУМЯ ШТАММАМИ ЧЁРНОГО АСПЕРГИЛЛА

А. З. Миндубаев¹, С. В. Клементьев², М. Ю. Сидоров³, З. Т. Байдуллаев⁴, А. Н. Гостева⁵

^{1,2}Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

³Геологический институт Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

⁴Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, Казань, Россия

⁵Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

¹mindubaev-az@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8596-7805>

²slava_klementev3715@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5459-974X>

³m.sidorov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9992-6617>

⁴bajdullaev1999@gmail.com

⁵angosteva@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8201-5876>

Аннотация

Исследовано биовыщелачивание минерала сподумена Ловозёрского месторождения при помощи двух родственных штаммов *Aspergillus niger* AM1 VKM F-4815D и AM2 VKM F-4816D и извлечение из него редкого элемента лития. Исследование показало, что выбранные штаммы осуществляют биовыщелачивание сподумена и переводят литий в водорастворимую форму.

Ключевые слова:

биовыщелачивание, штаммы *Aspergillus niger*, сподумен, литий, фосфор, аспергилл

Для цитирования:

Извлечение лития из сподумена двумя штаммами чёрного аспергилла / А. З. Миндубаев [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 294–296. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.048.

Original article

LITHIUM EXTRACTION FROM SPODUMENE BY TWO STRAINS OF BLACK ASPERGILLUS

**A. Z. Mindubaev¹, S. V. Klementiev², M. Y. Sidorov³,
Z. T. Baidullaev⁴, A. N. Gosteva⁵**

^{1,2}Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

³Geological Institute of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

⁴A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of the Kazan Science Centre of RAS, Kazan, Russia

⁵I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

¹mindubaev-az@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8596-7805>

²slava_klementev3715@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5459-974X>

³m.sidorov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9992-6617>

⁴bajdullaev1999@gmail.com

⁵angosteva@list.ru <https://orcid.org/0000-0002-8201-5876>

Abstract

Bioleaching of spodumene mineral of Lovozero deposit by two related strains of *Aspergillus niger* AM1 VKM F-4815D and AM2 VKM F-4816D and extraction of rare element lithium from it were investigated. The study showed that the selected strains carry out bioleaching of spodumene and convert lithium into water-soluble form.

Keywords:

bio-leaching, *Aspergillus niger* strains, spodumene, lithium, phosphorus, aspergillus

For citation:

Lithium extraction from spodumene by two strains of black aspergillus / A. Z. Mindubaev [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 294–296. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.048.

Одним из важных применений биоготехнологических разработок является биовыщелачивание, то есть извлечение элементов из руд при помощи микроорганизмов. Исследуются экстремотолерантные культуры гриба *Aspergillus niger* AM1 BKM F-4815D и AM2 BKM F-4816D. *A. niger* F-4815D выделен из ёмкости с кусковым белым фосфором, хранящимся в толще воды. Гриб оказался способен обезвреживать белый и красный фосфор, окисляя его до фосфата [1], а также метаболизировать соединения фосфора и растворять нерастворимые в воде фосфатные соединения, включая трикальцийфосфат [1].

A. niger F-4816D — дочерний штамм, возникший при культивировании F-4815D. В настоящее время оба штамма депонированы во Всероссийской коллекции микроорганизмов. Филогенетическое дерево штаммов показало, что они относятся к кластеру внутри вида, который специализируется на солюбилизации фосфатных минералов. Поэтому закономерно возникла идея использовать исследуемые штаммы грибов для выборочного биовыщелачивания элементов из минералов.

Впервые для биовыщелачивания лития применены культуры грибов солюбилизаторов фосфата. Кроме того, сравнивалась эффективность биовыщелачивания в полноценной культуральной среде, содержащей фосфаты, и в среде без источников фосфора — необходимого для роста микробных культур элемента. Предполагалось, что в условиях нехватки биогенного элемента грибы начнут более интенсивно растворять минерал для извлечения микропримесей фосфатов и заодно переводить в водорастворимую форму содержащийся в нём литий.

ИК-спектры изученного нами сподумена соответствуют таковым из литературных источников [2]. Эти результаты свидетельствуют о том, что исследуемый минерал действительно является сподуменом. Проведённый рентгенофлуоресцентный анализ показал наличие 0,013404 % фосфора (в пересчёте на оксид P_2O_5) в составе исследуемого минерала. Исследуемый минерал не был прокалён перед началом эксперимента.

Рост аспергиллов наблюдался во всех вариантах культуральных сред, но в полноценной с источником фосфора, как и следовало ожидать, намного интенсивнее. Было предположение, что исходная культуральная среда загрязнена фосфатами, однако анализ это не подтвердил. Среда без источников фосфора содержит всего $0,96 \pm 0,13$ мг фосфат-ионов/дм³, эта концентрация на уровне погрешности. Значит, основным источником фосфата для роста служил минерал.

Через 14 сут разведения культуры уже достигли стадии воздушного мицелия и сформировали споры.

Определение лития в биомассе грибов и культуральной среде проводили методом пламенно-эмиссионной спектроскопии [3].

Результат биовыщелачивания штаммами *A. niger* F-4815D и F-4816D свидетельствует о следующем. Аспергиллы в представленном исследовании сравнительно эффективно извлекали литий в виде ионов Li^+ из минерала сподумена Ловозёрского месторождения (Мурманская область), причём основное количество извлечённого элемента накапливалось в биомассе грибов. Что касается влияния фосфатной подкормки, то результаты получились противоречивыми. Рост в среде без фосфатов положительно сказался на экстракции лития в случае *A. niger* F-4816D, однако в случае с *A. niger* F-4815D зависимость приобретает обратный характер. Возможно, это связано с тем, что дочерний штамм *A. niger* F-4816D имеет более выраженные адаптации к дефициту фосфора и более эффективно извлекает его из минералов по сравнению с родительским штаммом *A. niger* F-4815D.

Результаты исследования позволили сформулировать следующие выводы. Биовыщелачивание действительно является потенциальным методом добычи лития. Штаммы *Aspergillus niger* AM1 BKM F-4815D и AM2 BKM F-4816D в перспективе могут применяться для биовыщелачивания минералов и концентратов.

Список источников

1. Биодegradация промышленных поллютантов при помощи штаммов *Aspergillus niger* / А. З. Миндубаев [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: технические науки. 2023. Т. 1, № 14. С. 171–179. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.031.

2. Chukanov N. V., Chervonnyi A. D. *Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds*. Springer, 2016. P. 386.
3. ПНД Ф 14.1:2:4.138-98. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций натрия, калия, лития, стронция в пробах питьевых, природных и сточных вод методом пламенно-эмиссионной спектроскопии. М., 2017. 22 с.

References

1. Mindubaev A. Z., Babynin E. V., Minzanova S. T., Mironova L. G., Badeeva E. K. Biodegradaciya promyshlennyh pollyutantov pri pomoshchi shtammov *Aspergillus niger* [The industrial pollutants biodegradation of using *Aspergillus niger* strains]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Seriya: tekhnicheskie nauki* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences], 2023, Vol. 14, No. 1, pp. 171–179. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.031. (In Russ.).
2. Chukanov N. V., Chervonnyi A. D. *Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds*. Springer, 2016, pp. 386.
3. *PND F 14.1:2:4.138-98. Kolichestvennyj himicheskij analiz vod. Metodika izmerenij massovykh koncentracij natriya, kaliya, litiya, stronciya v probah pit'evykh, prirodnykh i stochnykh vod metodom plamennno-emissionnoj spektrometrii* [ERD F 14.1:2:4.138-98. Quantitative chemical analysis of waters. Methods of measurement of mass concentrations of sodium, potassium, lithium, strontium in samples of drinking, natural and waste water by flame emission spectrometry]. Moscow, FCAO, 2017, 22 p.

Информация об авторах

Антон Зуфарович Миндубаев — кандидат химических наук;

Святослав Владимирович Клементьев — аспирант;

Михаил Юрьевич Сидоров — начальник отдела редких минеральных коллекций;

Закиржан Тахиржанович Байдуллаев — инженер, химик-аналитик;

Алевтина Николаевна Гостева — кандидат химических наук, научный сотрудник.

Information about the authors

Anton Z. Mindubaev — PhD (Chemistry), Master's Degree Student;

Svyatoslav V. Klementiev — Postgraduate Student;

Mikhail Y. Sidorov — Head of the Department of Rare Mineral Collections;

Zakirzhan T. Baidullaev — Engineer, Analytical Chemist;

Alevtina N. Gosteva — PhD (Chemistry), Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 54.058
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.049

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

**Марк Сергеевич Мохорт¹, Александр Александрович Бышик²,
Олег Борисович Дормешкин³, Андрей Николаевич Гаврилюк⁴**

^{1–4}Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

¹markmohort@gmail.com

²fxguru29@gmail.com

³dormeshkin@yandex.ru

⁴gavriluk_andrew@mail.ru

Аннотация

На основании результатов анализа химического и минералогического состава различных видов фосфорсодержащего сырья и произведённых на его основе экстракционных фосфорных кислот, а также с опорой на имеющиеся литературные данные описан качественный состав содержащихся в фосфорной кислоте комплексных соединений. Показано различие в технологии обессульфачивания экстракционных фосфорных кислот, произведённых из апатитов и фосфоритов.

Ключевые слова:

комплексобразование, экстракционная фосфорная кислота, примеси, очистка, раствор

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № 24-107.

Для цитирования:

Комплексобразование в растворах экстракционной фосфорной кислоты / М. С. Мохорт [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 297–301. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.049.

Original article

COMPLEXATION IN SOLUTIONS OF WET PHOSPHORIC ACID

Mark S. Mokhart¹, Alexander A. Byshyk², Oleg B. Dormeshkin³, Andrei N. Hauryliuk⁴

^{1–4}Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

¹markmohort@gmail.com

²fxguru29@gmail.com

³dormeshkin@yandex.ru

⁴gavriluk_andrew@mail.ru

Abstract

Based on the results of an analysis of the chemical and mineralogical composition of various types of phosphorus-containing raw materials and wet phosphoric acids produced on its basis, as well as available literature data, the qualitative composition of complex compounds contained in phosphoric acid is described. The difference in the technology of desulfation of wet phosphoric acids produced from apatites and phosphorites is shown.

Keywords:

complexation, wet phosphoric acid, impurities, purification, solution

Funding:

state assignment on the topic of research No. 24-107.

For citation:

Complexation in solutions of wet phosphoric acid / M. S. Mokhart [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 297–301. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.049.

Введение

Вопросам очистки экстракционной фосфорной кислоты посвящено большое количество работ, описывающих методы, принципиальные особенности и аппаратное оформление процессов, позволяющих получать ортофосфорную кислоту технической и пищевой квалификации. Наиболее перспективным из них представляется жидкостная экстракция органическими растворителями

(в частности, трибутилфосфатом) с последующей адсорбционной доочисткой [1–3]. Основным недостатком метода является сложность технологического процесса и необходимость импорта дорогостоящих реагентов при отсутствии их промышленного производства.

Не менее востребованным способом комплексной очистки экстракционной фосфорной кислоты является метод осаждения примесей в виде нерастворимых или труднорастворимых соединений, позволяющий получать ортофосфорную кислоту, используемую в производстве кормовых фосфатов и технических солей определённых марок. Данный метод, отличающийся от экстракционного наибольшей экономической целесообразностью, не позволяет достигать необходимых степеней очистки кислоты и, как следствие, ограничивает области её применения.

В опубликованных ранее исследованиях, касающихся комплексной очистки фосфорной кислоты методом осаждения [4, 5], показано, что ключевым фактором в достижении высоких степеней очистки является разрушение содержащихся в кислоте комплексных соединений, характеризующихся высокой химической стабильностью. Литературные данные о содержании в экстракционной фосфорной кислоте комплексных соединений, их качественном составе и механизмах образования практически отсутствуют, что обуславливает необходимость их систематизации, поиска методов анализа и идентификации. Важность разработки подходов, связанных с определением вещественного состава экстракционных фосфорных кислот, связана не только получением новых научных данных, но также и с практическим применением в решении вопросов очистки от содержащихся в ней примесей.

Результаты исследований

Промышленный процесс получения экстракционной фосфорной кислоты состоит из стадий разложения фосфорсодержащего сырья (апатитов и фосфоритов) смесью серной и фосфорной кислот, фильтрации суспензии и упарки получаемой фосфорной кислоты с целью повышения её концентрации.

Существенная гетерогенность в химическом и минералогическом составе исходных видов фосфатного сырья (табл. 1) при разных оптимальных условиях их разложения определяет различия в составе получаемых кислот (табл. 2), а также разнообразие форм содержащихся в кислоте комплексных соединений.

Таблица 1

Химический состав различных видов фосфатного сырья

Компонент	Содержание в зависимости от вида фосфатного сырья, мас. %					
	апатиты		фосфориты			
	кировский	ковдорский	Марокко	Алжир	Сирия	Иордания
P ₂ O ₅ общ	39,16	38,35	31,23	29,41	30,59	31,88
CaO	50,32	52,96	49,17	50,10	49,37	48,95
MgO	0,09	2,58	0,59	0,0076	0,54	0,26
Al ₂ O ₃	1,63	1,24	1,95	1,30	Отс.	Отс.
Fe ₂ O ₃	0,54	0,43	0,28	0,38	0,31	0,38
Na ₂ O	0,29	0,11	0,48	1,20	0,58	0,37
K ₂ O	0,032	0,007	0,11	0,08	0,065	0,034
CO ₂	Отс.	2,50	3,86	6,32	3,25	2,08
SO ₃	0,10	0,20	0,95	2,75	1,11	0,84
F	3,27	4,72	3,73	3,40	3,27	3,33
Cl	0,16	0,056	0,0057	0,0044	0,094	0,05
H ₂ O	0,22	0,20	1,76	1,20	1,09	0,87
SiO ₂	1,00	0,21	4,16	0,64	9,74	9,43
н. о. в HCl	0,19	0,64	3,07	1,02	1,09	6,43

Фосфорная кислота, получаемая сернокислотной экстракцией природных фосфатов, содержит суммарно от 5 до 15 мас. % примесей, имеющих следующий качественный состав:

- катионы: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8^-$, NH_4^+ и др.;
- анионы: SO_4^{2-} , HSO_4^- , F^- , SiF_6^{2-} , HF_2^- , CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , AsO_4^{3-} и др.

Таблица 2

Химический состав экстракционных и упаренных фосфорных кислот,
произведённых из различных видов фосфатного сырья

Компонент	Содержание в зависимости от вида фосфатного сырья, мас. %					
	кировский апатит		фосфориты Марокко		фосфориты Сирии	
	ЭФК	УЭФК	ЭФК	УЭФК	ЭФК	УЭФК
P_2O_5 общ	24,2	48,6	24,3	49,1	24,6	50,2
CaO	0,48	0,95	0,39	0,98	0,33	0,85
MgO	0,06	0,10	0,14	0,78	0,36	0,62
Al_2O_3	0,60	0,91	0,43	0,83	0,21	0,54
Fe_2O_3	0,39	0,51	0,20	0,36	0,21	0,42
Na_2O	0,09	0,30	0,22	0,37	0,18	0,27
K_2O	0,05	0,09	0,06	0,16	0,03	0,12
SO_3	2,11	3,84	2,04	4,71	2,69	4,25
F	2,07	1,13	2,97	2,02	1,71	0,72

Сложность описания процессов комплексообразования в растворах экстракционных фосфорных кислот заключается в поливариантности их качественного и количественного состава, связанной как с исходным сырьём, так и с непрерывно протекающими физико-химическими процессами на стадии её хранения. Образование комплексных соединений осуществляется на всех стадиях получения фосфорной кислоты, основное количество которых формируется при её концентрировании и разложении фосфатного сырья.

Опираясь на данные об ионно-молекулярном составе раствора ортофосфорной кислоты при различных её концентрациях, в общем случае он представлен: H^+ , H_2PO_4^- , $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8^-$, H_3PO_4 , $\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8$, а также на данные о содержании примесей, установление точных механизмов образования комплексных соединений представляется трудноосуществимым из-за отсутствия практических методов определения качественного состава комплексных соединений в столь сложных системах.

Анализ литературных данных показывает, что в качестве комплексообразователей в растворах экстракционных фосфорных кислот могут выступать ионы алюминия и железа и (в меньшей степени, ввиду их низкого содержания) ионы кобальта, никеля, марганца, хрома и других поливалентных металлов. В качестве лигандов преимущественно выступают фторид и серосодержащие анионы.

Из приведённых примесей (см. табл. 2) наиболее опасными являются соединения фтора, из-за токсического действия на живые организмы и расширения термодинамических границ загрязнения фосфорной кислоты катионами металлов вследствие образования прочных фторсодержащих комплексов. Фтор содержится в экстракционной фосфорной кислоте преимущественно в виде: кремнефтористоводородной кислоты и её соединений — $\text{Fe}_2(\text{SiF}_6)_3$, FeSiF_6 , $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$, Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 и др.; фторидов — HF , SiF_4 , NaF , CaF_2 , AlF_3 и др.; фторфосфорных кислот — $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$, $\text{H}_2\text{PO}_2\text{F}_2$; комплексных фторидов Fe и Al — FeF_{3-x}^{x+} , AlF_{3-x}^{x+} ; солей $\text{Me}_n(\text{H}_2\text{PO}_4)_x\text{F}_y(\text{PO}_3\text{F})_z(\text{H}_2\text{O})_k$ (где Me — Ca, Fe, Al), характеризующихся высокой химической стабильностью.

Серосодержащие соединения присутствуют в виде сульфат- и гидросульфат-ионов, соединений типа MeSO_4 , $\text{Me}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Me}(\text{HSO}_4)_3$, $\text{MeF}_n(\text{HSO}_4)_m$, где Me — Ca, Mg, Fe, Al, Ni, Ti, Mn, Zn и др.

В процессе концентрирования фосфорной кислоты происходит её частичное дефторирование за счёт десорбции легколетучих HF и SiF_4 , образующихся при частичном разрушении гексафторкремниевой кислоты и соединений комплексного типа — $\text{MeF}(\text{HSO}_4)_2$, MeF_2HSO_4 , $(\text{Me})_2(\text{SiF}_6)_3$, $\text{MeF}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ и др., где Me — Al , Fe (III).

На основании экспериментальных и литературных данных очистка экстракционных фосфорных кислот от серосодержащих соединений до технической и пищевой квалификации при использовании соединений кальция невозможна, что объясняется частичной растворимостью сульфата кальция в системе $\text{CaSO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$. Достижение глубокой степени очистки от серосодержащих соединений методом осаждения возможно с использованием в качестве осадителя соединений стронция [6].

В литературе имеется ряд данных по обессульфачиванию экстракционной фосфорной кислоты, произведённой из апатитовых концентратов различных месторождений, и фосфорных кислот, предварительно очищенных методом жидкостной экстракции, однако сведения отсутствуют применительно к кислоте, произведённой на основе фосфоритов.

Проведённые исследования по очистке фосфорной кислоты карбонатом стронция, полученной из фосфоритов Марокко и Сирии при оптимальных условиях технологического режима, показали принципиальные различия по сравнению с имеющимися данными, полученными на основе кислоты, произведённой из апатитов Кировского месторождения. Так, достигается схожая степень обессульфачивания, как и при использовании кальцийсодержащих реагентов, что позволяет сделать предположение о различии качественного состава фосфорных кислот, произведённых из различных видов фосфатного сырья, а именно устойчивых комплексных соединений переменного состава, препятствующих образованию сульфата стронция.

Выводы

Состав комплексных соединений и механизмы их образования напрямую зависят от вида перерабатываемого на экстракционную фосфорную кислоту сырья (из-за различий в химическом и минералогическом составе) и от условий проведения технологического режима кислотного разложения и концентрирования фосфорных кислот. Приведённые в работе данные о качественном составе комплексных соединений и их систематизация показывают всю сложность и поливариантность растворов экстракционных фосфорных кислот.

Высокая химическая стабильность фтор- и серосодержащих комплексов железа и алюминия, обуславливает необходимость разработки методов их селективного разрушения с образованием свободных ионов для их применения в решении вопросов очистки кислоты.

Список источников

1. Feki M., Fourati M., Chaabouni M. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction liquid-liquid equilibrium at 25 and 40 °C of the system water phosphoric acid-methylisobutylketone // Canadian J. Chemical Engineering. 1994. Vol. 72 (5). P. 939–944.
2. Исследование процесса получения очищенной фосфорной кислоты пищевой квалификации / В. М. Лембриков [и др.] // Труды НИУИФ: к 100-летию основания института: в 2 т. Т. 1. Вологда: Древности Севера, 2019. С. 228–240.
3. Хромов С. В. Разработка технологии глубокой очистки экстракционной фосфорной кислоты комбинированным методом: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. Иваново, 2005. 181 с.
4. Комплексная очистка экстракционной фосфорной кислоты методом осаждения / О. Б. Дормешкин [и др.] // Сборник научных статей XXVII Междунар. науч.-практ. конф. «Инновация-2023». Ташкент, 2023. С. 294–297.
5. Особенности очистки экстракционной фосфорной кислоты от фторсодержащих соединений комбинированным методом / М. С. Мохорт [и др.] // Сборник статей республиканской науч.-практ. конф. «Перспективы развития инновационных технологий производства неорганических веществ и материалов в условиях глобализации». Ташкент, 2023. С. 389.
6. Злобина Е. П. Очистка экстракционной фосфорной кислоты от сульфат-ионов соединениями стронция: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. М., 2004. 139 с.

References

1. Feki M., Fourati M., Chaabouni M. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction liquid-liquid equilibrium at 25 and 40°C of the system water phosphoric acid-methylisobutylketone. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1994. Vol. 72 (5), pp. 939–944.
2. Lembrikov V. M., Tokmakova T. V., Volkova M. N., Burkov A. M. Issledovanie protsessa polucheniya ochishchennoy fosfornoj kisloty pishchevoy kvalifikatsii [Study of the process of obtaining purified phosphoric acid of food grade]. *Trudy NIUIF: k 100-letiyu osnovaniya instituta: v 2 t.* [Proceedings of NIUIF: to the 100th anniversary of the founding of the institute], Vologda, Drevnosti Severa, 2019, Vol. 1, pp. 228–240. (In Russ.).
3. Khromov S. V. *Razrabotka tekhnologii glubokoy ochistki ekstraktsionnoy fosfornoj kisloty kombinirovannym metodom. Diss. kand. tekhn. nauk.* [Development of technology for deep purification of wet phosphoric acid using a combined metho. PhD (Engineering) diss.]. Ivanovo, 2005, 181 p.
4. Dormeshkin O. B., Gauryliuk A. N., Mokhart M. S., Byshyk A. A. Kompleksnaya ochistka ekstraktsionnoy fosfornoj kisloty metodom osazhdeniya [Complex purification of wet phosphoric acid by precipitation]. *Sbornik nauchnykh statey XXVII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii "Innovatsiya-2023"* [Collection of scientific articles of the XXVII International Scientific and Practical Conference "Innovation-2023"]. Tashkent, 2023, pp. 294–297.
5. Mokhart M. S., Byshyk A. A., Dormeshkin O. B., Gauryliuk A. N. Osobennosti ochistki ekstraktsionnoy fosfornoj kisloty ot ftorsoderzhashchikh soedineniy kombinirovannym metodom [Features of purification of wet phosphoric acid from fluorine-containing compounds using a combined method]. *Sbornik statey respublikanskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii "Perspektivy razvitiya innovatsionnykh tekhnologiy proizvodstva neorganicheskikh veshchestv i materialov v usloviyakh globalizatsii"* [Collection of articles of the republican scientific and practical conference "Prospects for the development of innovative technologies for the production of inorganic substances and materials in the context of globalization"]. Tashkent, 2023, pp. 389.
6. Zlobina E. P. *Ochistka ekstraktsionnoy fosfornoj kisloty ot sul'fat-ionov soedineniyami strontsiya. Diss. kand. tekhn. nauk.* [Purification of wet phosphoric acid from sulfate ions with strontium compounds. PhD (Engineering) diss.]. Moscow, 2004, 139 p.

Информация об авторах

М. С. Мохорт — аспирант;

А. А. Бышик — магистрант;

О. Б. Дормешкин — доктор технических наук, профессор;

А. Н. Гаврилюк — кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой.

Information about the authors

M. S. Mokhart — Postgraduate Student;

A. A. Byshyk — Master's Degree Student;

O. B. Dormeshkin — Dr. Sc. (Engineering), Professor;

A. N. Gauryliuk — PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 62-757.73
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.050

ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРОТИВООБРАСТАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

**Андрей Алексеевич Мосунов¹, Павел Андреевич Мutowкин²,
Юрий Олегович Веляев³, Алексей Дмитриевич Дегтяр⁴**

^{1–4}Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия

¹aamosunov@sevsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1390-5832>

²pasha.mutovkin2001@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-1225-7577>

³velyaevyo@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0372-2458>

⁴addegtyar@sevsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8994-7185>

Аннотация

Разработаны полимерные составы на основе акрилатной и эпоксидной смол, канифоли, полиуретановых связующих и др., а также органической основы эмали РК-Marine с добавлением наночастиц металлов и их оксидов для создания противообрастающих покрытий для кораблей, судов и гидротехнических сооружений. Проведены исследования физико-механических свойств полученных покрытий, а именно получены коэффициенты трения как этап общего исследования эффективности составов. Приведены результаты полученных статического и динамического коэффициентов трения образцов, показывающие, что составы с добавлением наночастиц могут быть конкурентоспособными по сравнению с уже успешно использующимися коммерческими антиобрастающими красками.

Ключевые слова:

противообрастающее покрытие, наночастицы, динамический и статический коэффициенты трения

Благодарности:

научно-исследовательской лаборатории «Молекулярная и клеточная биофизика» Института перспективных исследований Севастопольского государственного университета за предоставленный доступ к оборудованию для проведения измерений.

Для цитирования:

Получение гибридных полимерных матриц для создания противообрастающих покрытий и изучение их физико-механических свойств / А. А. Мосунов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 302–307. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.050.

Original article

OBTAINING HYBRID POLYMER MATRIXES FOR THE CREATION OF ANTIFOULING COATINGS AND STUDYING THEIR PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES

Andrey A. Mosunov¹, Pavel A. Mutovkin², Yuri O. Velyaev³, Alexey D. Degtyar⁴

^{1–4}Sevastopol State University, Sevastopol, Russia

¹aamosunov@sevsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1390-5832>

²pasha.mutovkin2001@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-1225-7577>

³velyaevyo@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0372-2458>

⁴addegtyar@sevsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8994-7185>

Abstract

Polymer compositions have been developed based on acrylate and epoxy resins, rosin, polyurethane binders, etc., as well as the organic base of PK-Marine enamel with the addition of metal nanoparticles and their oxides to create anti-fouling coatings for ships, vessels and hydraulic structures. Studies of the physical and mechanical properties of the resulting coatings were carried out, namely, friction coefficients were obtained as a stage in a general study of the effectiveness of the compositions. The results of the obtained static and dynamic coefficients of friction of the samples are presented, showing that compositions with the addition of nanoparticles can be competitive in comparison with commercial antifouling paints already successfully used.

Keywords:

antifouling coating, nanoparticles, dynamic and static coefficients of friction

Acknowledgements:

the Scientific Research Laboratory "Molecular and Cellular Biophysics" of the Institute for Advanced Studies of Sevastopol State University for providing access to measurement equipment.

For citation:

Obtaining hybrid polymer matrixes for the creation of antifouling coatings and studying their physical and mechanical properties / A. A. Mosunov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 302–307. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.050.

Введение

Во время эксплуатации гидротехнические сооружения [1], корабли и суда [2–5] подвергаются воздействию различных факторов окружающей среды: механическому и химическому воздействию воды, ветра, взаимодействию между собой при стоянке и швартовке [6]. В этой связи необходимы меры по защите корпусов и сооружений. Одной из таких мер является нанесение на поверхность специальных красок, к которым предъявляется ряд требований по части адгезии к окрашенной поверхности, упругости, прочности к внешнему воздействию, износостойкости, эффективности против процессов обрастания [7].

Существует несколько типов таких красок:

- SMT (Soluble Matrix Type Paints) — основаны на использовании в качестве плёнкообразователя канифоли;
- TBT-free (Selfpolishing) — системы на основе акрилатов меди, кремния или цинка, без канифоли, без трибутилолова (TBT);
- Non-Stick — противообрастающие покрытия на основе кремний- или фторсодержащих полимеров с низким модулем упругости [8].

В качестве органической матрицы в нашей работе использовались составы, изготовленные на основе акрилатной и эпоксидной смол, канифоли, полиуретановых связующих и др., а также органической основы эмали РК-Marine с заменой стандартных антиобрастающих компонентов на исследуемые наночастицы. Широкий ассортимент органических связующих создал определённые сложности при проведении экспериментов и анализе полученных результатов. В качестве противообрастающих агентов использовались следующие наночастицы: ZnO-FeZnO, CuO-FeCuO, ZnTi₂O₄-ZnO, ZnTi₂O₄-TiO₂ и Ag-TiO₂. Процентное содержание антиобрастающего агента составляло 10–20 % по массе. Выбор массовой доли наночастиц в краске обусловлен тем, что добавление менее 10 % наночастиц не создаёт значимого антиобрастающего эффекта на поверхности, что приводит к уменьшению эффективности краски. С другой стороны, добавление более 20 % наночастиц может привести к их агломерации, которая увеличивает шероховатость поверхности и способствует росту биообрастания [9]. Высокое содержание наночастиц в составе также приводит к повышению скорости его отверждения вплоть до невозможности нанесения на защищаемую поверхность. Синтез наночастиц проводился нашими коллегами из Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск [10–14].

Цель данной работы — определение коэффициентов трения противообрастающих покрытий с добавлением различных наночастиц, так как шероховатость поверхности, влияющая на коэффициент трения, является одним из факторов, стимулирующим на процессы развития плёнки обрастания.

Методы исследования

Для сравнения физико-механических свойств различных составов с наночастицами, противообрастающей эмалью «Биопласт-52» (Эмаль «Биопласт-52». 2017. Технические условия. ТУ 20.30.12.130-002-03218320-2017. Дата введения 05.09.2017 г.), а также контрольными образцами были получены статический и динамический коэффициенты трения пластин. В качестве контрольного образца использовались пластины с органической матрицей без наночастиц. Размер пластин составлял 5,5×2,0×0,3 см.

Изучение физико-механических свойств покрытия проводилось с использованием машины трения Labthink MXD-02. Метод измерений — ASTM D1894 — международный стандарт для определения коэффициента трения пластиковых плёнок и листового материала [15].

Результаты исследований

На первом этапе работы были изготовлены образцы, покрытые составом, имеющим в качестве органической матрицы акрилатную и эпоксидную смолы, канифоль, полиуретановые связующие, а в качестве антиобрастающего агента — весь набор исследуемых наночастиц. Значения динамического и статического коэффициента трения этих образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Динамический и статический коэффициент трения образцов (1-й этап)

Образец	Статический коэффициент	Динамический коэффициент
Биопласт-52	$0,128 \pm 0,009$	$0,073 \pm 0,004$
Контроль	$0,132 \pm 0,004$	$0,141 \pm 0,001$
ZnO-FeZnO	$0,170 \pm 0,011$	$0,128 \pm 0,007$
CuO-FeCuO	$0,154 \pm 0,021$	$0,144 \pm 0,017$
ZnTi ₂ O ₄ -ZnO	$0,183 \pm 0,010$	$0,170 \pm 0,008$
ZnTi ₂ O ₄ -TiO ₂	$0,169 \pm 0,006$	$0,153 \pm 0,005$
Ag-TiO ₂	$0,147 \pm 0,002$	$0,122 \pm 0,005$

Наименьшие значения статического и динамического коэффициентов трения (см. табл. 1) получены для образца, покрытого краской Биопласт-52 ($0,128 \pm 0,009$; $0,073 \pm 0,004$ соответственно), в то время как наибольшие — зарегистрированы для образца с добавлением наночастиц ZnTi₂O₄-ZnO ($0,183 \pm 0,010$; $0,170 \pm 0,008$). Наиболее близкие результаты к покрытию Биопласт-52 среди созданных нами продемонстрировали составы, содержащие наночастицы CuO-FeCuO и Ag-TiO₂. Если учесть, что коэффициент трения имеет корреляцию с микроскопической морфологией поверхности, можно высказать гипотезу о том, что покрытия, имеющие наименьшие коэффициенты трения, будут лучше противостоять процессу возникновения плёнки обрастания за счёт своей гладкости, которая может препятствовать прикреплению организмов-обрастателей.

Результаты натурного биологического эксперимента, поставленного в Севастопольской бухте Чёрного моря (данные готовятся к публикации в профильном журнале), показывают, что коммерческая эмаль «Биопласт-52» демонстрирует высокую эффективность в борьбе с организмами-обрастателями, что свидетельствует о её потенциальной прочности и устойчивости к биологическим организмам в реальных условиях эксплуатации. Поскольку краски с использованием наночастиц CuO-FeCuO и Ag-TiO₂ показали сопоставимые с эмалью «Биопласт-52» результаты в эксперименте на машине трения, это дало нам основание ожидать сопоставимого эффекта и в натурном эксперименте.

На втором этапе эксперимента отобранные наночастицы были помещены в концентрации 10 % по массе в органические матрицы, используемые при изготовлении коммерческих красок РК-Marine и Биопласт-52. В качестве контрольных образцов были использованы пластины, покрытые этими основами без добавления наночастиц. Также были определены статические и динамические коэффициенты трения для приготовленных таким образом образцов. Полученные результаты эксперимента для покрытия на основе эмали РК-Marine, в силу их нестабильности при наборе статистики, нельзя использовать для анализа. Данные по остальным образцам собраны в табл. 2, её анализ позволяет сделать вывод о том, что введение в основу, используемую для приготовления эмали «Биопласт-52», наночастиц Ag-TiO₂ и CuO-FeCuO повышает коэффициент трения по сравнению с контролем и самой эмалью. Таким образом, можно сделать предположение, что необходимо дополнительно отработать технологию введения наночастиц в органическую основу для снижения коэффициента трения и повышения гладкости покрытия.

Таблица 2

Динамический и статический коэффициент трения образцов (2-й этап)

Образец	Статический коэффициент	Динамический коэффициент
(Биопласт основа) Контроль	$0,217 \pm 0,004$	$0,212 \pm 0,001$
Биопласт основа + Ag-TiO ₂	$0,281 \pm 0,008$	$0,297 \pm 0,001$
Биопласт основа + CuO-FeCuO	$0,331 \pm 0,074$	$0,390 \pm 0,034$
Биопласт-52	$0,216 \pm 0,013$	$0,206 \pm 0,001$

Выводы

Были получены полимерные составы на основе акрилатной и эпоксидной смол, канифоли, полиуретановых связующих и др., а также органической основы эмали РК-Marine с добавлением наночастиц для создания противообрастающих покрытий для кораблей, судов и гидротехнических сооружений. Согласно результатам исследования статических и динамических коэффициентов трения образцов, наименьшие значения у образца, покрытого эмалью «Биопласт-52», наивысшие — у образца с добавлением наночастиц ZnTi₂O₄-ZnO в органической основе эмали «Биопласт-52» без антиобрастающего агента. Из проведённых исследований следует, что покрытия, содержащие наночастицы CuO-FeCuO и Ag-TiO₂, обладают схожими физико-механическими параметрами с покрытием «Биопласт-52». Связь между коэффициентом трения покрытия и его морфологией позволяет предположить, что покрытия с более гладкой поверхностью могут эффективнее предотвращать возникновение обрастания, что делает целесообразным дальнейшее исследование именно этих композитных составов.

Список источников

1. Dafforn K. A., Lewis J. A., Johnston E. L. Antifouling strategies: History and regulation, ecological impacts and mitigation // Mar. Pollut. Bull. 2011. Vol. 62. P. 453–465.
2. Lejars M., Margaillan A., Bressy C. Fouling release coatings: A nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. P. 4347–4390.
3. Schultz M. P. Effects of coating roughness and biofouling on ship resistance and powering // Biofouling. 2007. Vol. 23. P. 331–341.
4. Research progress on the collaborative drag reduction effect of polymers and surfactants / Y. Q. Gu [et al.] // Materials. 2020. Vol. 13. P. 444.
5. Characteristics on drag reduction of bionic jet surface based on earthworm's back orifice jet / Y. Q. Gu [et al.] // Acta Phys. Sin. 2015. Vol. 64.
6. Callow M. E., Callow J. E. Marine biofouling: A sticky problem // Biologist. 2002. Vol. 49, No. 1. P. 10–14.
7. Antifouling evaluation of extracts from Red Sea soft corals against primary biofilm and biofouling / Y. A. A. Soliman [et al.] // Asian Pacific J. Tropical Biomedicine. 2017. Vol. 7, No. 11. P. 991–997.
8. Recent Developments and Practical Feasibility of Polymer-Based Antifouling Coatings / A. M. Maan [et al.] // Adv. Funct. Mater. 2020. Vol. 30. P. 1–30.
9. Lehaitre M., Compere C. Biofouling and underwater measurements // Real-Time Coastal Observing Systems for Marine Ecosystem Dynamics and Harmful Algal Blooms: Theory, Instrumentation and Modelling. Paris: UNESCO Publishing, 2008. P. 1–24.
10. New PMMA-Based Hydroxyapatite/ZnFe₂O₄/ZnO Composite with Antibacterial Performance and Low Toxicity / O. V. Bakina [et al.] // Biomimetics. 2023. Vol. 8, No. 6. P. 1–15.
11. Electroexplosive synthesis of composite ZnO/ZnFe₂O₄/Zn nanoparticles with photocatalytic and antibacterial activity / O. V. Bakina [et al.] // Materials Science in Semiconductor Processing. 2022. Vol. 152. P. 1–8.
12. Antibacterial Properties of PMMA Functionalized with CuFe₂O₄/Cu₂O/CuO Nanoparticles / E. A. Glazkova [et al.] // Coatings. 2022. Vol. 12, No. 7. P. 1–13.

13. Copper ferrite/copper oxides (I, II) nanoparticles synthesized by electric explosion of wires for high performance photocatalytic and antibacterial applications / E. A. Glazkova [et al.] // *Materials Science and Engineering B*. 2022. Vol. 283. P. 1–7.
14. Silver-Containing Bicomponent Nanoparticles: Relationship between Morphology and Electrokinetic Potential / M. I. Lerner [et al.] // *Colloid J*. 2023. Vol. 85. P. 520–530.
15. Campo E. A. Selection of polymeric materials: how to select design properties from different standards. 2007.

References

1. Dafforn K. A., Lewis J. A., Johnston E. L. Antifouling strategies: History and regulation, ecological impacts and mitigation. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, Vol. 62, pp. 453–465.
2. Lejars M., Margaillan A., Bressy C. Fouling release coatings: A nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings. *Chemical Reviews*, 2012, Vol. 112, pp. 4347–4390.
3. Schultz M. P. Effects of coating roughness and biofouling on ship resistance and powering. *Biofouling*, 2007, Vol. 23, pp. 331–341.
4. Gu Y. Q., Yu S. W., Mou J. G., Wu D. H., Zheng S. H. Research progress on the collaborative drag reduction effect of polymers and surfactants. *Materials*, 2020, Vol. 13, pp. 444.
5. Gu Y. Q., Mou J. G., Dai D. S., Zheng S. H., Jiang L. F., Wu D. H., Ren Y., Liu F. Q. Characteristics on drag reduction of bionic jet surface based on earthworm's back orifice jet. *Acta Physica Sinica*, 2015, Vol. 64.
6. Callow M. E., Callow J. E. Marine biofouling: A sticky problem. *Biologist*, 2002, Vol. 49, No. 1, pp. 10–14.
7. Soliman Y. A. A., Brahim A. M., Moustafa A. H., Hamed M. A. F. Antifouling evaluation of extracts from Red Sea soft corals against primary biofilm and biofouling. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 2017, Vol. 7, No. 11, pp. 991–997.
8. Maan A. M. C., Hofman A. H., de Vos W. M., Kamperman M. Recent Developments and Practical Feasibility of Polymer-Based Antifouling Coatings. *Advanced Functional Materials*, 2020, Vol. 30, pp. 1–30.
9. Lehaitre M., Compere C. Biofouling and underwater measurements. *Real-Time Coastal Observing Systems for Marine Ecosystem Dynamics and Harmful Algal Blooms: Theory, Instrumentation and Modelling*. Paris, UNESCO Publishing, 2008, pp. 1–24.
10. Bakina O. V., Svarovskaya N., Ivanova L., Glazkova E. A., Rodkevich N., Evstigneev V. P., Evstigneev M. P., Mosunov A. A., Lerner M. I. New PMMA-Based Hydroxyapatite/ZnFe₂O₄/ZnO Composite with Antibacterial Performance and Low Toxicity. *Biomimetics*, 2023, Vol. 8, No. 6, pp. 1–15.
11. Bakina O. V., Glazkova E. A., Rodkevich N., Mosunov A. A., Chzhou V. R., Lerner M. I. Electroexplosive synthesis of composite ZnO/ZnFe₂O₄/Zn nanoparticles with photocatalytic and antibacterial activity. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, Vol. 152, pp. 1–8.
12. Glazkova E. A., Bakina O. V., Rodkevich N. G., Mosunov A. A., Evstigneev M. P., Evstigneev V. P., Klimenko V., Lerner M. I. Antibacterial Properties of PMMA Functionalized with CuFe₂O₄/Cu₂O/CuO Nanoparticles. *Coatings*, 2022, Vol. 12, No. 7, pp. 1–13.
13. Glazkova E. A., Bakina O. V., Rodkevich N. G., Mosunov A. A., Vornakova E. A., Chzhou V. R., Lerner M. I. Copper ferrite/copper oxides (I, II) nanoparticles synthesized by electric explosion of wires for high performance photocatalytic and antibacterial applications. *Materials Science and Engineering B*, 2022, Vol. 283, pp. 1–7.
14. Lerner M. I., Bakina O. V., Kazantsev S. O., Glazkova E. A., Svarovskaya N. V. Silver-Containing Bicomponent Nanoparticles: Relationship between Morphology and Electrokinetic Potential. *Colloid Journal*, 2023, Vol. 85, pp. 520–530.
15. Campo E. A. Selection of polymeric materials: how to select design properties from different standards. 2007.

Информация об авторах

А. А. Мосунов — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;

П. А. Мутовкин — магистрант;

Ю. О. Веляев — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

А. Д. Дегтяр — старший преподаватель.

Information about the authors

A. A. Mosunov — PhD (Physics and Mathematics), Leading Researcher;

P. A. Mutovkin — Master's Degree Student;

Y. O. Velyaev — PhD (Engineering), Senior Researcher;

A. D. Degtyar — Senior Lecturer.

Статья поступила в редакцию 15.03.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 15.03.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 658.567.1
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.051

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЦИНКА ИЗ РАСТВОРА С ПОМОЩЬЮ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СОРБЕНТА

Диана Вячеславовна Мытько¹, Людмила Анатольевна Шибeka²

^{1,2}Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

¹dianamytko1@gmail.com

²Shibekal@mail.ru

Аннотация

Приведены результаты изучения процессов извлечения ионов цинка из раствора с помощью целлюлозосодержащего сорбента (пыли зерновой). Установлено, что процесс сорбции ионов цинка из водной среды сорбентами на основе пыли зерновой может быть описан с помощью трёх зависимостей: уравнения адсорбции Фрейндлиха (для диапазонов равновесных концентраций ионов металла 0,001–0,014 моль/дм³ и 0,015–0,0195 моль/дм³), мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра (0,014–0,015 моль/дм³) и полимолекулярной адсорбции Брауна, Эммета и Теллера (БЭТ) (0,0195–0,0271 моль/дм³).

Показано, что в качестве механизмов связывания ионов цинка образцами пыли зерновой выступают ионный обмен с участием карбо- и гидроксильных групп, а также физическая адсорбция.

Ключевые слова:

сорбент, сорбционная ёмкость, отходы, пыль зерновая, сорбция, целлюлозосодержащий материал, тяжёлый металл, цинк

Для цитирования:

Мытько Д. В., Шибeka Л. А. Изучение процессов извлечения ионов цинка из раствора с помощью целлюлозосодержащего сорбента // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 308–313. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.051.

Original article

STUDY OF ZINC ION EXTRACTION PROCESSES FROM A CELLULOSE CONTAINING SORBENT SOLUTION

Dziyana V. Mytsko¹, Ludmila A. Shibeka²

^{1,2}Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

¹dianamytko1@gmail.com

²Shibekal@mail.ru

Abstract

The results of studying the processes of extraction of zinc ions from the solution with the help of a cellulose-containing sorbent (grain dust) are given. It has been determined that the sorption process of zinc ions from aqueous media by grain dust-based sorbents can be described using three dependencies: Freundlich adsorption equations (for equilibrium metal ion concentration ranges of 0,001–0,014 mol/dm³ and 0,015–0,0195 mol/dm³), Langmuir monomolecular adsorption (0,014–0,015 mol/dm³) and Brown, Emmet and Teller polymolecular adsorption (0,0195–0,0271 mol/dm³). It is shown that ionic exchange with participation of carboxyl and hydroxyl groups, as well as physical adsorption act as mechanisms for bonding zinc ions with grain dust samples.

Keywords:

sorbent, sorption capacity, waste, grain dust, sorption, cellulosic material, heavy metal, zinc

For citation:

Mytsko D. V., Shibeka L. A. Study of zinc ion extraction processes from a cellulose containing sorbent solution // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 308–313. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.051.

Введение

Вода играет важную роль в жизни человека, она находит применение в различных сферах — бытовой, производственной и сельскохозяйственной. Без воды невозможна жизнь растений и животных. Современный этап развития цивилизации характеризуется повсеместным загрязнением

и истощением природных вод. Это обусловлено поступлением в водные экосистемы в составе сточных вод и атмосферных осадков различных химических веществ: нефтепродуктов, нитратов, фосфатов, поверхностно-активных веществ, ионов тяжёлых металлов, ядохимикатов и др. Дефицит чистой пресной воды на планете является глобальной экологической проблемой.

К числу соединений, оказывающих большую опасность для живых организмов, относятся тяжёлые металлы. Они не разлагаются в природных водах, могут сохраняться в них в течение длительного времени, включаться в пищевые цепи, мигрировать в сопредельные среды и др. Это вызывает необходимость совершенствования механизма охраны водных ресурсов.

С учётом того что со сточными водами от многих промышленных объектов в водные экосистемы сбрасываются соединения тяжёлых металлов, совершенствование системы очистки стоков — одна из приоритетных задач. На сегодняшний день адсорбционный метод является одним из результативных методов очистки сточных вод от указанных соединений. При правильном подборе сорбента эффективность его применения на практике может достигать 95 % и более [1]. Ограниченность использования сорбционного метода очистки зачастую обусловлена высокой стоимостью сорбционных материалов. Для получения дешёвых и доступных сорбентов всё чаще внимание исследователей обращено в сторону отходов производства и потребления. Значительную часть сорбционных материалов получают из целлюлозосодержащих отходов растительного происхождения, таких как стебли топинамбура, кора деревьев, древесные опилки и др. [2–6].

Исследования последних лет показали, что использование этих отходов в качестве сорбентов позволяет обеспечить высокую степень извлечения ионов тяжёлых металлов из водной среды. Данные материалы обладают селективностью в отношении отдельных соединений, не требуют дополнительной обработки перед использованием, при отсутствии возможности регенерации после применения могут быть подвержены термическому обезвреживанию.

Цель работы — изучение механизма извлечения ионов цинка из раствора с помощью целлюлозосодержащего сорбента, полученного на основе пыли зерновой.

Материалы и методы

В качестве объекта исследований выступали отходы пыли зерновой, образующейся на одном из промышленных предприятий по производству солода. В соответствии с классификатором отходов, образующихся в Республике Беларусь [7], пыль зерновая относится к четвёртому классу опасности. Невысокий класс опасности отхода позволяет рассматривать его в качестве вторичного материального ресурса для применения в процессах водоочистки.

В работе изучались сорбционные свойства пыли зерновой в отношении содержащихся в водной среде ионов цинка. Исследование сорбционных свойств образца отхода проводили в статических условиях на модельных сточных водах, содержащих ионы цинка (Zn^{2+}) в различных концентрациях. Исходное содержание ионов цинка в пробе изменялось в диапазоне начальных концентраций от 0,0015 до 0,0459 моль/дм³.

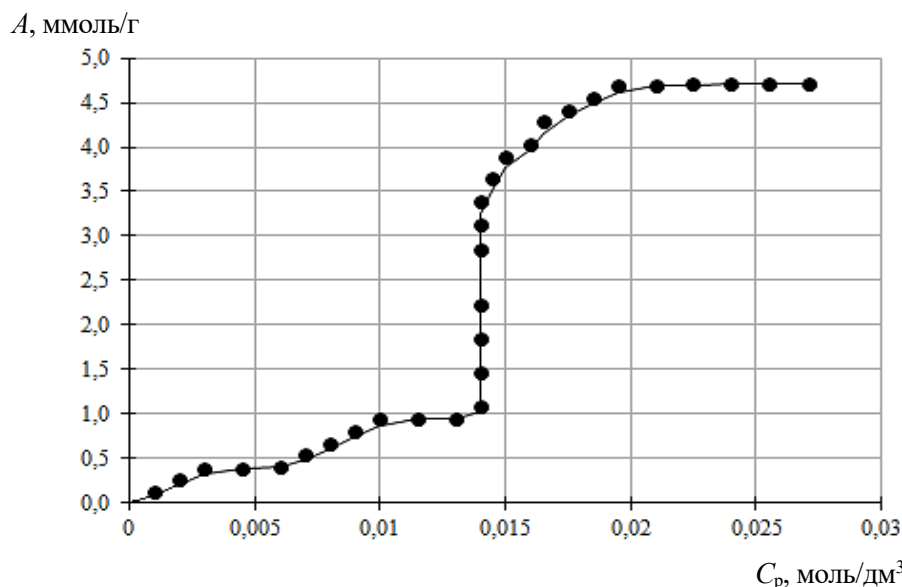
При изучении сорбционной ёмкости отхода навеску зерновой пыли помещали в химический стакан, куда вносили определённый объём раствора, содержащего ионы цинка. Содержание сорбента составляло 4 г/дм³. Пробу перемешивали в течение 60 мин, далее смесь фильтровали. Полученный фильтрат использовали для определения содержания ионов металла в пробе. Концентрацию ионов цинка в растворе определяли титриметрическим методом [8]. Полученные данные использовали при расчёте сорбционной ёмкости исследуемого образца по формуле

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где A — величина адсорбции, моль/г; C_0 — начальная концентрация ионов цинка в растворе, моль/дм³; C_p — равновесная концентрация ионов цинка в растворе, моль/дм³; V — объём раствора, дм³; m — масса навески сорбента, г.

Результаты исследований

По результатам исследования сорбционных свойств отхода построена изотерма адсорбции ионов цинка из водной среды. Изотерма адсорбции ионов цинка сорбентом (пылью зерновой), отражающая изменение сорбционной ёмкости сорбента (A , ммоль/г) относительно равновесной концентрации металла в воде (C_p , моль/дм³), представлена ниже.



Изотерма адсорбции ионов цинка сорбентом (пыль зерновая)

Из представленной зависимости видно, что в ходе изотермы имеет место несколько перегибов. В ряде диапазонов равновесных концентраций ионов цинка наблюдается увеличение сорбционной ёмкости образца: 0,001–0,003 моль/дм³ (что соответствует исходному содержанию ионов металла в пробе 0,0015–0,0046 моль/дм³), 0,006–0,01 моль/дм³ (при исходном содержании ионов металла в растворе 0,0076–0,0138 моль/дм³), 0,014–0,0195 моль/дм³ (исходное содержание цинка в среде 0,0184–0,0382 моль/дм³). Обращает на себя внимание постоянство равновесного содержания ионов цинка (0,014 моль/дм³), которое фиксируется в диапазоне исходных концентраций ионов металла 0,0184–0,0291 моль/дм³. Для объяснения фиксируемых изменений в ходе кривой изотермы и установления механизма сорбции в работе использовали известные зависимости, отражающие взаимосвязь сорбционной способности материала от концентрации извлекаемых ионов.

Для описания взаимодействия адсорбат-адсорбент и установления механизма сорбции использовали известные зависимости, которые отражают взаимосвязь сорбционной способности материала и концентрации извлекаемых ионов в водной среде.

В диапазоне равновесных концентраций ионов цинка в растворе (0,001–0,0140 и 0,0150–0,0195 моль/дм³) полученная изотерма описывается уравнением адсорбции Фрейндлиха.

Уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха представлено формулой [9]

$$a = K_F \cdot C_p^{1/n}, \quad (2)$$

где a — величина адсорбции, ммоль/г; K_F — константа равновесия уравнения Фрейндлиха, относящаяся к адсорбционной ёмкости; C_p — равновесная концентрация ионов цинка в растворе, моль/дм³; $1/n$ — параметр, указывающий на интенсивность взаимодействия адсорбент-адсорбат.

Представленное уравнение используется для описания адсорбции на гетерогенной поверхности сорбента. Согласно данной модели, адсорбционные центры на поверхности сорбционного материала обладают различными величинами энергии.

В диапазоне равновесных концентраций ионов цинка в пробе 0,0140–0,0150 моль/дм³ полученная изотерма описывается уравнением адсорбции Лэнгмюра.

Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра может быть записано следующим образом [9]:

$$a = \frac{a_m \cdot K_L \cdot C_p}{1 + K_L \cdot C_p}, \quad (3)$$

где a — величина адсорбции, ммоль/г; a_m — адсорбционная ёмкость сорбента при насыщении, ммоль/г; K_L — константа уравнения Лэнгмюра; C_p — равновесная концентрация ионов цинка в растворе, моль/дм³.

В соответствии моделью Лэнгмюра все активные центры на поверхности сорбционного материала обладают равной энергией и энтальпией, при этом на поверхности сорбента образуется мономолекулярный слой адсорбата.

В диапазоне равновесных концентраций ионов цинка в растворе 0,0195–0,0271 моль/дм³ рассматриваемая изотерма описывается уравнением адсорбции БЭТ.

В основе модели Брунауэра, Эмметта и Теллера (БЭТ) лежит представление о полимолекулярной теории адсорбции извлекаемых ионов на поверхности сорбента. Применительно к адсорбции из растворов уравнение БЭТ записывается следующим образом [9]

$$a = \frac{a_m \cdot K_{\text{БЭТ}} \cdot C_p \cdot C_s}{(C_p - C_s) [C_s + (K_{\text{БЭТ}} - 1) C_p]} \quad (4)$$

где a — величина адсорбции, ммоль/г; $K_{\text{БЭТ}}$ — константа уравнения БЭТ; C_p — равновесная концентрация ионов цинка в растворе, моль/дм³; C_s — предельная концентрация цинка в растворе, моль/дм³.

Параметры уравнений Фрейндлиха, Лэнгмюра и БЭТ,
описывающие экспериментальные результаты

Равновесная концентрация ионов цинка в растворе, моль/дм ³	Основные параметры уравнений адсорбции	Значения параметров уравнений адсорбции
Модель Фрейндлиха		
0,001–0,0140	K_F	12,71
	n	1,06
	R^2	0,84
Модель Лэнгмюра		
0,0140–0,0150	K_L	46,11
	a_m , ммоль/г	0,0018
	R^2	0,91
Модель Фрейндлиха		
0,0150–0,0195	K_F	12,49
	n	1,39
	R^2	0,96
Модель БЭТ		
0,0195–0,0271	$K_{\text{БЭТ}}$	1,05
	a_m , ммоль/г	0,0047
	R^2	0,99

Примечание. R^2 — коэффициент корреляции.

В соответствии с моделью БЭТ происходит полислоное заполнение поверхности сорбционного материала адсорбатом, при этом активные центры поверхности сорбента обладают одинаковыми значениями энергии [9].

С использованием уравнений (2–4) для указанных диапазонов равновесных концентраций ионов цинка в растворе были получены линейные зависимости, на основании которых произведены расчёты параметров уравнений Лэнгмюра, Фрейндлиха и БЭТ графическим способом. Количественные значения характеристических констант и параметров уравнений Лэнгмюра, Фрейндлиха и БЭТ для рассматриваемой изотермы адсорбции представлены в таблице.

Таким образом, в зависимости от диапазона равновесных концентраций ионов цинка в водной среде изотерма адсорбции описывается уравнениями Лэнгмюра, Фрейндлиха или БЭТ.

Выводы

Результаты исследований сорбционных свойств пыли зерновой в отношении ионов цинка были проанализированы с применением моделей Лэнгмюра, Фрейндлиха и БЭТ. Установлено, что сложная траектория изотермы адсорбции ионов цинка не позволяет описать её одной моделью во всём диапазоне равновесных концентраций ионов металла в растворе. Показано, что в зависимости от исходного содержания ионов цинка в растворе сорбционный процесс протекает по механизмам, описываемым уравнениями адсорбции Фрейндлиха, Лэнгмюра или БЭТ, для которых определены основные параметры.

Список источников

1. Родионов А. И., Клушин В. Н., Систер В. Г. Технологические процессы экологической безопасности (Основы энвайронменталистики): учебник. Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2000. 800 с.
2. Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов / Т. Е. Никифорова [и др.] // Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 5–14.
3. Никифорова Т. Е., Козлов В. А., Модина Е. А. Сольватационно-координационный механизм сорбции ионов тяжёлых металлов целлюлозосодержащим сорбентом из водных сред // Химия растительного сырья. 2010. № 4. С. 23–30.
4. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions / K. K. Wong [et al.] // Chemosphere. 2003. Vol. 50, No. 1. P. 23–28.
5. Шайхиев И. Г. Использование компонентов деревьев рода *Quercus* в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из воды: обзор литературы // Вестник Казанского технологического университета. 2017. № 5. С. 151–160.
6. Sorption of copper by chemically modified aspen wood fibers / L. Y. Nuang [et al.] // Chemosphere. 2009. Vol. 76 (8). P. 1056–1061.
7. Об утверждении, введении в действие общегосударственного классификатора Республики Беларусь: постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь от 9 сентября 2019 г. № 3-Т. URL: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=W21934631p&p1=1> (дата обращения: 10.03.2024).
8. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений: в 2 ч. Ч. 1. М.: Химия, 1969. 667 с.
9. Зеленцов В. И., Дацко Т. Я. Применение адсорбционных моделей для описания равновесия в системе оксигидроксид алюминия — фтор // Электронная обработка материалов. 2012. № 48 (6). С. 65–73.

References

1. Rodionov A. I., Klushnn V. N., Sister V. G. *Tekhnologicheskie processy ekologicheskoy bezopasnosti (Osnovy envajronmentalistiki)* [Technological processes of ecological safety (Fundamentals of Environmentalism)]. Kaluga, Izdatel'stvo N. Bochkarevoj, 2000, 800 p.
2. Nikiforova T. E., Bagrovskaya N. A., Kozlov V. A., Lilin S. A. Sorbcionnye svojstva i priroda vzaimodejstviya cellulozosoderzhashchih polimerov s ionami metallov [Sorption properties and nature of interaction of cellulosic polymers with metal ions]. *Himiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Materials], 2009, No. 1, pp. 5–14. (In Russ.).

3. Nikiforova T. E., Kozlov V. A., Modina E. A. Sol'vacionno-koordinatsionnyj mekhanizm sorbcii ionov tyazhelyh metallov cellyulozosoderzhashchim sorbentom iz vodnyh sred [Solvation-coordination mechanism of heavy metal ions sorption by a cellulose-containing sorbent from aqueous media]. *Himiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Materials], 2010, No. 4, pp. 23–30. (In Russ.).
4. Wong K. K., Lee C. K., Low K. S., Haron M. J. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. *Chemosphere*, 2003, Vol. 50, No. 1, pp. 23–28.
5. Shajhiev I. G. Ispol'zovanie komponentov derev'ev roda Quercus v kachestve sorbcionnyh materialov dlya udaleniya pollyutantov iz vody. Obzor literatury [The use of Quercus tree components as sorption materials for the removal of pollutants from water. Literature review]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2017, No. 5, pp. 151–160. (In Russ.).
6. Nuang L. Y., Ou Z. Y., Boving T. B., Tyson J., Xing B. S. Sorption of copper by chemically modified aspen wood fibers. *Chemosphere*, 2009, Vol. 76 (8), pp. 1056–1061.
7. *Ob utverzhdenii, vvedenii v dejstvie obshchegosudarstvennogo klassifikatora Respubliki Belarus': postanovlenie Ministerstva prirodnyh resursov i ohrany okruzhayushchej sredy Respubliki Belarus' ot 9 sent. 2019 g. No. 3-T* [On Approval, Enactment of the National Classifier of the Republic of Belarus: Decision of the Ministry of Natural Resources and Environmental Protection of the Republic of Belarus, 9 September. 2019, No. 3-T.]. (In Russ.). Available at: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=W21934631p&p1=1> (accessed 10.03.2024).
8. Charlot G. *Metody analiticheskoy himii. Kolichestvennyj analiz neorganicheskikh soedinenij* [Methods of analytical chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds]. Moscow, Khimiya, 1969, Pt. 1, 667 p.
9. Zelenzov V. I., Dacko T. Y. Primenenie adsorbtsionnyh modelej dlya opisaniya ravnovesiya v sisteme oksidirovannogo alyuminiya — fluor [Application of adsorption models to describe equilibrium in the system of aluminium hydroxide — fluorine]. *Elektronnaya obrabotka materialov* [Electronic processing of materials], 2012, No. 48 (6), pp 65–73. (In Russ.).

Информация об авторах

Д. В. Мытько — магистрант;

Л. А. Шибека — кандидат химических наук, доцент.

Information about the authors

D. V. Mytsko — Master's Degree Student;

L. A. Shibeka — PhD (Chemistry), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 05.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 05.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 544.476.2:544.723.2
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.052

СЕЛЕКТИВНОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАРВОНА ДО КАРВЕОЛА НА Pd/Al₂O₃

К. А. Никитин¹, Т. Ю. Осадчая², А. В. Афинеевский³, А. Ю. Меледин⁴, Н. В. Сальникова⁵, Е. П. Смирнов⁶

^{1–6}Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), Иваново, Россия

¹kirillnikitin09@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-0969-7057>

²osadchayaty@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-0280-0960>

³afineevskiy@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6933-5130>

⁴meledin.artem14@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-6127-4775>

⁵nata_salnikova@list.ru, <http://orcid.org/0009-0007-4761-6952>

⁶smirnov12egor@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0009-6911-8561>

Аннотация

Карвеол используется во многих различных отраслях промышленности, в некоторых из них в качестве ингредиента ароматизаторов или фармацевтических препаратов. Рассмотрены способ получения карвеола через гидрирование карвонов, а также различные величины загрузки катализатора, температура и природа растворителя. Определены оптимальные условия гидрирования карвонов в мягких условиях, в различных растворителях и при различных температурах. Найден условия, в которых достигается полная конверсия карвонов и максимальная селективность катализаторов по карвеолу. Установлено, что селективное гидрирование карбонильной группы карвона является альтернативным путём, однако исследования ограничены низким выходом целевого соединения, поэтому актуальным оказывается изучение именно маршрута селективного восстановления карвона до карвеола.

Ключевые слова:

адсорбция, исследование поверхности, создание селективных каталитических систем, адсорбция водорода, катализаторы гидрирования, жидкофазное гидрирование, нанесённые катализаторы, каталитическая активность, селективность, нанесённые палладиевые катализаторы, карвон, карвакрол, карвоментон, карватанацетон, карвеол

Благодарности:

работа выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Ивановского химического химико-технологического университета № FZZW-2024-0004.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FZZW-2024-0004.

Для цитирования:

Селективное жидкофазное восстановление карвона до карвеола на Pd/Al₂O₃ / К. А. Никитин [и др.] / Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 314–318. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.052.

Original article

SELECTIVE LIQUID PHASE REDUCTION OF CARVONE TO CARVEOL ON Pd/Al₂O₃

K. A. Nikitin¹, T. Yu. Osadchaya², A. V. Afineevskiy³, A. Yu. Meledin⁴,

N. V. Salnikova⁵, E. P. Smirnov⁶

^{1–6}Ivanovo State University and Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

¹kirillnikitin09@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-0969-7057>

²osadchayaty@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-0280-0960>

³afineevskiy@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6933-5130>

⁴meledin.artem14@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-6127-4775>

⁵nata_salnikova@list.ru, <http://orcid.org/0009-0007-4761-6952>

⁶smirnov12egor@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0009-6911-8561>

Abstract

Carveol is used in many different industries, some as an ingredient in flavors or pharmaceuticals. A method for obtaining carveol through the hydrogenation of carvones is considered. Various catalyst loading values, temperatures, and the nature of the solvent are considered. The optimal conditions for the hydrogenation of carvones under mild conditions, in various solvents and at various temperatures were determined. Conditions have been found under which complete conversion of carvones is achieved, and the maximum selectivity of the catalysts for carveol is also achieved. It has been established that selective hydrogenation of the carbonyl group of carvone is an alternative route, however, research is limited by the low yield of the target compound, so it is relevant to study the route of selective reduction of carvone to carveol.

Keywords:

adsorption, surface research, creation of selective catalytic systems, hydrogen adsorption, hydrogenation catalysts, liquid-phase hydrogenation, supported catalysts, catalytic activity, selectivity, supported palladium catalysts, carvone, carvacrol, carvomenthone, carvatanacetone, carveol

Acknowledgements:

the article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of the Ivanovo State University and Chemistry and Technology No. FZZW-2024-0004.

The study was conducted using the resources of the Center for the Collective Use of Scientific Equipment of the IGHTU Federal State Budgetary Educational Institution.

Funding:

state assignment on the topic of research No. FZZW-2024-0004.

For citation:

Selective liquid phase reduction of carvone to carveol on Pd/Al₂O₃ / K. A. Nikitin [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 314–318. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.052.

Введение

Недавние исследования жидкофазного гидрирования полиненасыщенных субстратов, таких как карвон, цитраль, лимонен, на нанесённых катализаторах Pt, Pd, Ni, Rh подчеркивают важность изучения кинетики указанных реакций [1–5]. Основной проблемой гидрирования карвона является малая селективность по отношению к выбранным продуктам (карвотанацетон, дигидрокарвон, карвоментон, карвоментол, карвеол и т. д.). В настоящее время существует также проблема определения оптимальных условий гидрирования карвона в мягких условиях в различных растворителях, при разной температуре для достижения полного превращения карвона и для повышения селективности по продуктам. При рассмотрении термодинамики процесса можно сделать вывод, что изолированная связь $>C=C<$ должна быть наиболее лёгкой для гидрирования, далее следует сопряжённая связь $>C=C<$ и, наконец, связь $>C=O$ [6]. Палладий является известным каталитическим материалом с высокой распространённостью и относительно низкой стоимостью среди благородных металлов [7, 8]. Нанесённые и массивные палладиевые катализаторы проявляют более высокую электроактивность при гидрировании ненасыщенных углеводородов, чем катализаторы на основе Pt [6, 9, 10], благодаря чему селективно гидрируются экзогенные (изолированные) или эндоциклические (конъюгированные) связи [4]. Сравнение результатов гидрирования карвона на Pt, Pd и Ni в этаноле при температуре 283–323 К показало, что Pt и Pd более селективны в этой реакции в отношении последовательного гидрирования связей $C=C$, чем Ni-катализатор [11]. Основными продуктами являются карвотанацетон, карвоментон и карвакрол, обнаруженные в реакционной смеси на Pd-черни. Повышение температуры с 283 до 323 К [12] привело к увеличению количества карвакрола с 19 до 38 %. Скорость поглощения водорода при гидрировании изопропенильной группы практически постоянна, но скорость гидрирования связи $>C=O$ очень низкая, и для её восстановления требуется очень активный катализатор [12]. Изменение давления не оказывает значимого воздействия на механизм реакции гидрирования карвона. Основными факторами, влияющими на кинетику восстановления, по-видимому, являются загрузка катализатора, температура и природа растворителя. Авторы [1] связывают влияние растворителя с константой адсорбционного равновесия и объёмной концентрацией H₂. Так как TOF для Pd не зависит от растворителя [1], то и исследование реакции гидрирования карвона — это исследование переменных температур, давления и растворителей, которые могут влиять на конкретный вид реализации механизма реакции, то есть благоприятное гидрирование каждой функциональной группы.

Карвеол используется во многих различных отраслях промышленности, причём некоторые из них в качестве ингредиента в ароматизаторах или в фармацевтических препаратах. Карвеол также нашёл применение в шампунях, мыле, других косметических субстанциях и в некоторых чистящих и моющих средствах. Поскольку глобальное потребление карвеола составляет от 0,1 до 1 т/год, это показывает, что в составе повседневных продуктов его нет, он присутствует только в более дорогих и высококачественных продуктах [13].

Селективность процесса образования карвона в карвеол относительно низка для большинства обычных катализаторов, которые используются при взаимодействии с карвоном, при этом большинство из них даже не производит карвеол. В обычных используемых катализаторах в качестве основы катализатора используется $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 313 К и атмосферном давлении, но это даёт очень низкий выход по карвеолу.

Селективное гидрирование карбонильной группы в карвоне представляет собой альтернативный путь, однако исследования ограничены низким выходом целевого соединения, в котором в основном задействованы катализаторы Pt .

В данной работе уделено внимание жидкофазному гидрированию карвона для повышения выхода карвеола. Целью данного исследования является максимальное увеличение производства карвеола из карвона с использованием катализатора $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, который является активным и селективным в процессах гидрирования при температуре и давлении окружающей среды, где впервые будут рассмотрены растворители с различной растворимостью водорода — этанол, метанол, гексан и толуол.

Экспериментальная часть

Было исследовано влияние растворителя в реакции жидкофазного гидрирования карвона, распространённого терпена (мировое производство — 90 т/год), полученного из биомассы, на $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в мягких условиях реакции ($273 \text{ K} \leq T \leq 323 \text{ K}$; $P = 1 \text{ атм}$).

Методы исследования катализатора включали атомно-абсорбционную спектроскопию, термопрограммированное восстановление, просвечивающую электронную микроскопию и хемосорбцию водорода. Характеристики катализатора представлены в таблице.

Характеристики катализатора $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Содержание Pd, мас. %	Площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Размер частиц, нм	Извлечение водорода, ммоль/ г_{Pd}	Количество десорбированного водорода, ммоль/ г_{Pd}
1	145	3,0	2,1	9,6

Результаты и обсуждение

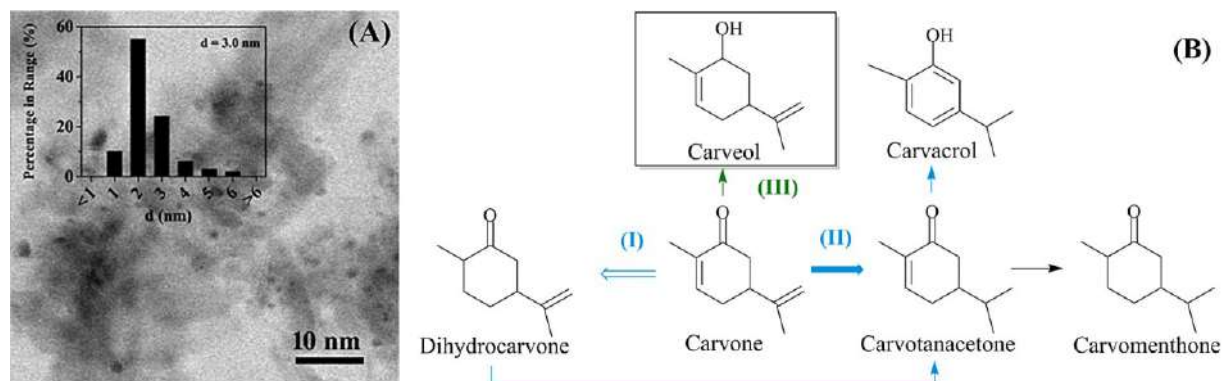


Рис. 1. Изображение ТЭМ с соответствующим распределением частиц $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (A); гидрирование карвона (B)

Кинетический контроль был чётко установлен экспериментальным изменением скорости перемешивания, размера частиц катализатора, отношения подачи катализатора/карвона и температуры. Исследование кинетики гидрирования карвона в разных растворителях при разном количестве катализатора показало, что в среде этанола образование карвеола не происходит, однако при более высоких температурах повышается образование карвакрола (пути (I–II), рис. 1 (B)). Изменение полярности растворителя влияет на распределение продукта с образованием карвеола (путь (III), рис. 1 (B)) в толуоле и гексане.

Заключение

Достигнутые скорости образования карвеола (до 7 моль карвеола/(г_{Pd}·ч)) на Pd/Al₂O₃ в толуоле и гексане превышают (в 900 раз) значения, указанные в литературе для платины [14, 15]. Кинетические кривые представлены на рис. 2а. Карвеол не образуется в этаноле и метаноле вне зависимости от температуры. Образование карвакрола происходит в среде этанола при более высоких температурах. Изменение полярности растворителя влияет на распределение продукта с образованием карвеола в толуоле и гексане.

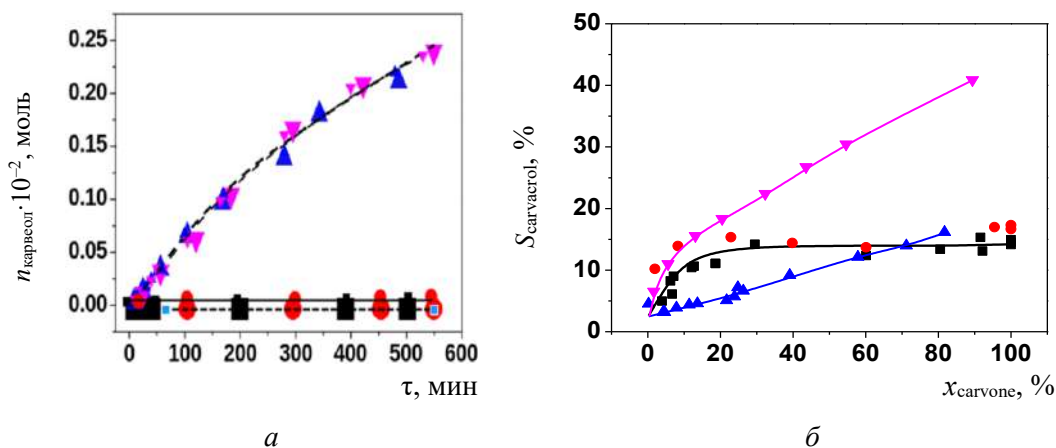


Рис. 2. Кинетические кривые (а) количества образованного карвеола ($n \cdot 10^{-2}$, моль) и зависимости селективности по карвакролу от степени превращения карвона (б) в исследованных растворителях.

■ EtOH, ● MeOH, ▲ гексан, ▼ толуол

С повышением температуры возрастает селективность по карвакролу (рис. 2б). Каталитическая активность коррелирует с критическими характеристиками катализатора.

Список источников

1. Singh U. K., Vannice M. A. // Applied Catalysis A: General. 2001. Vol. 213. P. 1.
2. Catalysis Today / S. R. Miguel de [et al.]. 2001. Vol. 66. P. 289.
3. Vilella I. M., de Miguel S. R., Scelza O. A. // J. Molecular Catalysis A: Chemical. 2008. Vol. 284. P. 161.
4. Studies in Surface Science and Catalysis / G. Del Angel [et al.]. 1993. Vol. 78. P. 171.
5. J. Catalysis / C. Milone [et al.]. 2005. Vol. 236. P. 80.
6. Science / H. Liu [et al.]. 2009. Vol. 326. P. 1250.
7. J. Organic Chemistry / M. J. Schultz [et al.]. 2005. Vol. 70. P. 3343.
8. Chekin F., Bagheri S., Abd Hamid S. B. J. // Chinese Chemical Society. 2014. Vol. 61. P. 631.
9. J. Materials Chemistry A / Y. She [et al.]. 2014. Vol. 2. P. 3894.
10. J. Materials Chemistry A / H. Li [et al.]. 2014. Vol. 2. P. 3461.
11. Rus. J. General Chemistry / A. V. Afineevskii [et al.]. 2021. Vol. 91, No. 3. P. 401–408.
12. Klabunovskii E. I., Godunova L. F., Maslova L. K. // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. 1972. Vol. 21. P. 1020–1024.

13. Bhatia S., McGinty D., Letizia C. Food and Chemical Toxicology. 2008. P. 85–87.
14. Atta-ur-Rahman. Bioactive Natural Products from Enantiomeric Carvones. Chapter 7. 2013. P. 233–267.
15. Morica C., Tumino G., Vakeria T. Chapter 35. Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety. 2016. P. 309–316.

References

1. Singh U. K., Vannice M. A. Applied Catalysis A: General, 2001, Vol. 213, pp. 1.
2. de Miguel S. R., Román-Martínez M. C., Cazorla-Amorós D., Jablonski E. L., Scelza O. A. Catalysis Today, 2001, Vol. 66, pp. 289.
3. Vilella I. M. J., de Miguel S. R., Scelza O. A. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, Vol. 284, pp. 161.
4. Del Angel G., Melendrez R., Bertin V., Dominguez J. M., Marecot P., Barbier J. Studies in Surface Science and Catalysis, 1993, Vol. 78, pp. 171.
5. Milone C., Ingoglia R., Schipilliti L., Crisafulli C., Neri G., Galvagno S. Journal of Catalysis, 2005, Vol. 236, pp. 80.
6. Liu H., Jiang T., Han B., Liang S., Zhou Y. Science. 2009, Vol. 326, pp. 1250.
7. Schultz M. J., Hamilton S. S., Jensen D. R., Sigman M. S. The Journal of Organic Chemistry, 2005, Vol. 70, pp. 3343.
8. Chekin F., Bagheri S., Abd Hamid S. B. Journal of the Chinese Chemical Society, 2014, Vol. 61, pp. 631.
9. She Y., Lu Z., Fan W., Jewell S., Leung M. K. H. Journal of Materials Chemistry A, 2014, Vol. 2, pp. 3894.
10. Li H., Gan S., Han D., Ma W., Cai B., Zhang W., Zhang Q., Niu L. Journal of Materials Chemistry A, 2014, Vol. 2, pp. 3461.
11. Afineevskii A., Prozorov D., Nikitin K. A., Osadchaya T. Yu., Meledin A. Yu. Russian Journal of General Chemistry, 2021, Vol. 91, No. 3, pp. 401–408.
12. Klabunovskii E. I., Godunova L. F., Maslova L. K. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science, 1972, Vol. 21, pp. 1020–1024.
13. Bhatia S., McGinty D., Letizia C. Food and Chemical Toxicology, 2008, pp. 85–87.
14. Atta-ur-Rahman. Bioactive Natural Products from Enantiomeric Carvones. 2013, Chapter 7, pp. 233–267.
15. Morica C., Tumino G., Vakeria T. Chapter 35. Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety. Academic Press, 2016, pp. 309–316.

Информация об авторах

Кирилл Андреевич Никитин — младший научный сотрудник;

Татьяна Юрьевна Осадчая — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

Андрей Владимирович Афинеевский — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

Артем Юрьевич Меледин — младший научный сотрудник;

Наталья Владимировна Сальникова — магистрант;

Егор Павлович Смирнов — младший научный сотрудник.

Information about the authors

Kirill A. Nikitin — Junior Researcher;

Tatiana Yu. Osadchaya — PhD (Engineering), Senior Researcher;

Andrei V. Afineevskii — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

Artem Yu. Meledin — Junior Researcher;

Nataya V. Salnikova — Master's Degree Student;

Egor P. Smirnov — Junior Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 546.05
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.053

РАЗРАБОТКА ЭКОНОМИЧЕСКИ ЭФФЕКТИВНОГО И ЭКОЛОГИЧЕСКИ КОРРЕКТНОГО СПОСОБА УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Анастасия Дмитриевна Николаева¹, Сергей Васильевич Логинов²

^{1,2}*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия*

¹*nkvitova@list.ru*

²*loginov.chemistry@gmail.com*

Аннотация

Приведены результаты работ по получению волластонита из растворов хлорида кальция, в том числе дистиллерной жидкости — отхода содового производства. Показано, что волластонит возможно получать низкотемпературным методом, что значительно снижает затраты на производство и позволяет утилизировать отход. Исследованы условия проведения процесса, позволяющие регулировать свойства получаемого продукта. Изучены свойства исходных материалов. Определены условия синтеза, позволяющие получить волластонит с низким содержанием примесей. Показаны технико-экономическая эффективность способа получения волластонита и экологическая корректность способа утилизации отходов.

Ключевые слова:

волластонит, дистиллерная жидкость, отход содового производства, силикаты кальция

Благодарности:

статья выполнена при поддержке кафедры технологии неорганических веществ и кафедры общей химической технологии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Финансирование:

работа выполнена в рамках гранта РНФ (проект № 21-79-30029) «Разработка комплекса технологий переработки отходов 3–5 классов опасности с получением полезных продуктов».

Для цитирования:

Николаева А. Д., Логинов С. В. Разработка экономически эффективного и экологически корректного способа утилизации отходов содового производства // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 319–324. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.053.

Original article

DEVELOPMENT OF COST-EFFECTIVE AND ENVIRONMENTALLY FRIENDLY THE CORRECT WAY TO DISPOSE OF SODA PRODUCTION WASTE

Anastasia D. Nikolaeva¹, Sergey V. Loginov²

^{1,2}*St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia*

¹*nkvitova@list.ru*

²*loginov.chemistry@gmail.com*

Abstract

The results of work on the production of wollastonite from solutions of calcium chloride, including distiller liquid — waste soda production. It is shown that wollastonite can be obtained by the low-temperature method, which significantly reduces production costs and allows waste disposal. The conditions of the process, allowing to regulate the properties of the resulting product, are investigated. The properties of the starting materials have been studied. The synthesis conditions allowing to obtain wollastonite with a low content of impurities have been determined. The technical and economic efficiency of the wollastonite production method and the ecological correctness of the waste disposal method are shown.

Keywords:

wollastonite, distillery liquid, soda waste, calcium silicates

Acknowledgements:

the article was carried out with the support of the Department of Technology of Inorganic Substances and the Department of General Chemical Technology of the St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University).

Funding:

the work was carried out within the framework of the RNF grant (project No. 21-79-30029) "Development of a complex of technologies for recycling waste of hazard classes 3–5 with the production of useful products".

For citation:

Nikolaeva A. D., Loginov S. V. Development of cost-effective and environmentally friendly the correct way to dispose of soda production waste // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 319–324. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.053.

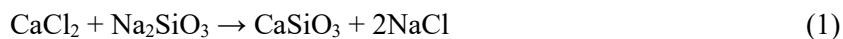
Введение

Сегодня трудно представить развитую экономику без продукции химической промышленности. Кальцинированная сода является одним из самых востребованных её продуктов. Основной объём производства соды (около 34 млн т/год) приходится на аммиачный метод Сольве. По сравнению с другими методами производства он обладает рядом преимуществ [1]. Несмотря на все достоинства этого метода, от производства остаётся огромное количество жидких отходов, содержащих хлориды кальция и натрия, проблема утилизации которых весьма актуальна [2]. В настоящее время предложено множество способов утилизации содержимого «белых морей»: как путём прямого использования хлоридов кальция и натрия или перехода на новый способ производства, так и с получением новых продуктов [3–6]. Однако до сих пор отсутствует какой-либо приемлемый и внедрённый способ в качестве наилучшей доступной технологии. Сегодня проблема переработки дистиллерной жидкости, а также содержимого шламонакопителей, где она скапливается, требует эффективного решения.

Целью исследований стало получение из дистиллерной жидкости низкотемпературным способом востребованных в химической промышленности силикатов кальция, в том числе волластонита. Все известные способы получения последнего связаны либо с гидротермальным синтезом, либо с прокалкой при высоких температурах с последующей перекристаллизацией получаемого плава [7–9].

Результаты исследований

Для определения возможности получения волластонита низкотемпературным методом был выполнен расчёт термодинамических параметров реакции 1 при температуре 20 °С, который показал, что реакция разрешена и протекает при любых температурах и давлениях.



Использовали: чистый кальций хлористый гранулированный безводный ГОСТ 450-77; натриевое жидкое стекло ГОСТ 13078-81; дистиллированную воду ГОСТ 6709-72; образцы жидкости дистиллерной ТУ 20.13.62-347-00203312-2019 (представлены Башкирской содовой компанией и Крымским содовым заводом).

В результате ряда экспериментов с модельными растворами было установлено, что в зависимости от соотношения исходных компонентов, температуры и времени реакции, скорости смешения возможно получение различных силикатов кальция. Так, например, при соотношении 1:2 $\text{CaCl}_2:\text{SiO}_3$ получается ксонотлит — $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ (рис. 1а), а при увеличении соотношения в сторону избытка хлорида кальция возможно получение волластонита — CaSiO_3 (рис. 1б).

Все опыты проводились при температуре 20 °С и атмосферном давлении. При образовании продуктов наблюдается незначительный нагрев. Полученные продукты отличаются низким количеством примесей, белизной, характерными значениями плотностей и pH водной вытяжки, а волластонит — игольчатой структурой (рис. 2).

В результате проведения реакции оставался маточный раствор хлорида натрия, из которого получены хлорид натрия и бикарбонат натрия.

Через раствор, очищенный от осадка с помощью лабораторного вакуумного фильтра, в течение 2 ч пропускали атмосферный воздух, содержащий углекислый газ. В результате получен белый кристаллический осадок. При его реакции с соляной кислотой происходит бурное выделение газа, вследствие pH раствора снижался с 10,5 до 7.

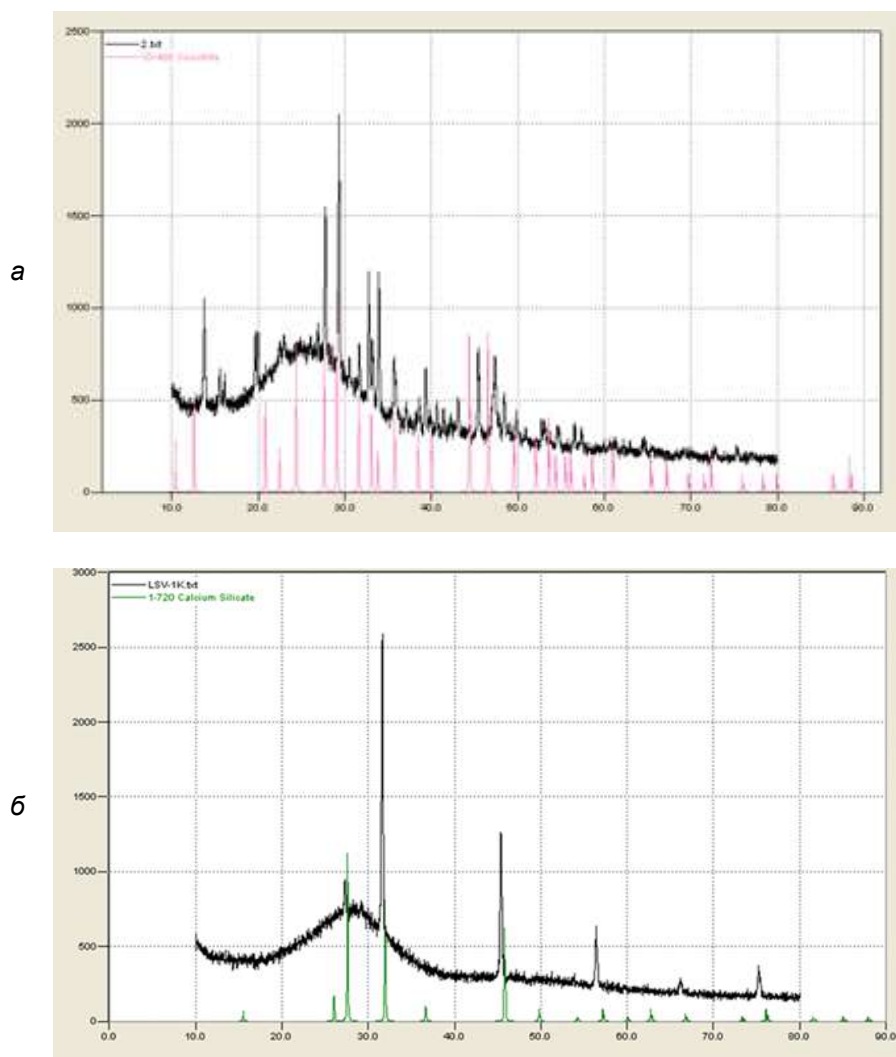


Рис. 1. Дифрактограмма образца, полученного: *a* — из модельного раствора при мольном соотношении $\text{CaCl}_2:\text{SiO}_2$ 1:2; *б* — из карбонизированной дистиллерной жидкости



Рис. 2. Иллюстрация игольчатой формы кристаллов образца

При увеличении количества всех компонентов в 2 раза pH раствора приближается к 11,3, количество получаемого осадка в этом случае увеличивается. Полученный продукт исследовали с помощью ИК-спектроскопии. На ИК-спектре (рис. 3), представлены линии 1393 и 711 см^{-1} , которые характерны для карбонатной группы бикарбоната натрия.

Остающийся раствор хлорида натрия может быть возвращён в производство соды в качестве основы рассола, что позволяет повысить экономическую эффективность производства.

Отмечено, что при подобном способе получения волластонита при выходе 80 % в растворе остаётся хлорид кальция, а в продукте обнаруживается аморфная фаза, что связано с проведением реакции при избытке хлорида кальция, а также с недостаточной скоростью реакции по всему объёму вводимого жидкого стекла, в итоге некоторая его часть переходит в аморфный кремнезём.

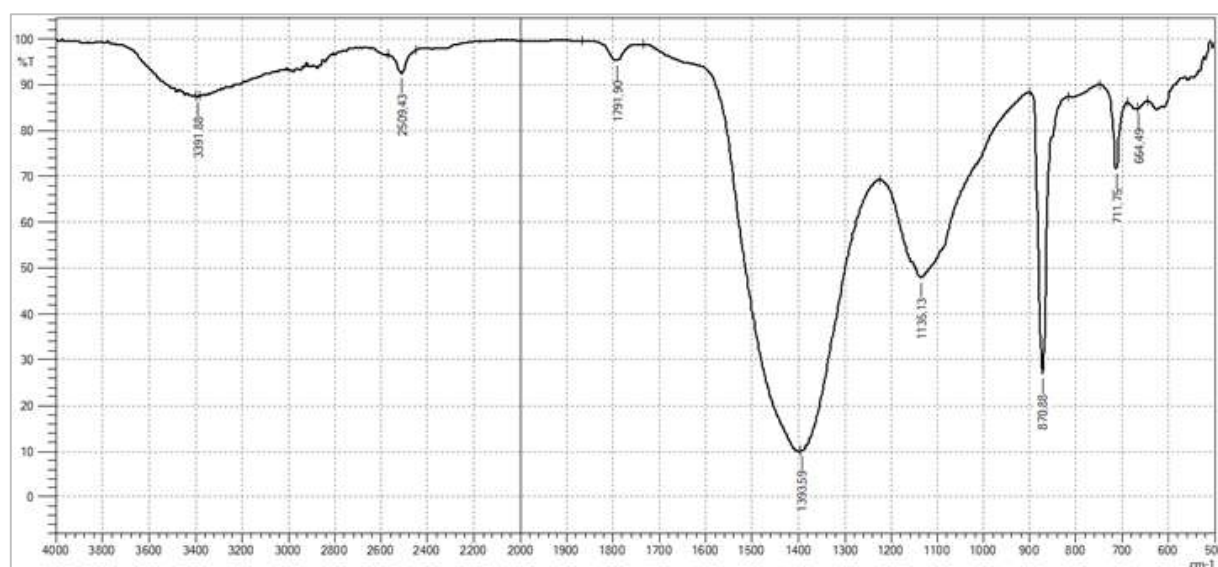


Рис. 3. ИК-спектроскопия бикарбоната натрия



Рис. 4. Игольчатая структура волластонита, увеличение 50х

Дальнейшая работа была направлена на изучение условий протекания реакции и на разработку способа, позволяющего снизить количество хлорида кальция и увеличить выход фазы волластонита. Установлено, что структура и состав получаемого силиката кальция зависят от свойств жидкого стекла, а такие характеристики продукта, как длина игл, дисперсность, количество примесей и т. д., — от условий реакции. При определённых свойствах жидкого стекла условия реакции могут оказывать влияние на состав и структуру силикатов кальция.

При определении необходимых для селективного синтеза условий получен волластонит с хорошо охарактеризованной кристаллической игольчатой структурой (рис. 4) и низким содержанием примесей. Стоит подчеркнуть, что состав получаемых образцов неоднократно воспроизводился (табл.).

Химический состав полученного образца

Компонент	Силикат кальция, мас. %	Компонент	Силикат кальция, мас. %
SiO ₂	51	CuO	0,01
CaO	48	SrO	0,01
TiO ₂	0,02	ZnO	0,01
Fe ₂ O ₃	0,04		

Полученный силикат может применяться в глазури, керамических материалах как наполнитель для красок и пластмасс, в производстве компаундов, не активных в радиочастотном диапазоне.

Предложенный способ переработки отходов содового производства является экономически эффективным, поскольку может быть реализован без высоких температур, позволяет обеспечить рециклинг хлорида натрия и нарабатывать востребованный экономикой материал. Кроме того, данный вариант утилизации отходов позволяет перерабатывать не только дистиллерные жидкости, но также и содержимое шламонакопителей, что может рассматриваться в качестве экологически корректного метода работы с отходами.

Выводы

Проанализирована возможность получения волластонита низкотемпературным способом из растворов хлорида кальция, в том числе дистиллерной жидкости содового производства.

Исследованы условия проведения процесса, позволяющие регулировать свойства получаемого продукта.

Определены свойства исходных материалов, позволяющие получить волластонит с низким содержанием примесей.

Данная разработка позволяет утилизировать отходы содового производства путём получения продукта, широко востребованного экономикой.

Список источников

1. Шатов А. А. Производство кальцинированной соды — от прошлых к новым технологиям // Научное обозрение. Фундаментальные и прикладные исследования. 2017. № 1. С. 7–8.
2. Тульянова Ш. Н. Хлористый кальций — побочный продукт при производстве соды // Наука и техника Казахстана. 2020. № 2. С. 75.
3. Физико-химическое обоснование процесса получения хлорат кальциевого дефолианта с использованием отходов содового производства / Х. М. Полвонов [и др.] // Universum: технические науки. 2019. № 11 (68). С. 22–25.
4. Курбангалеева Л. Р., Даминев Р. Р. Использование ионообменных смол при деминерализации жидких отходов производства кальцинированной соды // Вестник Башкирского университета. 2010. Т. 15, № 4. С. 1151–1152.
5. Константинова М. С., Калинина Е. В. Исследование возможности использования дистиллерной жидкости в качестве жидкого противогололёдного материала // Вестник ПНИПУ. Урбанистика. 2013. № 4. С. 138–141.
6. Ткач Г. А., Шапоров В. П., Титов В. М. Производство соды по малоотходной технологии // Харьков: ХГПУ, 1998. С. 359–368.
7. Способ получения волластонита из кремнийсодержащего растительного сырья: пат. 2770075 Рос. Федерация. № 2021119107; заявл. 29.06.21; опубл. 14.04.22, Бюл. № 11. 11 с.
8. Способ получения волластонита: пат. 2595682 Рос. Федерация. № 2015141614/05 : заявл. 30.09.15; опубл. 27.08.16, Бюл. № 24. 9 с.
9. Способ получения волластонита: пат. 2089527 Рос. Федерация. № 94025009/03 : заявл. 13.07.1994; опубл. 10.09.1997. 6 с.

References

1. Shatov A. A. Proizvodstvo kal'cinirovannoj sody — ot proshlyh k novym tehnologijam [Soda ash production — from the past to new technologies]. *Nauchnoe obozrenie. Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya* [Scientific review. Basic and applied research], 2017, No. 1, pp. 7–8. (In Russ.).
2. Tul'janova Sh. N. Hloristyj kal'cij — pobochnyj produkt pri proizvodstve sody [Calcium chloride is a by-product in the production of soda]. *Nauka i tehnika Kazahstana* [Science and Technology of Kazakhstan], 2020, No. 2, pp. 75. (In Russ.).
3. Polvonov H. M., Hamdamova Sh. Sh., Davljatova Z. M., Ibragimova G. O. Fiziko-himicheskoe obosnovanie processa poluchenija hlorat kal'cievogo defolianta s ispol'zovaniem othodov sodovogo proizvodstva [Physico-chemical substantiation of the process of obtaining calcium chlorate defoliant using soda production waste]. *Universum: tehicheskie nauki* [Universum: technical Sciences.], 2019, No. 11 (68), pp. 22–25. (In Russ.).
4. Kurbangaleeva L. R., Daminev R. R. Ispol'zovanie ionoobmennyh smol pri demineralizacii zhidkih othodov proizvodstva kal'cinirovannoj sody [The use of ion-exchange resins in the demineralization of liquid waste from soda ash production]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of Bashkir University], 2010, Vol. 15, No. 4, pp. 1151–1152. (In Russ.).

5. Konstantinova M. S., Kalinina E.V. Issledovanie vozmozhnosti ispol'zovaniya distillernoj zhidkosti v kachestve zhidkogo protivogolodnogo materialla [Investigation of the possibility of using distiller liquid as a liquid deicing material]. *Vestnik PNIPU Urbanistika* [Bulletin of PNRPU], 2013, No. 4, pp. 138–141. (In Russ.).
6. Tkach G. A., Shaporev V. P., Titov V. M. Proizvodstvo sody po maloottodnoj tehnologii [Production of soda using low-waste processing technology]. Har'kov, HGPU, 1998, pp. 359–368.
7. Jarusova S. B., Panasenko A. E., Gordienko P. S., Zemnuhova L. A. *Sposob poluchenija wollastonita iz kremnysoderzhashhego rastitel'nogo syr'ja. Patent 2770075, Rossijskaya Federaciya* [Method for producing wollastonite from silicon-containing vegetable raw materials. Patent 2770075, Russian Federation], No. 2021119107, zayavl. 29.06.21, opubl. 14.04.22, Bul. No. 11, 11 p.
8. Gordienko S., Jarusova S. B., Kozin A. V., Stepanova V. A., Shabalin I. A., Zhevtun I. G. *Sposob poluchenija wollastonita. Patent 2595682 Rossijskaja Federaciya* [Method for producing wollastonite. Patent 2595682, Russian Federation], No. 2015141614/05, zayavl. 30.09.15, opubl. 27.08.16, Bul. No. 24, 9 p.
9. Ahatov K. H., Bashaeva L. A., Levintov B. L. *Sposob poluchenija wollastonita. Patent 2089527 Rossijskaja Federaciya* [Method for producing wollastonite. Patent 2089527, Russian Federation], No. 94025009/03; zayavl. 13.07.1994; opubl. 10.09.1997, 6 p.

Информация об авторах

А. Д. Николаева — магистрант, инженер;

С. В. Логинов — кандидат технических наук, доцент.

Information about the authors

A. D. Nikolaeva — Master's Degree Student, Engineer;

S. V. Loginov — PhD (Engineering), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.054

НОВЫЙ МЕТОД КАЛИБРОВКИ ЭЛЕКТРОДА СРАВНЕНИЯ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Анастасия Александровна Осипенко

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия
vida1995@yandex.ru*

Аннотация

Предложен инновационный метод определения потенциала электрода сравнения, опробованный в расплавах LiCl-KCl и LiCl-KCl-CsCl для установления термодинамических параметров Ag^+/Ag и калибровки AgCl (1 мол. %)/Ag мембранного электрода сравнения. Проведено сравнение полученных данных с литературными. Определены оптимальные диапазоны параметров метода ЦВА для получения воспроизводимых величин потенциала хлора.

Ключевые слова:

серебряный электрод сравнения, потенциал хлора, равновесный потенциал серебра, метод измерения ЭДС, термо-ЭДС, циклическая вольтамперограмма, хлоридные расплавы щелочных металлов

Для цитирования:

Осипенко А. А. Новый метод калибровки электрода сравнения при изучении физико-химических свойств функциональных материалов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 325–331. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.054.

Original article

A NEW METHOD TO CALIBRATE THE REFERENCE ELECTRODE “IN SITU” STUDYING PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF FUNCTIONAL MATERIALS

Anastasia A. Osipenko

*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia
vida1995@yandex.ru*

Abstract

An innovative method was suggested to determine the reference electrode potential. This method was tested in LiCl-KCl and LiCl-KCl-CsCl melts for the determination of Ag^+/Ag thermodynamic data and for the calibration of AgCl (1 % mol)/Ag membrane electrode potential. Comparison of the obtained data with literature data was carried out. The optimum ranges of parameters of CVA method for obtaining reproducible values of chlorine potential are determined.

Keywords:

silver reference electrode, chlorine potential, silver equilibrium potential, EMF measurement method, thermo-EMF, cyclic voltammetry, alkali metal chloride melts

For citation:

Osipenko A. A. A new method to calibrate the reference electrode in “in situ” studying physicochemical properties of functional materials // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 325–331. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.054.

Введение

При проведении длительных непрерывных спектроэлектрохимических измерений либо при использовании в промышленном аппарате возникает необходимость проверки *in situ* потенциала серебряного электрода сравнения, который может дрейфовать из-за изменения мембранного потенциала. Использование для этой цели второго хлорного электрода с постоянной продувкой хлора нежелательно из-за возможного повреждения системы очистки инертного бокса. Метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) калибровки серебряного электрода сравнения с определением потенциала щелочного металла [1] предназначен только для соли-растворителя без хлорида исследуемого элемента из-за смещения потенциала лития в положительную сторону при сплавообразовании.

В работе представлен метод ЦВА, основанный на калибровке электрода сравнения по потенциалу хлора в расплаве хлоридов щелочных металлов, содержащего исследуемый элемент. Данный метод предусматривает возможность перекалибровки электрода сравнения при длительном использовании. Организация эксперимента методом ЦВА отличается простотой исполнения и безопасностью из-за незначительных количеств выделяемого хлора. Ввиду последнего фактора исследование возможно проводить в инертном аргоновом боксе, что увеличивает точность измерений по причине отсутствия гидролиза гигроскопичного хлорида лития при сборке электрохимической ячейки.

Методическая часть

Исследования проводили в кварцевой электрохимической ячейке с пришлифованной крышкой, кварцевым тиглем, рабочим и вспомогательным стеклоуглеродными электродами диаметром 3,0 и 6,1 мм соответственно, несколькими мембранными серебряными электродами сравнения с различным содержанием хлорида серебра, хлорным электродом сравнения и термопарой ХА в кварцевом чехле диаметром 6 мм. Серебряный электрод сравнения состоит из стеклянного чехла (Рутех) диаметром 10 мм, серебряной проволоки диаметром 1 мм, опущенной в расплав соли-растворителя, содержащий хлорид серебра. Газовое пространство электрода сравнения ограничивали силиконовой пробкой. Кроме стандартного содержания хлорида серебра в 1 мол. % использовали навески соли-растворителя с содержанием хлорида серебра от 0,06 до 1,5 мол. % для получения термодинамических данных и их сравнения с литературными данными, полученными другими методами калибровки. Сборку ячейки и электрохимические исследования проводили в инертном боксе с аргоновой атмосферой Glovebox Systemtechnik, ФРГ (содержание в аргоне кислорода не превышало 2,0 ppm, влаги — не больше 0,1 ppm). Исследования с хлорным электродом сравнения проводили в вытяжном шкафу. Хлор получали из хлорной фабрики разложением хлорида свинца.

Измерения вели с помощью потенциостата/гальваностата Autolab PGSTAT 302N (Eco Chemie, Голландия) с программным обеспечением NOVA 2.1.3 методами циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии (ЭДС). Для измерения ТЭДС пары Ag-C была сконструирована «термопара», представляющая собой серебряную проволоку, к концу которой прикреплен обжатию серебряной проволокой шнур из углеродного волокна. Сама серебряная проволока была электроизолирована от углеродного шнура кварцевой трубкой. Сопротивление пары Ag-C составило 7,3 Ом. Температуру «холодных» концов величиной 298 К контролировали при помощи термометра с точностью $\pm 0,1$ К и поддерживали с помощью кондиционера помещения.

Результаты и обсуждение

Точка пересечения с нулевым током после насыщения хлором приэлектродного пространства рабочего электрода принята величиной потенциала хлора, подобно авторам работы [2], при определении электродного потенциала плутония гальванодинамическим методом.

Влияние присутствия в сольвенте исследуемых ионов на потенциал хлора не обнаружено (рис. 1). Потенциал хлора совпадает и в чистой эвтектике, и с добавлением в неё хлорида исследуемого элемента максимальный зафиксированный сдвиг составил 0,41 мВ, что, вероятно, связано с точностью определения температуры расплава $\pm 0,1$ К. Влияние скорости сканирования на потенциал хлора относительно серебряного электрода сравнения представлено на рис. 2.

Участок $E = \text{const}$ (v), приходящийся на диапазон 0,008–0,2 В/с, можно использовать для определения потенциала хлора. Проверка значений обнаруженного диапазона постоянства потенциала на наличие «грубых выбросов» показала их отсутствие, а доверительный интервал по критерию Стьюдента не превышал $\pm 0,03$ мВ при общепринятом в лабораторной практике уровне значимости $\alpha = 0,05$.

Влияние площади поверхности рабочего стеклоуглеродного электрода и верхней границы сканирования на потенциал хлора приведено в табл. 1. С увеличением площади поверхности рабочего электрода необходимо сдвигать в сторону большей величины верхнюю границу сканирования для получения воспроизводимой величины потенциала хлора, что, возможно, связано с достаточным количеством выделяющегося хлора для насыщения приэлектродного слоя при достижении плотности тока $0,044 \text{ А/см}^2$.

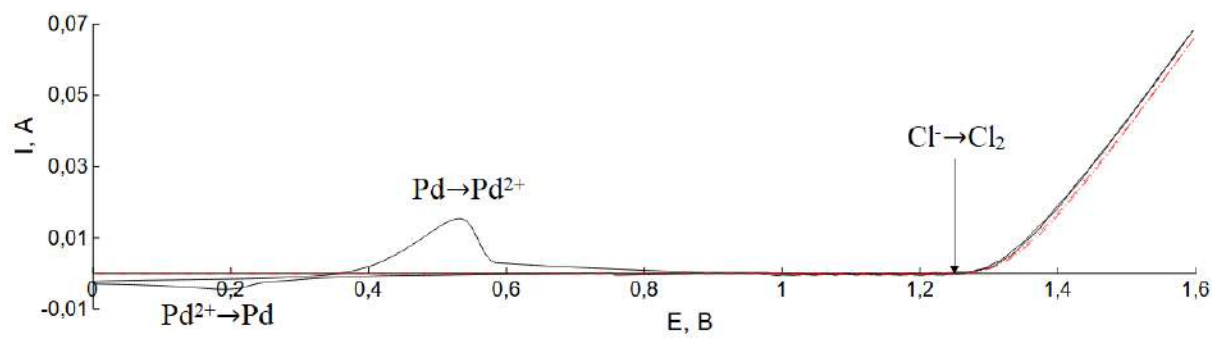


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава LiCl-KCl (пунктир) и системы LiCl-KCl-PdCl₂ (сплошная) (содержание PdCl₂ — 4·10⁻³ мол. %, T — 673 K). Рабочий электрод — стеклоуглеродный стержень площадью 1,48 см². Электрод сравнения — Ругех | LiCl-KCl-AgCl (0,2 мол. %) | Ag. Скорость поляризации — 0,03 В/с. Стрелкой указано место определения потенциала хлора

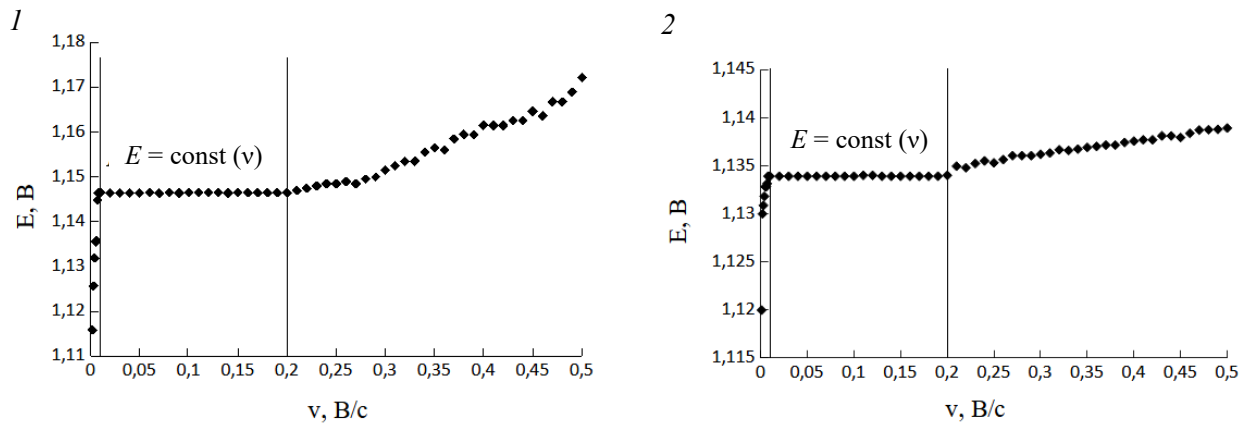


Рис. 2. Зависимости потенциала хлора от скорости сканирования, полученные на электроде из стеклоуглерода площадью 1,48 см²:
1 — расплав LiCl-KCl (содержание AgCl — 0,9 мол. %, T — 723 K);
2 — расплав LiCl-KCl-CsCl (содержание AgCl — 1,5 мол. %, T — 623 K)

Таблица 1

Потенциал выделения хлора в зависимости от площади поверхности (см²) рабочего стеклоуглерода при различных верхних границах сканирования.
Расплав — LiCl-KCl-CsCl, скорость сканирования — 0,1 В/с, содержание AgCl — 1,0 мол. %, температура — 633 K

Верхняя граница сканирования потенциала, В	0,92 см ²		1,48 см ²		2,12 см ²	
	E (Cl ₂ /Cl ⁻), В	Плотность тока, А/см ²	E (Cl ₂ /Cl ⁻), В	Плотность тока, А/см ²	E (Cl ₂ /Cl ⁻), В	Плотность тока, А/см ²
1,8	1,15692	0,1309	1,15692	0,0814	1,15692	0,0569
1,7	1,15692	0,1009	1,15692	0,0627	1,15692	0,0444
1,6	1,15692	0,0719	1,15692	0,0447	1,15448	0,0313
1,5	1,15692	0,0441	1,15448	0,0274	1,15448	0,0190
1,4	1,15692	0,018	1,15204	0,0112	1,14227	0,0078
1,3	1,15204	0,0011	1,14471	0,0007	1,10077	0,0005

Таким образом, определены оптимальные диапазоны параметров метода ЦВА для калибровки серебряного электрода сравнения относительно потенциала хлора: скорость сканирования и верхняя граница потенциала сканирования при заданной площади поверхности рабочего электрода.

Температурная зависимость ТЭДС пары Ag-C, определённая методом хронопотенциометрии, приведена на рис. 3. Кроме того, необходимо учитывать внешнее давление [3] и дополнительно разряжение в инертном боксе. На рис. 4 показано влияние давления и ТЭДС на значения $E^*_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ относительно хлорной шкалы.

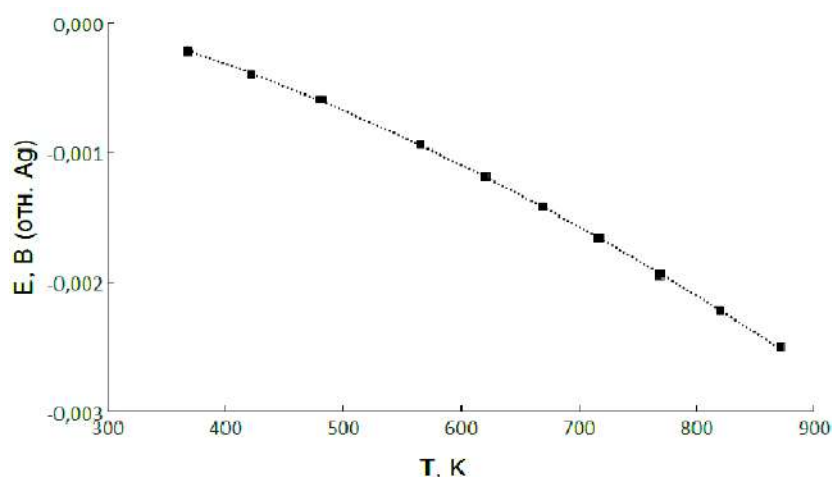


Рис. 3. Температурная зависимость ТЭДС пары Ag-C

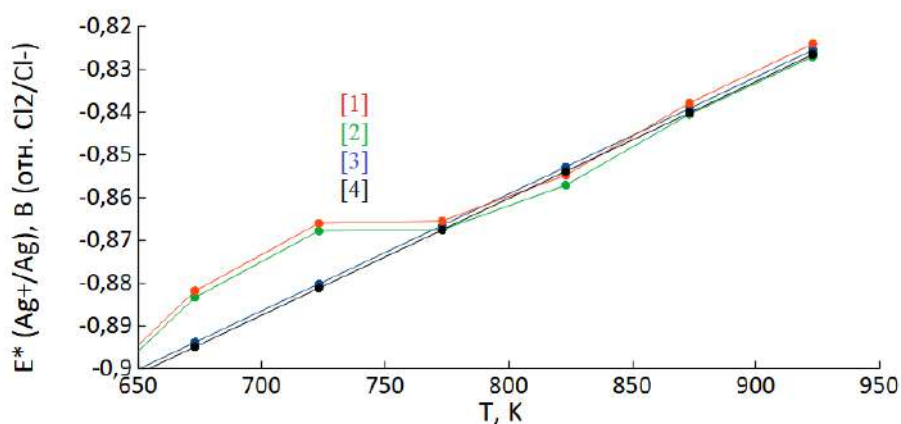


Рис. 4. Температурная зависимость условного стандартного потенциала серебра относительно Cl_2/Cl^- в расплаве LiCl-KCl-CsCl : 1 — без учёта ТЭДС и давления; 2 — с учётом ТЭДС; 3 — с учётом давления; 4 — с учётом ТЭДС и давления

Как видно из рис. 4, ТЭДС (Ag-C) смещает электродные потенциалы серебра в более электроотрицательную область, причём влияние ТЭДС (Ag-C) возрастает с ростом температуры. Снятие показаний давления атмосферы непосредственно во время измерения равновесного потенциала важно, так как именно эта величина вносит наибольший вклад в разброс точек (хотя скачки давления не превышают 6 мм рт. ст.).

С использованием метода ЦВА получены зависимости равновесного потенциала серебряного электрода от содержания хлорида серебра в сольвенте и температуры (рис. 5).

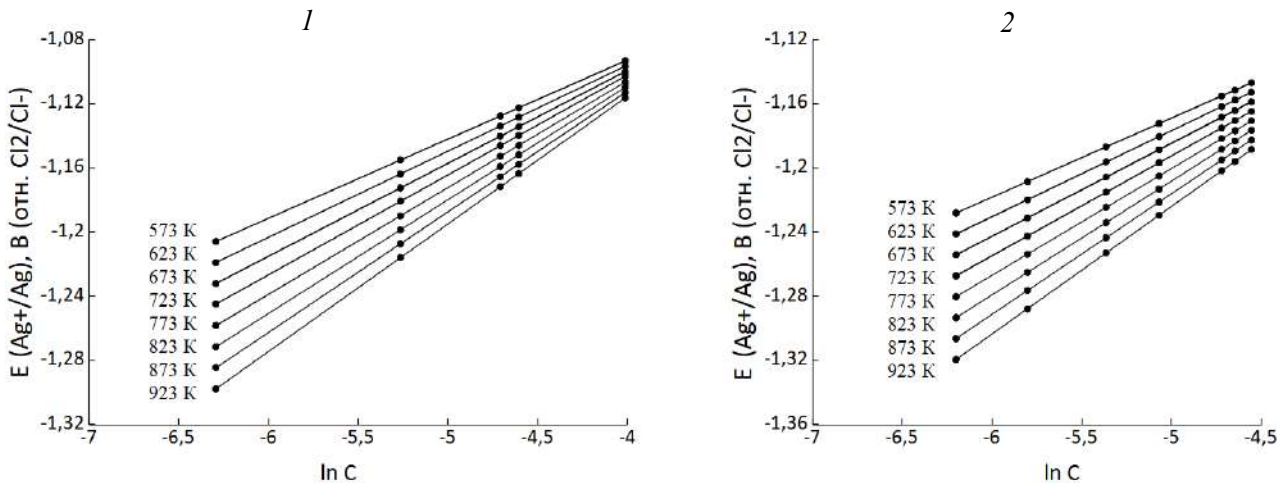


Рис. 5. Равновесные электродные потенциалы серебра в расплавах, измеренные методом ЦВА при разных температурах и различном содержании AgCl: 1 — расплав LiCl-KCl; 2 — расплав LiCl-KCl-CsCl

Угол наклона данных зависимостей совпадает с теоретическим, рассчитанный по уравнению Нернста (табл. 2).

Таблица 2

Угол наклона зависимости равновесного потенциала
от содержания AgCl при разных температурах

Температура, К	Угол наклона				
	LiCl-KCl (эксп.)		LiCl-KCl-CsCl (эксп.)		Теоретические углы наклона RT/nF
	ЦВА	ЭДС	ЦВА	ЭДС	
573	0,0494	0,0494	0,0494	0,0494	0,0494
623	0,0537	0,0536	0,0537	0,0538	0,0537
673	0,0580	0,579	0,0580	0,0580	0,0580
723	0,0623	0,0623	0,0623	0,0623	0,0623
773	0,0666	0,667	0,0666	0,0666	0,0666
823	0,0709	0,0709	0,0709	0,0710	0,0709
873	0,0752	0,0752	0,0752	0,0752	0,0752
923	0,0795	0,0795	0,0795	0,0795	0,0795

Данные по методу ЭДС имеют большее отклонение от теоретического, что, возможно, связано с чистотой, качеством хлора из хлорной фабрики либо с неконтролируемостью вентиляции в вытяжном шкафу.

Из экспериментально полученных равновесных потенциалов определены температурная зависимость условного стандартного потенциала серебряного электрода, изменение энергии Гиббса, энтропия и энтальпия реакции образования хлорида серебра в сольвенте, а также коэффициент активности от температуры (табл. 3).

Полученные методом ЦВА значения электродных потенциалов пары Ag^+/Ag хорошо согласуются как с результатами других авторов, так и с данными, полученными самостоятельно калибровкой эталонным методом измерения ЭДС (рис. 6).

Таблица 3

Расчёт термодинамических параметров

Термодинамические параметры в расплаве	Расплав	
	LiCl-KCl	LiCl-KCl-CsCl
$E^*_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$, В	$-1,146+4,031 \cdot 10^{-4} T$	$-1,079+2,732 \cdot 10^{-4} T$
ΔG^*_{AgCl} (расплав), кДж·моль ⁻¹	$-101,832+0,027 T$	$-104,079+0,026 T$
ΔH^*_{AgCl} (расплав), кДж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$-101,832$	$-104,164$
ΔS^*_{AgCl} (расплав), кДж·моль	$-0,027$	$-0,026$
$\log \gamma_{\text{AgCl}}$	$0,052+1,32 T^{-1}$	$0,052+1,203 T^{-1}$

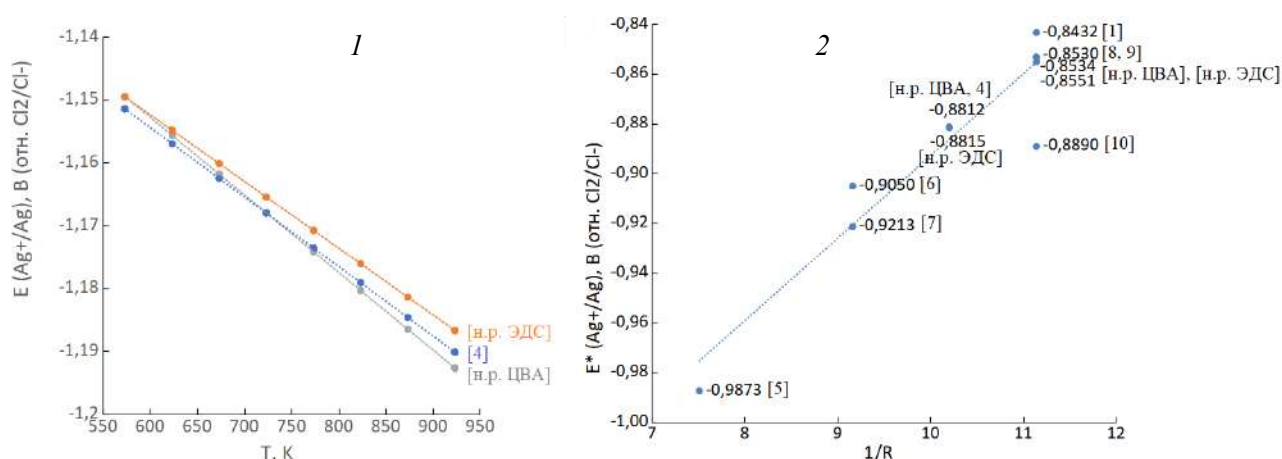


Рис. 6. Сравнение полученных электродных потенциалов серебра с данными других исследователей:
1 — калибровочные кривые серебряного электрода сравнения в расплаве LiCl-KCl-CsCl (1 мол. % AgCl);
2 — зависимость $E^*_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ от обратного радиуса катионов соли-растворителя

Выводы

Для метода ЦВА определены оптимальные диапазоны параметров для получения воспроизводимых величин потенциала хлора: скорость сканирования, верхняя граница потенциала сканирования при заданной площади поверхности рабочего электрода. В расплавах LiCl-KCl и LiCl-KCl-CsCl проведена калибровка мембранного серебряного электрода сравнения и получены термодинамические данные по поведению серебра в хлоридных расплавах. Метод является надёжным при сравнении с данными эталонного метода измерения ЭДС и может быть использован для калибровки электродов в различных расплавах в присутствии в них хлоридов исследуемых элементов.

Список источников

1. A new method to determine AgCl (1 % mol)/Ag electrode potential versus the standard chloride electrode potential in a LiCl-KCl eutectic / Ch. Sun [et al.] // *Electrochemistry Communications*. 2021. Vol. 130. P. 107111.
2. Electrochemical determination of gadolinium and plutonium solvation properties in liquid gallium at high temperature / S. Delpech [et al.] // *Nuclear Technology*. 2006. P. 1–19.
3. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973. 247 с.
4. Электродные потенциалы серебра в эвтектическом расплаве LiCl-KCl-CsCl / Д. С. Мальцев [и др.] // *Расплавы*. 2014. № 6. С. 36–40.
5. Васин Б. Д., Распопин С. П., Иванов В. А. Растворение серебра в урансодержащих хлоридных расплавах // Тезисы докладов VI Кольского семинара по электрохимии редких и цветных металлов (г. Апатиты, 1989 г.). Апатиты, 1989. С. 88.

6. Flengas S. N., Ingraham T. R. Electromotive force series of metal in fused salts and activities of metal chlorides in 1:1 molar NaCl-KCl solutions // J. Electrochem. Soc. 1959. Vol. 106, No. 8. P. 714–721.
7. Hamer W. J., Malmberg M. S., Rubin B. Theoretical electromotive forces for cells containing a single solid or molten chloride electrolyte // J. Electrochem. Soc. 1956. Vol. 103, No. 1. P. 8–16.
8. Laitinen H. A., Lui C. H. An electromotive force series in molten lithium chloride — potassium chloride eutectic // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol. 80, No. 5. P. 1015–1020.
9. Морачевский А. Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.: Metallurgiya, 1987. 250 с.
10. Fundamental data acquisition toward silver-silver chloride reference electrode / D. Yoon [et al.] // J. Electrochem. Soc. 2019. Vol. 166, No. 6. P. 159–164.

References

1. Sun Ch., Xu Q., Zou X., Cheng H., Lu X. A new method to determine AgCl (1 % mol)/Ag electrode potential versus the standard chloride electrode potential in a LiCl-KCl eutectic. *Electrochemistry Communications*, 2021, Vol. 130, pp. 107111.
2. Delpech S., Picard G., Finne J., Walle E., Conocar O., Laplace A., Lacquement J. Electrochemical determination of gadolinium and plutonium solvation properties in liquid gallium at high temperature. *Nuclear Technology*, 2006, pp. 1–19.
3. Smirnov M. V. *Elektroodnye potentsialy v rasplavlennykh elektrolitakh* [Electrode potentials in molten electrolytes]. Moscow, Nauka, 1973, 247 p.
4. Mal'cev D. S., Volkovich V. A., Vladykin E. N., Vasin B. D. Elektroodnye potentsialy serebra v evtekticheskom rasplave LiCl-KCl-CsCl [Electrode potentials of silver in eutectic melt]. *Rasplavy* [Melts], 2014, No. 6, pp. 36–40. (In Russ.).
5. Vasin B. D., Raspopin S. P., Ivanov V. A. Rastvorenie serebra v uransoderzhashchih hlорidnykh rasplavah [Dissolution of silver in uranium-containing chloride melts]. *Tezisy dokladov VI Kolskogo seminar po elektrokhimii redkih i svetnykh metallov (g. Apatity, 1989 g.)* [Abstracts of the VI Kola Seminar on electrochemistry of rare and non-ferrous metals]. Apatity, 1989, pp. 88. (In Russ.).
6. Flengas S. N., Ingraham T. R. Electromotive force series of metal in fused salts and activities of metal chlorides in 1:1 molar NaCl-KCl solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 1959, Vol. 106, No. 8, pp. 714–721.
7. Hamer W. J., Malmberg M. S., Rubin B. Theoretical electromotive forces for cells containing a single solid or molten chloride electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 1956, Vol. 103, No. 1, pp. 8–16.
8. Laitinen H. A., Lui C. H. An electromotive force series in molten lithium chloride — potassium chloride eutectic. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, Vol. 80, No. 5, pp. 1015–1020.
9. Morachevskiy A. G. *Termodinamika rasplavlennykh metallicheskih i solevykh sistem* [Thermodynamic of metal and salts molten systems]. Moscow, Metallurgiya, 1987, 250 p.
10. Yoon D., Baggett A., Phongikaroon S., King J., Marsden K. Fundamental data acquisition toward silver-silver chloride reference electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, Vol. 166, No. 6, pp. 159–164.

Информация об авторе

А. А. Осипенко — инженер.

Information about the author

A. A. Osipenko — Engineer.

Статья поступила в редакцию 02.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 02.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.055

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ПРАЗЕОДИМОМ

**Софья Владимировна Петрова¹, Ольга Владимировна Токко²,
Александра Владимировна Кадетова³, Михаил Николаевич Палатников⁴**

^{1–3}Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

^{3,4}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

¹soniapetrova27@yandex.ru

²solvak@yandex.ru

³ttyc9@mail.ru

⁴m.palatnikov@ksc.ru

Аннотация

Структурные особенности кристаллов LiNbO_3 , легированных празеодимом, в диапазоне концентраций от 0,008 до 0,25 мол. % были изучены с использованием рентгенографических методов. Исследование показало, что атомы празеодима занимают вакантные позиции лития в структуре исследуемых кристаллов. При увеличении концентрации празеодима изменяются характер и распределение собственных дефектов. Образец, полученный при концентрации 0,25 мол. %, обладает наибольшей структурной неоднородностью: концентрация дефектов $\text{Nb}_{\text{окт}}$ максимальна, данные дефекты приводят к разупорядочению катионной подрешётки; кроме того, наблюдаются сильные искажения октаэдров LiO_6 и NbLiO_6 .

Ключевые слова:

ниобат лития, легирование, рентгеноструктурный анализ, дефекты, празеодим

Для цитирования:

Рентгеноструктурные исследования кристаллов ниобата лития, легированных празеодимом / С. В. Петрова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 332–336. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.055.

Original article

X-RAY STRUCTURAL STUDIES OF LITHIUM NIOBATE CRYSTALS DOPED WITH PRASEODYMIUM

Sophia V. Petrova¹, Olga V. Tokko², Aleksandra V. Kadetova³, Mikhail N. Palatnikov⁴

^{1–3}Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

^{3,4}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

¹soniaptrova27@yandex.ru

²solvak@yandex.ru

³ttyc9@mail.ru

⁴m.palatnikov@ksc.ru

Abstract

The structural features of LiNbO_3 crystals doped with praseodymium in the concentration range from 0.008 to 0.25 mol% were studied using X-ray diffraction methods. The study showed that praseodymium atoms occupy vacant lithium positions in the structure of the crystals under study. As the concentration of praseodymium increases, the nature and distribution of intrinsic defects change. The sample obtained at a concentration of 0.25 mol% has the greatest structural heterogeneity: the concentration of Nb_{oct} defects is maximum, these defects lead to disordering of the cation sublattice, in addition, strong distortions of the LiO_6 and NbLiO_6 octahedra are observed.

Keywords:

lithium niobate, doping, X-ray structural study, defects, praseodymium

For citation:

X-ray structural studies of lithium niobate crystals doped with praseodymium / S. V. Petrova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 332–336. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.055.

Введение

Легирование кристаллов ниобата лития празеодимом представляет собой один из вариантов улучшения их фоторефрактивных свойств [1]. Интересным аспектом легированных празеодимом кристаллов ниобата лития является их способность формировать объёмные голограммы, которые представляют собой трёхмерные изображения, записанные внутри оптического материала. Использование легированных празеодимом кристаллов ниобата лития позволяет увеличить эффективность записи таких голограмм и обеспечить их устойчивое сохранение информации.

Легированные празеодимом кристаллы ниобата лития могут также использоваться в ячейках памяти, поскольку обладают способностью к изменению оптических свойств под воздействием электрического поля, что позволяет создавать устройства для хранения и обработки оптической информации. Другим потенциальным их применением является использование в устройствах записи фазовых решёток [2].

Ки-Су Лим, Ван-Тай Фам с соавторами [3] обнаружили, что добавление 0,15 % ионов празеодима (Pr) в структуру кристалла LiNbO_3 оказывает влияние на его оптические свойства при воздействии ультрафиолетового излучения с длиной волны 365 нм. В результате такого облучения наблюдается характерная полоса поглощения в синем регионе, аналогичная поведению биполяронов или двухвалентных ионов железа. Присутствие ионов празеодима (Pr) в кристаллической структуре создаёт условия, существенно влияющие на фотоэлектрические свойства материала. Экспериментально было установлено, что в условиях короткого замыкания регистрации голограмм дифракционная эффективность значительно возрастает, а связанные с взаимодействием двух лучей потери снижаются.

Результаты исследований

В настоящей работе исследовали кристаллы, легированные празеодимом, концентрации которого приведены в табл. 1. Данные образцы были предоставлены лабораторией материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН. Концентрация посторонних примесей не превышала $5 \cdot 10^{-4}$ вес. % [4].

На дифрактометре ДРОН-6 с помощью монохроматора из пиролитического графита в первичных лучах зарегистрированы рентгенограммы в интервале углов рассеяния 2θ от 5 до 145° с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Регистрация областей пиков осуществлялась с точностью до $0,02^\circ$, а областей фона — с шагом $0,2^\circ$. Данные условия позволяют более точно описать профиль пиков, определить их положение и интенсивность.

В программе MR1A проведено уточнение структурных параметров и определена дефектная структура исследуемых образцов с использованием метода Ритвельда [5].

В процессе полнопрофильного анализа уточнили структурные параметры кристалла: периоды элементарной ячейки, координаты атомов в элементарной ячейке, тепловые параметры и заселённость позиций. Поскольку концентрации празеодима в образцах слишком малы, то модели, в которых празеодим занимал более одной позиции, не рассматривались. В рамках данной работы было рассмотрено 12 моделей расположения примесных и собственных дефектов для каждого из образцов.

На рис. 1 приведена типичная рентгенограмма для исследуемых в работе кристаллов. В табл. 2 представлены результаты уточнения параметров элементарной ячейки (a и c) исследуемых образцов и факторы недовосточности. Добавление празеодима в кристаллы ниобата лития приводит к увеличению значения параметров решётки a и c и по сравнению со значениями для стехиометрического кристалла: $a = 5,1428 \text{ \AA}$, $c = 13,8443 \text{ \AA}$.

При концентрации Pr 0,055 мол. % периоды решётки a и c ближе к таковым значениям в стехиометрическом кристалле по сравнению с другими исследованными образцами.

Таблица 1

Концентрации примеси (Pr)
в исследуемых конгруэнтных
кристаллах ниобата лития

Номер образца	Концентрация	
	мас. %	мол. %
1	0,007	0,008
2	0,051	0,055
3	0,23	0,25

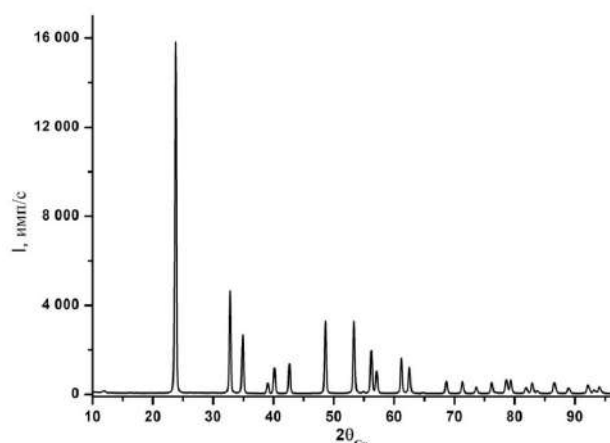


Рис. 1. Рентгенограмма образца $\text{LiNbO}_3\text{:Pr}$ (0,055 мол. %)

Наибольший объем элементарной ячейки ($318,40 \text{ \AA}^3$) наблюдается в образце с большей концентрацией празеодима (0,25 мол. %) в кристалле ниобата лития.

В табл. 2 также приведены уточнённые значения координат и заселённости позиций для наилучших моделей для исследуемых кристаллов с различной концентрацией, а также значения весового и профильного факторов недостоверности.

Из анализа полученных результатов следует: при концентрациях 0,008, 0,055, 0,25 мол. % Pr занимает вакантные позиции лития в структуре. Во всех моделях присутствуют собственные дефекты «ниобий в позиции лития». При увеличении концентрации празеодима до 0,25 мол. %

количество собственных дефектов Nb_{Li} уменьшается, при этом увеличивается количество дефектов «ниобий в пустом октаэдре». Проверка удовлетворения условию электронейтральности показала, что рассчитанные значения для исследуемых кристаллов соответствуют теоретическому значению: отклонения лежат в пределах погрешности эксперимента.

Таблица 2

Уточнённые модели расположения собственных и примесных дефектов для кристаллов, легированных празеодимом

Образец 1 ([Pr] = 0,008 мол. %): $R_p = 6,07 \%$, $R_{wp} = 9,64\%$; $a = 5,1474$, $c = 13,8576 \text{ \AA}$					Образец 2 ([Pr] = 0,055 мол. %): $R_p = 6,16 \%$, $R_{wp} = 8,06 \%$; $a = 5,1456$, $c = 13,8490 \text{ \AA}$				
	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
Nb	0,974	0	0	0	Nb	0,955	0	0	0
O	1	0,0520 (3)	0,3303 (7)	0,0643 (3)	O	1	0,0607 (1)	0,3391 (2)	0,0647 (7)
Li	0,972	0	0	0,2900 (6)	Li	0,987	0	0	0,2820 (3)
Pr_{Li}	0,00007	0	0	0,2800	Pr_{Li}	0,002	0	0	0,2909 (4)
Nb_{Li}	0,010	0	0	0,2850 (4)	Nb_{Li}	0,011	0	0	0,2829 (6)
					$\text{Nb}_{\text{окт}}$	0,015	0	0	0,1052 (2)
Образец 3 ([Pr] = 0,25 мол. %): $R_p = 6,74 \%$, $R_{wp} = 8,97 \%$; $a = 5,1514$, $c = 13,8551 \text{ \AA}$									
	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
Nb	0,948	0	0	0	Pr_{Li}	0,003	0	0	0,2850 (6)
O	1	0,0586 (5)	0,3308 (6)	0,0661 (6)	Nb_{Li}	0,006	0	0	0,2793 (3)
Li	0,98	0	0	0,2740 (2)	$\text{Nb}_{\text{окт}}$	0,022	0	0	0,1100 (1)

Для анализа степени искажения кислородных октаэдров (LiO_6 , NbO_6 , $\text{Pr}_{\text{Li}}\text{O}_6$, $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{O}_6$) рассчитывались межионные расстояния (Nb-O, Li-O, $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-O}$, $\text{Pr}_{\text{Li}}\text{-O}$) (табл. 3) и дисперсии углов δ^2 в соответствующих октаэдрах (табл. 3).

Дисперсия углов σ^2 в октаэдрах рассчитывалась по формуле

$$\sigma^2 = \sum_{i=2}^{12} \left(\frac{(\theta_i - 90^\circ)}{11} \right)^2$$

Анализируя табл. 3, можем отметить, что, в целом, значения длинных расстояний между атомом Nb и атомами кислорода больше, а коротких – меньше, по сравнению с кристаллом близким к стехиометрическому. Это указывает на уменьшение степени искажения ниобиевого октаэдра по сравнению с данными для стехиометрического образца. Степень искажения литиевых октаэдров минимальная у образца с наименьшей концентрацией празеодима.

С увеличением концентрации празеодима растёт степень искажения октаэдра LiO_6 , увеличиваются разница между короткими и длинными расстояниями и дисперсия углов. При вхождении празеодима в позицию лития наблюдается обратная зависимость, наибольшее искажение октаэдра $\text{Pr}_{\text{Li}}\text{O}_6$ отмечается в образце с минимальной концентрацией примеси.

Таблица 3

Межионные расстояния, рассчитанные для исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Pr}$;
 Δ — разница между длинными (L) и короткими (S) расстояниями, δ^2 — дисперсии углов в октаэдрах

Пары атомов	LiNbO _{3стех}	Образец 1	Образец 2	Образец 3
		Концентрация Pr, мол. %		
		0,008	0,055	0,25
Расстояние Nb-O в октаэдре NbO ₆ основного мотива, (Å)				
Nb-O(L)	2,093	2,144	2,106	2,118
Nb-O(S)	1,842	1,817	1,844	1,822
Δ, Å	0,251	0,327	0,262	0,296
σ ² , град.	50,230	39,39	46,31	32,96
Расстояние Li-O в октаэре LiO ₆ основного мотива, (Å)				
Li-O(L)	2,246	2,193	2,242	2,360
Li-O(S)	2,146	2,153	2,131	2,105
Δ, Å	0,100	0,04	0,111	0,255
σ ² , град.	221,875	131,66	204,94	277,88
Расстояние Nb _{Li} -O в октаэдре Nb _{Li} O ₆ , (Å)				
Nb _{Li} -O(L)	–	2,241	2,233	2,306
Nb _{Li} -O(S)	–	2,127	2,136	2,126
Δ, Å	–	0,114	0,097	0,18
σ ² , град.	–	165,55	197,70	232,79
Расстояние Pr _{Li} -O в октаэдре Pr _{Li} O ₆ , (Å)				
Pr _{Li} -O(L)	–	2,290	2,175	2,250
Pr _{Li} -O(S)	–	2,104	2,156	2,151
Δ, Å	–	0,186	0,019	0,099
σ ² , град.	–	202,97	141,40	188,35

Выводы

Установлено, что празеодим занимает вакантные позиции лития в структуре исследуемых кристаллов LiNbO_3 . С увеличением его содержания меняется характер расположения собственных дефектов: концентрация дефектов Nb_{Li} уменьшается, а $\text{Nb}_{\text{окт}}$ увеличивается.

В целом при увеличении содержания празеодима растут искажения октаэдров LiO_6 , NbO_6 , однако при концентрациях 0,055 и 0,25 мол. % уменьшается степень искажения октаэдра $\text{Pr}_{\text{Li}}\text{O}_6$ по сравнению с октаэдрами основного мотива — LiO_6 .

Образец, полученный при концентрации 0,25 мол. %, имеет наибольшую структурную неоднородность: концентрация дефектов $Nb_{\text{окт}}$ максимальна, данные дефекты приводят к разупорядочению катионной подрешётки, кроме того, наблюдаются сильные искажения октаэдров LiO_6 и $Nb_{Li}O_6$.

Изменение структурного состояния может существенно влиять на механические, термодинамические и оптические свойства материала.

Список источников

1. Theoretical study of a pure $LiNbO_3$ /Quartz waveguide coated gold nanorods using supercontinuum laser source / Makram A. Fakhri [et al.] // Optical Materials. 2022. Vol. 14. P. 11781–11795.
2. Bai Y. S., Neurgaonkar R. R., Kachru R. High-efficiency nonvolatile holographic storage with two-step recording in praseodymium-doped lithium niobate by use of continuous-wave lasers // Optics letters. Vol. 22 (5). P. 334–336.
3. Photorefractive and Spectroscopic Properties of $Pr:LiNbO_3$ / K.-S. Lim [et al.] // Proc. SPIE: Intern. Soc. for Optical Engineering. OpticsExpress. 2003. Vol. 5206.
4. Palatnikov M. N. Growth and Concentration Dependencies of Rare-Earth Doped Lithium Niobate Single Crystals // J. Cryst. Growth. 2006. Vol. 291. P. 390–397.
5. Zlokazov V. B., Chernyshev V. V. MRJA — a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra // J. Appl. Crystall. 1992. Vol. 25. P. 447–451.

References

1. Fakhri M. A., AbdulRazzaq M. J., Alwahib A. A., Muttlak W. H. Theoretical study of a pure $LiNbO_3$ /Quartz waveguide coated gold nanorods using supercontinuum laser source. Optical Materials, 2022, Vol. 14, pp. 11781–11795.
2. Bai Y. S., Neurgaonkar R. R., Kachru R. High-efficiency nonvolatile holographic storage with two-step recording in praseodymium-doped lithium niobate by use of continuous-wave lasers. Optics letters, 1997, Vol. 22 (5), pp. 334–336.
3. Lim K.-S., Pham V.-T., Lee S.-K., Trinh M. T., Lambertus H., Neurgaonkar R. Photorefractive and Spectroscopic Properties of $Pr:LiNbO_3$. Proceedings of SPIE — the International Society for Optical Engineering. OpticsExpress, 2003, Vol. 5206.
4. Palatnikov M. N. Growth and Concentration Dependencies of Rare-Earth Doped Lithium Niobate Single Crystals. Journal of Crystal Growth, 2006, Vol. 291, pp. 390–397.
5. Zlokazov V. B., Chernyshev V. V. MRJA — a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra. Journal of Applied Crystallography, 1992, Vol. 25, pp. 447–451.

Информация об авторах

С. В. Петрова — магистрант;

О. В. Токко — кандидат физико-математических наук, доцент;

А. В. Кадетова — кандидат физико-математических наук, инженер;

М. Н. Палатников — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

S. V. Petrova — Master's Degree Student;

O. V. Tokko — PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor;

A. V. Kadetova — PhD (Physics and Mathematics), Engineer;

M. N. Palatnikov — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.056

КАТИОННЫЕ И АНИОННЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА ГИДРОКСИАПАТИТА

**Данила Алексеевич Репин¹, Екатерина Александровна Балабанова²,
Наталья Геральдовна Тюрнина³, Зоя Геральдовна Тюрнина⁴**

¹⁻⁴Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН), Санкт-Петербург, Россия

¹repka887@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0005-6142-5541>

²balabanova.e.a@yandex.ru[✉], <http://orcid.org/0000-0003-1784-7542>

³turnina.ng@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9410-8917>

⁴turnina.zg@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3134-7309>

Аннотация

Методом гидротермального синтеза получена серия образцов барий-, стронций-, силикатзамещённых гидроксиапатитов (ГАП) с концентрацией иона-заместителя 1 моль. Методом рентгенофазового анализа выявлено, что в процессе синтеза образуются однофазные разновидности анион- и катионзамещённого ГАП. Замещённые ГАП могут использоваться для создания костных имплантатов и биосовместимых материалов благодаря сходству со составом человеческих костей. В процессе замещения ГАП ионами стронция и бария могут измениться свойства ГАП, в том числе скорость резорбции, прочность, что является перспективной задачей в медицине для создания контролируемых систем высвобождения лекарств.

Ключевые слова:

гидротермальный синтез, гидроксиапатит, барий-, стронций-, кремнийзамещённый гидроксиапатит

Благодарности:

работа выполнена в рамках государственного задания на НИР ИХС РАН (№ 1023032900385-8-1.4.3), субсидия Минобрнауки РФ.

Финансирование:

государственное задание на НИР ИХС РАН (№ 1023032900385-8-1.4.3), субсидия Минобрнауки РФ.

Для цитирования:

Катионные и анионные замещения в процессе гидротермального синтеза гидроксиапатита / Д. А. Репин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 337–342. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.056.

Original article

CATIONIC AND ANIONIC SUBSTITUTIONS IN THE PROCESS OF HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF HYDROXYAPATITE

Danila A. Repin¹, Ekaterina A. Balabanova², Natalia G. Tyurnina³, Zoya G. Tyurnina⁴

¹⁻⁴I. V. Grebenshchikov Institute of Chemistry of Silicates of RAS (ICS RAS), Saint Petersburg, Russia

¹repka887@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0005-6142-5541>

²balabanova.e.a@yandex.ru[✉], <http://orcid.org/0000-0003-1784-7542>

³turnina.ng@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9410-8917>

⁴turnina.zg@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3134-7309>

Abstract

A series of samples of barium-, strontium-silicate-, substituted hydroxyapatites (HAPS) with a concentration of a substituent ion of 1 mol was obtained by hydrothermal synthesis. X-ray phase analysis revealed that single-phase varieties of anion- and cation-substituted HAP are formed during synthesis. Substituted HAPS can be used to create bone implants and biocompatible materials due to their similarity to the composition of human bones. In the process of replacing HAPS with strontium and barium ions, the properties of HAPS may change, including the rate of resorption, strength, which is a promising task in medicine for creating controlled drug release systems.

Keywords:

hydrothermal synthesis, hydroxyapatite, barium-, strontium-, silicon-substituted hydroxyapatite

Acknowledgements:

work was performed within the framework of the state assignment for research of the ICS RAS (No. 1023032900385-8-1.4.3), subsidized by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

Funding:

state assignment for research of the ICS RAS (No. 1023032900385-8-1.4.3), subsidy from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

For citation:

Cationic and anionic substitutions in the process of hydrothermal synthesis of hydroxyapatite / D. A. Repin [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 337–342. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.056.

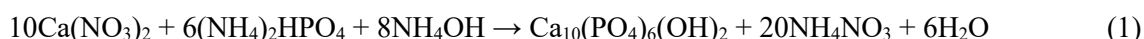
Введение

Современная медицина задаёт требования к разработке и внедрению новых функциональных материалов с уникальными свойствами. Гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП) является одним из таких материалов. Известно, что ГАП представляет собой аналог компонента костной ткани у живых организмов и находит широкое применение в создании керамических материалов, используемых для имплантации зубной и костной тканей. ГАП обладает хорошей биосовместимостью с живыми организмами, не токсичен и не проявляет пагубного воздействия на иммунную систему. Однако ГАП, образующийся в результате биологических процессов, не соответствует приведённой выше химической формуле и обычно содержит некоторое количество примесей (катионные и анионные замещения), которые непосредственно влияют на физико-химические и механические свойства, а также на биологическую совместимость [1–3].

В данной работе методом гидротермального синтеза было синтезировано несколько модификаций гидроксиапатита: незамещённый $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; замещённый по катиону барий- и стронций- (BaГАП, SrГАП); замещённый по аниону кремний- (SiГАП). Из литературы известно, что беспримесный гидроксиапатит обладает рядом недостатков, а именно низкой скоростью биорезорбции и низкими механическими характеристиками. Катионное замещение способствует стабилизации кристаллической структуры гидроксиапатита [4]. Внедрение SiO_4^{4-} -аниона приводит к повышению скорости остеогенеза и ускорению остеоинтеграции [5].

Результаты исследований

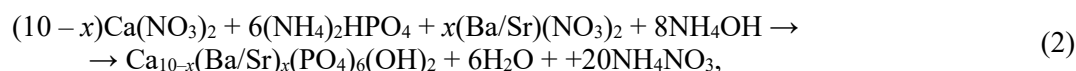
1. Синтез незамещённого гидроксиапатита проводили согласно уравнению [6]



В качестве исходных реактивов использовали нитрат кальция, диаммоний фосфат, аммиак.

К раствору нитрата кальция (0,15M) и диаммонийфосфата (0,25 M) добавляли аммиак (конц.) для достижения pH 11–12 (по индикаторной бумаге). В течение часа при постоянном перемешивании магнитной мешалкой к раствору нитрата кальция при температуре 30 °C добавляли раствор диаммонийфосфата. После перемешивания полученный раствор ещё в течение часа выдерживали при комнатной температуре. Далее раствор с осадком помещали в автоклав и выдерживали в муфельной печи при температуре 140 °C в течение 24 ч. Синтезированные образцы промывали дистиллированной водой до pH 7 (по индикаторной бумаге), после чего в течение 3 ч сушили в сушильном шкафу при температуре 300 °C.

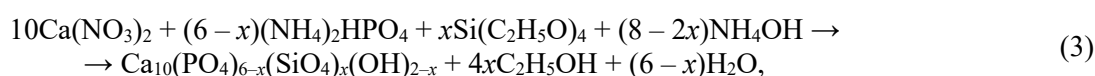
2. Синтез барий-, стронцийзамещённых гидроксиапатитов проводился по уравнению [7]



где x равен 1.

Рассчитанное количество сухого нитрата бария/стронция растворяли в заранее приготовленном растворе нитрата кальция. Далее синтез проводили аналогично синтезу незамещённого ГПА.

3. Синтез кремнийзамещённого гидроксиапатита проводился согласно уравнению (3) [8–9]:



где x равен 1.

В процессе синтеза использовались растворы нитрата кальция (0,15М) и диаммонийфосфата (0,25М). В качестве источника силикат-ионов использовался спиртовой раствор ТЭОС с соотношением компонентов $V(C_2H_5OH):V(ТЭОС) = 1:1$. К раствору нитрата кальция и диаммонийфосфата добавляли аммиак (конц.) для достижения pH 11–12 (по индикаторной бумаге). Спиртовой раствор ТЭОС смешивали с приготовленным водным раствором гидрофосфата аммония. К раствору нитрата кальция при постоянном перемешивании магнитной мешалкой при температуре 30 °С в течение часа приливали раствор диаммонийфосфата и ТЭОС. Далее перемешивание продолжалось в течение часа при комнатной температуре. Приготовленный раствор с осадком помещали в автоклав и выдерживали в муфельной печи при температуре 140 °С в течение 24 ч. Полученный осадок промывали дистиллированной водой до pH 7 (по индикаторной бумаге) и в течение 3 ч высушивали в сушильном шкафу при температуре 300 °С.

Идентификацию полученных веществ проводили методом рентгенофазового анализа (рис. 1). Из приведённых дифрактограмм следует, что при данных условиях синтеза/отжига ГАП и замещённых ГАП в образцах идентифицируется одна фаза — $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, не прореагировавшие продукты реакции отсутствуют. Данные по рассчитанным параметрам решётки приведены в табл. 1.

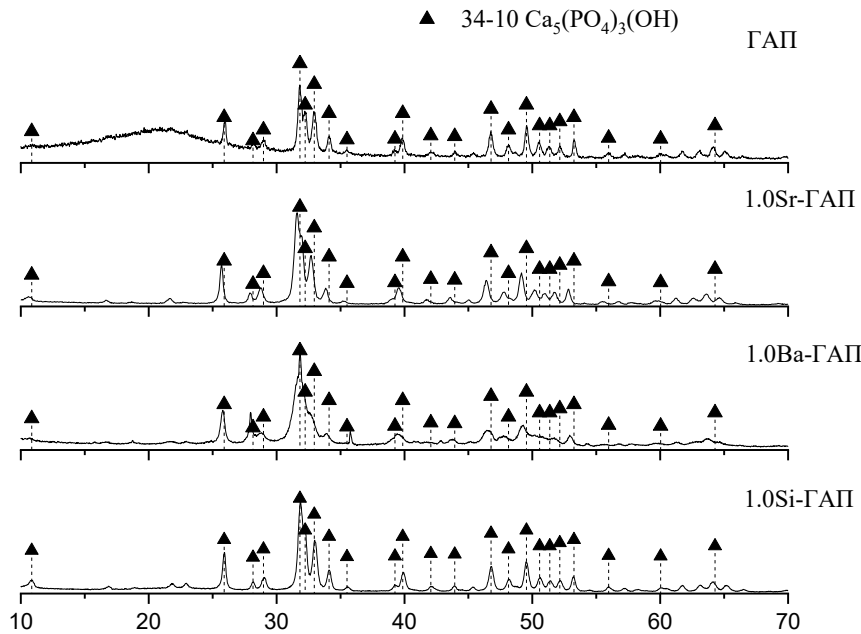


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных гидротермальным методом образцов ГАП после термообработки при 300 °С в течение 3 ч

Таблица 1

Фазовый состав образцов гидротермально-синтезированного ГАП с замещением по катиону и аниону

Образец	Введено иона, моль	Параметры ячейки ГАП	
		$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
ГАП	0	9,415	6,875
Ba-ГАП	1	9,451	6,918
Sr-ГАП	1	9,488	6,937
Si-ГАП	1	9,404	6,884

При введении катионов и анионов заместителей ни в одном из образцов образование новых фаз не наблюдается, во всех трёх случаях изменяются параметры кристаллической решётки, что может свидетельствовать об образовании однофазных твёрдых растворов.

Для определения химического состава и морфологии поверхности синтезированных образцов была использована сканирующая электронная микроскопия с использованием сканирующего микроскопа Melytec SM-32, оснащённого рентгеновским энергодисперсионным спектрометром — Oxford Instruments. Для снятия наведённого заряда на исследуемую поверхность образца осаждали тонкий слой углерода. Элементный состав проанализирован в режиме реального времени с помощью интегрированного энергодисперсионного спектрометра.

По результатам энергодисперсионной спектроскопии определён элементный состав модифицированных ГАП (табл. 2). Показано, что распределение элементов модифицирующих ионов по поверхности образцов происходит равномерно (рис. 2).

Таблица 2

Содержание элементов Sr и Ba в барий- и стронциймодифицированных ГАП

BaГАП			SrГАП			ГАП
ω (Ba), мас. %		(Ca + Ba)/P	ω (Sr), мас. %		(Ca + Sr)/P	Ca/P
Практически	Теоретически	1,73	Практически	Теоретически	1,67	1,66
11,3	12,463		10,45	8,32		

Заниженное содержание элементов бария в составе порошка BaГАП, по-видимому, связано с тем, что ионы Ba^{2+} частично остаются в маточном растворе в ходе синтеза образцов.

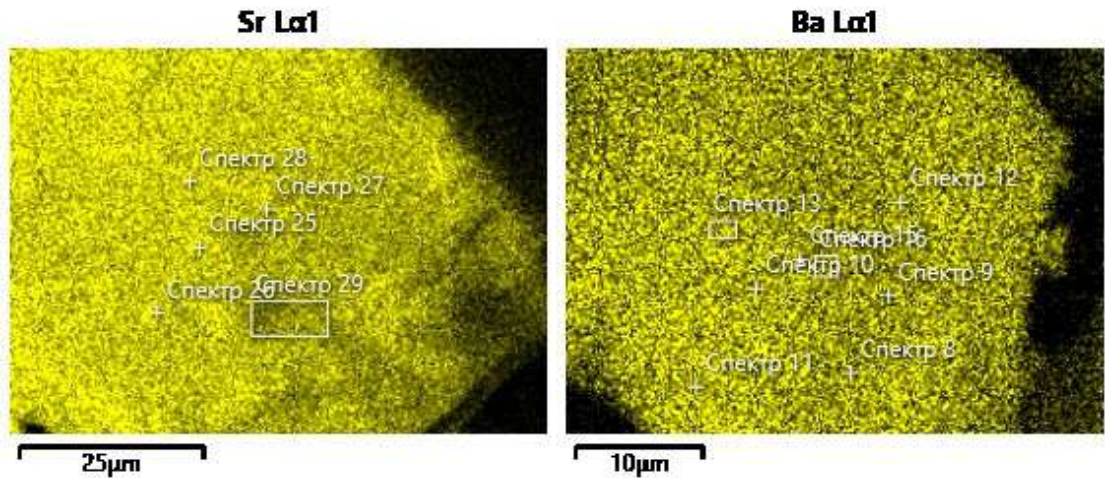


Рис. 2. Распределение элементов Sr и Ba по поверхности стронций- и бариймодифицированных ГАП

Выводы

Гидротермальным методом синтезированы образцы ГАП с катионными и анионными замещениями. Из данных рентгенофазового анализа следует, что при гидротермальных условиях синтеза (температура — 300 °С, время изотермической выдержки — 3 ч) при введении до 1 моль силикат-, барий-, стронций-ионов в синтезированных образцах ГАП и замещённых ГАП определяется только одна фаза — $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, не прореагировавшие продукты реакции отсутствуют. В дальнейшем синтезированные нами замещённые ГАП (после проведения исследований на токсичность) могут быть рекомендованы для создания на их основе костных имплантатов и биосовместимых материалов благодаря своему сходству со составом человеческих костей.

Список источников

1. На-замещённый Са-дефицитный карбонатгидроксиапатит для получения керамических материалов / Т. В. Сафронова [и др.] // Конструкции из композиционных материалов. 2006. № 4. С. 34–39.
2. Цинк-замещённые структуры гидроксиапатита : моделирование и эксперимент / В. С. Быстров [и др.] // Математическая биология и биоинформатика. 2023. Т. 18, вып. 2. С. 580–601.
3. Анионные замещения в процессе механохимического синтеза гидроксиапатита / М. В. Чайкина [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27, № 3. С. 345–352.
4. Substitution Model of Monovalent (Li, Na, and K), Divalent (Mg), and Trivalent (Al) Metal Ions for β -Tricalcium Phosphate / K. Yoshida [et al.] // J. American Ceramic Society. 2006. Vol. 690. P. 2005–2007.
5. Zheng Y., Dong G., Deng C. Effect of silicon content on the surface morphology of silicon-substituted hydroxyapatite bio-ceramics treated by a hydrothermal vapor method // Ceram. Int. Elsevier, 2014. Vol. 40, No. 9. P. 14661–14667.
6. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т. Т. 2 / под ред. Г. Брауэра; пер. с нем. М.: Мир, 1985. 657 с
7. Жук И. В., Рассказова Л. А. СВЧ-синтез и определение растворимости магнийсодержащего гидроксиапатита // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием им. проф. Л.П. Кулева. Томск, 2013. С. 34–35.
8. Исследование свойств кремниймодифицированного гидроксиапатита с различным содержанием силикат-ионов, синтезированного в микроволновом поле / Л. А. Рассказова [и др.] // Химическая технология. 2013. № 12. С. 706–711.
9. Рассказова Л. А., Коротченко Н. М., Гузеев В. В. Сравнение свойств немодифицированного и кремниймодифицированного гидроксиапатитов, полученных при микроволновом воздействии // Ползуновский вестник. 2013. № 1. С. 176–179.

References

1. Safronova T. V., Steklov M. Yu., Putlyaev V. I., Shekhirev M. A. Na-zameshchennyj Sa-deficitnyj karbonatgidroksiapatit dlya polucheniya keramicheskikh materialov [Na-substituted Ca-deficient carbonate hydroxyapatite for the production of ceramic materials]. *Konstrukcii iz kompozitsionnykh materialov* [Constructions from composite materials], 2006, No. 4, pp. 34–39. (In Russ.).
2. Bystrov V. S., Paramonova E. V., Filippova S. V., Avakyan L. A., M. V. Chajkina M. V., Eremina N. V., Makarova S. V., Bulina N. V. Cink-zameshchennyye struktury gidroksiapatita : modelirovanie i eksperiment [Zinc-substituted hydroxyapatite structures : modeling and experiment]. *Matematicheskaya biologiya i bioinformatika* [Mathematical Biology and Bioinformatics], 2023, Vol. 18, No. 2, pp. 580–601. (In Russ.).
3. Chaikina M. V., Bulina N. V., Prosanov I. Yu., Ishchenko A. V. Anionnye zameshcheniya v processe mekhanohimicheskogo sinteza gidroksiapatita [Anionic substitutions in the process of mechanochemical synthesis of hydroxyapatite]. *Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya* [Chemistry in the interests of sustainable development], 2019, Vol. 27, No. 3, pp. 345–352. (In Russ.).
4. Yoshida K., Hyuga H., Kondo N., Kita H., Sasaki M., Mitamura M., Hashimoto K., Toda Y. Substitution Model of Monovalent (Li, Na, and K), Divalent (Mg), and Trivalent (Al) Metal Ions for β -Tricalcium Phosphate. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, Vol. 690, pp. 2005–2007.
5. Zheng Y., Dong G., Deng C. Effect of silicon content on the surface morphology of silicon-substituted hydroxyapatite bio-ceramics treated by a hydrothermal vapor method. *Ceramics International*, 2014, Vol. 40, No. 9, pp. 14661–14667.
6. *Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu* [Guide to Inorganic Synthesis]. Moscow, Mir, 1985, Vol. 2, 657 p.
7. Zhuk I. V., Rasskazova L. A. SVCH-sintez i opredelenie rastvorimosti magnijsoderzhashchego gidroksiapatita [Microwave synthesis and determination of solubility of magnesium-containing hydroxyapatite]. *Himiya i himicheskaya tekhnologiya v XXI veke: materialy Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii s mezhdunarodnym uchastiem im. prof. L.P. Kuleva* [Chemistry and chemical technology in the XXI century: materials of the All-Russian scientific and practical conference with international participation named after Prof. L.P. Kulev]. Tomsk, 2013, pp. 34–35.

8. Rasskazova L. A., Korotchenko N. M., Kozik V. V., Ivanov V. K., Shilyaeva L. P. Issledovanie svojstv kremnijmodificirovannogo gidroksiapatita s razlichnym soderzhaniem silikat-ionov, sintezirovannogo v mikrovolnovom pole [Investigation of the properties of silicimodified hydroxyapatite with different content of silicate ions synthesized in a microwave field]. *Himicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2013, No. 12, pp. 706–711. (In Russ.).
9. Rasskazova L. A., Korotchenko N. M., Guzeev V. V. Sravnenie svojstv nemodificirovannogo i kremnijmodificirovannogo gidroksiapatitov, poluchennyh pri mikrovolnovom vozdejstvii [Comparison of properties of unmodified and silicimodified hydroxyapatites obtained by microwave exposure]. *Polzunovskij vestnik* [Polzunovsky bulletin], 2013, No. 1, pp. 176–179. (In Russ.).

Информация об авторах

Д. А. Репин — магистрант, инженер-исследователь;

Е. А. Балабанова — аспирант, младший научный сотрудник;

Н. Г. Тюрнина — кандидат химических наук, заместитель директора по научной работе;

З. Г. Тюрнина — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

Information about the authors

D. A. Repin — Master's Degree Student, Research Engineer;

E. A. Balabanova — Postgraduate Student, Junior Researcher;

N. G. Tyurnina — PhD (Chemistry), Associate Director;

Z. G. Tyurnina — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 669:532.6
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.057

МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НА ГРАНИЦЕ СПЛАВ Al-Ti (Nb, Ta, Gd, Y) — ОКСИДНАЯ ФАЗА

**Андрей Сергеевич Русских^{1✉}, Татьяна Владимировна Осинкина²,
Екатерина Михайловна Жилина³, Сергей Анатольевич Красиков⁴**

^{1–4}Институт металлургии (ИМЕТ) Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

¹russkih_a_s@mail.ru ✉

²cool-ezhk@yandex.ru

³ezhilina@bk.ru

⁴sankr@mail.ru

Аннотация

Приведены результаты изучения поверхностных и объёмных свойств сплавов Al-Ti, содержащих 5–6 % Nb и Ta, 0,6–3,1 % Y и Gd. Рассмотрен характер взаимодействия сплавов с оксидными шлаками. Показано, что добавки Gd и Y в ниобиевый сплав способствуют увеличению поверхностного натяжения. На свойства танталового сплава легирование редкоземельными элементами практически не влияет. Межфазное натяжение между металлом и шлаком, по экспериментальным данным, составило 500–700 мДж/м², что в сочетании со значительной разницей плотности (до 6000 кг/м³) обеспечивает их хорошее разделение.

Ключевые слова:

поверхностные свойства, плотность, редкие и редкоземельные элементы, межфазное натяжение

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по государственному заданию ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП «УРАЛ-М» ИМЕТ УрО РАН.

Финансирование:

государственное задание ИМЕТ УрО РАН.

Для цитирования:

Межфазное взаимодействие на границе сплав Al-Ti (Nb, Ta, Gd, Y) — оксидная фаза / А. С. Русских [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 343–349. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.057.

Original article

INTERPHASE INTERACTION AT THE BOUNDARY Al-Ti ALLOY (Nb, Ta, Gd, Y) — OXIDE PHASE

Andrey S. Rusских^{1✉}, Tatyana V. Osinkina², Ekaterina M. Zhilina³, Sergey A. Krasikov⁴

^{1–4}Institute of Metallurgy of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia

¹russkih_a_s@mail.ru ✉

²cool-ezhk@yandex.ru

³ezhilina@bk.ru

⁴sankr@mail.ru

Abstract

The results of studying the surface and bulk properties of Al-Ti alloys containing 5–6 % Nb and Ta, 0.6–3.1 % Y and Gd are presented. The nature of the interaction of alloys with oxide slags is considered. It has been shown that additions of Gd and Y to the niobium alloy contribute to an increase in surface tension. Alloying with rare earth elements has virtually no effect on the properties of tantalum alloy. The values of interfacial tension between metal and slag, according to experimental data, amounted to 500–700 mJ/m², which, in combination with a significant difference in density (up to 6000 kg/m³), ensures their good separation.

Keywords:

surface properties, density, trace and rare earth elements, interfacial tension

Acknowledgements:

the article was carried out with the support of the federal budget on the State assignment of the IMET Ural Branch of the RAS using the equipment of the URAL-M Central Research Centre of the IMET Ural Branch of RAS.

Funding:

the state task has the Ural Branch of RAS.

For citation:

Interphase interaction at the boundary Al-Ti Alloy (Nb, Ta, Gd, Y) — oxide phase / A. S. Russkih [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 343–349. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.057.

Введение

Сплавы на основе титана и алюминия находят широкое применение в различных областях техники. Это обусловлено тем, что такие сплавы характеризуются уникальными механическими и жаропрочными свойствами. Например, добавление ниобия, тантала и редкоземельных элементов (РЗЭ) способствует улучшению коррозионной стойкости и физико-механических свойств (прочность, пластичность и др.) [1–7]. При металлотермическом получении сплавов важную роль играют межфазные взаимодействия и, следовательно, свойства контактирующих фаз. В литературе данные по поверхностным и межфазным свойствам алюминиево-титановых сплавов, содержащих редкие тугоплавкие и редкоземельные металлы, имеют ограниченный характер.

Цель настоящего исследования — изучение поверхностных и объёмных свойств сплавов Al-Ti с содержанием 5–6 мас. % Nb и Ta и 0,6–3,1 мас. % Y и Gd и анализ межфазного взаимодействия этих сплавов с оксидными шлаками.

Результаты исследований

Расчёт поверхностного натяжения проводился для температур, близких к температурам плавления образцов. Согласно [8], поверхностное натяжение можно рассчитать формуле

$$\sigma = \sigma_0 + \left(\frac{d\sigma}{dT} \right) (T - T_{пл}), \quad (1)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение металла при температуре, близкой к температуре плавления; $\frac{d\sigma}{dT}$ — температурный коэффициент поверхностного натяжения; T — температура перегрева.

При расчёте поверхностного натяжения многокомпонентного расплава учитываются вклады и мольные доли каждого из компонентов [8]:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \sigma_i N_i, \quad (2)$$

где σ_i — поверхностное натяжение i -го компонента; N_i — мольные доли компонента; n — общее число компонентов.

Значение плотности вычисляли по формуле

$$\rho = \rho_0 - \left(\frac{d\rho}{dT} \right) (T - T_{пл}), \quad (3)$$

где ρ_0 — плотность металла при температуре, близкой к температуре плавления; $\frac{d\rho}{dT}$ — температурный коэффициент плотности.

В расчётах плотности также учитывали вклад и доли компонентов каждого сплава:

$$\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i N_i, \quad (4)$$

где ρ_i — плотность i -го компонента.

Составы исследованных сплавов и шлаков представлены в табл. 1 и 2. Для расчёта поверхностного натяжения и плотности использовали справочные данные чистых элементов (табл. 3). Из табл. 4 видно, что с увеличением температуры наблюдается линейное снижение σ и ρ сплавов.

Таблица 1

Химический состав сплавов после вакуумно-дугового переплава

Номер опыта	Содержание, % мас./ат.					
	Al	Ti	Nb	Ta	Gd	Y
1	40,97/56,48	52,79/41,02	6,24/2,5	–	–	–
2	41,18/56,79	52,43/40,76	5,74/2,30	–	0,65/0,15	–
3	44,96/60,49	48,90/37,08	4,55/1,78	–	–	1,59/0,65
4	38,96/54,51	56,46/44,53	–	4,59/0,96	–	–
5	36,42/53,24	54,14/44,60	–	6,34/1,38	3,11/0,78	–
6	37,48/53,98	53,52/43,45	–	6,13/1,32	–	2,87/1,25

Таблица 2

Химический состав шлаков

Номер опыта	Содержание, мас. %						
	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Gd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	CaO и CaF ₂
1	64,2	2,2	0,1	–	–	–	33,5
4	67,71	2,69	–	0,10	–	–	29,50

Таблица 3

Свойства и их зависимость от температуры для чистых металлов [8]

Показатель	Al	Ti	Nb	Ta	Gd	Y
$\rho_{т. пл}, \text{кг/м}^3$	2699	4540	8570	16650	7900	4470
$d\rho/dt, 10^4 \text{кг/м}^3 \cdot \text{град.}$	–3110	–2260	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д
$\sigma_{т. пл}, \text{МДж/м}^2$	860	1460	1900	2150	665	872
$d\sigma/dt, \text{м/град.}$	–0,15	–0,26	–0,17	–0,21	0,06	0,09
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	660	1668	2477	3017	1312	1526
$T_{пл}, \text{K}$	933,15	1941	2750	3290	1585	1799

Таблица 4

Расчётные значения поверхностного натяжения и плотности сплавов

Температура, К	Опыт 1		Опыт 2		Опыт 3	
	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$\rho, \text{кг/м}^3$
1773,15	1083	3090	1078	3080	1044	2990
1873,15	1063	3060	1059	3050	1025	2960
1973,15	1044	3030	1039	3030	1006	2930
2073,15	1024	3010	1020	3000	987	2910
2173,15	1005	2980	1000	2970	968	2880
	Опыт 4		Опыт 5		Опыт 6	
1773,15	1093	3140	1101	3230	1093	3200
1873,15	1073	3110	1081	3200	1073	3170
1973,15	1053	3080	1061	3180	1054	3150
2073,15	1033	3060	1041	3150	1034	3120
2173,15	1014	3030	1021	3130	1015	3090

При сравнении поверхностного натяжения двух базовых сплавов Al-Ti – 6,24 Nb и Al-Ti – 4,59 Ta видно (табл. 4), что у ниобиевого сплава поверхностное натяжение ниже, чем у танталового, что, вероятно, также связано с меньшим содержанием титана. Можно отметить, что со снижением концентрации Nb и Ti в сплавах Al-Ti – 6,24 Nb, Al-Ti – 5,32 Nb – 0,06 Gd, Al-Ti – 5,27 Nb – 0,05 Y поверхностное натяжение уменьшается. В базовом сплаве Al-Ti – 4,59 Ta поверхностное натяжение увеличивается с ростом содержания тантала. Введение Gd и Y в этот сплав почти не влияет на изменение поверхностного натяжения. Характер изменения значений плотности от состава имеет аналогичный характер.

Экспериментальные значения поверхностного натяжения и плотности металлического расплава определяли методом лежащей капли [8–10]. Суть метода заключается в расплавлении навески металла на горизонтальной подложке и последующем измерении геометрических параметров капли при заданной температуре [10]. Форма капли жидкости зависит от поверхностного натяжения жидкости, а также от разности плотностей соприкасающихся фаз.

Измерения проводили в водоохлаждаемой вакуумной печи, изготовленной из нержавеющей стали. Использовали керамические подложки из оксида бериллия или алюминия. Для съёмки капли применяли цифровую камеру Sony A-100 с 10-мегапиксельной CCD-матрицей и длиннофокусным объективом марки Tamron Af 28–300 mm. Результаты регистрировали на ПК и при помощи графического пакета определяли истинные размеры образца.

Как следует из табл. 5, значения σ с ростом температуры линейно уменьшались. Введение Gd и Y в базовый сплав Al-Ti – 6,24 Nb способствовало увеличению поверхностного натяжения, причём в большей степени это происходило при легировании иттрием. Добавки иттрия к образцу Al-Ti – 4,59 Ta практически не влияли на изменение поверхностной энергии этого сплава.

Таблица 5

Экспериментальные данные по поверхностному натяжению и плотности сплавов

Температура, К	Опыт 1		Опыт 2		Опыт 3		Опыт 4		Опыт 6	
	σ , мДж/м ²	ρ , кг/м ³	σ , мДж/м ²	ρ , кг/м ³	σ , мДж/м ²	ρ , кг/м ³	σ , мДж/м ²	ρ , кг/м ³	σ , мДж/м ²	ρ , кг/м ³
1773,15	968	3720	–	–	–	–	–	–	–	–
1848,15	910	3660	–	–	–	–	–	–	–	–
1873,15	870	3640	895	3950	1095	3660	1051	6260	1055	–
1923,15	845	3580	869	3920	1060	3590	1040	6180	1045	–
1973,15	814	3510	839	3850	1016	3530	1021	6140	1038	4360
2023,15	–	–	814	3780	–	–	956	6020	984	4170
2048,15	–	–	–	–	955	3520	–	–	–	–
2073,15	787	3490	780	3610	–	–	945	5870	–	–
2123,15	744	3470	740	3510	922	3500	935	5810	957	4130
2173,15	–	–	694	3460	863	3500	920	5620	916	4070

Легирование базового сплава Al-Ti – 6,24 Nb иттрием и гадолинием практически не отражалось на величине значений плотности (табл. 5). При замене Nb на Ta наблюдалось увеличение значений плотности, что, видимо, связано с разницей показателей плотности для чистых элементов: ρ_{Nb} — 8570 кг/м³ и ρ_{Ta} — 16650 кг/м³ (см. табл. 3). В целом можно отметить, что при изучении поверхностного натяжения и плотности экспериментальные результаты хорошо согласовались с расчётными данными.

Для исследования поверхностного натяжения и плотности оксидных расплавов применяли метод максимального давления в газовом пузыре [8–10]. Эксперименты проводили в атмосфере аргона или азота. Для измерений использовали алундовые капилляры диаметром 4 мм со сточенным

до толщины 0,1 мм наконечником. Капилляр погружался в жидкий расплав, затем продували инертный газ и измеряли давление, необходимое для отрыва пузырька с конца капилляра. Поверхностное натяжение рассчитывали по уравнению

$$\sigma = \frac{rg}{2}(H\rho_m - h\rho_{\text{ж}}), \quad (5)$$

где r — радиус капилляра; g — ускорение свободного падения; H — высота столба жидкости в манометре; h — глубина погружения капилляра; ρ_m и $\rho_{\text{ж}}$ — плотности жидкости в манометре и расплава соответственно [6].

Плотность определяли по формуле

$$\rho = \frac{\Delta P_{\text{max}}}{\Delta h}. \quad (6)$$

Результаты измерений поверхностного натяжения и плотности оксидных расплавов показали, что с увеличением температуры (1773–1973 К) и изменением состава значения этих свойств изменялись незначительно: σ — 340–370 мДж/м² и ρ — 2900–3300 кг/м³.

Оценку межфазного натяжения между металлом и шлаком рассчитывали на основе разницы между экспериментальными значениями поверхностного натяжения металла и шлака (по правилу Антонова) [8, 9]:

$$\sigma_{\text{AB}} = \sigma_{\text{A}} - \sigma_{\text{B}}, \quad (7)$$

где σ_{AB} — межфазное натяжение; σ_{A} и σ_{B} — поверхностное натяжение сплава и шлака соответственно.

Различие в значениях σ (500–700 мДж/м²) между металлом и шлаком говорит о степени взаимной растворимости расплавов, и, чем оно больше, тем лучше происходит разделение металла и шлака. При выполнении расчётов приняли усреднённое значение поверхностного натяжения шлака равным 350 мДж/м². Полученные сведения указывают на то, что в исследованном диапазоне составов и температур введение Gd или Y увеличивает межфазное натяжение шлака с базовым сплавом Al-Ti – 6,24 Nb, что улучшит разделение металла и шлака при алюминотермическом получении этого сплава. Добавки Y в базовый сплав Al-Ti – 4,59 Ta не дают подобного эффекта, так как практически не влияют на величину межфазного натяжения.

Следует отметить, что разница плотностей металла и шлака для ниобиевых сплавов составила 500–700 кг/м³, для танталовых сплавов — 4000–6000 кг/м³. Следовательно, можно ожидать, что при алюминотермическом синтезе сплавов с танталом будет реализовано лучшее разделение металла и шлака.

Выводы

Исследованы поверхностные и межфазные свойства сплавов Al-Ti (Nb, Ta, Gd, Y). Результаты расчётов и экспериментов показали, что с ростом температуры поверхностное натяжение и плотность сплавов Al-Ti (4,5–6,2 %) Nb и Al-Ti (4,6–6,1 %) Ta уменьшалось. При введении в базовые сплавы Gd и Y в количестве 0,6–3,1 мас. % поверхностное натяжение и плотность изменялись незначительно. Межфазное натяжение между металлом и шлаком при оценке по экспериментальным данным составило 500–700 мДж/м², что в сочетании со значительной разницей по плотностям (500–6000 кг/м³) свидетельствует о хорошем разделении продуктов при осуществлении металлотермической плавки.

Список источников

1. Toshimitsu T. Effects of high niobium addition on the mechanical properties and high-temperature deformability of gamma TiAl alloy // Intermetallics. 2002. Vol. 10 (3). P. 239–245. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00121-2](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00121-2).

2. Effect of twin-wire feeding methods on the in-situ synthesis of electron beam fabricated Ti-Al-Nb intermetallics / L. Zixiang [et al.] // *Materials & Design*. 2022. Vol. 215. P. 110509. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110509>.
3. Microstructure observations in rare earth element Gd-modified Ti-44 at% Al / W. Li [et al.] // *Intermetallics*. 2000. Vol. 8 (5–6). P. 519–523. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(99\)00156-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00156-9).
4. Synthesis of High-Entropy Alloy AlTiZrVNb by Aluminothermic Reaction / E. M. Zhilina [et al.] // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. Vol. 67, No. 6. P. 888–891. <https://doi.org/10.1134/S0036023622060249>.
5. Joint Metallothermic Reduction of Titanium and Rare Refractory Metals of Group V / V. F. Balakirev [et al.] // *Russ. J. Non-ferrous Metals*. 2021. Vol. 62, No. 2. P. 190–196. <https://doi.org/10.3103/S1067821221020024>.
6. Thermophysical Properties of γ -Titanium Aluminide: The European IMPRESS Project / I. Egry [et al.] // *Int J. Thermophys.* 2007. No. 28. P. 1026–1036.
7. Surface, dynamic and structural properties of liquid Al-Ti alloys / R. Novakovic [et al.] // *Appl. Surf. Science*. 2012. No. 258. P. 3269–3275.
8. Попель С. И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Metallurgy, 1994. 440 с.
9. Арсентьев П. П., Коледов Л. А. Металлические расплавы и их свойства. М.: Metallurgy, 1976. 376 с.
10. Линчевский Б. М. Техника металлургического эксперимента. М.: Metallurgy, 1979. 256 с.

References

1. Toshimitsu T. Effects of high niobium addition on the mechanical properties and high-temperature deformability of gamma TiAl alloy. *Intermetallics*, 2002. Vol. 10 (3), pp. 239–245. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00121-2](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00121-2).
2. Li Z., Chang Ba., Cui Y., Zhang H., Liang Zh., Liu Ch., Wang L., Du D., Chang Sh. Effect of twin-wire feeding methods on the in-situ synthesis of electron beam fabricated Ti-Al-Nb intermetallics. *Materials & Design*, 2022, Vol. 215, pp. 110509. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110509>.
3. Li W., Inkson B., Horita Z., Xia K. Microstructure observations in rare earth element Gd-modified Ti-44 at% Al. *Intermetallics*, 2000, Vol. 8 (5–6), pp. 519–523. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(99\)00156-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00156-9).
4. Zhilina E. M., Russkikh A. S., Krasikov S. A., Osinkina T. V., Rempel A. A. Synthesis of High-Entropy Alloy AlTiZrVNb by Aluminothermic Reaction. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2022, Vol. 67, No. 6, pp. 888–891. <https://doi.org/10.1134/S0036023622060249>.
5. Balakirev V. F., Osinkina T. V., Krasikov S. A., Zhilina E. M., Vedmid' L. B., Zhidovinova S. V. Joint Metallothermic Reduction of Titanium and Rare Refractory Metals of Group V. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2021, Vol. 62, No. 2, pp. 190–196. <https://doi.org/10.3103/S1067821221020024>.
6. Egry I., Brooks R., Holland-Moritz D., Novakovich R., Matsushita T., Ricci E., Seetharaman S., Wunderlich R., Jarvis D. Thermophysical Properties of γ -Titanium Aluminide: The European IMPRESS Project. *Int J. Thermophys.* 2007, No. 28, pp. 1026–1036.
7. Novakovic R., Giuranno D., Ricci E., Tuissi A., Wunderlich R., Fecht H.-J., Egry I. Surface, dynamic and structural properties of liquid Al-Ti alloys. *Applied Surface Science*, 2012, No. 258, pp. 3269–3275.
8. Popel' S. I. *Poverhnostnye yavleniya v rasplavah* [Surface phenomena in melts]. Moscow, Metallurgiya, 1994, 440 p.
9. Arsentyev P. P., Kolodov L. A. *Metallicheskie rasplavy i ih svoystva* [Melts and their properties]. Moscow, Metallurgiya, 1976, 376 p.
10. Linchevskiy B. M. *Tekhnika metallurgicheskogo eksperimenta* [Metallurgical experiment technique]. Moscow, Metallurgiya, 1979, 256 p.

Информация об авторах

А. С. Русских — младший научный сотрудник;
Т. В. Осинкина — младший научный сотрудник;
Е. М. Жилина — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
С. А. Красиков — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

A. S. Russkih — Junior Researcher;
T. V. Osinkina — Junior Researcher;
E. M. Zhilina — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
S. A. Krasikov — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 544.021
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.058

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ГАДОЛИНИЯ В КАЧЕСТВЕ АГЕНТОВ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

**Марина Михайловна Селиванова¹, Юлия Михайловна Зайцева², Софья Сергеевна Смирнова³,
Екатерина Борисовна Маркова⁴**

^{1–4}Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва, Россия

¹*mselivanova744@gmail.com*

²*1132226414@pfur.ru*

³*sofikosmirnova@gmail.com*

⁴*ebmarkova@gmail.com*

Аннотация

Синтезированы металлоорганические каркасные соединения Gd(ABDC) и Gd(BDC), при этом Gd(ABDC) представляет собой монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Кристаллическая структура и наличие необходимых для MOF-структур функциональных групп дают возможность использовать полученные образцы в качестве устройств доставки аминобифосфатного препарата — Алендроната.

Ключевые слова:

MOF, монокристаллы, остеопороз, аминобифосфат, устройства доставки лекарств

Для цитирования:

Теоретический анализ эффективности использования редкоземельных металлоорганических каркасных соединений на основе гадолиния в качестве агентов для доставки лекарственных средств / М. М. Селиванова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 350–354. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.058.

Original article

THEORETICAL ANALYSIS OF THE EFFECTIVENESS OF USING RARE EARTH ORGANOMETALLIC FRAMEWORK COMPOUNDS BASED ON GADOLINIUM AS AGENTS FOR DRUG DELIVERY

Marina M. Selivanova¹, Yulia M. Zaitseva², Sofya S. Smirnova³, Ekaterina B. Markova⁴

^{1–4}Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia

¹*mselivanova744@gmail.com*

²*1132226414@pfur.ru*

³*sofikosmirnova@gmail.com*

⁴*ebmarkova@gmail.com*

Abstract

Organometallic framework compounds Gd(ABDC) and Gd(BDC) were synthesised, with Gd(ABDC) being single crystals suitable for X-ray diffraction analysis. The crystal structure and the presence of functional groups necessary for MOF-structures make it possible to use the obtained samples as delivery devices for the aminobiphosphate drug Alendronate.

Keywords:

MOF, single crystals, osteoporosis, aminobiphosphate, drug delivery devices

For citation:

Theoretical analysis of the effectiveness of using rare earth organometallic framework compounds based on gadolinium as agents for drug delivery / M. M. Selivanova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 350–354. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.058.

Введение

Остеопороз представляет собой хроническое прогрессирующее заболевание, при котором резорбция кости превышает её образование, что приводит к уменьшению костной массы и ухудшению микроархитектоники с последующим снижением прочности костей [1]. Для лечения этого заболевания используют разнообразные антирезорбтивные средства, среди которых можно выделить

аминобифосфатный препарат «Алендронат» (действующее вещество — алендроновая кислота (AL)). Данное лекарственное средство вызывает устойчивое снижение биохимических маркеров ремоделирования кости и последовательное дозозависимое увеличение минеральной плотности костной ткани в различных группах населения [2]. Благоприятное влияние AL на обмен костной массы, массу и силу было подтверждено на животных моделях [3]. Усваиваемость препарата может быть повышена за счёт его координации на внешней и внутренней поверхности металлоорганических каркасных соединений (Metal-Organic Frameworks (MOFs)) — материалов, состоящих из неорганических кластеров металлов, связанных с молекулами органического линкера.

Уникальность данного класса соединений наблюдается за счёт наличия у них пустот в структуре каркаса. MOFs, имеющие в своём составе кластеры редкоземельных металлов (Ln-MOF), обладают типичной для лантаноидов линейной люминесценцией, пористой структурой [4] и высокой чувствительностью к pH среды, что делает возможным их применение в качестве устройств доставки лекарств — drug delivery systems (DDS) [5].

Целью данной работы является синтез редкоземельных MOF на основе гадолиния — GdABDC (здесь и далее ABDC 2-амино-1,4-бензолдикарбоксилат (аминотерефталат)-анион) и GdBDC (здесь и далее BDC 1,4-бензолдикарбоксилат (терефталат)-анион) и теоретическая оценка возможности их использования в качестве агентов по доставке лекарственных средств.

Результаты исследований

Образцы были получены сольвотермальным методом на основе пятиводного нитрата гадолиния и аминотерефталевой кислоты в случае Gd(ABDC) и терефталевой в случае Gd(BDC) (рис. 1). Особое внимание следует обратить на то, что при одинаковых условиях получения Gd(ABDC) представляет собой монокристаллы кофейного цвета, пригодные для дальнейшего рентгеноструктурного анализа, Gd(BDC), в свою очередь, представляет собой порошок белого цвета.

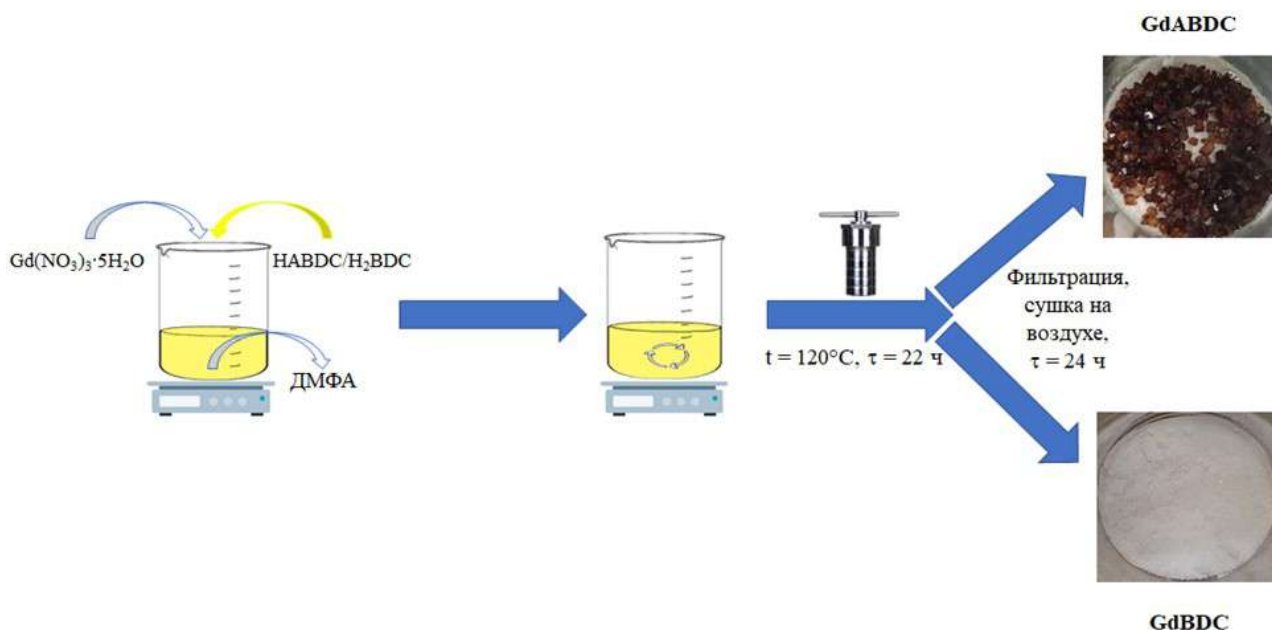


Рис. 1. Схема синтеза образцов Gd(ABDC) и Gd(BDC)

Метод порошковой дифракции рентгеновского излучения, проведённый на приборе PowDix 600 (источник излучения — медная трубка CuKα, λ — 1,54056 Å), позволил доказать уникальность структуры Gd(ABDC) и хорошую корреляцию структуры Gd(BDC) с теоретической дифрактограммой (рис. 2). Фазовый анализ для второго образца был проведён с привлечением карточки № 2280621

из Кэмбриджского центра кристаллографических данных (Cambridge Crystallography Data Center (CCDC)). Полученные образцы были охарактеризованы методом инфракрасной спектроскопии, что представлено на рис. 3.

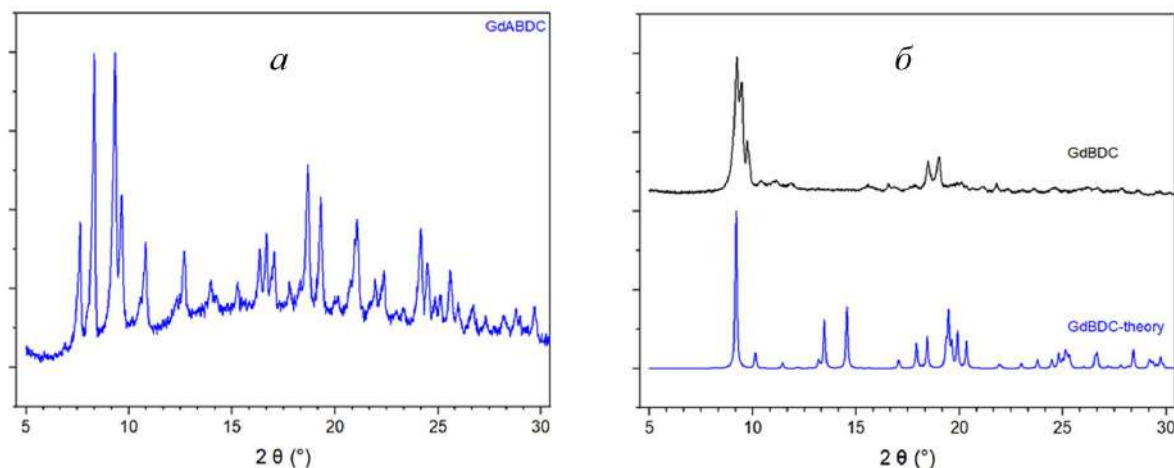


Рис. 2. Дифрактограммы образцов: *a* — Gd(ABDC); *б* — Gd(BDC)

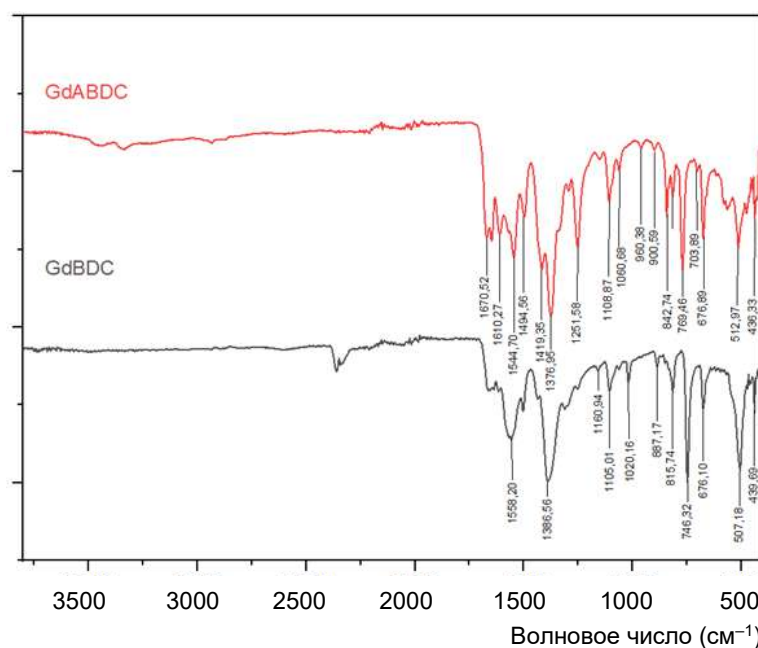


Рис. 3. ИК-спектры образцов сверху — Gd(ABDC); снизу — Gd(BDC)

На спектре образцов Gd(ABDC) и Gd(BDC) просматриваются области с $1700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, где представлены связи, характерные для карбоксильной группы $\text{C}(\text{O})\text{O}$, в диапазоне $1400\text{--}1376\text{ см}^{-1}$ содержатся деформационные колебания бензольного кольца, далее область $1300\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ характеризует связь карбонильной группы --C=O . В области $940\text{--}730\text{ см}^{-1}$ представлены C-H -арильные связи. В следующей низкочастотной области $710\text{--}532\text{ см}^{-1}$ представлены колебания связи Gd-O , а также наблюдаются характерные пики в области $520\text{--}480\text{ см}^{-1}$, зачастую возникающие у металлоорганических каркасных структур.

О способности Ln-MOF транспортировать AL сообщают исследователи [6]. Полученные в вышеприведённой работе образцы обладают высокой удельной площадью поверхности ($> 1000 \text{ м}^2/\text{г}$) и высокого сродства RE-кластеров для хранения AL, что позволяет им инкапсулировать это лекарственное средство. Также, например, авторы статьи [7] воспользовались сродством MOFs к фосфатам, чтобы присоединить данный аминокислотный препарат, и получили в результате структуру с высоким содержанием AL (51,4 % по массе), которая также оказывала усиленное ингибирование роста клеток MCF-7 и HepG2.

Список источников

1. WAP. Consensus development conference: diagnosis, prophylaxis, and treatment of osteoporosis // *Am. J. Med.* 1993. Vol. 94, No. 6. P. 646–650.
2. Effect of three years of oral alendronate treatment in postmenopausal women with osteoporosis / J. R. Tucci [et al.] // *Am. J. Med.* 1996. Vol. 101, No. 5. P. 488–501.
3. The effects of 2-year treatment with the aminobisphosphonate alendronate on bone metabolism, bone histomorphometry, and bone strength in ovariectomized nonhuman primates / R. Balena [et al.] // *J. Clinical Investigation.* 1993. Vol. 92, No. 6. P. 2577–2586.
4. Luminescent multifunctional lanthanides-based metal–organic frameworks / J. Rocha [et al.] // *Chemical Society Reviews.* 2011. Vol. 40, No. 2. P. 926–940.
5. Controlled synthesis of up-conversion luminescent Gd/Tm-MOFs for pH-responsive drug delivery and UCL/MRI dual-modal imaging / Y. Liu [et al.] // *Dalton transactions.* 2018. Vol. 47, No. 32. P. 11253–11263.
6. Nanoscale designing of Metal Organic Framework Moieties as efficient tool for environmental decontamination / I. Sharma [et al.] // *Nanoscale Advances.* 2023. No. 5. P. 3782–3802.
7. Current status and prospects of metal–organic frameworks for bone therapy and bone repair / M. Li [et al.] // *J. Materials Chemistry B.* 2022. Vol. 10, No. 27. P. 5105–5128.

References

1. WAP. Consensus development conference: diagnosis, prophylaxis, and treatment of osteoporosis. *American Journal of Medicine*, 1993, Vol. 94, No. 6, pp. 646–650.
2. Tucci J. R., Tonino R. P., Emkey R. D., Peverly C. A., Kher U., Santora A. C. Effect of three years of oral alendronate treatment in postmenopausal women with osteoporosis. *American Journal of Medicine*, 1996, Vol. 101, No. 5, pp. 488–501.
3. Balena R., Toolan B. C., Shea M., Markatos A., Myers E. R., Lee S., Opas E., Seedor G., Klein H., Frankenfield D., Quartuccio H., Fioravanti C., Clair Brown E., Hayes W. C., Rodan A. G. The effects of 2-year treatment with the aminobisphosphonate alendronate on bone metabolism, bone histomorphometry, and bone strength in ovariectomized nonhuman primates. *Journal of Clinical Investigation*, 1993, Vol. 92, No. 6, pp. 2577–2586.
4. Rocha J. Carlos L. D., Almeida Paz F. A., Ananias D. Luminescent multifunctional lanthanides-based metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 2011, Vol. 40, No. 2, pp. 926–940.
5. Liu Y. Zhang Ch., Xu Ch., Lin C., Sun K., Wang J., Chen X., Li L., Whittaker A. K., Xu H.-B. Controlled synthesis of up-conversion luminescent Gd/Tm-MOFs for pH-responsive drug delivery and UCL/MRI dual-modal imaging. *Dalton transactions*, 2018, Vol. 47, No. 32, pp. 11253–11263.
6. Sharma I., Mehta S. K., Kataria R. Nanoscale designing of Metal Organic Framework Moieties as efficient tool for environmental decontamination // *Nanoscale Advances*. 2023, No. 5, pp. 3782–3802.
7. Li M., Chen X., Pan Y., Peng Y., Sun J., Kumar A., Liu J. Current status and prospects of metal-organic frameworks for bone therapy and bone repair. *Journal of Materials Chemistry B*, 2022, Vol. 10, No. 27, pp. 5105–5128.

Информация об авторах

М. М. Селиванова — бакалавр;
Ю. М. Зайцева — бакалавр;
С. С. Смирнова — магистрант;
Е. Б. Маркова — кандидат химических наук, научный сотрудник;

Information about the authors

M. M. Selivanova — bachelor;
Yu. M. Zaitseva — bachelor;
S. S. Smirnova — Master's Degree Student;
E. B. Markova — PhD (Chemistry), Researcher;

Статья поступила в редакцию 30.03.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 30.03.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 543
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.059

МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕВОДОВ АНТРОНЫМ РЕАКТИВОМ

Лидия Николаевна Середина¹, Мария Александровна Ярцева², Никита Сергеевич Цветов³

^{1,3}Лаборатория медицинских и биологических технологий Центра наноматериаловедения
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

²Полярно-альпийский ботанический сад-институт им. Н.А. Аврорина Кольского научного центра РАН,
Апатиты, Россия

³Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

¹*l.sereda@ksc.ru*

²*m.yarceva@ksc.ru*

³*n.tsvetov@ksc.ru*

Аннотация

Представлены результаты определения срока хранения антронового реактива и водного раствора глюкозы. Установлено, что продолжительность срока хранения антронового реактива составляет 7 сут, водного раствора глюкозы — не более 7 сут с периодом выдерживания не менее 2 сут. Полученные данные могут быть использованы для более точного определения общего содержания углеводов в растительных экстрактах и применены в пищевой и фармацевтической промышленности.

Ключевые слова:

антрон, углеводы, срок хранения

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Кольского научного центра РАН № FMEZ-2023-0012.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2023-0012.

Для цитирования:

Середина Л. Н., Ярцева М. А., Цветов Н. С. Модификация метода определения общего содержания углеводов антроном реактивом // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 355–360. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.059.

MODIFICATION OF THE METHOD FOR DETERMINING THE TOTAL CARBOHYDRATE CONTENT WITH AN ANTRON REAGENT

Lidiya N. Sereda¹, Maria A. Yartseva², Nikita S. Tsvetov³

^{1,3}Laboratory of Medical and Biological Technologies, Nanomaterial Research Centre of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

²Polar Alpine Botanical Garden-Institute of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

³I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of RAS

¹*l.sereda@ksc.ru*

²*m.yarceva@ksc.ru*

³*n.tsvetov@ksc.ru*

Abstract

The paper presents the results of determining the shelf life of an antron reagent and an aqueous glucose solution. It was found that the shelf life of the antron reagent is 7 days, the aqueous glucose solution is no more than 7 days with a holding period of at least 2 days. The data obtained can be used to more accurately determine the total carbohydrate content in plant extracts and applied in the food and pharmaceutical industries.

Keywords:

antron, carbohydrates, shelf life

Acknowledgments:

the article was carried out with the support of the federal budget on the topic of the state assignment of the Kola Science Centre of RAS No. FMEZ-2023-0012.

Funding:

state assignment on the topic of research No. FMEZ-2023-0012.

For citation:

Sereda L. N., Yartseva M. A., Tsvetov N. S. Modification of the method for determining the total carbohydrate content with an antron reagent // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 355–360. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.059.

Введение

Сохранение жизнеспособности растений при действии неблагоприятных факторов окружающей среды осуществляется сложной системой взаимосвязанных метаболических процессов, в которой существенную роль играют углеводы. Присутствие их в тканях травянистых растений обуславливает антифризную, осморегуляторную, криопротекторную, стабилизационную функции, способствуя водоудерживающей способности клеток, сохранению нативной структуры белков, стабилизации клеточных мембран, и выступает регулятором экспрессии генов, фотосинтеза, гликолиза, метаболизма азота и сахарозы, а также проявляет неспецифическую составляющую стрессового ответа [1].

Простым и удобным способом колориметрической оценки общего содержания различных углеводов, встречающихся в биологическом материале, является метод их определения с антроновым реактивом, основанный на расщеплении сложных углеводов до моносахаров в сильноокислом растворе с последующей их дегидратацией и образованием гидроксиметилфурфуrolа, образующего при реакции с антроном комплексное соединение сине-зелёного цвета, интенсивность окраски которого прямо пропорциональна содержанию углеводов в реакционной среде.

Впервые сине-зелёное окрашивание, регистрируемое при нагревании углеводов с антроном в кислой среде, было получено Р. Дрейвудом в процессе исследования восемнадцати углеводных материалов, в том числе нескольких производных целлюлозы [2], затем У. Э. Тревельян и Дж. С. Харрисон [3] применили метод для определения углеводов дрожжей. Однако систематические исследования реакции антронового реактива с различными гексозами и пентозами в растительном материале впервые провели Э. В. Йемм и А. Дж. Уиллис [4], после чего метод получил широкое распространение.

В работе [2], использовался 0,2 %-й антроновый реактив в концентрированной серной кислоте, в исследовании [4] реактив, приготовленный по методике [3], а именно путём растворения 0,2 г антрона в 100 мл 70 %-й серной кислоты. В современных работах зачастую используют приведённую в статье [5] методику, в которой 0,15 г антрона растворяли 100 мл 72 %-й серной кислоты. В ОФС 1.2.3.0019.15 [6] подробно описано приготовление 0,2 %-го антронового реактива с использованием концентрированной серной кислоты, выдерживаемого не менее 4 ч. Во всех перечисленных методиках предлагается использовать свежеприготовленный реактив.

Необходимо отметить, что информация о сроке хранения антронового реактива приводится лишь в статье [6]: при нахождении в тёмном месте при температуре 6–8 °С его срок хранения составляет не более 7 сут, аналогичные сведения о водном растворе глюкозы отсутствуют. В связи с вышесказанным целью работы является определение срока хранения антронового реактива и водного раствора глюкозы.

Методы исследований

Химические реактивы. Серная кислота (98 %), глюкоза, антрон («Вектон», Россия), деионизированная вода, полученная при помощи системы очистки воды Millipore Simplicity UV (Merck Millipore, Франция).

Приготовление антронового реактива. В мерную колбу вместимостью 25 мл помещали 0,025 г антрона, растворяли в концентрированной серной кислоте, доводили до метки и перемешивали. Полученный реактив содержал 1 мг/мл антрона.

Приготовление стандартного раствора глюкозы. В мерную колбу вместимостью 10 мл помещали 0,01 г стандартного образца глюкозы, растворяли в воде, доводили до метки и перемешивали. Полученный раствор содержал 1 мг/мл глюкозы. Далее бинарными разбавлениями готовились растворы в концентрационном диапазоне 0,5–0,03125 мг/мл.

Методика. В стеклянную вialsу вносили 0,2 мл стандартного раствора глюкозы используемых концентраций и 0,1 мл антронового реактива и термостатировали в течение 15 мин в сушильном шкафу ШС-10-02 СПУ (Смоленское СКТБ СПУ, Россия) при температуре 95 °С. Оптическое поглощение полученных растворов регистрировали на планшетном фотометре Elisa DEL-100 (Hangzhou Miu Instruments, Китай) при 625 нм.

Статистическая обработка. Химические анализы проводились в трёхкратной повторности. Статистическая значимость различий обсуждаемых результатов оценивалась с помощью однофакторного дисперсионного анализа с последующим применением теста Тьюки при уровне значимости (p -value) $\leq 0,05$. Расчёты проводились в MS Excel 2021 (Microsoft, США).

Результаты и обсуждения исследований

Тестирование антронового реактива и водного раствора глюкозы проводилось на протяжении 7 сут. Результаты определения срока хранения антронового реактива и водного раствора глюкозы представлены на рис. 1 и в таблице. Показано, что в течение всего периода исследования способность антрона образовывать с гидроксиметилфурфуролом комплексное соединение достоверно значимо ($p \leq 0,05$) не изменялась, что согласуется с приведёнными рекомендациями [6], а водный раствор глюкозы начинает проявлять значимую ($p \leq 0,05$) активность после 2 сут выдерживания.

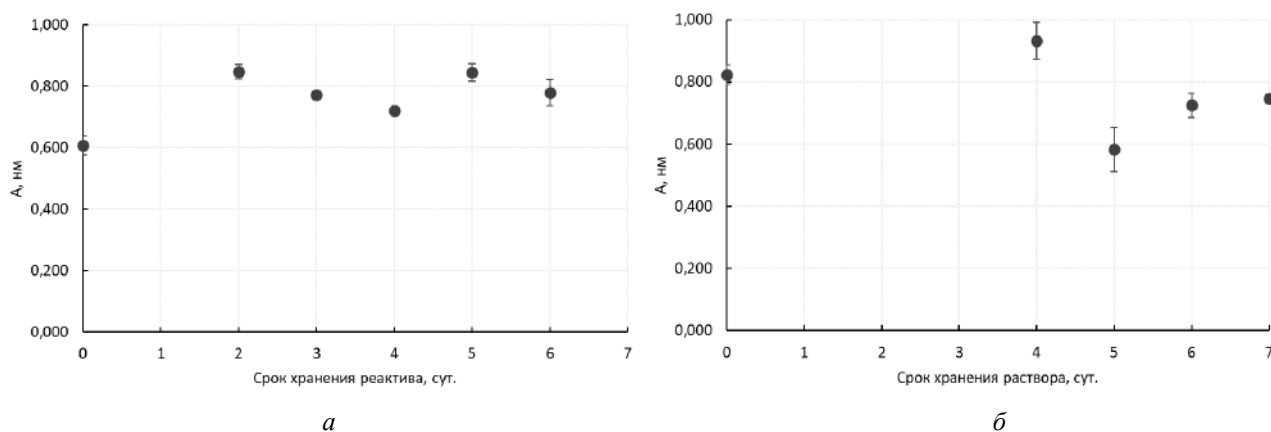


Рис. 1. Зависимость активности антронового реактива (а) и водного раствора глюкозы (б) от продолжительности хранения

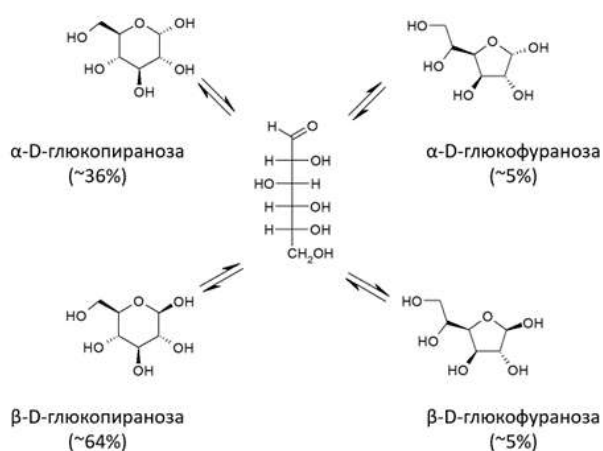


Рис. 2. Равновесие форм глюкозы в водном растворе

Известно, что структура глюкозы представляет собой шестичленное кольцо, состоящее из альдегидной и пяти гидроксильных групп. Кольцо находится в растворе в четырёх аномерных формах (α - и β -D-глюкопираноза, α - и β -D-глюкофураноза) и одной линейной (рис. 2).

Проведённые исследования показывают, что соотношение содержания α -аномера по отношению к β -аномеру в водном растворе при комнатной температуре составляет 36:64: ≈ 5 : ≈ 5 . Подобное обилие β -аномера в водном растворе можно объяснить только сильными сольватационными эффектами, уравнивающими α -аномер [7–10], что, объясняет необходимость выдерживания исследуемого раствора для достижения равновесия процентного соотношения форм.

Значения теста Тьюки при уровне значимости $(p\text{-value}) \leq 0,05$

Group 1	Group 2	Mean	Std err	Q-stat	Lower	Upper	p-value	Mean-crit	Cohen d	Примечания
Для антропного реактива										
7	6	0,040	0,027	1,467	-0,088	0,17	0,83	0,128	0,847	Незначимо
7	5	0,080	0,027	2,910	-0,048	0,21	0,31	0,128	1,680	Незначимо
7	4	0,157	0,027	5,722	0,029	0,29	0,02	0,128	3,304	Значимо
7	0	0,072	0,027	2,631	-0,056	0,20	0,39	0,128	1,519	Незначимо
6	5	0,120	0,027	4,377	-0,008	0,25	0,07	0,128	2,527	Незначимо
6	4	0,117	0,027	4,255	-0,011	0,24	0,08	0,128	2,457	Незначимо
6	0	0,032	0,027	1,164	-0,096	0,16	0,92	0,128	0,672	Незначимо
5	4	0,237	0,027	8,632	0,109	0,37	0,00	0,128	4,984	Значимо
5	0	0,152	0,027	5,540	0,024	0,28	0,02	0,128	3,199	Значимо
4	0	0,085	0,027	3,091	-0,043	0,21	0,26	0,128	1,785	Незначимо
Для водного раствора глюкозы										
7	5	0,066	0,016	4,200	-0,009	0,141	0,095	0,075	2,425	Незначимо
7	4	0,058	0,016	3,693	-0,017	0,133	0,168	0,075	2,132	Незначимо
7	3	0,008	0,016	0,507	-0,067	0,083	0,999	0,075	0,292	Незначимо
7	2	0,068	0,016	4,305	-0,007	0,143	0,084	0,075	2,486	Незначимо
7	0	0,172	0,016	10,911	0,097	0,247	0,000	0,075	6,300	Значимо
5	4	0,125	0,016	7,893	0,050	0,200	0,001	0,075	4,557	Значимо
5	3	0,074	0,016	4,706	-0,001	0,149	0,053	0,075	2,717	Незначимо
5	2	0,002	0,016	0,106	-0,073	0,077	1,000	0,075	0,061	Незначимо
5	0	0,239	0,016	15,111	0,164	0,314	0,000	0,075	8,725	Значимо
4	3	0,050	0,016	3,187	-0,025	0,125	0,283	0,075	1,840	Незначимо
4	2	0,126	0,016	7,999	0,051	0,201	0,001	0,075	4,618	Значимо
4	0	0,114	0,016	7,218	0,039	0,189	0,003	0,075	4,167	Значимо
3	2	0,076	0,016	4,812	0,001	0,151	0,046	0,075	2,778	Значимо
3	0	0,164	0,016	10,405	0,089	0,239	0,000	0,075	6,007	Значимо
2	0	0,240	0,016	15,217	0,165	0,315	0,000	0,075	8,785	Значимо

Выводы

В результате проведённых исследований удалось определить продолжительность срока хранения антронового реактива — 7 сут и водного раствора глюкозы — не более 7 сут с периодом выдерживания 2 сут. Полученные данные могут быть использованы для определения общего содержания углеводов в растительных экстрактах и применены в пищевой и фармацевтической промышленности.

Список источников

1. Содержание воды и сахаров в листьях лекарственных растений в течение вегетации / М. А. Живетьев [и др.] // J. Stress Physiology & Biochemistry. 2011. Т. 7, № 4. С. 69–79.
2. Dreywood R. Qualitative test for carbohydrate material // Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition. 1946. Vol. 18 (8). P. 499–499.
3. Trevelyan W. E., Harrison J. S. Studies on yeast metabolism. 1. Fractionation and microdetermination of cell carbohydrates // Biochemical J. 1952. Vol. 50 (3). P. 298–303.
4. Yemm E. W., Willis A. J. The estimation of carbohydrates in plant extracts by anthrone // Biochemical J. 1954. Vol. 57 (3). P. 508–514.
5. Irigoyen J. J., Einerich D. W., Sánchez-Díaz M. Water stress induced changes in concentrations of proline and total soluble sugars in nodulated alfalfa (*Medicago sativa*) plants // Physiologia plantarum. 1992. Vol. 84 (1). P. 55–60.
6. ОФС 1.2.3.0019.15 Определение сахаров // Государственная фармакопея РФ. XIV изд. М., 2018.
7. Molteni C., Parrinello M. Glucose in aqueous solution by first principles molecular dynamics // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120 (90). P. 2168–2171.
8. Solvent effect on the anomeric equilibrium in D-glucose: a free energy simulation analysis / S. Ha [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113 (5). P. 1553–1557.
9. Schmidt R. K., Karplus M., Brady J. W. The anomeric equilibrium in D-xylose: free energy and the role of solvent structuring // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118 (3). P. 541–546.
10. Infrared and Raman spectra, conformational stability, ab initio calculations of structure, and vibrational assignment of α and β glucose / C. Araujo-Andrade [et al.] // J. Molecular Structure. 2005. Vol. 714 (2–3). P. 143–146.

References

1. Zhivetev M. A., Graskova I. A., Pomortsev A. V., Voinikov V. K. Water and carbohydrate content at leaf of plants used in medicine during vegetation. Journal of Stress Physiology & Biochemistry, 2011, Vol. 7 (4), pp. 69–79.
2. Dreywood R. Qualitative test for carbohydrate material. Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, 1946, Vol. 18 (8), pp. 499–499.
3. Trevelyan W. E., Harrison J. S. Studies on yeast metabolism. 1. Fractionation and microdetermination of cell carbohydrates. Biochemical Journal, 1952, Vol. 50 (3), pp. 298.
4. Yemm E. W., Willis A. J. The estimation of carbohydrates in plant extracts by anthrone. Biochemical Journal, 1954, Vol. 57 (3), pp. 508.
5. Irigoyen J. J., Einerich D. W., Sánchez-Díaz M. Water stress induced changes in concentrations of proline and total soluble sugars in nodulated alfalfa (*Medicago sativa*) plants. Physiologia plantarum, 1992, Vol. 84 (1), pp. 55–60.
6. Gosudarstvennaya farmakopeya Rossiyskoy Federatsii, XIV izd. [State Pharmacopoeia of the Russian Federation, XIV ed.], Moscow, 2018.
7. Molteni C., Parrinello M. Glucose in aqueous solution by first principles molecular dynamics. Journal of the American Chemical Society, 1998, Vol. 120(9), pp. 2168–2171.
8. Ha S., Gao J., Tidor B., Brady J. W., Karplus M. Solvent effect on the anomeric equilibrium in D-glucose: a free energy simulation analysis, Journal of the American Chemical Society, 1991, Vol. 113 (5), pp. 1553–1557.

9. Schmidt R. K., Karplus M., Brady J. W. The anomeric equilibrium in D-xylose: free energy and the role of solvent structuring, *Journal of the American Chemical Society*, 1996, Vol. 118 (3), pp. 541–546.
10. Araujo-Andrade C., Ruiz F., Martínez-Mendoza J.R., Terrones H. Infrared and Raman spectra, conformational stability, ab initio calculations of structure, and vibrational assignment of α and β glucose. *Journal of Molecular Structure*, 2005, Vol. 714 (2–3), pp. 143–146.

Информация об авторах

Л. Н. Серeda — младший научный сотрудник;

М. А. Ярцева — аспирант;

Н. С. Цветов — кандидат химических наук, научный сотрудник.

Information about the authors

L. N. Sereda — JuniorResearcher;

M. A. Yartseva — Postgraduate Student;

N. S. Tsvetov — PhD (Chemistry), Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 544.654.076.324.2+66.097+544.653
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.060

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАРБИДОВ ХРОМА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ БЕСТОКОВОГО ПЕРЕНОСА НА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНАХ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Даниил Сергеевич Слесарев¹, Владимир Сергеевич Долматов²

¹Апатитский филиал Мурманского арктического университета, Апатиты, Россия

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

¹daneelser@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-8076-0571>

²v.dolmatov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5545-6481>

Аннотация

Изучена кинетика реакции электрокаталитического разложения пероксида водорода H_2O_2 на композиционных материалах «карбид хрома — углеродное волокно» (Cr_3C_2/C и Cr_7C_3/C), полученных методом бестокового переноса в среде расплавленных солей. Рассчитаны энергии активации этой реакции, протекающей на композитах Cr_3C_2/C и Cr_7C_3/C . Проведено сравнение полученных данных с результатами исследований других каталитических систем.

Ключевые слова:

бестоковый перенос, покрытие карбида хрома, углеродное волокно, кинетика реакции, разложение пероксида водорода, электрокатализ

Для цитирования:

Слесарев Д. С., Долматов В. С. Исследование электрокаталитических свойств карбидов хрома, синтезированных методом бестокового переноса на углеродных волокнах в расплавленных солях // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 361–365. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.060.

Original article

STUDY OF ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF CHROME CARBIDES SYNTHESIS BY CURRENTLESS TRANSPORT METHOD ON CARBON FIBERS IN MOLTEN SALTS

Daniil. S. Slesarev¹, Vladimir S. Dolmatov²

¹Apatity Branch of Murmansk Arctic University, Apatity, Russia

²I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

¹daneelser@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-8076-0571>

²v.dolmatov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5545-6481>

Abstract

The kinetics of the reaction of electrocatalytic decomposition of hydrogen peroxide H_2O_2 on composite materials "chromium carbide — carbon fiber" (Cr_3C_2/C and Cr_7C_3/C) obtained by currentless transfer in a molten salt medium has been studied. The activation energies of this reaction occurring on Cr_3C_2/C and Cr_7C_3/C composites were calculated. The obtained data were compared with the results of studies of other catalytic systems.

Keywords:

currentless transfer, chromium carbide coating, carbon fiber, reaction kinetics, decomposition of hydrogen peroxide, electro catalysis

For citation:

Slesarev D. S., Dolmatov V. S. Study of electrocatalytic properties of chrome carbides synthesis by currentless transport method on carbon fibers in molten salts // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 361–365. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.060.

Введение

Карбиды тугоплавких металлов, имеющие высокие температуры плавления и которым присуща жаропрочность и высокая микротвёрдость, широко применяются в качестве защитных покрытий для улучшения эксплуатационных характеристик узлов и деталей различных агрегатов [1–2]. Карбиды

тугоплавких металлов обладают также каталитическими и электрокаталитическими свойствами [3]. Нанесение карбидов тугоплавких металлов на подложки с более развитой поверхностью, например на углеродные волокна, может повысить эффективность таких каталитических систем.

Использование электрокатализа имеет ряд преимуществ, в том числе способность проведения разнообразных реакций при различных условиях — от восстановительных до сильно окислительных. Возможность точной регулировки потенциала позволяет управлять ходом реакции. От обычного катализа электрокаталитические реакции отличаются тем, что продукты не содержат реагентов в форме оксидов, гидроксидов или солей. В электрохимических процессах в качестве восстановителя или окислителя выступает электрон, поэтому образуются продукты высокой чистоты [4]. Окислительные реакции являются одними из наиболее используемых в промышленности, но продукты данных реакций зачастую опасны для человека и природы.

Ранее уже были синтезированы карбид ниобия NbC, полукарбид молибдена Mo₂C и карбид тантала TaC на углеродных волокнах методом бестокового переноса в расплавленных солях и изучены их электрокаталитические свойства в реакции разложения пероксида водорода [5–8]. Карбиды хрома ещё не исследовались в электрокаталитической реакции разложения пероксида водорода в качестве электродного материала.

Поэтому целью данной работы было изучение кинетики реакции электрокаталитического разложения пероксида водорода на углеродных волокнах с покрытиями карбидов хрома Cr₃C₂ и Cr₇C₃ и сравнение их электрокаталитической активности с композиционными материалами Mo₂C/C, TaC/C и NbC/C, а также с медью и платиной.

Эксперимент

Для исследования кинетики реакции электрокаталитического разложения пероксида водорода использовали композиционные материалы Cr₃C₂/C и Cr₇C₃/C, синтезированные на углеродном волокне в течение 16 и 12 ч при температуре 850 и 950 °C соответственно методом бестокового переноса в расплаве солей NaCl-KCl-CrCl₃-Cr [9].

Для определения скорости электрокаталитического разложения пероксида водорода применялся метод, основанный на измерении объёма выделяющегося газа — кислорода. Измерение объёма выделившегося газа производилось в единицу времени.

В качестве катода использовалось исходное углеродное волокно марки Карбопон-В-22, в качестве анода служил электрод из углеродного волокна с покрытиями карбидов хрома Cr₃C₂/C и Cr₇C₃/C.

В стакан опускались вверх дном мерные цилиндры ёмкостью 25 мл, заполненные пероксидом водорода. В цилиндры были введены электроды с использованием резиновых пробок таким образом, чтобы во время погружения в цилиндры не попадал воздух и в то же время через резиновые пробки пероксид водорода мог сообщаться с раствором в стакане. Таким образом, два цилиндра представляли собой сообщающиеся сосуды, а электрический ток мог протекать между двумя электродами. Энергию активации процесса рассчитывали, исходя из экспериментальных данных, полученных при различной температуре (30, 40 и 50 °C).

Результаты и обсуждение

Для определения порядка реакции разложения пероксида водорода были использованы два интегральных метода: метод подстановки (расчёт констант скоростей реакции по уравнениям для различных порядков реакции) и графический (построение графиков функций различных зависимостей объёма от времени и определение прямолинейной зависимости одной из них). Константу скорости реакции определяли по тангенсу угла наклона прямой в соответствующих координатах.

Кинетические зависимости электрокаталитического разложения пероксида водорода на углеродном волокне с покрытиями карбидов хрома Cr₇C₃ при температуре 30 °C в различных координатах для нулевого, первого, второго и третьего порядков реакции представлены на рис. 1. Данные зависимости позволяют определить графическим методом порядок реакции, они представлены в виде

функций: $(V_{\text{беск}} - V_t) - t$, $\ln(V_{\text{беск}} - V_t) - t$, $(V_{\text{беск}} - V_t)^{-1} - t$, $(V_{\text{беск}} - V_t)^{-2} - t$. Поскольку график зависимости $(V_{\text{беск}} - V_t) - t$ является линейным, то реакция разложения пероксида водорода на карбидах хрома имеет нулевой порядок реакции.

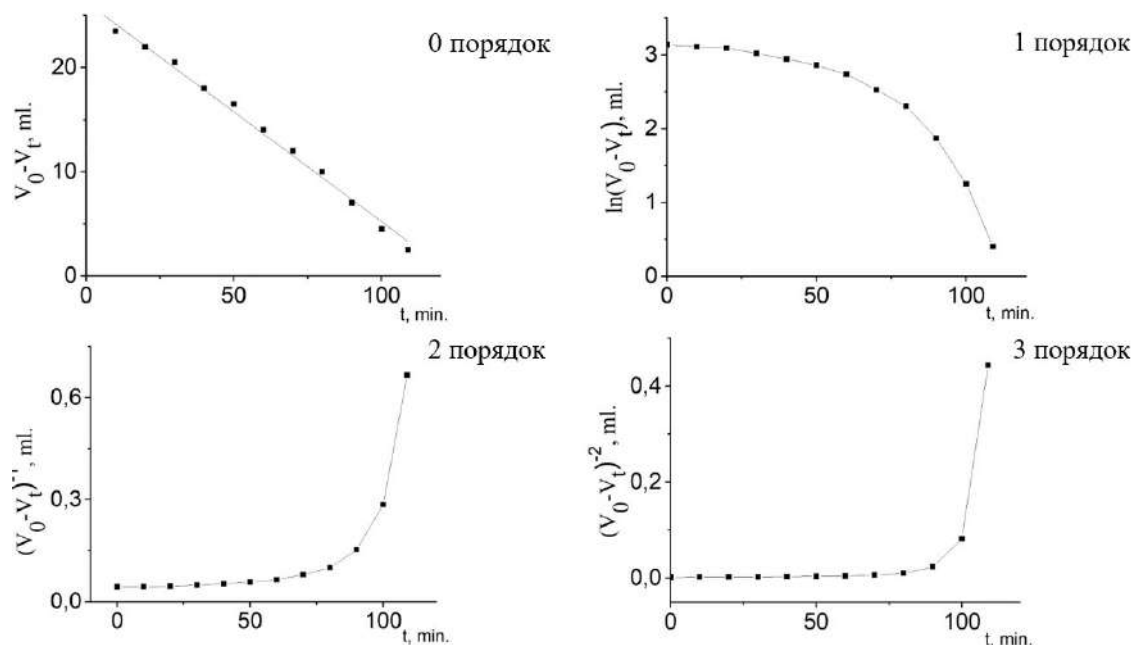


Рис. 1. Интегральный графический метод определения порядка реакции электрокаталитического разложения пероксида водорода на композиционном материале $\text{Cr}_7\text{C}_3/\text{C}$

Реакция электрокаталитического разложения пероксида водорода описывается уравнением нулевого порядка и характеризуется кинетическим уравнением $v = k$. Схожие зависимости наблюдаются при температурах 40 и 50 °C для композитов $\text{Cr}_7\text{C}_3/\text{C}$, а также при 30, 40 и 50 °C — для композитов $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{C}$. Кинетические зависимости электрокаталитического разложения пероксида водорода, полученные на электродах $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{C}$ и $\text{Cr}_7\text{C}_3/\text{C}$ при 30 °C, представлены на рис. 2.

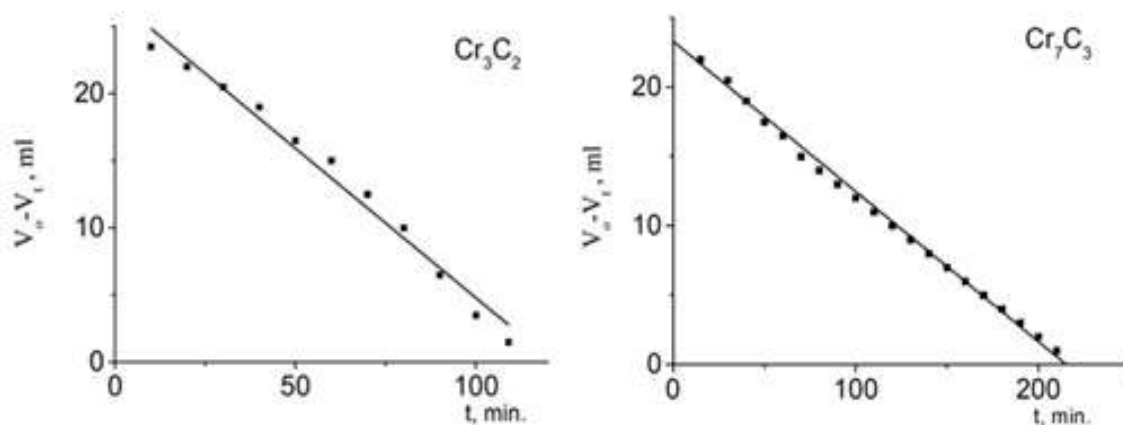


Рис. 2. Кинетические зависимости электрокаталитического разложения пероксида водорода, полученные на электродах $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{C}$ и $\text{Cr}_7\text{C}_3/\text{C}$ при температуре 30 °C

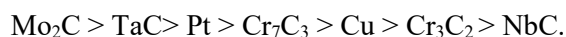
Проведено сравнение результатов исследования электрокаталитической активности покрытий карбидов хрома на углеродном волокне в реакции разложения пероксида водорода с результатами исследования электрокаталитической активности других материалов: $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$, TaC/C и NbC/C , а также таких традиционных катализаторов, как медь и платина. Скорость реакции возрастает в следующем ряду $\text{Mo}_2\text{C} < \text{TaC} < \text{Pt} < \text{Cr}_7\text{C}_3 < \text{Cu} < \text{Cr}_3\text{C}_2 < \text{NbC}$ [5–7, 10].

С использованием значений констант скорости реакции разложения пероксида водорода при различной температуре по уравнению Аррениуса были рассчитаны величины энергии активации данной реакции на $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{C}$ и $\text{Cr}_7\text{C}_3/\text{C}$ электродах, составившие 45,56 и 68,54 кДж/моль соответственно.

По полученным данным можно дать следующую кинетическую классификацию реакции разложения пероксида водорода. Реакция является мономолекулярной, так как число молекул, участвующих в элементарном акте реакции, равно 1. Скорость реакции постоянна во времени, не зависит от концентрации реагирующих веществ, а только от константы скорости. В случае большинства гетерогенных реакций, скорость диффузии реагентов к поверхности меньше скорости их химического превращения. Данная электрокаталитическая реакция по степени сложности является необратимой.

Заключение

Исследована кинетика реакции электрокаталитического разложения пероксида водорода H_2O_2 на композиционных материалах $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{C}$ и $\text{Cr}_7\text{C}_3/\text{C}$, и рассчитаны энергии активации. Проведено сравнение полученных данных с результатами предыдущих исследований других каталитических систем. Построен ряд, в котором энергия активации реакции разложения H_2O_2 уменьшается:



Список литературы

1. 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.
2. 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.
3. Goti A., Cardona F. Hydrogen Peroxide in Green Oxidation Reactions: Recent Catalytic Processes // Green Chemical Reactions. NATO Science for Peace and Security Series. 2008. P. 191–212. (Series C: Environmental Security).
4. Электрохимия: Прошедшие 30 и будущие 30 лет: пер. с англ. / под ред. Г. Блума и Ф. Гутмана. М.: Химия, 1982. 368 с.
5. Miklashov D. G., Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. The currentless synthesis of tantalum and niobium carbide coatings on the carbon fibers and their electrocatalytic activity for the hydrogen peroxide decomposition reaction // J. Phys.: Conf. Ser. 1281. 2019. P. 012054.
6. Лунева С. О., Долматов В. С. Синтез и свойства композиционного материала « Mo_2C — углеродное волокно» // Труды Кольского научного центра РАН. 2021. Т. 12, № 2 (5). С. 159–163.
7. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts and Their Electrocatalytic Properties // J. Electrochemical Society. 2021. No. 168. P. 122501.
8. Romaniuk M. S., Dolmatov V. S., Kirillova E. V. Creation of Composite Materials “Refractory Metal Carbide — Carbon Fiber” in Molten Salts and Study Their Electrical Double Layer in Hydrogen Peroxide and Sodium Sulfate Solutions // ECS Transactions. 2022. Vol. 109, Is. 14.
9. Грязнов А. Н., Слесарев Д. С., Долматов В. С. Бестоковое получение карбидов хрома на углеродных волокнах в расплаве $\text{NaCl-KCl-CrCl}_3\text{-Cr}$ // Труды Кольского научного центра РАН. 2023. № 5. С. 29–32.
10. Synthesis of refractory metal carbides on carbon fibers in molten salts and their electrochemical and electrocatalytic properties / D. G. Miklashov [et al.] // ECS Transactions. 2020. P. 14686.

References

1. Stulov Yu. V., Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Protective ceramic coatings on the base of the refractory metals carbides. ECS Transactions, 2016, Vol. 75, No. 15, pp. 409–415. doi:10.1149/07515.0409ecst.
2. Kuznetsov S. A., Glagolevskaya A. L., Kuznetsova S. V. Poluchenie pokrytij karbidov tugoplavkih metallov v rasplavlennykh solyah s ispol'zovaniem reakcij disproportcionirovaniya [Obtaining coatings of refractory metal carbides in molten salts using disproportionation reactions]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 1990, Vol. 63, No. 9, pp. 2078–2080. (In Russ.).
3. Goti A., Cardona F. Hydrogen Peroxide in Green Oxidation Reactions: Recent Catalytic Processes. Green Chemical Reactions. NATO Science for Peace and Security Series (Series C: Environmental Security), 2008, pp. 191–212.
4. *Elektrokhimiya: Proshedshie 30 i budushchie 30 let* [Electrochemistry: The past 30 and the future 30 years]. Moscow, Himiya, 1982, 368 p.
5. Miklashov D. G., Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. The currentless synthesis of tantalum and niobium carbide coatings on the carbon fibers and their electrocatalytic activity for the hydrogen peroxide decomposition reaction. J. Phys.: Conf. Ser. 1281. 2019, pp. 012054.
6. Luneva S. O., Dolmatov V. S. Sintez i svoystva kompozitsionnogo materiala “Mo₂C — uglerodnoe volokno” [Synthesis and properties of the composite material “Mo₂C carbon fiber”]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2021, Vol. 12, No. 2 (5), pp. 159–163. (In Russ.).
7. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts and Their Electrocatalytic Properties. Journal of The Electrochemical Society, 2021, Vol. 168, pp. 122501.
8. Romaniuk M. S., Dolmatov V. S., Kirillova E. V. Creation of Composite Materials “Refractory Metal Carbide — Carbon Fiber” in Molten Salts and Study Their Electrical Double Layer in Hydrogen Peroxide and Sodium Sulfate Solutions. ECS Transactions, 2022, Vol. 109, Is. 14.
9. Gryaznov A. N., Slesarev D. S., Dolmatov V. S. Bestokovoe poluchenie karbidov hroma na uglerodnykh voloknah v rasplave NaCl-KCl-CrCl₃-Cr [Currentless production of chromium carbides on carbon fibers in a NaCl-KCl-CrCl₃-Cr melt]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2023, No. 5, pp. 29–32. (In Russ.).
10. Miklashov D. G., Luneva S. O., Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of refractory metal carbides on carbon fibers in molten salts and their electrochemical and electrocatalytic properties. ECS Transactions, 2020, pp. 14686.

Информация об авторах

Д. С. Слесарев — студент;

В. С. Долматов — кандидат химических наук, научный сотрудник.

Information about the authors

D. S. Slesarev — Bachelor Student;

V. S. Dolmatov — Ph.D. (Chemistry), Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 535.37, 546, 66(017+018)
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.061

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ Nb:Ta НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА, СТРУКТУРНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИК ОРТОНИОБАТОВ-ТАНТАЛАТОВ ЭРБИЯ

**М. В. Смирнов¹, О. Б. Щербина², Н. В. Сидоров³, М. Н. Палатников⁴,
С. М. Маслوبةва⁵, В. Б. Пикулев⁶**

^{1–5}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия*

⁶*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*

¹*m.smirnov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2645-5524>*

²*o.shcherbina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9591-0274>*

³*n.sidorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1075-7421>*

⁴*m.palatnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9686-0563>*

⁵*s.masloboeva@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9954-8479>*

⁶*pikulev@petrsu.ru*

Аннотация

Приведены результаты исследования люминесцентных свойств, структурных и механических характеристик керамик $\text{ErNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ в зависимости от соотношения Nb:Ta. Установлено, что в монофазные керамики $\text{ErNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($x = 0.7$ и 1), структура которых описывается в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии $I2/a$, показывают наилучшие механические характеристики относительно других составов. Максимальная интенсивность фотолюминесценции наблюдается в керамике $\text{ErNb}_{0.1}\text{Ta}_{0.9}\text{O}_4$. Впервые зарегистрированы линии поглощения Er в спектре фотолюминесценции собственного свечения матрицы.

Ключевые слова:

ортониобат-танталат эрбия, фотолюминесценция, механические свойства, структурные характеристики, золь-гель синтез, керамика

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0016.

Для цитирования:

Влияние соотношения Nb:Ta на люминесцентные свойства, структурные и механические характеристики керамик ортониобатов-танталатов эрбия / М. В. Смирнов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 366–372. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.061.

Original article

THE EFFECT OF Nb:Ta RATIO ON THE LUMINESCENT PROPERTIES, STRUCTURAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF ERBIUM ORTHONIOBATES-TANTALATES CERAMICS

**M. V. Smirnov¹, O. B. Shcherbina², N. V. Sidorov³, M. N. Palatnikov⁴,
S. M. Masloboeva⁵, V. B. Pikulev⁶**

^{1–5}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia*

⁶*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia*

¹*m.smirnov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2645-5524>*

²*o.shcherbina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9591-0274>*

³*n.sidorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1075-7421>*

⁴*m.palatnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9686-0563>*

⁵*s.masloboeva@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9954-8479>*

⁶*pikulev@petrsu.ru*

Abstract

The study of the dependence of luminescent properties, structural and mechanical characteristics of $\text{ErNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ceramics on the Nb:Ta ratio was conducted. It was found that single phase $\text{ErNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ceramics ($x = 0.7$ and 1), where their structure was described in monoclinic symmetry with the spatial symmetry group $I2/a$, showed the best

mechanical characteristics relative to other compositions. The maximum intensity of photoluminescence was observed in $\text{ErNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ceramics. For the first time, Er absorption lines were on the photoluminescence spectrum of the host luminescence.

Keywords:

erbium orthoniobate-tantalate, photoluminescence, mechanical properties, structural characteristics, sol-gel synthesis, ceramics

Funding:

the state task on the topic of research No. FMEZ-2022-0016.

For citation:

The effect of Nb:Ta ratio on the luminescent properties, structural and mechanical characteristics of erbium orthoniobates-tantalates ceramics / M. V. Smirnov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 366–372. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.061.

Введение

На сегодняшний день в связи с бурным развитием светодиодной промышленности, сцинтилляционной и лазерной техники, а также твердотельной квантовой электроники растёт спрос на люминесцентные материалы. При этом оксидные соединения на основе ортониобатов-танталатов щелочных и редкоземельных элементов, благодаря удачному сочетанию уникальных механических и люминесцентных характеристик, получают всё большее распространение как функциональные материалы различного назначения. Так, лазерный материал на основе кристалла $\text{YNbO}_4\text{:Nd}$ с непрерывным излучением при 1066 нм даёт эффективность преобразования 22,4 % [1]. В качестве датчика температуры можно использовать керамический люминофор $\text{YNbO}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, чувствительность к температуре которого составляет $83,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ при соотношении 0,5 мол. % $\text{Er}^{3+}/6$ мол. % Yb^{3+} [2].

Керамические твёрдые растворы ErVO_4 (V — элемент V группы) имеют широкий потенциал применения в качестве лазерных материалов и оптических преобразователей за счёт внутренней конверсии энергии по метастабильным уровням энергии иона Er^{3+} , приводящей, например, к механизмам up-люминесценции при возбуждении из ближнего ИК-диапазона [3]. Изменение соотношения между ниобием и танталом в керамике $\text{ErNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ведёт к координационному беспорядку в окружении иона Er^{3+} и, как следствие, к анизотропии кристаллического поля, влияющего на систему уровней редкоземельного элемента. Есть основания полагать, что при определённом соотношении ниобия и тантала люминесцентные свойства смешанной керамики $\text{ErNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ могут значительно превосходить люминесцентные свойства индивидуальных соединений. В этой связи для создания новых материалов особенно актуальными являются исследования, направленные на поиск x -составов соединений $\text{ANb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ (A — редкоземельный элемент), обладающих оптимальными люминесцентными и механическими характеристиками. Ранее было установлено, что малые концентрации Ta ($x = 0,9$) в $\text{GdNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ резко увеличивают собственную люминесценцию матрицы. Интенсивность люминесценции соединений $\text{GdNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$, легированных малыми концентрациями Ta, в 3,0–6,5 раза превышает интенсивность люминесценции чистых GdNbO_4 и GdTaO_4 [4].

Целью данной работы является исследование поведения люминесцентных, механических и структурных характеристик керамических твёрдых растворов $\text{ErNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$, синтезированных по традиционной керамической технологии, в зависимости от изменения соотношения Nb:Ta.

Результаты исследований

Синтез порошков $\text{ErNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$ и 1) проводили золь-гель методом. Для синтеза использовали высокочистые фторидные Nb- и Ta-содержащие растворы или их смеси в объёмах, обеспечивающих заданный состав ниобато-танталатов. Растворы готовили путём растворения оксидов Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в HF. Из исходных растворов гидроксиды ниобия, тантала или их смеси осаждали 25 %-м NH_4OH с последующей трёхкратной промывкой деионизированной водой для удаления ионов F^- ($T:V_{\text{ж}} = 1:3$) и сушили при температуре 100 °C. Затем к осадку добавляли раствор $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ с заданной концентрацией Er при соотношении $T:V_{\text{ж}} = 1:2$. Азотнокислые растворы эрбия получали растворением Er_2O_3 в HNO_3 . В образовавшуюся при перемешивании пульпу вводили 25 %-й раствор NH_4OH до pH ~8–9. После фильтрации и трёхкратной промывки осадка от ионов аммония

деионизированной водой при $T:V_{\text{ж}} = 1:4$ проводили его сушку при температуре примерно $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем прокалку в печи сопротивления при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 ч и размол в шаровой халцедоновой мельнице МК 1. Далее порошки прокаливали в течение 5 ч при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Данные метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (масс-спектрометр Elan-9000 DRC-e) свидетельствуют о том, что с учётом объёмов растворов потери эрбия в фильтрах и промывных растворах для большинства исследуемых образцов составляют величину, значительно меньшую $0,1\text{ мг}$ при синтезе 30 г порошка. Отсюда можно сделать вывод, что гадолиний и европий практически полностью переходят из растворов $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ в гидроксидный осадок. Установлено методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии на приборе «Спектроскан МАКС-GV», что концентрации Er, Nb, Ta близки к расчётным значениям в пределах допустимой погрешности используемого метода анализа (5%). Установлено методом пирогидролиза, что концентрация фтора в порошках находится ниже предела чувствительности используемого метода анализа (менее $1 \cdot 10^{-3}\%$).

Из полученных порошков по традиционной керамической технологии были приготовлены керамические образцы в виде таблеток диаметром 10 мм и высотой $2\text{--}3\text{ мм}$. Прессование таблеток проводили при нагрузке примерно $3,8\text{ кг/см}^2$. Таблетки спекали в электропечи КЭП 14/1400П при температуре $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3 ч.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ керамических образцов выполнялся с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Rigaku с программным обеспечением SmartLab Studio II. Скорость движения счётчика — $2^{\circ}/\text{мин}$ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, диапазон сканирования — $6\text{--}90^{\circ}$). Для идентификации фаз использовали базы данных ICDD (PDF 4, relies 2022).

Микроструктуру образцов керамики изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа ZEISS EVO 25 UltimMax 170 и анализировали по сканам SEM с помощью программы ScanMaster, предназначенной для математической обработки таких изображений и проведения на них измерений.

Механические свойства керамических образцов (микротвёрдость, модуль Юнга и трещиностойкость) исследовали контактным методом с помощью зондового микроскопа-нанотвердомера NanoScan по методикам, подробно описанным в работах [5–8]. Микротвёрдость керамик определялась методом сравнительной склерометрии [5], модуль Юнга — по кривым подвода [6]. Трещиностойкость K_{IC} определялась в соответствии с моделью [7, 8]. Во время испытания нагрузка составляла 15 мН . Чтобы снизить стандартную ошибку данных, полученные значения микротвёрдости и трещиностойкости усреднялись по десяти измерениям на 10 произвольных участках размером $60 \times 60\text{ мкм}$ для каждого образца.

Спектры фотолюминесценции исследуемых керамик были получены с помощью спектрографа SOL SL-100M, оснащённого ПЗС-детектором FLI ML 1107 BlackIlluminated (Hamamatsu), при возбуждении длиной волны 325 нм He-Cd лазера с мощностью непрерывного излучения 15 мВт . Рабочий диапазон длин волн составляет $360\text{--}800\text{ нм}$ с разрешением от $0,2\text{ нм}$. Спектры фотолюминесценции исправлялись на инструментальный фон установки.

По данным рентгенофазового анализа керамики ErNbO_4 и $\text{ErNb}_{0,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_4$ характеризуются моноклинной кристаллической решёткой с пространственной группой симметрии $I2/a$ (М-тип, β -фергусонит) ортониобата эрбия (ICDD, карточка 01-074-6536). Однофазный образец $\text{ErNb}_{0,1}\text{Ta}_{0,9}\text{O}_4$ кристаллизуется в другой полиморфной модификации структурного типа фергусонит (М'-фергусонит) с пространственной группой симметрии $P2_1/a$ (М'-тип) ортотанталата эрбия (ICDD, карточка 00-024-0407). Отличие последней структурной модификации от М-типа заключается в увеличенном объёме элементарной ячейки (примерно в 2 раза), в числе формульных единиц ($Z = 4$), а также в том, что Me стремится к тетраэдрической координации, а дисперсия значений длин связей в редкоземельном полиэдре (ErO_8) больше [9]. Остальные образцы являются двухфазными: ErTaO_4 (М'-тип) и $\text{ErNb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_4$ (М-тип) содержат 6 и 10 вес. % фазы Er_3TaO_7 и Er_3NbO_7 , характеризующиеся кубической сингонией с пространственной группой симметрии $Fm-3m$ (ICDD, карточка 00-024-0406 и 00-024-1080). В образце $\text{ErNb}_{0,3}\text{Ta}_{0,7}\text{O}_4$ содержатся две полиморфные модификации фергусонита: основная фаза ErTaO_4 с пространственной группой симметрии $I2$ и фазы в количестве 30 вес. % М'-типа. Структура керамического твёрдого раствора $\text{ErNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_4$ соответствует моноклинной

ячейке с пространственной группой симметрии $I2$ ортониобата и ортотанталата эрбия. Полнопрофильный анализ структуры образцов керамики $\text{ErNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($x = 1, 0,9, 0,7, 0,5$ и $0,3$) показал, что увеличение Ta в структуре приводит к увеличению периода a и уменьшению периодов b и c , а угол моноклинности β увеличивается в сторону больших значений, как следствие, элементарная ячейка подвергается большему искажению в составах керамики $\text{ErNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ с высоким содержанием Ta.

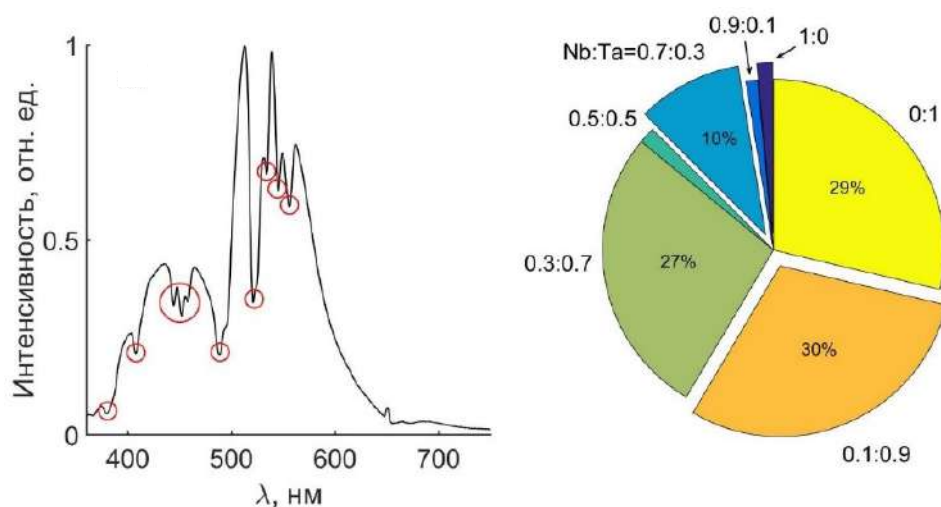
Керамические образцы $\text{ErNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ состоят из зёрен сходной морфологии, с выраженными границами. Наибольший разброс по размеру кристаллитов (от $\sim 0,7$ до ~ 10 мкм) наблюдается в образце ErNbO_4 (табл.). Вероятно, большой размер зёрен керамики ErNbO_4 может быть обусловлен температурой спекания керамики, приближающейся к точке плавления. Присутствие Ta в составе $\text{ErNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ приводит к уменьшению дисперсии размера зёрен керамики, и в среднем размер частиц варьируется примерно от 0,2 до 2,2 мкм при x , равном 0,9, 0,7, 0,5 и 0,3 (табл.). Следует также отметить, что керамические образцы $\text{ErNb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_4$ и ErTaO_4 , содержащие кубические фазы с пространственной группой симметрии $Fm-3m$ Er_3NbO_7 и Er_3TaO_7 , наиболее неоднородны и содержат отдельные зёрна размером более 3,0 мкм.

Механические характеристики и размер частиц керамических образцов $\text{ErNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$

Образец	Дисперсия размера частиц, мкм	Микротвёрдость, ГПа	Модуль Юнга, ГПа	Трещиностойкость, МПа м ^{0,5}
ErNbO_4	0,7–10	$6,11 \pm 0,86$	$297,6 \pm 10,8$	$1,44 \pm 0,2$
$\text{ErNb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_4$	0,19–2,2	$2,86 \pm 0,31$	$84,8 \pm 1,8$	$0,7 \pm 0,1$
$\text{ErNb}_{0,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_4$	0,18–2,0	$5,68 \pm 1,0$	$162,4 \pm 6,9$	$1,20 \pm 0,1$
$\text{ErNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_4$	0,19–2,0	$3,82 \pm 0,33$	$137,7 \pm 4,3$	$1,10 \pm 0,1$
$\text{ErNb}_{0,3}\text{Ta}_{0,7}\text{O}_4$	0,18–2,0	$5,12 \pm 1,1$	$223,1 \pm 5,9$	$1,16 \pm 0,15$
$\text{ErNb}_{0,1}\text{Ta}_{0,9}\text{O}_4$	0,17–3,0	$3,4 \pm 0,361$	$98,8 \pm 2,7$	$0,94 \pm 0,1$
ErTaO_4	0,18–4,0	$4,2 \pm 0,9$	$139,3 \pm 6,8$	$1,06 \pm 0,1$

Механические характеристики керамики сильно зависят от фазового состава образцов. Наилучшими механическими характеристиками (микротвёрдость, модуль Юнга, трещиностойкость) обладают монофазные керамические образцы ErNbO_4 и $\text{ErNb}_{0,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_4$ относительно других составов. Низкие механические характеристики образца $\text{ErNb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_4$ закономерно обусловлены присутствием в образце около 10 вес. % фазы кубического Er_3NbO_7 . Довольно высокие значения твёрдости и модуля Юнга керамического образца $\text{ErNb}_{0,3}\text{Ta}_{0,7}\text{O}_4$ объяснимы появлением в его составе, наряду с фазой β -фергусонита, фазы М-фергусонита, обладающего повышенными механическими характеристиками.

Первоначально рассмотрим особенности спектра фотолюминесценции ортониобата-танталата эрбия, а затем перейдём к анализу влияния соотношения Nb:Ta на эмиссионные свойства $\text{ErNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$. В левой части рисунка в качестве примера представлен нормированный спектр фотолюминесценции керамики ErTaO_4 , форма которого схожа для остальных керамических составов за исключением некоторых деталей, освещённых далее по тексту. Спектр фотолюминесценции состоит из широкой полосы люминесценции (~ 200 нм), обусловленной возбуждением излучательной рекомбинации собственных дефектных центров $\text{TaO}_{(4+2)-\delta}$ [10], на контуре которой впервые были зарегистрированы линии поглощения иона Er^{3+} . Последние проявляются в спектре при 380 (переход $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$), 408 (переход $^4I_{15/2} \rightarrow ^4H_{9/2}$), 444, 452, 458 (переходы $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ и $^4F_{5/2}$), 489, 495 (переходы $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$), 521, 525, 534, 545 и 556 нм (переходы $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$ иона Er^{3+} [3, 11]) (см. левую часть рисунка). Полоса при ~ 650 нм соответствует электро-дипольному переходу $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} [3], и в зависимости от состава керамики количество полос излучения может меняться от одной до трёх. Таким образом, возбуждение люминесценции при 325 нм приводит первоначально к возбуждению эмиссии собственных центров свечения матрицы $\text{ErNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ и к последующему перепоглощению этой эмиссии ионом Er^{3+} .



Нормированный спектр фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 325$ нм) керамики ErTaO₄ (слева) и процентное соотношение интегральной интенсивности люминесценции в керамиках ErNb_xTa_{1-x}O₄ (справа)

На рис. (правая часть) представлено процентное соотношение интегральной интенсивности керамик ErNb_xTa_{1-x}O₄ в зависимости от соотношения между ниобием и танталом. Видно, что в индивидуальных соединениях интенсивность люминесценции сильно отличается: в керамике ErTaO₄ она на 28 % выше, чем в керамике ErNbO₄. В смешанной керамике по мере увеличения отношения Nb:Ta в сторону дефицита Nb в общем происходит рост интенсивности люминесценции. Пороговое значение ниобия соответствует 0,5, выше которого наблюдается резкий рост интенсивности люминесценции, сопоставимый с люминесценцией ErTaO₄.

Выводы

Показано, что структура ErNb_xTa_{1-x}O₄ от $x = 1$ до $x = 0,5$ соответствует моноклинной кристаллической решётке ортониобата или ортотанталата эрбия (β -фергусонит). При увеличении Ta в ErNb_xTa_{1-x}O₄ (при $x = 0,3$ и менее) твёрдый раствор кристаллизуется в полиморфной модификации М-фергусонита.

Установлено, что наибольший размер частиц наблюдается в образце ErNbO₄. Присутствие Ta в составе ErNb_xTa_{1-x}O₄ приводит к резкому уменьшению дисперсии размера зёрен керамики. Установлено, что наилучшими механическими характеристиками относительно других составов обладают монофазные керамические образцы ErNbO₄ и ErNb_{0,7}Ta_{0,3}O₄.

В смешанной керамике ErNb_xTa_{1-x}O₄ по мере увеличения соотношения Nb:Ta в сторону дефицита Nb в общем происходит рост интенсивности люминесценции при возбуждении ближнем УФ-диапазоне ($\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм). Максимальная интенсивность фотолюминесценции наблюдается в керамике состава ErNb_{0,1}Ta_{0,9}O₄. При этом впервые зарегистрирована совместно собственная люминесценция матрицы керамики ErNb_xTa_{1-x}O₄ и полосы поглощения эрбия.

Список источников

1. Structure, spectroscopic properties and laser performance of Nd:YNbO₄ at 1066 nm / S. Ding [et al.] // Opt. Mater. 2016. Vol. 62. P. 7–11.
2. Upconversion luminescence, temperature sensing properties and laser-induced heating effect of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped YNbO₄ phosphors under 1550 nm excitation / X. Wang [et al.] // Sci. Rep. 2018. Vol. 8. P. 5736 (1–13).

3. Optical properties of undoped NdTaO₄, ErTaO₄ and YbTaO₄ ceramics / K. P. F. Siqueira [et al.] // J. Luminescence. 2016. Vol. 179. P. 146–153.
4. Luminescence properties of sol-gel derived ceramics GdNb_xTa_{1-x}O₄ and YNb_xTa_{1-x}O₄ solid solutions / M. N. Palatnikov [et al.] // Inorganic Materials. 2020. Vol. 56, No. 4. P. 437–464.
5. Malygin G. A. Plasticity and strength of micro- and nanocrystalline materials // Physics of the Solid State. 2007. Vol. 49. P. 1013–1033.
6. Maslenikov I. I., Reshetov V. N., Useinov A. S. Mapping the elastic modulus of a surface with a NanoScan 3D scanning microscope // Instrum. Exp. Tech. 2015. Vol. 58, No. 5. P. 711–717.
7. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II, Strength method / P. Chantikul [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. 1981. Vol. 64, No. 9. P. 539–544.
8. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements / G. R. Anstis [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. 1981. Vol. 64, No. 9. P. 533–538.
9. Brixner L. H., Chen H.-Y. On the structural and luminescent properties of the M³⁺ LnTaO₄ rare earth tantalates // Chemical Etching Characteristics. 1983. Vol. 130. P. 2435–2443.
10. Blasse G., Bril A. Luminescence phenomena in compounds with fergusonite structure // J. Luminescence. 1970. Vol. 3. P. 109–131.
11. Absorption and emission characteristics of Er₃NbO₇ phosphor: A comparison with ErNbO₄ phosphor and Er:LiNbO₃ single crystal / D.-L. Zhang [et al.] // J. Luminescence. 2007. Vol. 127. P. 453–460.

References

1. Ding S., Peng F., Zhang Q., Luo J., Liu W., Sun D., Doua R., Suna G. Structure, spectroscopic properties and laser performance of Nd:YNbO₄ at 1066 nm. Optical Materials, 2016, Vol. 62, pp. 7–11.
2. Wang X., Li X., Zhong H., Xu S., Cheng L., Sun J., Zhang J., Li L., Chen B. Upconversion luminescence, temperature sensing properties and laser-induced heating effect of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped YNbO₄ phosphors under 1550 nm excitation. Scientific Reports, 2018, Vol. 8, pp. 5736 (1–13).
3. Siqueira K. P. F., Carmo A. P., Bell M. J. V., Dias A. Optical properties of undoped NdTaO₄, ErTaO₄ and YbTaO₄ ceramics. Journal of Luminescence, 2016, Vol. 179, pp. 146–153.
4. Palatnikov M. N., Smirnov M. V., Masloboeva S. M., Shcherbina O. B., Sidorov N. V., Steblevskaya N. I., Belobeletskaya M. V. Luminescence properties of sol-gel derived ceramics GdNb_xTa_{1-x}O₄ and xTa_{1-x}O₄ solid solutions. Inorganic Materials, 2020, Vol. 56, No. 4, pp. 437–464.
5. Malygin G. A. Plasticity and strength of micro- and nanocrystalline materials. Physics of the Solid State, 2007, Vol. 49, pp. 1013–1033.
6. Maslenikov I. I., Reshetov V. N., Useinov A. S. Mapping the elastic modulus of a surface with a NanoScan 3D scanning microscope. Instruments and Experimental Techniques, 2015, Vol. 58, No. 5, pp. 711–717.
7. Chantikul P., Anstis G. R., Lawn B. R., Marshall D. B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II, Strength method. Journal of the American Ceramic Society, 1981, Vol. 64, No. 9, pp. 539–544.
8. Anstis G. R., Chantikul P., Lawn B. R., Marshall D. B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements. Journal of the American Ceramic Society, 1981, Vol. 64, No. 9, pp. 533–538.
9. Brixner L. H., Chen H.-Y. On the structural and luminescent properties of the M³⁺ LnTaO₄ rare earth tantalates. Chemical Etching Characteristics, 1983, Vol. 130, pp. 2435–2443.
10. Blasse G., Bril A. Luminescence phenomena in compounds with fergusonite structure. Journal of Luminescence, 1970, Vol. 3, pp. 109–131.
11. Zhang D.-L., Hua P.-R., Cui Y.-M., Chen C.-H., Pun E. Y. B. Absorption and emission characteristics of Er₃NbO₇ phosphor: A comparison with ErNbO₄ phosphor and Er:LiNbO₃ single crystal. Journal of Luminescence, 2007, Vol. 127, pp. 453–460.

Информация об авторах

Максим Владимирович Смирнов — кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник;
Ольга Борисовна Щербина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Николай Васильевич Сидоров — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник;
Михаил Николаевич Палатников — доктор технических наук, главный научный сотрудник;
Софья Михайловна Маслобоева — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
Виталий Борисович Пикулев — кандидат физико-математических наук, доцент.

Information about the authors

Maxim V. Smirnov — PhD (Physics and Mathematics), Junior Researcher;
Olga B. Scherbina — PhD (Engineering), Senior Researcher;
Nikolay V. Sidorov — Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Chief Researcher;
Mikhail N. Palatnikov — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher;
Sofja M. Masloboeva — PhD (Engineering), Leading Researcher;
Vitaliy B. Pikulev — PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 05.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 05.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 546.06
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.062

БИОТЕСТИРОВАНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ОРТОНИОБАТОВ-ТАНТАЛАТОВ Gd, Er И Yb НА ТЕСТ-МОДЕЛИ *DROSOPHILA MELANOGASTER*

**М. В. Смирнова^{1✉}, А. А. Койгерова², М. Н. Палатников³, О. Б. Щербина⁴,
А. А. Смирнов⁵, С. М. Маслобоева⁶**

^{1,2}Лаборатория медицинских и биологических технологий Центра наноматериаловедения
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

^{3–6}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

¹m.smirnova@ksc.ru ✉, <http://orcid.org/0009-0002-1029-6530>

²a.koygerova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8843-0122>

³m.palatnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9686-0563>

⁴o.shcherbina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9591-0274>

⁵adstud@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0002-1029-6530>

⁶s.masloboeva@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9954-8479>

Аннотация

Приведены результаты биотестирования люминофоров на основе Gd, Er и Yb на *Drosophila melanogaster*. Показано, что GdNb_{0.9}Ta_{0.1}O₄ в концентрациях 10 и 20 мг/мл, ErNbO₄ в концентрациях 1 и 20 мг/мл и YbNbO₄ в концентрации 1 мг/мл по сравнению с контролем (5 %-й этанол) оказывают достоверное снижение высоты вылезания личинок для окукливания. Соотношение полов, если сопоставить с контролем, менялось в GdNb_{0.9}Ta_{0.1}O₄ (1 и 10 мг/мл) и YbNbO₄ (1 мг/мл). Полученные данные свидетельствуют о токсическом эффекте указанных проб.

Ключевые слова:

Drosophila melanogaster, токсичность, биотестирование, люминесцентные ортониобаты-танталаты

Благодарности:

авторы благодарят сотрудников ФГБУ «ЦСП» ФМБА России (Москва) за предоставление линии мух.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2024-0017 и № FMEZ-2023-0012.

Для цитирования:

Биотестирование люминофоров на основе ортониобатов-танталатов Gd, Er и Yb на тест-модели *Drosophila Melanogaster* / М. В. Смирнова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 373–379. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.062.

Original article

BIOTESTING OF LUMINOPHORES BASED ON ORTHONIOBATE-TANTALATE Gd, Er AND Yb ON *DROSOPHILA MELANOGASTER*

**M. V. Smirnova^{1✉}, A. A. Koygerova¹, M. N. Palatnikov³, O. B. Shcherbina⁴,
A. A. Smirnov⁵, S. M. Masloboeva⁶**

^{1,2}Laboratory for Medical and Biological Technologies, Nanomaterials Research Centre of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

^{3–6}Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

¹m.smirnova@ksc.ru ✉, <http://orcid.org/0009-0002-1029-6530>

²a.koygerova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8843-0122>

³m.palatnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9686-0563>

⁴o.shcherbina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9591-0274>

⁵adstud@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0002-1029-6530>

⁶s.masloboeva@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9954-8479>

Abstract

The results of biotesting of luminophores based on Gd, Er and Yb on the *Drosophila melanogaster* are presented. It was shown that $\text{GdNb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_4$ in concentrations of 10 and 20 mg/mL, ErNbO_4 in concentrations of 1 and 20 mg/ml and YbNbO_4 in concentration of 1 mg/ml in comparison with the control (5% ethyl alcohol) have a significant decrease in the height of larvae climbing out for pupation. The sex ratio changed in $\text{GdNb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_4$ 1 and 10 mg/ml and YbNbO_4 1 mg/ml compared to control. The results obtained indicate the toxic effect of the mentioned samples.

Keywords:

Drosophila melanogaster, toxicity, biotesting, luminescent orthoiobate-tantalates

Acknowledgements:

the authors thank the Federal State Budgetary Institution 'Centre for Strategic Planning and Management of Medical and Biological Health Risks' of the Federal Medical and Biological Agency of Russia (Moscow) for providing a line of flies.

Funding:

state assignment on the topic of research No. ES-2024-0017 and No. FEZ-2023-0012.

For citation:

Biotesting of luminophores based on orthoniobate-tantalate Gd, Er and Yb on *Drosophila Melanogaster* / M. V. Smirnova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 373–379. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.062.

Введение

Люминофоры на основе соединений типа ABO_4 (A — редкоземельный элемент, B — элементы V группы) широко применяются в оптоэлектронике, физике высоких энергий для регистрации высокоэнергетического ионизирующего излучения, в качестве сцинтилляционных материалов, в медицинской диагностике [1]. Причём ортониобаты-танталаты трёхвалентных редкоземельных элементов (РЗЭ), таких как Er, Yb, могут преобразовывать возбуждение ближнего инфракрасного диапазона в видимое излучение, то есть являются люминофорами с повышающей конверсией [2]. Такое преобразование ближнего инфракрасного диапазона в видимое излучение исключает фоновую флуоресценцию и рассеяние света на биологических материалах, что делает ап-конверсионные люминесцентные материалы идеальными для применения в биовизуализации с привлекательными преимуществами, такими как отсутствие автофлуоресценции биотканей и большая глубина проникновения [3]. В то же время эти соединения могут быть эффективны, например, для инактивации микроорганизмов, что является актуальным в свете растущего проявления устойчивости микроорганизмов к традиционным противомикробным препаратам [4]. Механизм действия с использованием антимикробной фотодинамической инактивации (ФДИ), которая основана на комбинированном использовании света, кислорода и промежуточного агента (фотосенсибилизатора), происходит с образованием цитотоксических активных форм кислорода. Активные формы кислорода взаимодействуют с жизненно важными биомолекулами клетки, что приводит к необратимой микробиальной инактивации [5, 6]. Использование в медицинской практике в качестве фотосенсибилизатора соединений типа ABO_4 требует предварительного биотестирования.

В настоящее время существует огромное количество тестовых живых систем для решения широкого круга задач биотестирования. В нашем исследовании была выбрана *Drosophila melanogaster* (Drosophilidae). *D. melanogaster* — двукрылое насекомое с полным превращением (представитель отряда насекомых, включающего двукрылых или так называемых настоящих мух) [7, 8]. Классически *D. melanogaster* использовалась в качестве модели генотоксичности, но в настоящее время включена в качестве потенциальной и альтернативной модели для изучения системной токсикологии [9]. Дрозофила является относительно простой тестовой системой, её культуру легко поддерживать, это насекомое имеет короткий жизненный цикл и отличается большой плодовитостью.

Стадии развития *D. melanogaster* по продолжительности описываются примерно от яйца (24 ч), далее личинки увеличиваются в размерах с каждой линькой (три стадии, каждая из которых занимает 24–30 ч). Отличительные характеристики становятся заметны на второй и третьей стадиях, когда личинки уже имеют выраженные тёмноокрашенные челюстные крючки в области головы и сегментированное тело. Далее происходит окукливание в пупарий (48–60 ч). Выход из пупариев (рис. 1) происходит через 100–120 ч [10, 11].

Таким образом, целью работы было биотестирование люминофоров на основе соединений типа ABO_4 на *D. melanogaster*.

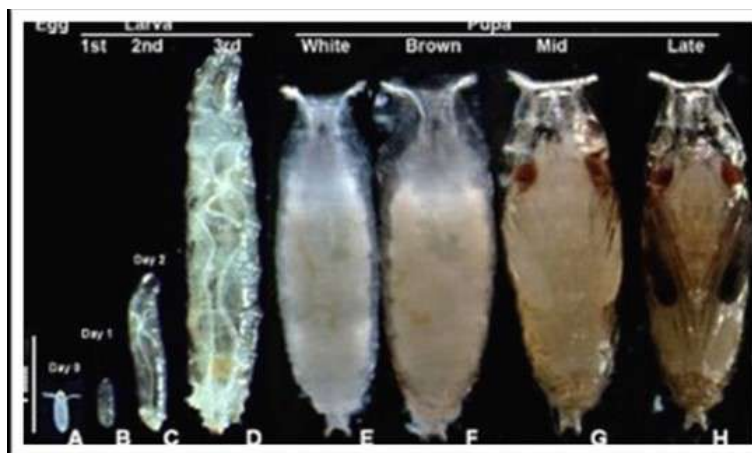


Рис. 1. Стадии развития дрозофилы:
яйцо (А); личинки 1-й (В), 2-й (С) и 3-й (D) стадий; Е–F — окукливание в пупарий [10, 11]

Материалы и методы

В качестве тестируемых материалов были выбраны мелкозернистые порошки составов $GdNb_{0.9}Ta_{0.1}O_4$, $ErNbO_4$ и $YbNbO_4$. Порошки были синтезированы золь-гель методом, о чём подробно изложено ранее [12, 13].

Для синтеза использовали высокочистые фторидные ниобий- и танталсодержащие растворы, которые получали при растворении оксидов Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в HF (ООО «Компонент-реактив», Россия, квалификация ос. ч. 27-5), а также в нужной концентрации растворы Gd_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 (оксиды 99,9 % ООО «ХимКрафт», Россия) в HNO_3 (ос. ч.) (АО «Вектон», Россия, квалификация ос. ч. 18-4). Из исходных растворов гидроксиды ниобия, тантала или их смеси осаждали 25 %-м раствором NH_4OH . Образовавшийся осадок три раза репульпацией промывали деионизированной водой для удаления F^- -ионов при соотношении твёрдой и жидкой фаз 1 к 3 и сушили при температуре $100\text{ }^{\circ}C$. Затем к осадку добавляли азотнокислые растворы эрбия, иттербия или гадолиния, обеспечивающие заданную концентрацию этих элементов в синтезируемых соединениях. В образовавшуюся при перемешивании пульпу вводили 25 %-й раствор NH_4OH («Сигма Тек», Россия, ос. ч. 23-5) до $pH \sim 8-9$. После фильтрации и трёхкратной промывки осадка от ионов аммония деионизированной водой ($T:V_{ж} = 1:4$) проводили его сушку приблизительно при температуре $140\text{ }^{\circ}C$, затем прокалку в печи сопротивления при $700\text{ }^{\circ}C$ в течение 4 ч и размол в шаровой халцедоновой мельнице МК 1. Далее порошки прокалывали в течение 5 ч при $1200\text{ }^{\circ}C$.

Содержание ниобия и тантала во фторидных Nb- и Ta-содержащих растворах определяли гравиметрическим методом, фторид-ионов — потенциометрическим на иономере ЭВ-74 с F-селективным электродом ЭВЛ-1МЗ потенциометрическим методом на иономере EV-74 (Завод измерительных приборов, Беларусь) с F-селективным электродом EVL-1MZ (Завод измерительных приборов, Беларусь). Фтор в синтезированных порошках анализировали методом пирогидролиза. Y, Eu, Gd, Er в фильтратах и промывных растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС-ИСП) на спектрометре ICPE 9000 (Shimadzu, Япония) и методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФС) на приборе Спектроскан МАКС-GV Spectroscan MAKS-GV («Спектрон», Россия). Установлено, что концентрации Er, Yb, Nb, Ta близки к расчётным значениям в пределах допустимой погрешности используемого метода анализа (5 %), а концентрация фтора в порошках находится ниже предела чувствительности используемого метода анализа (менее $1 \times 10^{-3}\text{ } \%$).

Фазовый состав и уточнение структур $\text{GdNb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_4$, ErNbO_4 и YbNbO_4 выполняли с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Rigaku с программным обеспечением SmartLab Studio II (RIGAKU, Япония). Скорость движения счётчика $2 \text{ град.} \cdot \text{мин}^{-1}$ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, диапазон сканирования — $6\text{--}90^\circ$). Для идентификации фаз использовали базы данных ICDD (PDF 4, relies 2022).

Величину удельной площади поверхности порошков определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ; FlowSorbII 2300; TriStar 3020 V1. 03) (Micrometrics, USA). Результаты измерений и фазовый состав тестируемых порошков приведены в табл. 1.

Таблица 1

Фазовый состав и размер частиц исследуемых порошков

Образец (обозначение)	Фазовый состав, ICDD (PDF 4, relies 2022)	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Размер частиц, $\mu\text{м}$
ErNbO_4 (ПМ-9)	Монофазный моноклинный фергусонит- β ErNbO_4 (ICDD Card 01-074-6536, пространственная группа SPGR: I2/a (15))	1,34	0,66
$\text{GdNb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_4$ (3М-13*)	Твёрдый раствор кристаллизуется основе ортониобата гадолия с частичным замещением ниобия танталом в моноклинной фазе фергусонита- β GdNbO_4 (ICDD PDF Card 04-008-3665) (пространственная группа C2/c (15), Z = 4)	2,38	0,37
YbNbO_4 (ПМ-11)	Монофазный моноклинный фергусонит- β YbNbO_4 (ICDD Card 01-072-4524, пространственная группа SPGR: I2/a (15))	1,51	0,58

Спектры фотолюминесценции тестируемых ErNbO_4 и YbNbO_4 были изучены с помощью спектрофлуориметра AvaSpec-3648 (Avantes, Нидерланды) при возбуждении длиной волны 980 нм одномодовым лазерным модулем KLM-H980 (ФТИ «Оptronик», Санкт-Петербург) инфракрасного диапазона с мощностью непрерывного излучения 120/200 мВт. При возбуждении лазерным излучением ближнего ИК-диапазона ($\lambda_{\text{возб}} = 980 \text{ нм}$) ErNbO_4 и YbNbO_4 люминесцируют в области видимого света. ErNbO_4 показывает две полосы люминесценции при 555 (зелёная область спектра) и 672 нм (красный цвет спектра), а YbNbO_4 демонстрирует максимумы люминесценции при 585 и 661 нм (красно-оранжевая область). Таким образом, ErNbO_4 и YbNbO_4 являются люминофорами с повышающей конверсией с повышающим преобразованием возбуждающего излучения, то есть обладают ап-конверсией.

Спектры фотолюминесценции $\text{GdNb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_4$ регистрировали на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC (Shimadzu, Япония). Установлено, что при возбуждении УФ-излучением ($\lambda_{\text{возб}} = 260 \text{ нм}$) порошки $\text{GdNb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_4$ люминесцируют в синей области спектра с максимальной интенсивностью люминесценции ($\sim 450 \text{ нм}$).

В эксперименте использовали мух дикой линии D-32 (красные глаза), выращенных на стандартной питательной среде в условиях 12-часового освещения при температуре $24\text{--}25^\circ\text{C}$. D-32 характеризуется низкой спонтанной мутагенностью и простым содержанием. Просмотр личинок, пупариев и имаго осуществляли с помощью стереобинокулярного микроскопа «Микромед МС-2-ZOOM вар. 2CR» (Micromed, Китай, 2022) на увеличении 20. Съёмка проводилась с помощью цифровой CMOS-камеры Tourcam 2.0 (TOUPTEC, Ханчжоу, Китай, 2019) оснащённой программным обеспечением TourView для сенсора $1/2.7''$ с разрешением 1920×1080 пикселей.

Концентрационный диапазон (1, 10 и 20 мг/мл) определяли исходя из имеющихся литературных данных и навесок исследуемых образцов, опыт проводили в трёхкратной повторности. Пробы растворяли в 5 %-м этаноле для предварительной дезинфекции и привлечения мух; 5 %-й этанол мухи хорошо переносят в процессе своей жизнедеятельности [14].

В свежую тёплую жидкую среду, разлитую по пробиркам, стеклянной палочкой подмешивали образцы, представляющие собой взвесь в заявленных концентрациях, в пропорции 1:3 и укупоривали ватными пробками. Все манипуляции проводили стерильными инструментами. Пробирки оставляли в вертикальном положении при температуре 20–22 °С для остывания и затвердевания среды, испарения конденсата на 24 ч.

На каждую пробу брали по пять самцов и пять самок возрастом от 1–3 сут по достижении половозрелости. Мух подвергали голодовке в течение 6 ч (для увеличения привлекательности питательной среды), затем 1–2 мин примаривали в морозильной камере для обездвиживания и распределяли по пробиркам. По мере пробуждения мух пробирки ставили вертикально, чтобы мухи могли свободно перемещаться в пробирке и садиться на среду.

Мух удаляли через 72 ч после отметки появления яиц в пробирках и наблюдали за потомством. Оценивали показатели: соотношение полов и высоту подъёма куколок над средой в каждой опытной концентрации и контроле [15]. Эксперимент длился до точки начала массового вылета мух (10–11 сут). Также подсчитывали мёртвых мух и личинки.

Статистический анализ

Статистический анализ проводили в программе R. Различия в выборках высоты окукливания личинок над средой определяли при $P \leq 0,05$ с использованием тестов ANOVA и Тьюки. Для сравнения соотношения полов использовали критерий Хи-квадрат.

Результаты

В ходе эксперимента подсчитывали количество мёртвых имаго, пупариев и личинок (табл. 2) и проводили фотофиксацию (рис. 2).

Таблица 2

Количество мёртвых пупариев (кукольная гибель) и имаго после добавления в питательную среду проб

Проба	Куколки, шт.	Мухи, шт.	Проба	Куколки, шт.	Мухи, шт.
ErNbO ₄ , 1 мг/мл	3	—	GdNb _{0,9} Ta _{0,1} O ₄ , 20 мг/мл	12	2
ErNbO ₄ , 10 мг/мл	4	3	YbNbO ₄ , 1 мг/мл	6	2
ErNbO ₄ , 20 мг/мл	—	—	YbNbO ₄ , 10 мг/мл	5	—
GdNb _{0,9} Ta _{0,1} O ₄ , 1 мг/мл	—	—	YbNbO ₄ , 20 мг/мл	6	2
GdNb _{0,9} Ta _{0,1} O ₄ , 10 мг/л	11	6	Контроль (спирт 5 %)	—	3

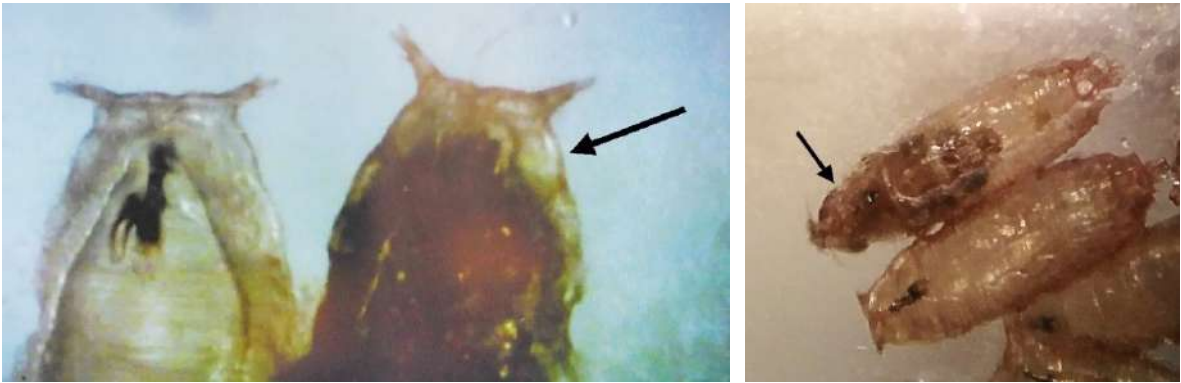


Рис. 2. Живой (пустой) и мёртвый (показан стрелкой) пупарии *D. melanogaster* (слева); умершее имаго мухи *D. melanogaster* (показано стрелкой) при выходе из пупария (справа). Увеличение ×20

Также наблюдалось снижение высоты выползания личинок над средой в пробах $\text{GdNb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_4$ 10 и 20 мг/мл, ErNbO_4 в концентрациях 1 и 20 мг/мл и YbNbO_4 1 мг/мл по сравнению контролем.

По соотношению полов отмечались различия с контролем в порошках $\text{GdNb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_4$ 1 и 10 мг/мл, а также в YbNbO_4 1 мг/мл.

Таким образом, биотестирование люминофоров на основе ортониобатов-танталатов Gd, Er и Yb на тест-модели *D. melanogaster* показало, что пробы оказывают действие на локомоторные функции личинок в пробах $\text{GdNb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_4$ 10 и 20 мг/мл, ErNbO_4 в концентрациях 1 и 20 мг/мл и YbNbO_4 1 мг/мл по сравнению контролем. Соотношение полов менялось в пробах $\text{GdNb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_4$ 1 и 10 мг/мл, а также в YbNbO_4 1 мг/мл. Запланировано расширение применяемых методик с *D. melanogaster* по изучению влияния люминофоров на основе ортониобатов-танталатов Gd, Er и Yb.

Список источников

1. Luminescence properties of the yttrium and gadolinium tantaloniobates / O. Voloshyna [et al.] // Solid state phenomena. 2015. Vol. 230. P. 172–177.
2. Zhang F. General introduction to upconversion luminescence materials // Nanostructure Science and Technology. Berlin, Heidelberg: Springer, 2015. P. 121–157.
3. Wang R., Zhang F. NIR luminescent nanomaterials for biomedical imaging // J. Mater. Chem. B. 2014. Vol. 2. P. 2422–2443.
4. Photoantimicrobials — Are we afraid of the light? / M. Wainwright [et al.] // Lancet Infect. Dis. 2017. Vol. 17, No. 2. P. e49–e55.
5. An insight on bacterial cellular targets of photodynamic inactivation / E. Alves [et al.] // Futur. Med. Chem. 2014. Vol. 6. P. 141–164.
6. Almeida A., Faustino M. A. F., Tome J. P. C. Photodynamic inactivation of bacteria: Finding the effective targets // Futur. Med. Chem. 2015. V. 7. P. 1221–1224.
7. Sepel L. M. N., Loreto E. L. S. Um século de *Drosophila* na genética // Genética na Escola. 2010. Vol. 5 (2). P. 42–47.
8. Demir E., Demir F. T. *Drosophila*: A promising model for evaluating the toxicity of environmental pollutants // Karaelmas Science and Engineering J. 2022. Vol. 12 (1). P. 101–118.
9. Effects of Hg (II) Exposure on MAPK phosphorylation and antioxidant system in *D. melanogaster* / M. T. Paula [et al.] // Environ. Toxicol. 2012. Vol. 29 (6). P. 621–630.
10. Affleck J. G., Walker V. K. *Drosophila* as a model for developmental toxicology: using and extending the drosophotoxicology model.: in developmental toxicology: methods and protocols // Methods in Molecular Biology. 2019. Vol. 1965. P. 139–153.
11. Lakhota S. C., Ranganath H. A. Experiments with *Drosophila* for Biology Courses / Indian Academy of Sciences. Bengaluru, 2021.
12. Luminescence properties of sol-gel derived ceramic $\text{GdNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ and $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ solid solutions / M. N. Palatnikov [et al.] // Inorg. mater. 2020. Vol. 56 (4). P. 437–442.
13. Synthesis, microstructure, mechanical properties and luminescence of a ceramics $\text{Gd}(\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x})\text{O}_4$ / O. B. Shcherbina [et al.] // J. Advanced Dielectrics. 2020. Vol. 10 (01), No. 2. P. 2060014.
14. B. *Drosophila melanogaster* as a promising model organism in toxicological studies: a mini review / A. Abolaji [et al.] // Archives of Basic and Applied Medicine. 2013. Vol. 1. P. 33–38.
15. Азарова С. В., Языков Е. Г., Ильинских Н. Н. Оценка экологической опасности отходов горнодобывающих предприятий Республики Хакасия с применением метода биотестирования // Изв. Томского политехнического университета. 2004. Т. 307, № 4. С. 55–59.

References

1. Voloshyna O., Boiaryntseva I., Spassky D., Sidletskiy O. Luminescence properties of the yttrium and gadolinium tantaloniobates. Solid state phenomena, 2015, Vol. 230, pp. 172–177.
2. Zhang F. General introduction to upconversion luminescence materials. Nanostructure Science and Technology. Berlin, Heidelberg, Springer, 2015, pp. 121–157.

3. Wang R., Zhang F. NIR luminescent nanomaterials for biomedical imaging. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, Vol. 2, pp. 2422–2443.
4. Wainwright M., Maisch T., Nonell S., Plaetzer K., Almeida A., Tegos G. P., Hamblin M. R. Photoantimicrobials — Are we afraid of the light? *Lancet Infectious Diseases*, 2017, Vol. 17 (2), pp. e49–e55.
5. Alves E., Faustino M. A. F., Neves M. G., Cunha A., Tome J. P. C., Almeida A. An insight on bacterial cellular targets of photodynamic inactivation. *Future Medicinal Chemistry*, 2014, Vol. 6, pp. 141–164.
6. Almeida A., Faustino M. A. F., Tome J. P. C. Photodynamic inactivation of bacteria: Finding the effective targets. *Future Medicinal Chemistry*, 2015, Vol. 7, pp. 1221–1224.
7. Sepel L. M. N., Loreto E. L. S. Um século de *Drosophila* na genética. *Genética na Escola*, 2010, Vol. 5(2), pp. 42–47.
8. Demir E., Demir F. T. *Drosophila*: A promising model for evaluating the toxicity of environmental pollutants. *Karaelmas Science and Engineering Journal*, 2022, Vol. 12 (1), pp. 101–118.
9. Paula M. T., Zemolin A. P., Vargas A. P., Golombieski R. M., Loreto E. L. S., Saidelles A. P., Picoloto R. S., Flores E. M. M., Pereira A. B., Rocha J. B. T., Merritt T. J. S., Franco J. L., Posser T. Effects of Hg (II) Exposure on MAPK phosphorylation and antioxidant system in *D. melanogaster*. *Environmental Toxicology*, 2012, Vol. 29 (6), pp. 621–630.
10. Affleck J. G., Walker V. K. *Drosophila* as a model for developmental toxicology: using and extending the drosophotoxicology model. *Developmental toxicology: methods and protocols, methods in molecular biology*, 2019, Vol. 1965, pp. 139–153.
11. Lakhotia S. C., Ranganath H. A. Experiments with *Drosophila* for biology courses. *Indian Academy of Sciences, Bengaluru*, 2021.
12. Palatnikov M. N., Smirnov M. V., Masloboeva S. M., Shcherbina O. B., Sidorov N. V., Steblevskaya N. I., Belobeletskaya M. V. Luminescence properties of sol-gel derived ceramic $GdNb_xTa_{1-x}O_4$ and $YNb_xTa_{1-x}O_4$ solid solutions. *Inorganic Materials*, 2020, Vol. 56 (4), pp. 437–442.
13. Shcherbina O. B., Masloboeva S. M., Steblevskaya N. I., Belobeletskaya M. V., Efremov V. V., Smirnov M. V., Palatnikov M. N. Synthesis, microstructure, mechanical properties and luminescence of a ceramics $Gd(Nb_xTa_{1-x})O_4$. *Journal of Advanced Dielectrics*, 2020, Vol. 10 (01), No. 2, pp. 2060014.
14. Abolaji A., Kamdem J. P., Olatunde F., Teixeira da Rocha J. B. *Drosophila melanogaster* as a promising model organism in toxicological studies: a mini review. *Archives of Basic and Applied Medicine*, 2013, Vol. 1, pp. 33–38.
15. Azarova S. V., Yazikov E. G., Il'inskih N. N. Ocenka ekologicheskoy opasnosti othodov gornodobyvayushchih predpriyatij respubliki Hakasiya s primeneniem metoda biotestirovaniya. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*, 2004, Vol. 307 (4), pp. 55–59. (In Russ.).

Сведения об авторах

Мария Васильевна Смирнова — научный сотрудник;
Алена Алексеевна Койгерова — научный сотрудник;
Михаил Николаевич Палатников — доктор технических наук, главный научный сотрудник;
Ольга Борисовна Щербина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Андрей Анатольевич Смирнов — ведущий инженер;
Софья Михайловна Маслобоева — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

Maria V. Smirnova — Researcher;
Alena A. Koygerova — Researcher;
Michail N. Palatnikov — Dr. Sc (Engineering), Chief Researcher;
Olga B. Shcherbina — PhD (Engineering), Senior Researcher;
Andrey A. Smirnov — Leading Engineer;
Sofya M. Masloboeva — PhD (Engineering), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 66.067.16+66.936.46
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.063

СОСТАВ И СТРУКТУРА «ТРЕТЬЕЙ ФАЗЫ» НА ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПЕРЕДЕЛАХ АО «КОЛЬСКАЯ ГМК»

Артем Юрьевич Соколов¹, Николай Михайлович Тарасенко², Александр Георгиевич Касиков³

^{1,3}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

²АО «Кольская ГМК», Мончегорск, Россия

¹aiu.sokolov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0281-5284>

²tarasenkonn@kolagmk.ru

³a.kasikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>

Аннотация

Работа посвящена изучению фазового и химического состава «третьей фазы» экстракционных переделов АО «Кольская ГМК». Показано, что «третья фаза» возможно разделить на три основных компонента: водный раствор, который по химическому составу схож с исходным раствором, поступающим на экстракцию; органическая фаза, содержащая цветные металлы; твёрдая фаза, адсорбировавшая на себя экстрагент, цветные и благородные металлы. При анализе твёрдой фазы установлено, что её основой является микродисперсный диоксид кремния, находящийся в исходных растворах, поступающих на экстракцию.

Ключевые слова:

цветные металлы, никелевое производство, экстрагент, «третья фаза»

Для цитирования:

Соколов А. Ю., Тарасенко Н. М., Касиков А. Г. Состав и структура «третьей фазы» на экстракционных переделах АО «Кольская ГМК» // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 380–385. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.063.

Original article

COMPOSITION AND STRUCTURE OF A “THIRD PHASE” AT EXTRACTION PROCESSES OF JSC “KOLA MMC”

Artem Y. Sokolov¹, Nikolay M. Tarasenko², Alexandr G. Kasikov³

^{1,3}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

²Join Stock Company “Kola MMC”, Monchegorsk, Russia

¹aiu.sokolov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0281-5284>

²tarasenkonn@kolagmk.ru

³a.kasikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>

Abstract

The paper is devoted to the study of the phase and chemical composition of the “third phase” of the extraction stages of Kola MMC JSC. It has been shown that the “third phase” can be divided into 3 main components: an aqueous solution, which is chemically similar to the feed solution entering the extraction; organic phase containing non-ferrous metals; and a solid phase that has adsorbed the extractant, non-ferrous and noble metals. When analyzing the solid phase, it was established that its basis is microdispersed silicon dioxide found in the feed solutions supplied for extraction.

Keywords:

non-ferrous metals, nickel production, extractant, “third phase”

For citation:

Sokolov A. Yu., Tarasenko N. M., Kasikov A. G. Composition and structure of a “third phase” at extraction processes of JSC “Kola MMC” // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 380–385. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.063.

Введение

Жидкостная экстракция широко применяется в аналитической химии, фармацевтической и биохимической промышленности, а также в гидрометаллургии. Экстракционные методы в настоящее время являются одним из основных способов разделения веществ в химической технологии [1].

Экстракция, по сравнению с другими методами извлечения, обладает рядом преимуществ: высокая селективность и чистота разделения, простота аппаратного оформления, возможность осуществления непрерывного процесса и применение автоматизации. Многократное использование экстрагента обеспечивает экономичность и перспективность технологических процессов [2].

Несмотря на все преимущества жидкостной экстракции, при её промышленном применении в гидрометаллургии необходимо учитывать ряд факторов (растворимость компонентов экстракционной смеси в водной фазе, деградацию экстрагента в процессе многократного использования), отслеживать возможный унос органической фазы с водной и др. Помимо этого, в ходе распределения компонента между органической и водной фазами возможно образование дополнительной, так называемой «третьей фазы» [3], что приводит к усложнению технологического процесса.

Зачастую «третья фаза» образуется по двум основным причинам — расслаивание органической экстракционной смеси в ходе экстракции [4] или же за счёт твёрдых взвешенных частиц в водной фазе, которые сорбируют органическую фазу при экстракции с последующей агломерацией частиц [5]. Если избежать расслаивания экстрагента возможно путём применения модификаторов [6], то удаление нерастворённых микрочастиц из водной фазы зачастую представляет из себя невыполнимую задачу. Образующаяся «третья фаза» снижает эффективность разделения металлов, а также затрудняет фильтрацию водных производственных растворов.

В настоящий момент в АО «Кольская ГМК» жидкостная экстракция применяется на двух производственных этапах — очистка никелевого электролита от цинка и экстракционное извлечение кобальта, причём на обоих экстракционных переделах наблюдается образование «третьей фазы». Для вышеуказанных процессов в качестве экстрагента применяется триалкиламин (ТАА) в инертном разбавителе с добавлением высокомолекулярного алифатического спирта в качестве модификатора. Применяемые соотношения ТАА и модификатора позволяют избегать расслаивания органической фазы на стадиях экстракции и реэкстракции, следовательно, причиной образования «третьей фазы» является состав исходного водного раствора, подаваемого на экстракцию.

Целью представленной работы является изучение состава и структуры «третьей фазы» на экстракционных переделах АО «Кольская ГМК» для оценки потерь экстрагента и цветных металлов, выводимых из производственного цикла с «третьей фазой».

Методика эксперимента, оборудование и реактивы

В качестве объекта исследования выбраны «третьи фазы» экстракционных переделов АО «Кольская ГМК», образующиеся при экстракционной очистке никелевого электролита от цинка и при экстракции кобальта из никелевого электролита. Разделение «третьих фаз» проводилось посредством вакуумного фильтрования с образованием водной, органической и твёрдой фазы. Для определения концентрации цветных металлов в органической фазе проводилась глубокая реэкстракция при соотношении О:В = 1:10 раствором серной кислоты концентрацией 5 г/дм³. Твёрдый остаток после фильтрации репульповывали раствором серной кислоты концентрацией 5 г/дм³, сушили до постоянной массы, затем обрабатывали ацетоном для удаления адсорбированных органических соединений.

Определение состава органических компонентов проводилось посредством газовой хромато-масс-спектрометрии (GCMS-QP2010, Shimadzu, Япония). Удельную поверхность образцов определяли на приборе TriStar 3020 (Micromeritics, США, концентрацию цветных металлов в водной фазе — методом атомно-абсорбционной спектрометрии (AAnalyst 400, PerkinElmer, США), концентрацию металлов в твёрдых образцах — посредством хромато-массспектрометрии (ELAN 9000, Perkin Elmer, США).

Результаты исследований

Первым этапом работы стала фильтрация полученной «третьей фазы» с последующим определением её фазового состава. Установлено, что в «третьей фазе» экстракции кобальта порядка 50 % составляет твёрдая фаза, 30 % — водный раствор хлоридов цветных металлов и менее 20 % — фаза экстрагента (рис. 1). «Третья фаза» цинкоочистки, в свою очередь, содержит более 70 % органической фазы, порядка 20 % твёрдой фазы и менее 10 % водной фазы.

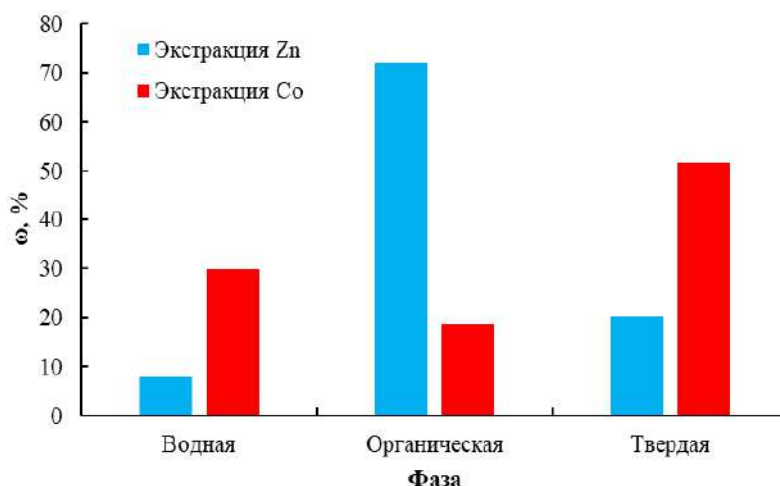


Рис. 1. Фазовый состав «третьей фазы» экстракции цинка и кобальта

При анализе жидких фаз установлено, что концентрация цветных металлов в водных растворах в целом соответствует их содержанию в исходных растворах, поступающих на экстракцию (табл. 1). Аналогичная картина наблюдается и для концентраций цветных металлов в органической составляющей «третьей фазы»: их содержание в органической фазе сопоставимо с составом экстрактов, поступающих в дальнейшем на промывку и реэкстракцию (табл. 1).

Таблица 1

Концентрация цветных металлов в жидких фазах «третьей фазы»

«Третья фаза»	Фаза	С (Ме), г/л			
		Co	Ni	Cu	Zn
Экстракция Zn	В	4,1	110	1,82	<0,001
	О	0,005	0,002	0,12	0,01
Экстракция Co	В	49,2	67,7	—	—
	О	9,5	0,005	—	—

При определении органических составляющих «третьих фаз» установлена схожесть не только их химического состава, но и близость концентрации органических соединений. «Третья фаза» экстракции как кобальта, так и цинка, содержит: 24–28 % ТАА; до 3 % октанола-1; 6,5 % деканола-1; порядка 50 % алифатических и 15 % ароматических углеводородов соответственно. Представленное концентрационное распределение органических веществ в целом соответствует их соотношению в экстракционных смесях, применяемых для экстракции цинка и кобальта. Единственное различие заключается в том, что для экстракции цинка применяется 10–15 %-й раствор ТАА [7], а цинковая «третья фаза» содержит 24 % ТАА.

При изучении остатков фильтрации «третьей фазы» установлено, что они обладают высокой гигроскопичностью: в обоих образцах влажность превышает 60 % (табл. 2), при этом потери при прокаливании сухих остатков при температуре 500 °С составляют 45,9 % для «третьей фазы» экстракции кобальта и 63,3 % для экстракции цинка (см. табл. 2), что говорит о большем содержании органических компонентов в сухом остатке от цинковой «третьей фазы» и, следовательно, меньшем содержании в нём цветных металлов, что подтверждается массовой долей остатка от исходных «третьих фаз».

Таблица 2

Содержание воды и летучих компонентов в остатках фильтрования «третьей фазы»

Измеряемая характеристика	Твёрдый остаток фильтрации «третьей фазы»	
	Экстракция Zn	Экстракция Co
Влажность, %	63,3	60,2
Потери при прокаливании сухого остатка, %	63,3	45,9
ω остатка от исходной «третьей фазы», %	2,7	11,1

Для более подробного изучения пульпы остатка фильтрации «третьей фазы» проводилась её репульпация раствором серной кислоты концентрацией 5 г/дм³. В качестве исходного образца взят остаток от фильтрации «третьей фазы» кобальтового производства. При репульпации в течение 1 ч при температуре 50 °С и Т:Ж = 1:5 получен раствор, содержащий 5,73 и 6,73 г/л Co и Ni соответственно.

После сернокислотной репульпации высушенный остаток обработали ацетоном для удаления остатка экстрагента, адсорбировавшегося на твёрдой фазе. В результате отмывки при Т:Ж = 1:10 количество остатка сократилось в 2,5 раза. Полученный порошок представляет собой мелкодисперсный диоксид кремния с площадью удельной поверхности 60 м²/г (рис. 2).

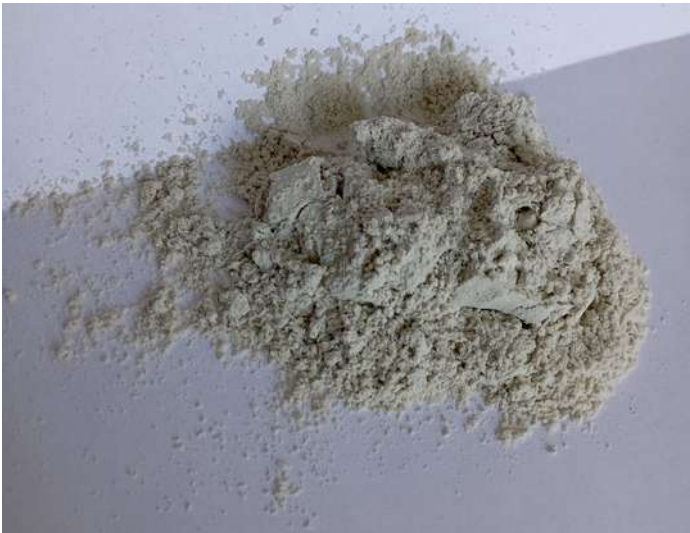


Рис. 2. Диоксид кремния, полученный из «третьей фазы» экстракции кобальта

Таблица 3

Состав высушенной «третьей фазы» экстракции кобальта и полученного диоксида кремния

Образец	C (Me), %			C (Me), г/г					
	Ni	Co	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Au	Ag
Высушенный остаток «третьей фазы»	11,38	8,32	0,79	0,26	4,35	0,15	0,83	0,17	0,41
Полученный SiO ₂	0,07	0,04	3,06	1,49	17,21	0,33	3,90	0,72	2,10

При изучении химического состава высушенного остатка «третьей фазы» экстракции кобальта установлено, что концентрация кобальта и никеля в нём превышает 8 и 11 % соответственно (табл. 3). Кроме того, третья фаза содержит и благородные металлы, в том числе более 4 г/г палладия. После

серноокислотной репульпации и отмывки от органических компонентов концентрация цветных металлов в полученном диоксиде кремния не превышает 0,1 %, в то время как благородные металлы концентрируются, а содержание палладия превышает 17 г/т (см. табл. 3).

Полученные в ходе работы данные указывают на то, что причиной образования третьей фазы является именно диоксид кремния, присутствующий в техногенных растворах никелевого производства. В ходе экстракции кремний извлекается в органическую фазу, что приводит к накоплению SiO_2 в фазе экстрагента при его повторном использовании. При контакте насыщенного диоксидом кремния органической фазы наблюдается унос водной фазы, содержащей цветные и благородные металлы, которые впоследствии концентрируются в твёрдой фазе на поверхности кремнезёма и в органической фазе, также адсорбированной на SiO_2 . С аналогичной проблемой столкнулись авторы [8] при экстракции цинка из хлоридных растворов дибутилбутилфтолатом. В качестве решения проблемы образования «третьей фазы» в работе предлагалось добавлять фтор-ионы в виде фторида натрия, способствующего растворению SiO_2 . Однако введение фтор-ионов в действующий производственный цикл не представляется возможным в связи с нестойкостью применяемого оборудования к фтору. Наличие в «третьей фазе» благородных металлов не позволяет проводить её утилизацию, следовательно, в дальнейшем необходимо изыскать способ её эффективной переработки.

Выводы

Результаты исследования показывают важность изучения состава «побочных» продуктов гидрометаллургических процессов. На основании химического анализа образцов «третья фаза» установлено, что причиной её образования на экстракционных переделах АО «Кольская ГМК» является диоксид кремния, накапливающийся в оборотном экстрагенте и адсорбирующий как органическую, так и водную фазу в процессе увеличения его концентрации. Показано, что «третья фаза», усложняющая экстракционные процессы, может содержать в себе и ценные компоненты — цветные и благородные металлы, высокие концентрации которых говорят о необходимости её дальнейшей переработки.

Список источников

1. Kislik V. S. Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches. Oxford: Elsevier, 2012. 571 p.
2. Байдельдинова Д., Сидорина Е. Н., Набоко Е. П. Характеристика жидкостной экстракции // Сборник докладов V Междунар. науч.-практ. конф. молодых учёных и студентов «Металлургия XXI столетия глазами молодых». 2019. С. 10–13.
3. Vasudeva Rao P. R., Kolaril Z. A Review of Third Phase Formation in Extraction of Actinides // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1996. Vol. 14, No. 6. P. 955–993.
4. Solvent Penetration and Sterical Stabilization of Reverse Aggregates based on the DIAMEX Process Extracting Molecules: Consequences for the Third Phase Formation / L. Berthon [et al.] // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2007. Vol. 25, No. 5. P. 545–576.
5. The Formation Mechanism of Third Phase in Nickel Electrolyte / C. Ailiang [et al.] // Materials Engineering — From Ideas to Practice: An EPD Symposium in Honor of Jiann-Yang Hwang. Switzerland, Springer, 2021. P. 129–138.
6. How Phase Modifiers Disrupt Third-Phase Formation in Solvent Extraction Solutions / L. Berthon [et al.] // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2021. Vol. 39, No. 2. P. 204–232.
7. Варнавская А. О., Соколов А. Ю., Касиков А. Г. Влияние состава экстракционной смеси на извлечение цинка из концентрированных хлоридных никелевых растворов АО «Кольская ГМК» // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 18–23.
8. Fletcher A. W., Cage R. C. Dealing with a siliceous crud problem in solvent extraction // Hydrometallurgy. 1985. Vol. 15. P. 5–9.

References

1. Kislik V. S. Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches. Oxford, Elsevier, 2012, 571 p.
2. Baideldinova D., Sidorina E. N., Naboko E. P. Harakteristika zhidkostnoj ekstrakcii [Solvent extraction characterization]. *Sbornik dokladov V Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii molodyh uchenyh i studentovmolodyh uchenyh i studentov "Metallurgiya XXI stoletiya glazami molodyh"* [Collection of reports of the V international scientific and practical conference of young scientists and students "Metallurgy of the 21st century through the eyes of young people"]. 2019, pp. 10–13.
3. Vasudeva Rao P. R., Kolaril Z. A Review of Third Phase Formation in Extraction of Actinides. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1996, Vol. 14, No. 6, pp. 955–993.
4. Berthon L., Martinet L., Testard F., Madic C., Zemb T. Solvent Penetration and Sterical Stabilization of Reverse Aggregates based on the DIAMEX Process Extracting Molecules: Consequences for the Third Phase Formation. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2007. Vol. 25, No. 5, pp. 545–576.
5. Ailiang C., Jiale M., Guanwen L., Sujun L., Peng Z., Yutian M., Shengli C., Zuojuan D., Li B., Jinxi Q. The Formation Mechanism of Third Phase in Nickel Electrolyte // *Materials Engineering — From Ideas to Practice: An EPD Symposium in Honor of Jiann-Yang Hwang*. Switzerland, Springer, 2021, p. 129–138.
6. Berthon L., Paquet A., Saint-Louis G., Guilbaud P. How Phase Modifiers Disrupt Third-phase Formation in Solvent Extraction Solutions. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2021. Vol. 39, No. 2, pp. 204–232.
7. Varnavskaya A. O., Sokolov A. Yu., Kasikov A. G. Vliyanie sostava ekstrakcionnoj smesi na izvlechenie cinka iz koncentrirovannyh hloridnyh nikel'nykh rastvorov AO "Kol'skaya GMK" [Influence of the extractant composition on the zinc extraction from concentrated nickel chloride solutions of JSC "Kola MMC"]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Seriya: Tekhnicheskie nauki* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences], 2023, Vol. 14, No. 5, pp. 18–23. (In Russ.).
8. Fletcher A. W., Cage R. C. Dealing with a siliceous crud problem in solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 1985, Vol. 15, pp. 5–9.

Информация об авторах

А. Ю. Соколов — младший научный сотрудник;

Н. М. Тарасенко — старший технолог;

А. Г. Касиков — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

A. Y. Sokolov — Junior Researcher;

N. M. Tarasenko — Senior Technologist;

A. G. Kasikov — PhD (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.064

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ АДсорбЕНТЫ ИЗ НАНОцеллюЛОЗЫ

Елена Михайловна Сучилина

Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва, Россия
suchilinalena@mail.ru

Аннотация

Получен композит на основе нанокристаллической целлюлозы из гречихи, характеризующийся высокими сорбционными свойствами, экологической безопасностью и дешевизной изготовления. Модификация целлюлозы проводилась молочной кислотой. Синтезировано девять групп образцов нанокристаллической целлюлозы с различным временем вымачивания в кислоте, определено оптимальное время, необходимое для наиболее полной «прививки» кислоты к целлюлозе. Рассчитана площадь удельной поверхности композиционного материала методом адсорбции красителя конго красного. Выявлено, что площадь удельной поверхности модифицированного композита не уступает такому показателю многих синтетических адсорбентов, а по экологическим и экономическим показателям даже превосходит их.

Ключевые слова:

наноцеллюлоза, адсорбенты, площадь удельной поверхности

Для цитирования:

Сучилина Е. М. Высокоэффективные адсорбенты из наноцеллюлозы // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 386–394. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.064.

Original article

HIGHLY EFFECTIVE NANOCELLULOSE ADSORBENTS

Elena Mikhailovna Suchilina

Patrice Lumumba Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia
suchilinalena@mail.ru

Abstract

A composite based on nanocrystalline cellulose from buckwheat was obtained, characterized by high sorption properties, environmental safety and low cost of manufacture. Cellulose modification was carried out with lactic acid. 9 groups of nanocrystalline cellulose samples with different soaking times in acid were synthesized, and the optimal time required for the most complete "grafting" of acid to cellulose was determined. The specific surface area of the composite material is calculated by adsorption of the Congo red dye. It was revealed that the specific surface area of the modified composite is not inferior to this indicator of many synthetic adsorbents, and even surpasses them in terms of environmental and economic indicators.

Keywords:

nanocellulose, adsorbents, specific surface area

For citation:

Suchilina E. M. Highly effective nanocellulose adsorbents // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 386–394. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.064.

Введение

Крайне актуальной задачей в настоящее время считается адаптация использования наноцеллюлозы в качестве сорбента, потому что синтетические аналоги, хотя и хорошо справляются со своими функциями, но зачастую являются токсичными и неспособными к биodeградации, а их производство довольно затратно. Наноцеллюлоза является одним из лучших экологически чистых композиционных материалов современности. Материалы из наноцеллюлозы вызывают растущий интерес благодаря их привлекательным характеристикам, таким как распространённость, большая площадь поверхности, хорошие механические свойства, возобновляемость и биосовместимость, способность к биodeградации. В связи с этим производство и модифицирование наноцеллюлозы с целью увеличения их поглотительной способности особенно своевременно. Функциональные гидроксильные группы позволяют осуществлять широкий спектр функционализаций посредством

химических реакций, что приводит к разработке различных материалов с регулируемыми характеристиками. Сейчас активно разрабатываются методики для новых применений наноцеллюлозы в развивающихся биомедицинских технологиях в качестве бактерицидной основы для пластырей и различных защитных плёнок. Кроме того, был представлен ряд новых применений наноцеллюлозы в нанокompозитах, эмульсиях Пикеринга, клеях для древесины, в очистке сточных вод. Её также можно использовать как основу биоразлагаемой упаковки, что позволит решить проблему с загрязнением окружающей среды отходами от различной упаковки и пищевой тары.

Методы

К методам получения нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) относят ультразвуковое диспергирование, метод гомогенизации, кислотный гидролиз (в серной, азотной, соляной кислотах).



Рис. 1. Сорбент НКЦ из гречихи

Для получения микрокристаллической целлюлозы из гречихи в данной работе использовались солома и шелуха гречихи, которые были обработаны 18 %-м раствором перуксусной кислоты в течение 30 мин. Для проведения реакции использовалась коническая колба, которую поместили в прямоугольный резонатор объёмом 13,6 дм³ и соединили с обратным холодильником. Реакционную смесь подвергали прерывистому воздействию микроволнового излучения (МВИ) частотой 2450 МГц, используя магнетрон максимальной выходной мощностью 700 Вт. Под воздействием МВИ реакционная смесь была нагрета до температуры, при которой жидкие компоненты начинают кипеть.

Далее полученный остаток был отделён на стеклянном пористом фильтре, промыт дистиллированной водой, нагретой до 70–80 °С и высушен до полного осушения при комнатной температуре, а затем до достижения постоянной массы при 103 °С.

Далее механическим способом средний размер частиц образца был доведён до 40–50 нм. Готовый к эксперименту сорбент изображён на рис. 1, на котором отчётливо видно шероховатую, остроконечную и несколько вытянутую структуру частиц композита.

Для изменения свойств целлюлозного сорбента применяли 80 %-й раствор молочной кислоты ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$), создав условия для реакции между кислотой и НКЦ из гречихи.

Процесс включал три этапа: подготовку реагентов, химическую модификацию и очистку модифицированной целлюлозы от непрореагировавших реагентов. Модификация была проведена с учётом методик, описанных в литературе [5–7], с изменением времени вымачивания адсорбента в кислоте.

Так, первые 9 образцов вымачивали в кислоте 3 ч, взвешивали, после чего отправили на сушку, следующие 9 образцов вымачивали 24 ч, далее 36 ч и, наконец, 7 сут. Такое количество необходимо для точного построения кривых зависимости величины удельной адсорбции от концентрации конго красного после адсорбции и графика зависимости линеализированного уравнения адсорбции Ленгмюра, что позволит наблюдать изменение сорбционной способности модифицированного композита относительно времени вымачивания целлюлозы в кислоте.

Далее мы высушиваем каждую группу образцов в сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение суток, взвешиваем, с помощью электронных весов численно, с точностью до десятичных, определяем, сколько кислотных групп осело на целлюлозных образцах.

Существует несколько методов измерения удельной поверхности твёрдых тел: метод, основанный на вычислении изотерм адсорбции по растянутой границе хроматограммы с использованием дифференциального уравнения баланса «равновесной хроматографии»; фронтальный метод, при котором величина адсорбции определяется по площади, заключённой между концентрированными фронтами адсорбата и неадсорбирующего газа; метод тепловой десорбции, при котором количество адсорбированного вещества определяется по количеству адсорбата, поступившего в поток газ-носителя с поверхности адсорбата при его нагревании; метод измерения удерживаемых объёмов,

позволяющий определить удельную поверхность непосредственно по величине удерживаемого объёма путём сравнения его с величиной абсолютного удерживаемого объёма (отнесённого к единице поверхности, а также метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующем электронном микроскопе; метод рентгеноструктурного анализа; метод, основанный на адсорбции красителей на поверхности твёрдых материалов путём сравнения значений оптической плотности растворов с различной концентрацией красителя и одинаковой массой навески целлюлозы [8–12].

Удельную поверхность НКЦ определяли методом адсорбции красителя конго красного с помощью рефрактометра. Именно этот метод был выбран потому, что он достаточно нагляден, не сложен в исполнении и обработка экспериментальных данных позволяет определить изменение оптической плотности с достаточной точностью, необходимой для оценки и анализа результатов.

Для определения удельной поверхности композита НКЦ был применён метод, основанный на адсорбции красителей на поверхности твёрдых материалов. Использовали краситель конго красный [10]. Колориметрический метод применяли для определения адсорбционной ёмкости по отношению к красителям. Адсорбционную ёмкость проб находим по формуле

$$\Gamma = \frac{(C - C_{\text{адс}})V}{m}, \quad (1)$$

где Γ — количество красителя, поглощённого препаратом при равновесии, моль/г; C — концентрация красителя в исходном растворе, моль/л; $C_{\text{адс}}$ — равновесная концентрация красителя в растворе, моль/л; V — объём раствора красителя, взятого для контактирования с образцом, л; m — масса образца, г.

Готовим растворы конго красного в воде с концентрацией от $0,5 \cdot 10^{-5}$ до $7,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. По данным оптической плотности девяти растворов с различной концентрацией красителя (0,5; 1; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5; 5,5; 6,5; 7,5) на длине волны 690 нм строим калибровочную кривую. В девять колб добавляем аликвоту раствора конго красного объёмом 50 мл с различной концентрацией красителя и навеску композита МКЦ массой 0,1 г. После установления значения оптической плотности на постоянном значении измеряем оптическую плотность растворов после прохождения адсорбции 3 раза для установления средних значений.

На рис. 2 изображены колбы, содержащие раствор конго красного в различных концентрациях до адсорбции. Конго красный в растворе находится в анионной форме, поэтому его сорбция даёт информацию о заряде исследуемой поверхности, в водном растворе краситель разнозаряженный, а потому сорбция даёт информацию о заряде поверхности исследуемой структуры.



Рис. 2. Растворы конго красного различной концентрации

Далее мы готовим эппендорфы на 2 мл, помещаем туда образцы массой 0,1 г, состоящие из нанокристаллической гречишной целлюлозы, и сшиваем с 0,2 г 80 %-й молочной кислоты. Соотношение целлюлозы и кислоты выбрали 1:2, потому что иначе кислота не смачивала весь объём целлюлозы, в связи с чем могла возникнуть погрешность.

Полученные образцы ещё раз взвешиваем, плотно закрываем эппендорфы, чтобы избежать испарения кислоты, и оставляем на 3 ч в тёмном месте.

По истечении 3 ч переставляем эппендорфы с получившимся композитом в сушильный шкаф и выдерживаем в нём сутки при температуре 60 °С. После этого достаём получившиеся образцы, проверяем, чтобы они не содержали видимой влаги, и снова их взвешиваем с точностью до десяти тысячных. По полученной разнице масс, сведения о которой представлены ниже (см. «Результаты и обсуждение»), была определена масса кислоты, которая «сшилась» с целлюлозным образцом.

В каждую из 9 колб с растворами конго красного различной концентрации добавляем навеску модифицированного композита, тщательно перемешивая, чтобы слипшиеся частички образца разъединились и более качественно и показательно произошла адсорбция на поверхности этих частиц, после этого плотно закроем колбы с помощью фольги, чтобы избежать испарения и попадания внутрь посторонних веществ, и уберём колбы с нашим экспериментом в тёмное место на 3–4 дня.

После адсорбции нам необходимо измерить оптическую плотность растворов и по спектрам определить, при какой длине волны будет наблюдаться самый интенсивный спектральный пик, и сравнить его с пиком начального раствора красителя. Полученные данные нужно вывести и преобразовать с помощью программного обеспечения, а затем в полученных значениях найти пиковые значения параметра для каждого образца.

Далее строим график зависимости линеализованного уравнения адсорбции Ленгмюра:

$$\frac{C_{\text{адс}}}{\Gamma} = \frac{1}{(\Gamma_{\infty} \cdot K)} + \frac{C}{\Gamma_{\infty}}, \quad (2)$$

где K — константа адсорбционного равновесия, Γ_{∞} — величина адсорбции при полном насыщении поверхности, которая была определена по графику зависимости через котангенс угла наклона прямой.

Величина Γ_{∞} — это предельное значение числа красителя, сорбировавшегося на 1 г композита НКЦ. По этой величине и посадочной площади молекулы красителя A рассчитывается площадь всей поверхности 1 г композита НКЦ по формуле

$$S = \Gamma_{\infty} \cdot N_A \cdot A, \quad (3)$$

где N_A — число Авогадро, равное $6,02 \cdot 10^{23}$; A — посадочная площадь молекулы конго красного $A_{\text{кр}}$, равная $2,06 \cdot 10^{-22}$ м².

После этого готовим точно такие же образцы с соотношением целлюлозы к кислоте 1:2 и вымачиваем их в течение 12 ч. Это вторая группа образцов. Третью группу образцов вымачиваем в течение 24 ч, четвёртую — 36 ч и последнюю, седьмую экспериментальную, группу — в течение 7 сут. Все дальнейшие преобразования и вычисления выполняем последовательно для каждой группы образцов. Параллельно с этим ведём дневник практики, фиксируем все даты и результаты измерений и взвешиваний.

Результаты и обсуждение

Удельную поверхность определяли методом сорбции красителя (краситель — конго красный), после чего выполнялось сравнение площади удельной поверхности у нанофибриллярной и микрокристаллической целлюлозы из гречихи. В таблице приведены данные по оптической плотности микрокристаллической целлюлозы из гречихи.

Как видим, что произошли существенные изменения до и после адсорбции, в особенности изменения оптической плотности. На рис. 3 изображена градуировочная кривая, иллюстрирующая зависимость коэффициента оптической плотности от концентрации раствора.

Оптические данные по НКЦ

Концентрация $C \cdot 10^{-5}$, моль/л	Оптическая плотность D		Равновесная концентрация $C_{\text{адс}} \cdot 10^{-5}$, моль/л
	до адсорбции	адсорбции	
0	0	0	0,000
0,5	0,207151666	0,1585781	0,412
1	0,398442745	0,3625841	0,943
1,5	0,60539043	0,5256057	1,367
2,5	0,908287585	0,8084775	2,103
3,5	1,380745888	1,2185672	3,169
4,5	1,780777335	1,6316283	4,244
5,5	2,073493242	1,9921828	5,181
6,5	2,466208696	2,3025217	5,988
7,5	2,904511452	2,67230892	6,950

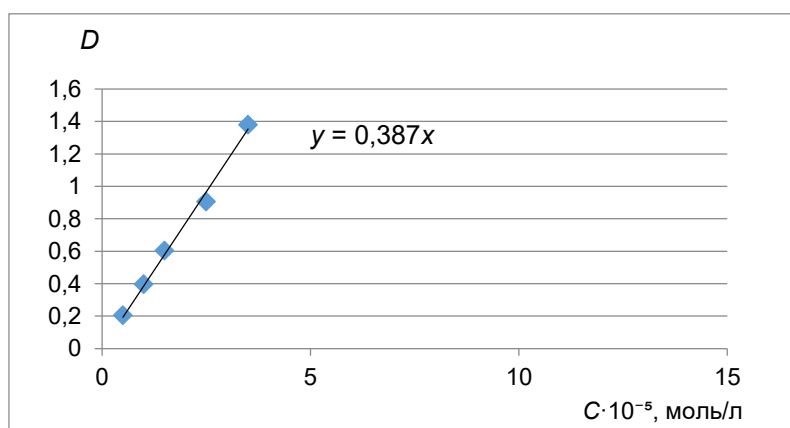


Рис. 3. Градуировочная кривая

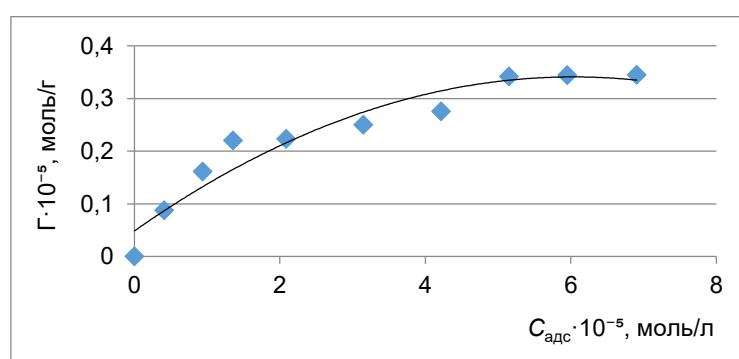


Рис. 4. Зависимость величины удельной адсорбции от концентрации конго красного после адсорбции

По формуле (1) рассчитывали величину удельной адсорбции Γ , а на основе полученных данных построили зависимость величины удельной адсорбции к концентрации красителя после адсорбции для композита, состоящего из нанокристаллической целлюлозы (рис. 4). Наблюдается резкий рост, что

характеризует мономолекулярную сорбцию красителя на поверхности композита, а далее выход на плато, что может говорить о значении предельной адсорбции.

На рис. 5 построен график зависимости линеализованного уравнения адсорбции Ленгмюра (3). По данным графика определяем предельное значение числа молей красителя Γ_{∞} , которые адсорбировались на 1 г полученного композита, $\Gamma_{\infty} = 2,9359$.

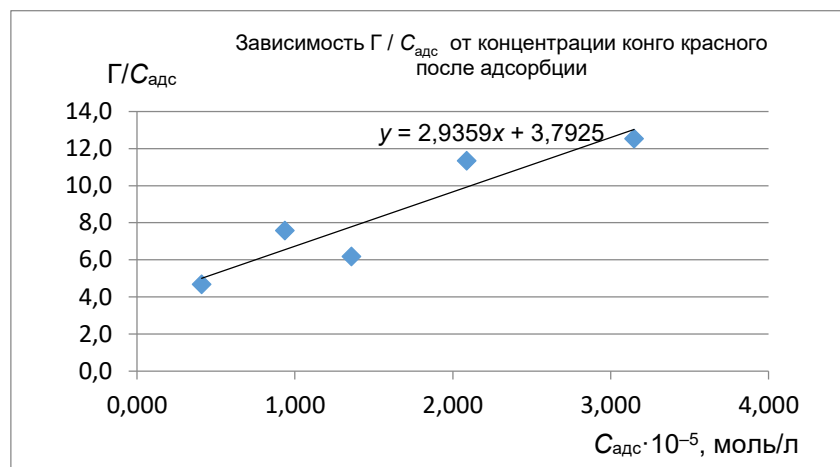


Рис. 5. График зависимости линеализованного уравнения адсорбции Ленгмюра

По уравнению (3) рассчитываем удельную поверхность полученного композита, которая составила 275,72 м²/г, что указывает на сильно развитую поверхность НКЦ.

Аналогично приведённым выше расчётам определяем площадь удельной поверхности для последующих образцов. Так, для композита, сшитого с молочной кислотой (в течение 3 ч), площадь удельной поверхности составила 278,9 м²/г, для композита, сшитого с молочной кислотой (в течение 12 ч), — 320,7 м²/г; аналогично, в течение 24 ч — 350,35 м²/г, 36 ч — 374,089 м²/г, 72 ч — 400,4 и 7 сут. (что равняется 168 ч) — 402,6 м²/г соответственно.

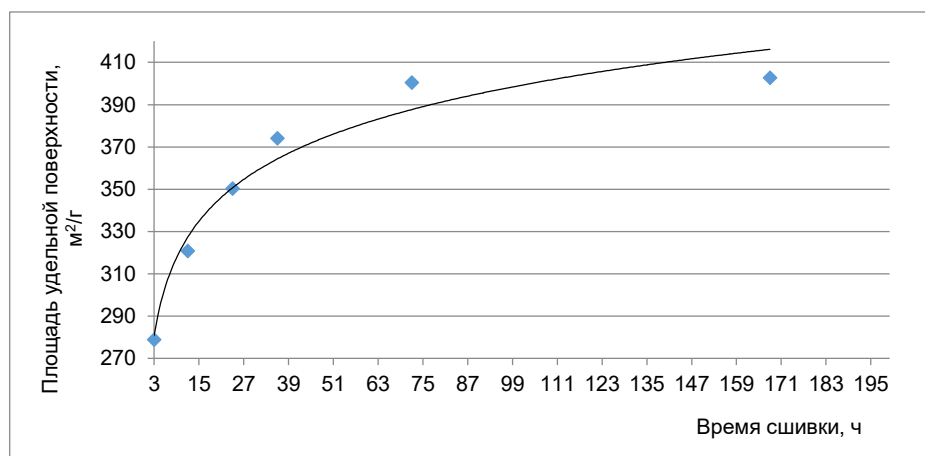


Рис. 6. Зависимость площади удельной поверхности модифицированного композита от времени «прививки» кислоты к целлюлозе

График зависимости площади удельной поверхности модифицированного композита от времени «прививки» кислоты к целлюлозе представлен на рис. 6. Отсюда следует, что модифицирование нанокристаллической целлюлозы из гречихи молочной кислотой значительно улучшает площадь

удельной поверхности композита. Так, модифицированная природная целлюлоза из гречихи теперь может конкурировать с синтетическими сорбентами. Площадь удельной поверхности цеолитов (тип А) составляет в среднем 90–400 м²/г [13].

По данным на 2023 г., стоимость адсорбента из целлюлозы — 170 руб. за 1 кг [14, 15]. Стоимость молочной кислоты 80 %-й — 95 руб. за 1 кг [16]. Таким образом, адсорбенты из наноцеллюлозы не уступают многим синтетическим сорбентам в поглотительной способности, но при этом имеют гораздо более низкую стоимость, а если учесть их биоразлагаемость и экологическую безопасность, то их можно считать перспективными адсорбентами и активно внедрять в промышленность новые технологии по их модернизации.

Выводы

Рассмотрены особенности строения целлюлоз различных типов, описаны методы их получения и обработки, детально изучены процессы адсорбции на сорбентах из наноцеллюлозы. Было выявлено, что удельная площадь поверхности нанокристаллической целлюлозы из гречихи, модифицированной молочной кислотой, со временем вымачивания 7 сут доходит до 402,6 м²/г, что является впечатляющим результатом.

Нанокристаллическая целлюлоза — перспективный материал для борьбы с различными загрязнениями и вредными веществами, в том числе и находящимися в сточных водах. Проблема защиты окружающей среды становится острее и острее с каждым годом, поэтому исследования свойств наноцеллюлозы и сорбентов на ее основе актуальны как никогда из-за своей экологичности, хорошей возобновляемости и простоте применения.

Список источников

1. Химические аспекты бактериальной наноцеллюлозы / Г. В. Сакович [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2018. Т. 11, № 4. С. 531–542.
2. Zugenmaier P. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers // Progress in polymer science. 2001. Vol. 26, No. 9. P. 1341–1417.
3. Zugenmaier P. Crystalline cellulose and derivatives: characterization and structures. Berlin; Heidelberg: Springer Science & Business Media, 2008. 285 p.
4. Суров О. В., Воронова М. И., Захаров А. Г. Функциональные материалы на основе нанокристаллической целлюлозы // Успехи химии. 2017. Т. 86, № 10. С. 907–933.
5. Гайнуллина А., Никифорова Т. Е. Модифицирование хлопковой целлюлозы лимонной кислотой // NovaInfo.ru. 2015. Т. 1, № 31. С. 20–31.
6. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective / B. L. Peng [et al.] // Canadian J. Chemical Engineering. 2011. Vol. 89, No. 5. P. 1191–1206.
7. Ioelovich M. Optimal conditions for isolation of nanocrystalline cellulose particles // Nanoscience and Nanotechnology. 2012, Vol. 2, No. 2. P. 9–13.
8. Физико-химические методы исследования и анализа / Е. И. Короткова [и др.]. Томск, 2011. 177 с.
9. Завадский А. Е. Рентгенографический метод экспресс анализа изменения удельной поверхности целлюлозных волокон // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 12. С. 18–22.
10. Леньшин А. С., Мараева Е. В. Исследование удельной поверхности перспективных пористых материалов и наноструктур методом тепловой десорбции азота // Известия СПбГЭТУ ЛЭТИ. 2011. № 6. С. 9–16.
11. Исследование целлюлозы из альтернативных источников сырья методом растровой электронной микроскопии / А. А. Корчагина [и др.] // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья. Барнаул, 2020. С. 54.
12. Василенко Т. А., Мальцева А. К. Сорбция метиленового голубого и конго красного на основе минерального и растительного отхода // Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования. 2021. С. 159–163.

13. Влияние механической обработки на структуру и свойства природного цеолита / А. Ю. Бузимов [и др.] // Перспективные материалы. 2018. № 4. С. 31–39.
14. Целлюлоза и наноцеллюлоза. Обзор / А. Н. Зарубина [и др.] // Лесной вестник/Forestry bulletin. 2019. Т. 23, № 5. С. 116–125.
15. Иванов А. Н., Малышев А. Н. Сравнение экономической эффективности природных и синтетических сорбентов // Актуальные проблемы экономики и управления. 2022. С. 151–155.
16. Коршунова Н. А. Биотехнологическое производство пищевых органических кислот // Сборник трудов IX Конгресса молодых учёных. СПб., 2021. С. 46–48.

References

1. Sakovich G. V., Skiba E. A., Gladysheva E. K., Budaeva V. V., Aleshina L. A. Himicheskie aspekty bakterial'noj nanocellyulozy [Chemical aspects of bacterial nanocellulose]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Himiya* [Journal of the Siberian Federal University. Chemistry], 2018. Vol. 11, No. 4, pp. 531–542. (In Russ.).
2. Zugenmaier P. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. *Progress in polymer science*, 2001, Vol. 26, No. 9, pp. 1341–1417.
3. Zugenmaier P. Crystalline cellulose and derivatives: characterization and structures. Berlin, Heidelberg, Springer Science & Business Media, 2008, 285 p.
4. Surov O. V., Voronova M. I., Zaharov A. G. Funkcional'nye materialy na osnove nanokristallicheskoj cellyulozy [Functional materials based on nanocrystalline cellulose]. *Uspekhi himii* [Advances in Chemistry], 2017, Vol. 86, No. 10, pp. 907–933. (In Russ.).
5. Gajnullina A., Nikiforova T. E. Modificirovanie hlopkovoj cellyulozy limonnoj kislotoj [Modification of cotton pulp with citric acid] *NovInfo. ru.* [NovInfo. ru.], 2015. Vol. 1, No. 31, pp. 20–31. (In Russ.).
6. Peng B. L., Dhar N., Liu H. L., Tam K. C. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2011, Vol. 89, No. 5, pp. 1191–1206.
7. Ioelovich M. Optimal conditions for isolation of nanocrystalline cellulose particles. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, Vol. 2, No. 2, pp. 9–13.
8. Korotkova E. I., Gindullina T. M., Dubova N. M., Voronova O. A. *Fiziko-himicheskie metody issledovaniya i analiza* [Physico-chemical methods of research and analysis]. Tomsk, 2011, 177 p.
9. Zavadskij A. E. Rentgenograficheskij metod ekspress analiza izmeneniya udel'noj poverhnosti cellyuloznyh volokon [Radiographic method of express analysis of changes in the specific surface area of cellulose fibers]. *Izvestiya vysshih uchebnykh zavedenij. Himiya i himicheskaya tekhnologiya* [Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chemistry and chemical technology], 2015, Vol. 58, No. 12, pp. 18–22. (In Russ.).
10. Len'shin A. S., Maraeva E. V. Issledovanie udel'noj poverhnosti perspektivnykh poristykh materialov i nanostruktur metodom teplovoj desorbicii azota [Investigation of the specific surface area of promising porous materials and nanostructures by thermal nitrogen desorption]. *Izvestiya SPbGETU LETI* [News of SPbGETU LETI], 2011, No. 6, pp. 9–16. (In Russ.).
11. Korchagina A. A., Gismatulina YU. A., Budaeva V. V., Zolotuhin V. N., Bychin N. V., Sakovich G. V. Issledovanie cellyulozy iz al'ternativnykh istochnikov syr'ya metodom rastrovoj elektronnoj mikroskopii [The study of cellulose from alternative sources of raw materials by scanning electron microscopy]. *Novye dostizheniya v himii i himicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya* [New achievements in chemistry and chemical technology of plant raw materials]. Barnaul, 2020, pp. 54.
12. Vasilenko T. A., Mal'ceva A. K. Sorbciya metilenovogo golubogo i kongo krasnogo na osnove mineral'nogo i rastitel'nogo othoda [Sorption of methylene blue and congo red based on mineral and vegetable waste]. *Bezopasnost', zashchita i ohrana okruzhayushchej prirodnoy sredy: fundamental'nye i prikladnye issledovaniya* [Safety, protection and protection of the natural environment: fundamental and applied research], 2021, pp. 159–163.

13. Buzinov A. Y., Kulkov S. N., Gömze L. A., Géber R., Kocserha I. Vliyanie mekhanicheskoy obrabotki na strukturu i svoystva prirodnogo ceolita [The effect of mechanical processing on the structure and properties of natural zeolite]. *Perspektivnye materialy* [Promising materials], 2018, No. 4, pp. 31–39. (In Russ.).
14. Zarubina A. N., Ivankin A. N., Kuleznev A. S., Kochetkov V. A. Cellyuloza i nanocellyuloza. Obzor [Cellulose and nanocellulose. Review]. *Lesnoj vestnik/Forestry bulletin* [Forest bulletin/Forestry bulletin], 2019, Vol. 23, No. 5, pp. 116–125. (In Russ.).
15. Ivanov A. N., Malyshev A. N. Sravnenie ekonomicheskoy effektivnosti prirodnih i sinteticheskikh sorbentov [Comparison of the economic efficiency of natural and synthetic sorbents]. *Aktual'nye problemy ekonomiki i upravleniya* [Actual problems of economics and management], 2022, pp. 151–155.
16. Korshunova N. A. Biotekhnologicheskoe proizvodstvo pishchevyh organicheskikh kislot [Biotechnological production of food organic acids]. *Sbornik trudov IX Kongressa molodyh uchenyh* [Proceedings of the IX Congress of Young Scientists]. Saint Petersburg, 2021, pp. 46–48.

Информация об авторе

Е. М. Сучилина — магистрант.

Information about the author

E. M. Suchilina — Master's Degree Student.

Статья поступила в редакцию 26.03.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 26.03.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 535:361:456.34:882
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.065

СТРУКТУРНАЯ ОДНОРОДНОСТЬ БОРОСОДЕРЖАЩЕГО КРИСТАЛЛА НИОБАТА ЛИТИЯ

Р. А. Титов¹, М. В. Смирнов², Н. В. Сидоров³, М. Н. Палатников⁴, А. С. Крылов⁵, А. Н. Втюрин⁶

^{1–4}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

^{5,6}Институт физики им. Л.В. Киренского Красноярского научного центра СО РАН, Красноярск, Россия

⁶Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

¹r.titov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7907-623X>

²m.smirnov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2645-5524>

³n.sidorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1075-7421>

⁴m.palatnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9686-0563>

⁵shusy@iph.krasn.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8949-0584>

⁶vtyurin@iph.krasn.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8816-4995>

Аннотация

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции исследована структурная однородность монокристаллической буллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте). Обнаружено, что вырезанные из разных частей боросодержащей буллы параллелепипеды $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (1 и 2) обладают близкой стехиометрией, приближенной к 1. Наличие поляронной люминесценции в ближней ИК-области спектра подтверждает отличие состава кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (2) от строго стехиометрического состава.

Ключевые слова:

ниобат лития, легирование бором, спектроскопия комбинационного рассеяния света, поляронная люминесценция

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0016.

Для цитирования:

Структурная однородность боросодержащего кристалла ниобата лития / Р. А. Титов [и др.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 395–402. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.065.

Original article

STRUCTURAL UNIFORMITY OF BORON-CONTAINING LITHIUM NIOBATE CRYSTAL

R. A. Titov¹, M. V. Smirnov², N. V. Sidorov³, M. N. Palatnikov⁴,

A. S. Krylov⁵, A. N. Vtyurin⁶

^{1–4}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

^{5,6}L. V. Kirensky Institute of Physics of the Krasnoyarsk Science Centre SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

⁶Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

¹r.titov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7907-623X>

²m.smirnov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2645-5524>

³n.sidorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1075-7421>

⁴m.palatnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9686-0563>

⁵shusy@iph.krasn.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8949-0584>

⁶vtyurin@iph.krasn.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8816-4995>

Abstract

The structural uniformity of a single-crystal $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.83 mol. % B_2O_3 in the charge) boule was studied by Raman spectroscopy and photoluminescence. It was found that $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (1 and 2) parallelepipeds cutting from different parts of a boron-containing boule had stoichiometry, close to 1. The presence of polaron luminescence in the near-IR region of the spectrum confirms the difference in the composition of the $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (2) crystal from the strictly stoichiometric composition.

Keywords:

lithium niobate, doping by boron, Raman spectroscopy, polaron luminescence

Funding:

the state task on the topic of research No. FMEZ-2022-0016.

For citation:

Structural uniformity of boron-containing lithium niobate crystal / R. A. Titov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 395–402. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.065.

Введение

Нелинейно-оптический сегнетоэлектрический монокристалл ниобата лития (LiNbO_3) является широко востребованным материалом, который находит своё применение в различных устройствах электронной техники. Несмотря на использование монокристалла ниобата лития в промышленности уже более 60 лет [1–3], до сих пор существуют нерешённые фундаментальные и технологические проблемы получения стехиометрических ($\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1$) и близких к стехиометрическим по составу ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] \approx 1$) монокристаллов высокой композиционной и структурной однородности [4]. Для получения таких кристаллов необходимо комплексное исследование особенностей локальной структуры кристаллов в тесной взаимосвязи с особенностями технологий подготовки прекурсоров, шихты и выращивания монокристаллов.

Из существующих на сегодняшний день подходов к получению стехиометрического и близкого к нему по составу кристаллов ниобата лития многообещающей является разрабатываемая в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН технология, заключающаяся в использовании в качестве легирующей добавки и одновременно флюса производных неметаллического элемента бора [4]. Боросодержащие кристаллы ниобата лития ($\text{LiNbO}_3\text{:B}$) обладают стехиометрией, близкой к 1, высокой оптической и композиционной однородностью, повышенным упорядочением структурных единиц катионной подрешётки, по сравнению с кристаллом ниобата лития конгруэнтного состава, а также высокой стойкостью к повреждению лазерным излучением. Комплексные исследования кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ разного генезиса обобщены в монографии [4].

Важным критерием технологии получения высокосовершенных монокристаллов ниобата лития является степень его структурной и композиционной однородности. Ниобат лития — это нестехиометрическая кислородно-октаэдрическая фаза переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ (от 44,5 до 50,5 мол. % Li_2O при 1460 K), существенно сужающейся с понижением температуры. При этом стехиометрический состав реального кристалла фактически находится на границе области гомогенности [1]. В идеальном стехиометрическом кристалле ниобата лития вдоль полярной оси кристалла должно сохраняться отношение $R = 1$ и проследиваться следующее заполнение кислородных октаэдров O_6 основными катионами металлов [5]: ... – Li – Nb – вакантный октаэдр ($\square$) – Li – ... и т. д. В случае же реальных кристаллов, состав которых отличен от стехиометрического, идеальный порядок чередования структурных единиц катионной подрешётки вдоль полярной оси существенно нарушен и в катионной подрешётке существует множество точечных дефектных центров в виде катионов и вакансий, расположенных не в своих позициях идеальной структуры: Nb_{Li} , Nb_{V} , V_{Li} , V_{Nb} и др. [1, 2, 5]. Присутствие дефектных центров, в частности дефектов Nb_{Li} , и люминесцентно-активных примесных элементов в структуре кристалла можно подтвердить наличием в ближней ИК-области спектра полярной люминесценции [6, 7]. Проанализировать степень структурной однородности кристаллов можно с использованием методов, обладающих высокой локальностью: лазерной коноскопии, фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Однако лазерная коноскопия и ФИРС, фиксирующие только искажения структуры, не дают информации об особенностях структуры кристалла. В то же время спектры КРС как первого, так и второго порядков чрезвычайно чувствительны к изменению взаимодействий между структурными единицами кристалла. Следовательно, они чувствительны к процессам перестройки структуры кристалла, к изменению состояния его дефектности, к различным процессам «порядок-беспорядок», происходящим в кристалле. Анализируя поведение основных параметров спектральных линий (частоту, ширину, параметр формы, интенсивность) в спектре КРС кристалла LiNbO_3 , можем обнаружить важную информацию о происходящих при изменении состава и технологий получения монокристалла процессах

разупорядочения катионной подрешётки и процессах деформации кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 (Me — основные или примесные катионы), определяющих нелинейно-оптические и сегнетоэлектрические свойства кристалла LiNbO_3 [1].

В данной работе по спектрам КРС в поляризованном излучении ориентированных монокристаллических образцов, вырезанных с разных частей боросодержащей монокристаллической булы состава $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте), полученной по технологии прямого твердофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора, оценена структурная однородность булы $\text{LiNbO}_3\text{:B}$. Для оценки наличия поляронных центров свечения в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) исследовалась её фотолюминесценция в ближнем ИК-диапазоне.

Эксперимент

Легированная шихта для выращивания кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) была получена введением легирующей добавки (B_2O_3) квалификации ос. ч. в шихту конгруэнтного состава [8–10]. Гранулированная шихта конгруэнтного состава для выращивания кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) была получена из смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{:Nb}_2\text{O}_5\text{:B}_2\text{O}_3$ [8, 9]. Карбонат лития и пентаоксид ниобия были взяты в соотношении конгруэнтного состава плавления ($R = 0,946$), а количество боросодержащего агента (оксида бора) было рассчитано на номинально чистый пентаоксид ниобия. Отметим, что легирующий компонент (B_2O_3) подвергали длительному измельчению перед его введением в шихту по причине его высокой твёрдости и гигроскопичности [10].

Исследуемый в данной работе кристалл был выращен на ростовой установке «Кристалл 2» в направлении (001) методом Чохральского в воздушной атмосфере из платиновой оснастки. Выращивание кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) осуществляли из платинового тигля диаметром 100 мм в условиях осевого температурного градиента, равного 6 град/мм. Скорость вращения составляла 10–12 об/мин, скорость роста — приблизительно 4,42–5,35 мм/час при скорости перемещения кристалла примерно 2,8–5,0 мм/час. Длина цилиндрической части булы и диаметр составили приблизительно 25 и 45 мм соответственно.

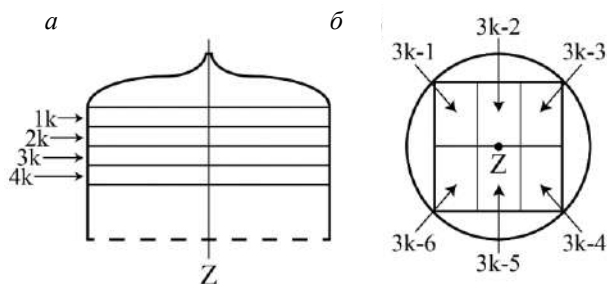


Рис. 1. Приблизительная схема нарезки параллелепипедов для исследований из булы ниобата лития (Z — ось роста кристалла): a и b — нумерация слоёв и параллелепипедов соответственно

Поскольку монокристаллы ниобата лития имеют широко развитую доменную и дефектную структуру, кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) после выращивания подвергли термической и электротермической обработке [11]. Для исследований спектров КРС из выращенной булы ниобата лития вырезались параллелепипеды размером приблизительно $9 \times 3 \times 5$ мм, рёбра которых совпадали по направлению с кристаллографическими осями X , Y , Z (Z — полярная ось кристалла). Приблизительная схема нарезки параллелепипедов из булы $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) для исследований

представлена на рис. 1. В данной работе для исследования спектров КРС были выбраны параллелепипеды 3k-1 и 3k-4 (далее — $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (1) и $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (2) соответственно).

Спектры комбинационного рассеяния света исследуемых в данной работе кристаллов были зарегистрированы в 180-градусной геометрии рассеяния $Y(ZZ)Y$ на спектрографе T64000 (Horiba Jobin-Yvon, Lille, Франция). Для возбуждения спектров КРС использовался лазер Spectra-Physics Excelsior 532-300-CDRH (Spectra-Physics, Santa Clara, США) с длиной волны возбуждающего лазерного излучения 532,0 нм (мощность 5 мВт). Для обработки экспериментальных данных и определения основных параметров спектральных линий по спектрам КРС исследуемых образцов и представлению

полученных результатов был использован пакет программ: LabSpec 5.5 и Origin 8.1. Погрешность определения параметров линий для интенсивности — $\pm 5\%$, для частот и полуширин спектральных пиков — ± 1 и ± 2 см^{-1} соответственно.

Спектры фотолюминесценции ближнего ИК-диапазона ($\lambda = 700\text{--}1000$ нм) исследуемого образца были зарегистрированы с помощью спектрографа SOL SL-100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 BlackIlluminated (Hamamatsu). He-Cd лазер ($\lambda_{\text{возб}} = 325$ нм, 15 мВт) в непрерывном режиме работы использовался в качестве источника возбуждения. Возбуждение проводилось в трёх точках поверхности кристалла для усреднения спектра фотолюминесценции. Из каждого спектра фотолюминесценции вычитался фоновый сигнал.

Результаты исследований

Кристалл ниобата лития является анизотропным материалом, в связи с чем при изменении геометрии рассеяния при регистрации спектра КРС (например, с $Y(ZX)Y$ на $Y(ZZ)Y$) обнаруживаются различные фундаментальные колебания. При этом полносимметричные фундаментальные колебания $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии более интенсивные по сравнению с фундаментальными колебаниями $E(\text{TO})$ -типа симметрии [12]. На рис. 2а приведены спектры КРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (1 и 2), зарегистрированные в геометрии рассеяния $Y(ZZ)Y$, в которой обнаружены все 4 линии, разрешённые правилами отбора и соответствующие фундаментальным колебаниям $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии: линия с частотой 252 см^{-1} ($A_1(\text{TO1})$), соответствующая колебаниям ионов Nb вдоль оси Z относительно кислородного октаэдра; линия с частотой 274 см^{-1} ($A_1(\text{TO2})$), соответствующая колебаниям ионов Li и Nb в противофазе; линия с частотой 331 см^{-1} ($A_1(\text{TO3})$), соответствующая вращательным и деформационным изменениям ионов кислорода кислородных октаэдров O_6 перпендикулярно оси Z; линия с частотой 632 см^{-1} ($A_1(\text{TO4})$), соответствующая полносимметричным («дышащим») колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров O_6 [12, 13]. Основные параметры этих спектральных линий для исследованных монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (1 и 2) приведены в табл. 1.

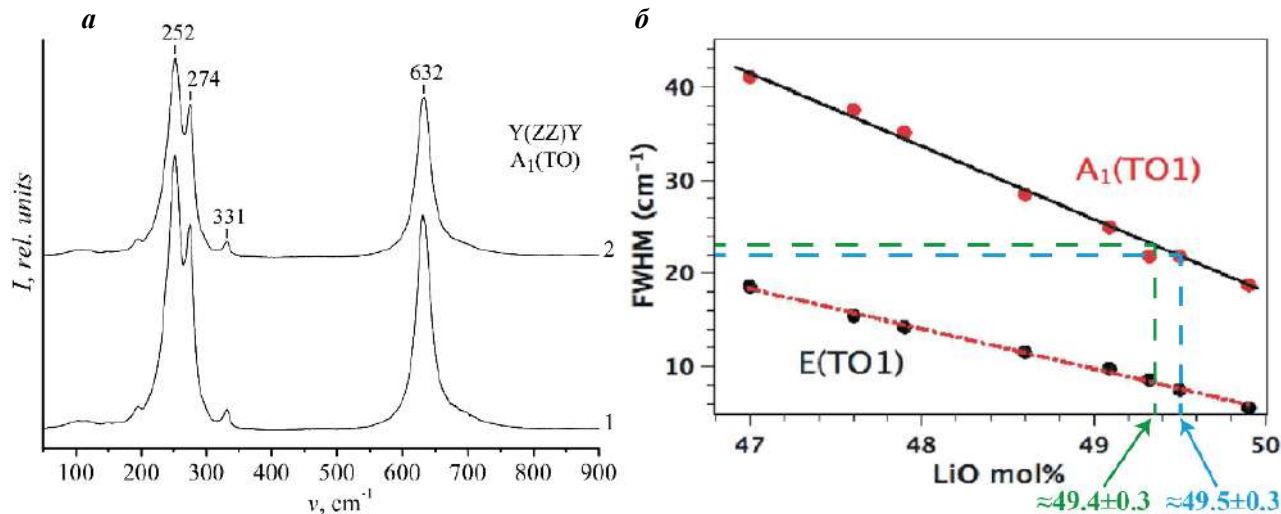


Рис. 2. Спектры КРС (а) в геометрии рассеяния $Y(ZZ)Y$ ($A_1(\text{TO})$) при температуре 293 К монокристаллов: 1 — $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (1), 2 — $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (2); зависимость полуширины спектральных линий (см^{-1}), соответствующих колебаниям $A_1(\text{TO1})$ и $E(\text{TO1})$ типа симметрии, от состава кристалла ниобата лития (б) по данным работы [12]. На рисунок авторов [12] нанесены пунктирные линии, соответствующие величине полуширины обнаруженных в настоящей работе спектральных линий, соответствующих колебаниям $A_1(\text{TO1})$: синяя — для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (1), зелёная — для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (2)

Из рис. 2 видно, что спектры комбинационного рассеяния света кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (1 и 2) хорошо совпадают, при этом величины частот и полуширин спектральных линий в пределах ошибки эксперимента (см. «Эксперимент») схожи, на основе чего можно сделать вывод о высокой степени

структурной однородности выращенной боросодержащей були. Однако при обработке спектров КРС кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (1 и 2) также были обнаружены малоинтенсивные дополнительные линии, не предусмотренные правилами отбора для поляризационной геометрии $Y(ZZ)Y$: для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (1) — 102, 120, 156, 194, 219, 234, 295 и 685 см^{-1} ; для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (2) — 100, 119, 158, 195, 211, 234, 294 и 687 см^{-1} . Линии с частотами 102 (100) и 120 (119) см^{-1} соответствуют двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю [1]. Наличие других дополнительных линий может быть обусловлено как ошибками поляризационных измерений, так и особенностями состояния дефектной структуры кристаллов. Вопрос о проявлении в спектре КРС дополнительных линий, не предусмотренных правилами отбора для данной геометрии рассеяния, в настоящее время является дискуссионным.

Таблица 1

Основные параметры (ν и S , см^{-1}) линий $A_1(\text{TO})$ -типа симметрии, проявляющихся в спектрах КРС монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (1 и 2), в геометрии рассеяния $Y(ZZ)Y$ при T , равной 293 К

Тип колебания	$\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (1)		$\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (2)	
	ν	S	ν	S
$A_1(\text{TO}1)$	252	22	252	23
$A_1(\text{TO}2)$	274	15	275	14
$A_1(\text{TO}3)$	331	11	331	11
$A_1(\text{TO}4)$	632	26	632	26

Авторы работ [1, 12] показали, что путём анализа величины полуширины спектральной линии, соответствующей фундаментальным колебаниям $A_1(\text{TO}1)$ -типа симметрии, можно оценить содержание щелочного компонента (Li_2O) в кристалле ниобата лития (рис. 2б). Вероятно, такой подход можно использовать как экспресс-оценку величины стехиометрии.

Нами на рис. 2б нанесены пунктирные линии, позволившие определить ориентировочную величину стехиометрии кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (1 и 2) по результатам работы авторов [12]. Таким образом: для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (1) $R \approx [49,5]/[50,5] \approx 0,980$, для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (2) $R \approx [49,4]/[50,6] \approx 0,976$. Полученные результаты подтверждают приближение R кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (1 и 2), выращенных из расплава с $R = 0,946$, к 1, что хорошо согласуется с полученными нами ранее результатами определения величины R для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) [4]: $R = 0,970$, полученная на основе ИК-спектров поглощения в области валентных колебаний ОН-групп, и $0,982$ (49,54 мол. % Li_2O) $< R < 1,011$ (50,28 мол. % Li_2O), полученная на основе эмпирических формул, выведенных рядом авторов [14, 15], с учётом температуры Кюри.

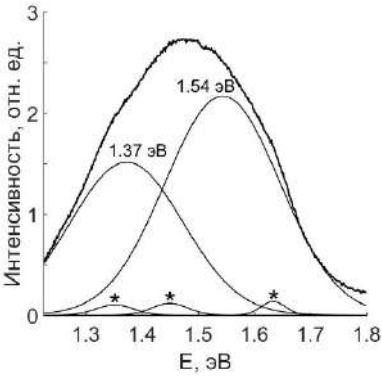


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (2) после разложения на ряд индивидуальных полос излучения. Звёздочка обозначает малоинтенсивные максимумы

На рис. 3 представлен спектр фотолюминесценции в ближней ИК-области кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (2). Видно, что полоса является сложной и состоит, по крайней мере, из пяти полос, каждая из которых является результатом излучательных переходов электронных релаксаций в процессе фотовозбуждения. Разложение экспериментального спектра фотолюминесценции проводилось на ряд гауссовых функций. Количество индивидуальных гауссовых полос было выбрано на основании литературных данных [6] и формы экспериментальной кривой. Коэффициент детерминации R^2 равен 0,9987. В табл. 2 приведены параметры (I — интенсивность,

E и ΔE — положение и полуширина) индивидуальных полос люминесценции. Природа малоинтенсивных полос излучения может быть связана, например, с такими люминесцентными примесями, как примесные ионы Cr^{3+} , которые локализуются в разных структурных позициях решётки [7].

Таблица 2

Параметры индивидуальных полос излучения в спектре
фотолюминесценции кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (2)

Параметр	Номер полосы				
	1	2	3	4	5
Интенсивность I , отн. ед.	1028	15135	1179	21676	1357
Положение E , эВ	1,351	1,373	1,449	1,543	1,633
Полуширина ΔE , эВ	0,078	0,236	0,075	0,240	0,051

Фотолюминесценция в ближней ИК-области спектра кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (2) содержит две основные полосы излучения при 1,37 и 1,54 эВ (см. рис. 3). На основе анализа специализированной литературы было установлено, что их интенсивности зависят от стехиометрии, типа легирующей примеси и технологии получения [16–18]. Относительно слабая поляронная люминесценция наблюдается в кристаллах LiNbO_3 , состав которых близок к строго стехиометрическому соотношению ($R = 1$) — технология VTE ($C_{\text{Li}} = 49,97$ мол. %) и технология двойного тигля, при возбуждении в полосе поглощения биполяронов $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$. Последнее приводит к распаду биполарона на поляроны малого радиуса, часть из которых излучает в ближней ИК-области спектра. В кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (2) наблюдается поляронная люминесценция, что говорит о наличии дефектов Nb_{Li} , как следствие, стехиометрия данного кристалла $C_{\text{Li}} < 50$ мол. %, что подтверждается данными КРС.

Выводы

Анализ спектров КРС в поляризованном излучении монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (1 и 2), вырезанных в виде параллелепипедов из разных частей боросодержащей булы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте), полученной по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора, показал их высокую степень структурной однородности: в пределах ошибок эксперимента полуширина и частота разрешённых правилами отбора спектральных линий 252, 274, 331 и 632 cm^{-1} соответственно идентичны. Исследованные боросодержащие образцы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (1 и 2) обладают близкой величиной стехиометрии (от $R \approx 0,976$ до $R \approx 0,980$), но не характеризуются строго стехиометрическим составом. Наличие поляронной люминесценции в ближней ИК-области спектра подтверждает отличие состава кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (2) от строго стехиометрического.

Список источников

1. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров [и др.]. М.: Наука, 2003. 255 с.
2. Volk T., Wöhlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.
3. Abrahams S. C., Reddy J. M., Bernstein J. L. Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal x-ray diffraction study at 24 °C // J. Physics and Chemistry of Solids. 1966. Vol. 27, I. 6–7. P. 997–1012.
4. Монокристаллы ниобата и танталата лития разного состава и генезиса / Н. В. Сидоров [и др.]. М.: Рос. акад. наук, 2022. 288 с.
5. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 262 с.
6. Polaron-mediated luminescence in lithium niobate and lithium tantalate and its domain contrast / P. Reichenbach [et al.] // Crystals. 2018. Vol. 8. P. 214–262.

7. Cr^{3+} luminescence quenching in stoichiometric lithium niobate crystals V. V. Galutskiy [et al.] // J. Non-Crystalline Solids. 2006. Vol. 352. P. 2395–2398.
8. Sidorov N. V., Serebryakov Y. A. The structural orderings and photorefraction in lithium niobate admixed crystals // Ferroelectrics. 1994. Vol. 160, I. 1. P. 101–105.
9. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинин В. Т. Технология управляемого синтеза монокристаллических и керамических материалов на основе ниобатов-танталатов щелочных металлов // Цв. металлы. 2000. № 10. С. 54–60.
10. Получение и свойства кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов конгруэнтного состава, легированных бором / М. Н. Палатников [и др.] // Труды Колского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2015. Т. 5. № 31. С. 434–438.
11. Фундаментальные аспекты технологии сильнолегированных кристаллов ниобата лития / М. Н. Палатников [и др.]. Апатиты: КНИЦ РАН, 2017. 241 с.
12. Fontana M. D., Bourson P. Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices // J. Applied Physics Reviews. 2015. Vol. 2. P. 040602 (1-14).
13. Caciuc V., Postnikov A. V., Borstel G. *Ab initio* structure and zone-center phonons in LiNbO_3 // Physical Review B. 2000. Vol. 61, No. 13. P. 8806–8813.
14. O'Bryan H. M., Gallagher P. K., Brandle C. D. Congruent composition and Li-rich phase boundary of LiNbO_3 // J. Am. Cer. Soc. 1985. Vol. 68, I. 9. P. 493–496.
15. Effects of nonstoichiometry and doping on the Curie temperature and defect structure of lithium niobate / M. N. Palatnikov [et al.] // Inorganic Materials. 2000. Vol. 36, I. 5. P. 489–493.
16. Zhang Y., Guilbert L., Bourson P. Characterization of Ti:LiNbO_3 waveguides by micro-Raman and luminescence spectroscopy // Applied Physics B. 2004. Vol. 78. P. 355–361.
17. Comparative study of composition dependences of photorefractive and related effects in LiNbO_3 and LiTaO_3 crystals / S. M. Kostritskii [et al.] // Ferroelectrics. 2007. Vol. 352, I. 1. P. 61–71.
18. Depth resolved study of the composition and polaron luminescence of Fe:LiNbO_3 diffused crystals / M. V. Ciampolillo [et al.] // Ferroelectrics. 2009. Vol. 389, I. 1. P. 142–152.

References

1. Sidorov N. V., Volk T. R., Mavrin B. N., Kalinnikov V. T. *Niobat litiya: defekty, fotorefrakciya, kolebatel'nyj spektr, polyaritony* [Lithium niobate: defects, photorefraction, vibrational spectrum, polaritons.]. Moscow, Nauka, 2003, 255 p.
2. Volk T., Wöhlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching. Berlin, Springer, 2008, 250 p.
3. Abrahams S. C., Reddy J. M., Bernstein J. L. Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal x-ray diffraction study at 24° C. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1966, Vol. 27, I. 6–7, pp. 997–1012.
4. Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A., Biryukova I. V., Titov R. A., Makarova O. V., Masloboeva S. M. *Monokristally niobata i tantalata litiya raznogo sostava i genezisa* [Single crystals of lithium niobate and tantalate of different composition and genesis]. Moscow, RAS, 2022, 288 p.
5. Kuzminov Yu. S. *Elektroopticheskij i nelinejnoopticheskij kristall niobata litiya* [Electro-optical and nonlinear optical crystal of lithium niobate]. Moscow, Nauka, 1987, 262 p.
6. Reichenbach P., Kämpfe T., Haußmann A., Thiessen A., Woike T., Steudtner R., Kocsor L., Szaller Z., Kovács L., Eng L. M. Polaron-mediated luminescence in lithium niobate and lithium tantalate and its domain contrast. Crystals, 2018, Vol. 8, pp. 214–262.
7. Galutskiy V. V., Ignatyev B. V., Isaev V. A., Lebedev V. A., Avanesov A. G., Mihaylenko A. L., Stroganova E. V., Brik M. G. Cr^{3+} luminescence quenching in stoichiometric lithium niobate crystals. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, Vol. 352, pp. 2395–2398.
8. Sidorov N. V., Serebryakov Y. A. The structural orderings and photorefraction in lithium niobate admixed crystals. Ferroelectrics, 1994, Vol. 160, I. 1, pp. 101–105.

9. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Kalinnikov V. T. Tehnologiya upravlyаемого sinteza monokristallicheskih i keramicheskikh materialov na osnove niobatov-tantalatov shelochnykh metallov [Technology of controlled synthesis of monocrystalline and ceramic materials based on niobates-tantalates of alkali metals]. *Cvetnye metally* [Non-ferrous metals], 2000, No. 10, pp. 54–60. (In Russ.).
10. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Makarova O. V., Efremov V. V., Kravchenko O. E., Kalinnikov V. T. Poluchenie i svoystva kristallov niobata litiya, vyrashennykh iz rasplavov kongruentnogo sostava, legirovannykh borom [Preparation and properties of lithium niobate crystals grown from melts of congruent composition doped with boron]. *Trudy KNC RAN. Himiya i materialovedenie* [Transactions of the Kola Science Centre RAS. Chemistry and materials science], 2015, Vol. 5, No. 31, pp. 434–438. (In Russ.).
11. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Makarova O. V., Biryukova I. V. *Fundamental'nye aspekty tehnologii sil'no legirovannykh kristallov niobata litija* [Fundamental aspects of the technology of highly alloyed lithium niobate crystals]. Apatity, KNC RAN, 2017, 241 p.
12. Fontana M. D., Bourson P. Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices. *Applied Physics Reviews*, 2015, Vol. 2, pp. 040602 (1-14).
13. Caciuc V., Postnikov A. V., Borstel G. *Ab initio* structure and zone-center phonons in LiNbO₃. *Physical Review B*, 2000, Vol. 61, No. 13, pp. 8806–8813.
14. O'Bryan H. M., Gallagher P. K., Brandle C. D. Congruent composition and Li-rich phase boundary of LiNbO₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 1985, Vol. 68, I. 9, pp. 493–496.
15. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Skiba V. I., Makarov D. V., Biryukova I. V., Serebryakov Y. A., Kravchenko O. E., Balabanov Y. I., Kalinnikov V. T. Effects of nonstoichiometry and doping on the Curie temperature and defect structure of lithium niobate. *Inorganic Materials*, 2000, Vol. 36, I. 5, pp. 489–493.
16. Zhang Y., Guilbert L., Bourson P. Characterization of Ti:LiNbO₃ waveguides by micro-Raman and luminescence spectroscopy. *Applied Physics B*, 2004, Vol. 78, pp. 355–361.
17. Kostritskii S. M., Sevostyanov O. G., Bourson P., Aillerie M., Fontana M. D., Kip D. Comparative study of composition dependences of photorefractive and related effects in LiNbO₃ and LiTaO₃ crystals. *Ferroelectrics*, 2007, Vol. 352, I. 1, pp. 61–71.
18. Ciampolillo M. V., Bazzan M., Sada C., Argiolas N., Zaltron A., Cattaruzza E., Mignoni S., Bourson P., Fontana M. D., Bianconi M. Depth resolved study of the composition and polaron luminescence of Fe:LiNbO₃ diffused crystals. *Ferroelectrics*, 2009, Vol. 389, I. 1, pp. 142–152.

Информация об авторах

Роман Алексеевич Титов — кандидат технических наук, младший научный сотрудник;

Максим Владимирович Смирнов — кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник;

Николай Васильевич Сидоров — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник;

Михаил Николаевич Палатников — доктор технических наук, главный научный сотрудник;

Александр Сергеевич Крылов — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник;

Александр Николаевич Втюрин — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

Roman A. Titov — PhD (Engineering), Junior Researcher;

Maxim V. Smirnov — PhD (Physics and Mathematics), Junior Researcher;

Nikolay V. Sidorov — Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Chief Researcher;

Mikhail N. Palatnikov — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher;

Aleksandr S. Krylov — PhD (Physics and Mathematics), Principal Researcher;

Aleksandr N. Vtyurin — Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.

The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.066

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ШИРОКОЗОННЫХ ОКСИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ НА СТАБИЛИЗАЦИЮ $h\text{-YbFeO}_3$ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ ($M = \text{Ce, Ti}$)

Софья Михайловна Тиханова¹, Вадим Игоревич Попков²

^{1,2}Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

¹tihanova.sof@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9239-5470>

²vadim.i.popkov@mail.ioffe.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8450-4278>

Аннотация

Рассмотрено влияние добавления широкозонных оксидных полупроводников на стабилизацию $h\text{-YbFeO}_3$ и фотокаталитическую активность гетеропереходных наноконкомпозитов на основе $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ ($M = \text{Ce, Ti}$).

Ключевые слова:

ортоферрит иттербия, синтез раствором горением, фентоноподобные процессы

Благодарности:

работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10070).

Финансирование:

грант Российского научного фонда (проект № 21-73-10070).

Для цитирования:

Тиханова С. М., Попков В. И. Влияние добавок широкозонных оксидных полупроводников на стабилизацию $h\text{-YbFeO}_3$ и фотокаталитическую активность наноконкомпозитов $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ ($M = \text{Ce, Ti}$) // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 403–407. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.066.

Original article

INFLUENCE OF WIDE-GAP OXIDE SEMICONDUCTOR ADDITIVES ON THE STABILIZATION OF $h\text{-YbFeO}_3$ AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ NANOCOMPOSITES ($M = \text{Ce, Ti}$)

Sofia M. Tikhanova¹, Vadim I. Popkov²

^{1,2}A.F. Ioffe Institute of Physics and Technology, St. Petersburg, Russia

¹tihanova.sof@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9239-5470>

²vadim.i.popkov@mail.ioffe.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8450-4278>

Abstract

This work examines the effect of adding wide-gap oxide semiconductors on the stabilization of $h\text{-YbFeO}_3$ and the photocatalytic activity of heterojunction nanocomposites based on $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ ($M = \text{Ce, Ti}$).

Keywords:

ytterbium orthoferrite, solution combustion synthesis, Fenton-like processes

Acknowledgements:

the work was carried out with the support of the Russian Science Foundation (project No. 21-73-10070).

Funding:

grant from the Russian Science Foundation (project No. 21-73-10070).

For citation:

Tikhanova S. M., Popkov V. I. Influence of wide-gap oxide semiconductor additives on the stabilization of $h\text{-YbFeO}_3$ and photocatalytic activity of $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ nanocomposites ($M = \text{Ce, Ti}$) // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 403–407. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.066.

Введение

Ферриты редкоземельных элементов способны к образованию стабильной ромбической фазы, но для ряда РЗЭ также была получена метастабильная гексагональная фаза, сначала в тонких плёнках, а затем и в объёмном виде. Известно, что возможно увеличить стабильность гексагональной фазы

путём создания пространственных ограничений в ходе синтеза, например, методом растворного горения [1]. Подобные особенности поведения некоторых ортоферритов РЗЭ позволяют получать гетеропереходные наноконпозиты на основе стабильной ромбической $o\text{-RFeO}_3$ ($R = \text{Y, Ln}$) и метастабильной гексагональной фазы $h\text{-RFeO}_3$ ($R = \text{Y, Tb-Lu}$). В частности, для YbFeO_3 в продуктах синтеза растворным горением возможно одновременное присутствие ромбической и гексагональной фаз. Таким образом, возможно создание эффективных фотокатализаторов на основе гетеропереходного наноконпозита состава $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3$ [2].

В рамках данной работы предложенный метод получения наноконпозитов на основе двухфазных ортоферритов РЗЭ был развит за счёт добавления широкозонных оксидных полупроводников MO_2 ($M = \text{Ce, Ti}$) в реакционный раствор в форме водорастворимых реагентов-предшественников. В результате реакции растворного горения происходит формирование гетеропереходных наноконпозитов состава $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ ($M = \text{Ce, Ti}$), которые являются эффективными фотокатализаторами [3, 4]. При этом повышение фотокаталитических свойств наноконпозита проявляется за счёт того, что наночастицы CeO_2 и TiO_2 обладают малым размером и развитой удельной площадью поверхности, а это существенно повышает количество центров адсорбции красителя. Кроме того, указанные оксиды, обладают широкой запрещённой зоной, что дополнительно подавляет рекомбинацию электронов за счёт создания гетеропереходной структуры.

Результаты исследований

Образцы $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ ($M = \text{Ce, Ti}$) были получены методом растворного горения с последующей термообработкой при 700–800 °С в течение суток. Рентгеновские дифрактограммы полученных образцов представлены на рис. 1.

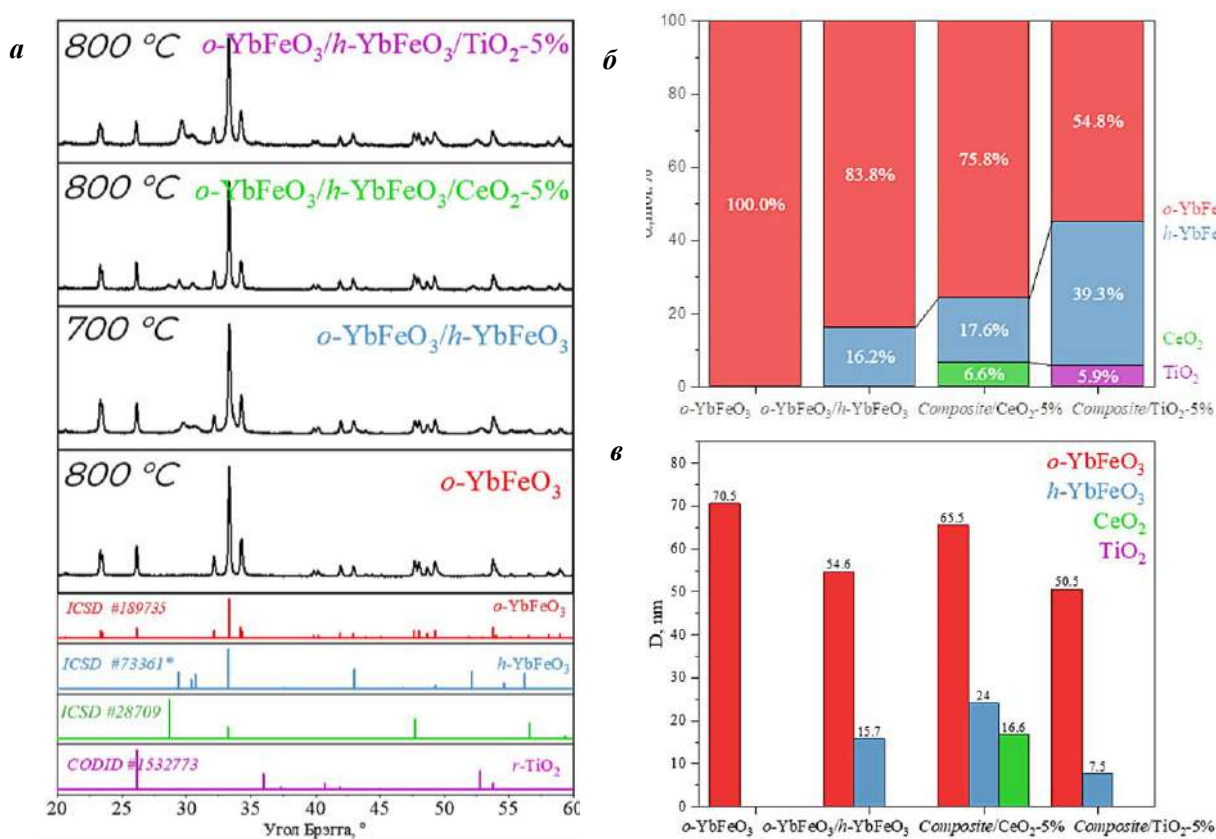


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (а), фазовый состав (б) и средние размеры кристаллитов (в) образцов на основе систем $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ ($M = \text{Ce, Ti}$)

При термообработке образцов без добавления оксидных добавок (CeO_2 , TiO_2) наблюдается формирование двух фаз α - YbFeO_3 и h - YbFeO_3 при температуре обработки 700 °С с последующим переходом гексагональной фазы в ромбическую при повышении температуры термообработки до 800 °С. При добавлении в систему CeO_2 или TiO_2 наблюдается присутствие гексагональной фазы при температуре до 800 °С включительно, что свидетельствует о стабилизирующем эффекте добавки этих оксидов. Это объясняется тем, что добавление дополнительной фазы CeO_2 или TiO_2 приводит к возникновению пространственных ограничений в реакционной зоне, что ограничивает массоперенос и затрудняет фазовый переход $h \rightarrow \alpha$. Эти факторы создают условия для преимущественного нахождения метастабильного h - YbFeO_3 в продуктах реакции с привычными для гексагональных ортоферритов малыми размерами кристаллитов (обычно менее 15–20 нм) [5].

Изменение степени превращения для кристаллических фаз, рассчитанное по данным рентгеновской дифракции, представлено на рис. 1б. Добавление 6,6 мол. % диоксида церия приводит к незначительному увеличению доли гексагональной фазы с 16,2 до 17,6 мол. %, но при добавлении 5,9 мол. % диоксида титана происходит значительное увеличение доли гексагональной фазы — до 39,3 мол. %, связанное с меньшим размером нанокристаллов диоксида титана (порядка 1–3 нм), по сравнению с нанокристаллами диоксида церия (16,6 нм). Меньший размер нанокристаллов диоксида титана способствует более эффективному созданию пространственных ограничений, оказывая стабилизирующий эффект на гексагональную фазу за счёт ограничения её роста и трансформации. Это также отражается на размере наночастиц ортоферрита иттербия, который уменьшается с добавлением оксидов как для гексагональной, так и для ромбической фазы, что дополнительно свидетельствует об ограничениях процессов массопереноса [4].

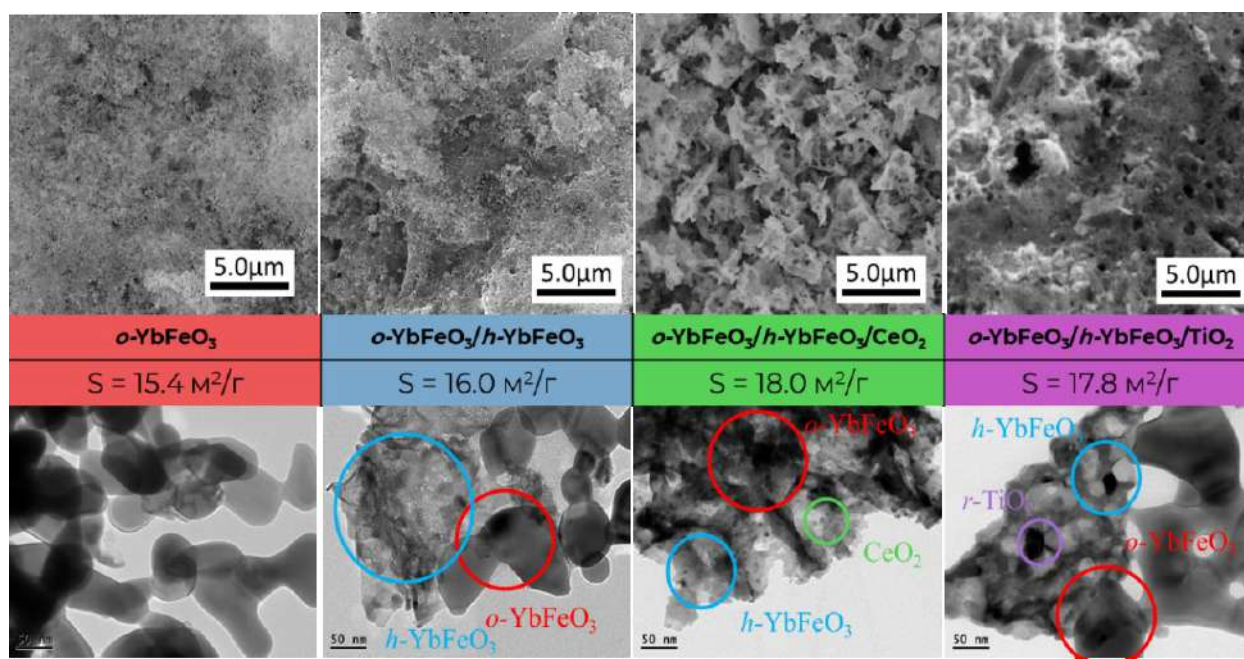


Рис. 2. СЭМ- и ПЭМ-изображения образцов на основе систем α - YbFeO_3/h - $\text{YbFeO}_3/\text{MO}_2$ ($M = \text{Ce}, \text{Ti}$)

Морфология полученных образцов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 2). Было показано, что все образцы имеют пористую структуру и пенообразную морфологию, характерную для продуктов синтеза методом растворного горения [6]. Можно заметить, что по мере увеличения доли гексагональной фазы морфология образцов становится менее плотной, а пористость увеличивается, что связано с большей удельной площадью поверхности гексагональной фазы по сравнению с ромбической. Результаты СЭМ также подтверждаются значениями удельной

поверхности, полученными из кривых сорбции-десорбции азота методом БЭТ. Данные просвечивающей электронной микроскопии подтверждают данные рентгенофазового анализа, а также показывают тесный контакт фаз в полученных образцах, что подтверждает формирование гетеропереходных нанокмпозитов на основе $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ ($M = \text{Ce}, \text{Ti}$).

Фотокаталитическая активность полученных образцов была исследована в процессе фотофентоноподобного разложения метилового фиолетового в присутствии пероксида водорода под действием видимого света. На рис. 3а представлено изменение спектров поглощения раствора метилового фиолетового с течением времени в присутствии гетеропереходного фотокатализатора на основе $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{TiO}_2$, на рис. 3б — изменение относительной концентрации красителя под действием видимого света в присутствии полученных фотокатализаторов в процессе фотофентоноподобного разложения метилового фиолетового. Показано, что эти фотокатализаторы способствуют деградации красителя до 20–80 % в течение часа, однако наиболее эффективны фотокатализаторы на основе гетеропереходных нанокмпозитов $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ ($M = \text{Ce}, \text{Ti}$), разлагающие до 80 и 70 % красителя соответственно. Кинетические константы скорости процесса деградации красителя были определены по углу наклона линеаризованных кинетических кривых (см. рис. 3г). Было показано, что при увеличении доли гексагональной фазы константа скорости реакции увеличивается в 6 раз по сравнению с чистым ромбическим ортоферритом иттербия.

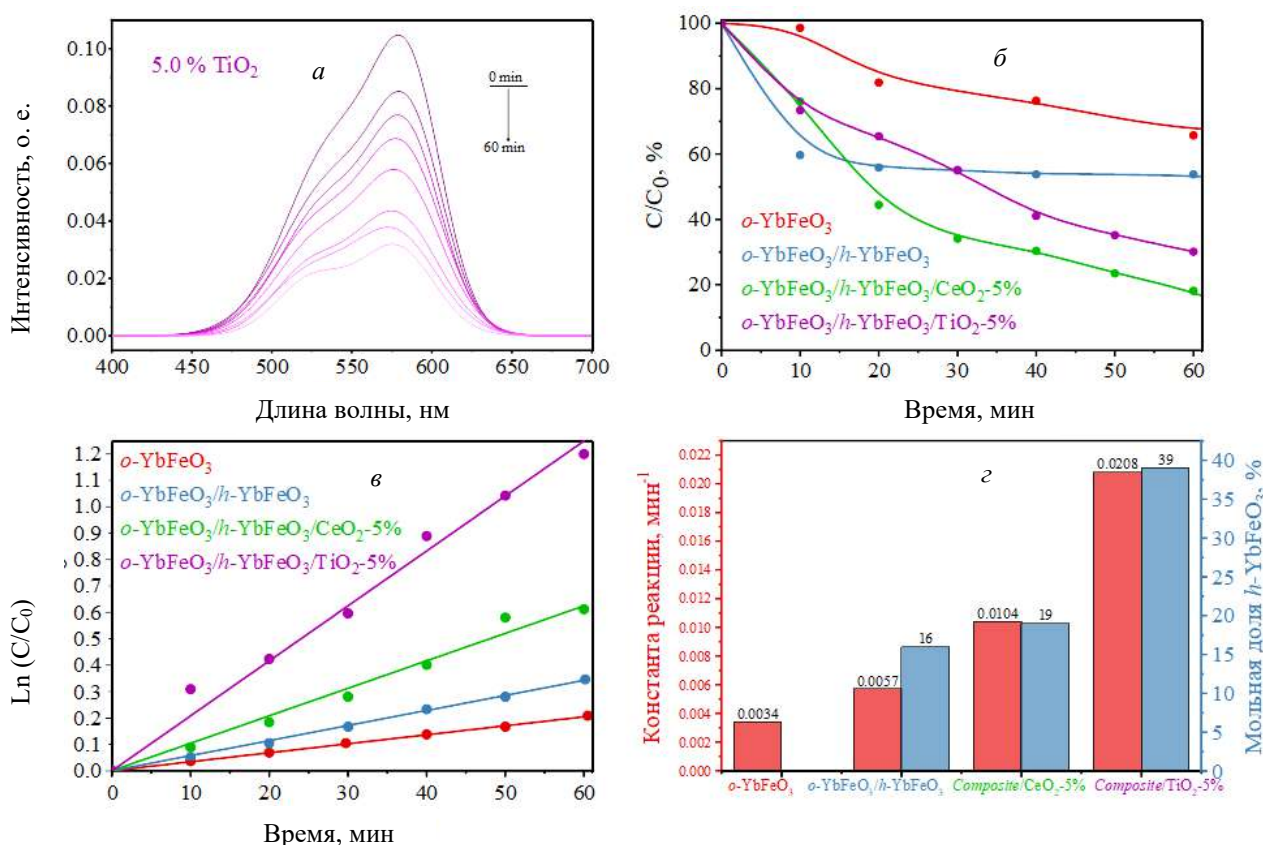


Рис. 3. Результаты кинетических исследований процесса фотофентоноподобного разложения метилового фиолетового в присутствии $\text{YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ ($M = \text{Ce}, \text{Ti}$)

Выводы

Было показано, что добавление широкозонных оксидных полупроводников (CeO_2 , TiO_2) приводит к увеличению доли гексагональной фазы в продуктах растворного горения состава $\text{YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{MO}_2$ ($M = \text{Ce}, \text{Ti}$), а также способствует значительному росту константы скорости реакции

фентоноподобного разложения метилового фиолетового под действием видимого света. Полученные нанокomпозиты могут быть использованы в качестве высокоэффективных фотокатализаторов для очистки сточных вод, загрязнённых органическими красителями.

Список источников

1. Effect of spatial constraints on the phase evolution of YFeO_3 -based nanopowders under heat treatment of glycine-nitrate combustion products / V. I. Popkov [et al.] // *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44, No. 17. P. 20906–20912.
2. The synthesis of novel heterojunction $h\text{-YbFeO}_3/o\text{-YbFeO}_3$ photocatalyst with enhanced Fenton-like activity under visible-light / S. M. Tikhanova [et al.] // *New J. Chem. Royal Society of Chemistry*, 2021. Vol. 45, No. 3. P. 1541–1550.
3. Effect of TiO_2 Additives on the Stabilization of $h\text{-YbFeO}_3$ and Promotion of Photo-Fenton Activity of $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/r\text{-TiO}_2$ Nanocomposites / S. M. Tikhanova [et al.] // *Materials (Basel)*. 2022. Vol. 15, No. 22.
4. Synthesis, structure, and visible-light-driven activity of $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{CeO}_2$ photocatalysts / S. M. Tikhanova [et al.] // *Chim. Techno Acta*. 2021. Vol. 8, No. 4. P. 1–11.
5. Crystallization behavior and morphological features of YFeO_3 nanocrystallites obtained by glycine-nitrate combustion / V. I. Popkov [et al.] // *Nanosyst. Physics, Chem. Math.* 2015. Vol. 6, No. 6. P. 866–874.
6. Martinson K. D., Kondrashkova I. S., Popkov V. I. Synthesis of EuFeO_3 nanocrystals by glycine-nitrate combustion method // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. Vol. 90, No. 8. P. 1214–1218.

References

1. Popkov V. I., Almjashveva O. V., Nevedomskiy V. N., Panchuk V. V., Semenov V. G., Gusarov V. V. Effect of spatial constraints on the phase evolution of YFeO_3 -based nanopowders under heat treatment of glycine-nitrate combustion products. *Ceramics International*, 2018, Vol. 44, No. 17, pp. 20906–20912.
2. Tikhanova S. M., Lebedev L. A., Martinson K. D., Chebanenko M. I., Buryanenko I. V., Semenov V. G., Nevedomskiy V. N., Popkov V. I. The synthesis of novel heterojunction $h\text{-YbFeO}_3/o\text{-YbFeO}_3$ photocatalyst with enhanced Fenton-like activity under visible-light. *New Journal of Chemistry. Royal Society of Chemistry*, 2021, Vol. 45, No. 3, pp. 1541–1550.
3. Tikhanova S. Seroglazova A. S., Chebanenko M., Nevedomskii V. N. Effect of TiO_2 Additives on the Stabilization of $h\text{-YbFeO}_3$ and Promotion of Photo-Fenton Activity of $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/r\text{-TiO}_2$ Nanocomposites. *Materials (Basel)*, 2022, Vol. 15, No. 22.
4. Tikhanova S. M., Lebedev L. A., Kirillova S. A., Tomkovich M. V., Popkov V. I. Synthesis, structure, and visible-light-driven activity of $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3/\text{CeO}_2$ photocatalysts. *Chimica Techno Acta*, 2021, Vol. 8, No. 4, pp. 1–11.
5. Popkov V. I., Almjashveva O. V., Nevedomskiy V. N., Sokolov V. V., Gusarov V. V. Crystallization behavior and morphological features of YFeO_3 nanocrystallites obtained by glycine-nitrate combustion. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2015, Vol. 6, No. 6, pp. 866–874.
6. Martinson K. D., Kondrashkova I. S., Popkov V. I. Synthesis of EuFeO_3 nanocrystals by glycine-nitrate combustion method. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2017. Vol. 90, No. 8. C. 1214–1218.

Информация об авторах

С. М. Тиханова — лаборант лаборатории материалов и процессов водородной энергетики;
В. И. Попков — заведующий лабораторией материалов и процессов водородной энергетики.

Information about the authors

S. M. Tikhanova — assistant of Hydrogen Energy Laboratory;
V. I. Popkov — Head of Hydrogen Energy Laboratory.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 546.06, 661.882.27
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.067

СИНТЕЗ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ И ТЕСТИРОВАНИЕ ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ЦЕЗИЮ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Дмитрий Валерьевич Трунов¹, Григорий Дмитриевич Бузмарев^{1, 2}

¹Апатитский филиал Мурманского арктического университета, Апатиты, Россия

²Центр наноматериаловедения Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

Аннотация

Представлены данные по сорбционным свойствам титаносиликатных сорбентов, синтезируемых в Центре наноматериаловедения КНЦ РАН на основе доступного титансодержащего сырья Кольского полуострова. Приведено экспериментальное подтверждение возможности осуществления сорбции катионов Cs^+ при помощи синтетических аналогов минералов иванюкита, ситинкита и зорита из раствора сложного химического состава, имитирующего растворную часть накопленных высокоактивных отходов (НВАО). Установлены низкие значения K_d (мл/г) для исследуемых сорбентов в условиях высокого солевого фона по Na^+ и NO_3^- , что значительно затрудняет их реальное практическое применение без проведения модификации исходных сорбционных свойств.

Ключевые слова:

гидротермальный синтез, титаносиликаты, цезий, сорбция

Благодарности:

авторы искренне признательны Глазуновой М. Ю. и Пахомовскому Я. А. (Геологический институт КНЦ РАН) за помощь при проведении рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии образцов, Калашниковой Г. О. и Грязновой Д. В. (Центр наноматериаловедения КНЦ РАН), Коровину В. Н. (ИХТРЭМС КНЦ РАН) за помощь при постановке гидротермальных синтезов и общее руководство работой, Елизаровой И. Р. (ИППЭС КНЦ РАН) за проведение масс-спектрометрических исследований состава растворов. Отдельную благодарность авторы выражают Козлову Л. В., начальнику исследовательской лаборатории по обращению и кондиционированию РАО ЦЗЛ (ПО «Маяк»), за ценные консультации в области радиохимии и предоставление данных для сравнения исследуемых образцов с реальными объектами.

Финансирование:

работа выполнена в рамках государственного задания НИР № 122022400362-6.

Для цитирования:

Трунов Д. В., Бузмарев Г. Д. Синтез титаносиликатных сорбентов и тестирование их сорбционных свойств по отношению к цезию из модельных растворов сложного химического состава // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 408–413. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.067.

Original article

SYNTHESIS OF TITANOSILICATE SORBENTS AND TESTING OF THEIR SORPTION PROPERTIES TOWARDS CESIUM FROM MODEL SOLUTIONS OF COMPLEX CHEMICAL COMPOSITION

Dmitry V. Trunov¹, Grigori D. Byzmarev^{1, 2}

¹Apatity Branch of Murmansk Arctic University, Apatity, Russia

²Nanomaterials Research Centre of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

Abstract

The article presents data on the sorption properties of titanosilicate sorbents synthesized at the Nanomaterial Research Centre of the FRC "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences" on the basis of available titanium-containing raw materials of the Kola Peninsula. Experimental confirmation of the possibility of sorption of Cs^+ cations using synthetic analogues of the minerals ivanyukite, sitinakite and zorite from a solution of a complex chemical composition simulating the solute part of accumulated highly active waste is given. Low values of K_d (mL/g) were established for the studied sorbents under conditions of high salt background in Na^+ and NO_3^- , which significantly complicates their real practical application without modification of the initial sorption properties.

Keywords:

hydrothermal synthesis, titanosilicates, cesium, sorption

Acknowledgements:

the authors are sincerely grateful to *Glazunova M. Yu.* and *Pakhomovsky Ya. A.* (Geological Institute of the KSC RAS) for assistance in X-ray phase analysis and scanning electron microscopy of samples, *Kalashnikova G. O.* and *Gryaznova D. V.* (Centre for Nanomaterial Science of the KSC RAS), *Korovin V. N.* (ICTREMRM KSC RAS) for assistance in setting up hydrothermal syntheses and general work management, *Elizarova I. R.* (INEP KSC RAS) for conducting mass spectrometric studies of the composition of solutions. The authors express special gratitude to *Kozlov P. V.*, head of the research laboratory for the treatment and conditioning of RAO TSL (Mayak Software), for valuable advice in the field of radiochemistry and providing data for comparing the studied samples with real objects.

Funding:

the work was performed within the framework of the state task of Research No. 122022400362-6.

For citation:

Trunov D. V., Byzmarev G. D. Synthesis of titanosilicate sorbents and testing of their sorption properties towards cesium from model solutions of complex chemical composition // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 408–413. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.067.

Введение

Увеличение производства и потребления энергии является важным показателем экономического развития, однако это также приводит к росту нагрузки на окружающую среду, повышению риска дефицита энергетических ресурсов и возможности возникновения природных и техногенных катастроф. Как следствие, увеличивается количество разных типов отходов атомной энергетики, являющейся одной из основных источников дешёвой энергии [1]. В результате чего в список важных задач современного материаловедения и радиохимии входит поиск новых вариантов обезвреживания, переработки и дальнейшего безопасного захоронения отходов ядерной энергетики.

Одним из перспективных направлений является сорбционная переработка и кондиционирование радиоактивных отходов с их последующим захоронением. В качестве сорбентов отдельного внимания заслуживают цеолиты и подобные им соединения, в частности титаносиликаты, кристаллическая структура которых способна выступать в роли матрицы для долгосрочной локализации наиболее часто присутствующих в жидких радиоактивных отходах (ЖРО) радиоизотопов ^{137}Cs и ^{90}Sr [2]. В настоящее время для работы с ЖРО из серии титаносиликатных материалов наиболее часто встречаются научно-исследовательские работы по изучению сорбционных свойств аналога минерала ситинакита (IONSIV IE-911) [3]. Особенно актуальным направлением для проведения оценки сорбционных свойств материалов является работа с накопленными высокоактивными отходами (НВАО) [4]. Поэтому в настоящей статье в качестве объектов исследования были взяты аналоги как известных за рубежом титаносиликатных сорбентов (ETS-4 (аналог зорита), IONSIVE-911, AM-4 (аналог линтисита)), так и новые и мало изученные для данных целей аналоги минералов натисита (natisite), иванюкита (SIV) и протонированной формы линтисита (SL3) [2].

Все сорбенты, использованные в настоящей работе, получены в Центре наноматериаловедения КНЦ РАН методом гидротермального синтеза по разработанным ранее авторским методикам [5].

Главная цель работы — экспериментально установить перспективность сорбционных свойств малоизученных титаносиликатных сорбентов (natisite, SIV, SL3) по отношению к катионам Cs^+ в случае модельного раствора, имитирующего состав накопленных высокоактивных отходов ФГУП «ПО «Маяк»» [6].

Для достижения цели требовалось решение ряда задач: синтез сорбентов из объектов переработки горнорудного сырья Кольского полуострова, приготовление модельного раствора сложного химического состава, имитирующего НВАО, определение устойчивости кристаллической структуры синтетических титаносиликатов (ETS-4, IONSIV IE-911, SIV, AM-4, SL3, natisite) в модельном растворе с высоким содержанием NaOH и NO_3^- ионов, проведение экспериментов по сорбции стабильного изотопа Cs^+ из раствора сложного химического состава, имитирующего состав НВАО, сравнение полученных данных с данными исследований ФГУП «ПО «Маяк»».

Результаты исследований

Образцы опытных образцов титаносиликатов (ETS-4, аналог IONSIV IE-911, SIV, AM-4, SL3, natisite) были получены авторами работы посредством гидротермального синтеза по методикам [5]. Гидротермальный синтез проводили в автоклавах фирмы TOPH (Китай) с вставками из PTFE материала объёмом 200 мл.

Для проведения экспериментов по сорбции, согласно методике [6] и рекомендациям ФГУП «ПО «Маяк»», был приготовлен модельный раствор сложного химического состава (табл. 1).

Таблица 1

Состав модельного раствора, имитирующего растворную часть НВАО

Концентрация компонента в растворе, г/дм ³										Содержание, г/дм ³	Плотность ρ, г/см ³
NaOH	Na ⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Al ³⁺	SO ₄ ²⁻	CrO ₄ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	K ⁺	Cs ⁺	336	1,195
100	101	82	35	6,67	1,5	0,9	0,5	0,72	0,05		

Навески образцов каждого сорбента массой 0,5 г отбирали при помощи аналитических весов Sartorius-ED224SRCE (Германия). Соотношение массы твёрдой фазы сорбента к объёму модельного раствора составляло 1 к 20. Контакт указанных сорбентов с модельным раствором осуществляли в статических условиях при комнатной температуре в течение 4 ч и непрерывном перемешивании (350 об/мин) на магнитной мешалке КА (Германия). По окончании заданного времени эксперимента твёрдую фазу сорбента отделяли от раствора при помощи вакуумного фильтрования на бумажном фильтре «синяя лента».

Контроль сохранения степени кристалличности образцов сорбентов после контакта с модельным раствором осуществляли при помощи рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре Rigaku (Miniflex II, Япония).

Анализ состава исходного модельного раствора и образцов растворов после контакта с сорбентами проводили при помощи метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе ELAN 9000 (PerkinElmer, США).

По результатам анализов вычисляли коэффициент распределения K_d (см³/г) Cs⁺ по формуле

$$K_d = \frac{(C_{\text{исх}} - C_p)}{C_p} \cdot \frac{V}{m}, \tag{1}$$

где $C_{\text{исх}}$ — концентрация определяемого катиона в исходном растворе, г/дм³; C_p — равновесная концентрация определяемого катиона в фильтрате, г/дм³; V — объём раствора, см³; m — масса сорбента, г.

По результатам анализа сорбционную объёмную ёмкость q вычисляли по формуле

$$q = \frac{(C_{\text{исх}} - C_p) \cdot V}{m} \cdot 1000. \tag{2}$$

В табл. 2 представлено содержание катиона Cs⁺ в модельном растворе до и после контакта с сорбентами, а также содержание наиболее часто сорбируемых титаносиликатами вместе с Cs⁺ катионов Al³⁺ и K⁺.

Значения расчётной сорбционной объёмной ёмкости и коэффициента распределения для наиболее часто сорбируемых образцами титаносиликатов элементов (Al^{3+} , K^+) вместе с Cs^+ из подобных растворов представлены в табл. 3.

Наиболее высокие значения K_d и сорбционной ёмкости для катионов Cs^+ из раствора сложного химического состава, имитирующего НБАО, отмечены для аналога IONSIV IE-911, сорбента ETS-4 и SIV (см. табл. 3). Лучший результат сорбции отмечен для синтетического аналога иванюкита.

Таблица 2

Содержание катионов Al^{3+} , Cs^+ и K^+ в модельном растворе, имитирующем НБАО, до и после контакта с титаносиликатными сорбентами

Катион	Исходный раствор, г/л	Раствор после сорбции, г/л					
		AM-4	аналог IONSIV IE-911	SL3	natisite	ETS-4	SIV
Al^{3+}	6,67	6,43	5,89	6,18	6,23	5,68	5,88
Cs^+	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	0,04	0,03
K^+	0,72	0,68	0,60	0,64	0,64	0,57	0,80

Таблица 3

Сорбционная объёмная ёмкость и коэффициент распределения для катионов Al^{3+} , Cs^+ и K^+ для образцов титаносиликатных сорбентов

Катион	AM-4	Аналог IONSIV IE-911	SL3	Natisite	ETS-4	SIV
COE, мг/г						
Al^{3+}	48	156	98	88	198	158
Cs^+	Сорбция не наблюдается	2,8	Сорбция не наблюдается	Сорбция не наблюдается	2	4,2
K^+	8	24	16	16	30	Сорбция не наблюдается
K_d , мл/г						
Al^{3+}	7,46	2,65	1,58	1,41	3,49	2,69
Cs^+	Сорбция не наблюдается	80,0	Сорбция не наблюдается	Сорбция не наблюдается	51,3	150
K^+	11,1	33,3	25,0	25,0	52,6	Сорбция не наблюдается

Значения K_d , установленные для образцов синтетического иванюкита (SIV) и аналога протонированного линтисита (SL3), по данным экспериментов с меткой радиоизотопа ^{137}Cs , проведённых ранее в лаборатории по обращению и кондиционированию РАО ЦЗЛ, ФГУП «ПО «Маяк»» П. В. Козловым, составили 108 и 49 мл/г соответственно. В настоящей работе экспериментально подтверждено, что аналог иванюкита действительно проявляет сорбционные свойства по отношению к катиону Cs^+ с уточнением его сорбционной ёмкости в условиях высокой концентрации таких сопутствующих элементов, как Na, Al и K. Необходимо дополнительно отметить, что наряду с катионами Cs^+ все сорбенты дополнительно извлекают из раствора катионы Al^{3+} , в особенности аналог ситинакита (IONSIV IE-911) и зорита (ETS-4), для которых характерно наличие наиболее крупных диаметров каналов и пор. Поэтому сорбция алюминия рассматривается как возможное проявление поверхностных сил хорошо развитой поверхности сорбента. Конкурирующим для замещения элементом также выступают и катионы калия. Исключением является только сорбент SIV, в случае которого содержание K^+ в фильтратах после сорбции немного увеличивается, что может быть связано с возможной заменой части катионов Na^+ из раствора на катионы K^+ из каналов кристаллической структуры исходного материала.

Выводы

Исследованы сорбционные свойства (сорбционная объёмная ёмкость и коэффициент распределения) различных титаносиликатных сорбентов, синтезированных в ЦНМ КНЦ РАН на основе доступного титаносодержащего сырья Мурманской области, по отношению к катионам Cs^+ из раствора сложного химического состава. Использованный для работы раствор являлся моделью растворной части НВАО ФГУП «ПО «Маяк»».

Установлено, что наилучшими сорбционными характеристиками среди испытанных сорбентов для извлечения Cs из растворов такого типа обладает синтетический аналог иванюкита (SIV). Полученные данные подтверждают исследования ФГУП «ПО «Маяк»», проведённые для SIV с применением радиоизотопа ^{137}Cs . В то же время следует отметить, что полученные результаты свидетельствуют о низкой селективности всех протестированных сорбентов к сорбции цезия в рассмотренных условиях по сравнению с их селективностью к данному радиоизотопу в случае работы с низкоактивными ЖРО. Так, K_d (SIV) в случае контакта с раствором кубового остатка реактора РБМК типа (pH 13,0) может достигать значения в $1,7 \cdot 10^3$ мл/г. Следовательно, для обеспечения применения SIV, аналога IONSIV EI-911 или ETS-4 в условиях отходов типа НВАО необходима дальнейшая корректировка их свойств или получение новых модификаций материалов.

Список источников

1. Современные методы переработки жидких радиоактивных отходов: учеб. пособие по курсу «Переработка и захоронение радиоактивных отходов» / В. В. Милютин [и др.]. Владивосток, 2021. С. 141.
2. 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.] // Theoretical foundations of chemical engineering. 2016. Vol. 50, No. 5. P. 598–606.
3. Николаев А. И., Кривовичев С. В. Природные минералы и их синтетические аналоги как прототипы функциональных материалов: опыт работы Центра наноматериаловедения Кольского научного центра РАН // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2017. № 8–12.
4. Основные подходы, опыт и проблемы переработки накопленных в емкостях жидких радиоактивных отходов сложного химического состава / П. В. Козлов [и др.] // Радиоактивные отходы. 2018. № 4 (5). С. 47–50.
5. Способ иммобилизации радионуклидов из жидких радиоактивных отходов: пат. 2560407 Рос. Федерация. № 2014130757/05; заявл. 24.07. 14; опубл. 20.08. 15, Бюл. № 23. 14 с.
6. Результаты испытаний сорбционных материалов для извлечения радионуклидов цезия из щелочных высокоактивных отходов Федерального государственного унитарного предприятия «ПО «Маяк»» / П. В. Козлов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 116–122. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.021.

References

1. Milyutin V. V., Nekrasova N. A., Zheleznov V. V., Sokolnitskaya T. A. *Sovremennye metody pererabotki zhidkih radioaktivnyh othodov* [Modern methods of processing liquid radioactive waste]. Vladivostok, 2021, pp. 141.
2. Britvin S. N., Gerasimova L. G., Ivanyuk G. Yu., Kalashnikova G. O., Krivovivhev S. V., Nikolaev A. I., Yakovenchuk V. N., Yanicheva N. Y., Krzhizhanovskaya M. G., Mararitsa V. F., Oginova O. A., Pantelev V. N., Khandobin V. A. Application of titanium-containing sorbents for treating liquid radioactive waste with the subsequent conservation of radionuclides in Synroc-type titanate ceramics. *Theoretical foundations of chemical engineering*, 2016, Vol. 50, No. 5, pp. 598–606.
3. Nikolaev A. I., Krivovichev S. V. Prirodnye mineraly i ih sinteticheskie analogi kak prototipy funkcional'nyh materialov: opyt raboty Centra nanomaterialovedeniya Kol'skogo nauchnogo centra RAN [Natural minerals and their synthetic analogues as prototypes of functional materials: work experience of the Center for Nanomaterial Science of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Himiya* [Bulletin of the Tomsk State University. Chemistry], 2017, No. 8, pp. 12–17. (In Russ.).

4. Kozlov P. V., Remizov M. B., Makarovskij R. A., Dement'eva I. I., Lupekha N. A., Zubrilovskij E. N., Kustov S. V., Miroshnichenko A. A. Osnovnye podhody, opyt i problemy pererabotki nakoplennoy v emkostyakh zhidkiy radioaktivnykh othodov slozhnogo himicheskogo sostava [The main approaches, experience and problems of processing liquid radioactive waste of complex chemical composition accumulated in containers]. *Radioaktivnye othody* [Radioactive waste], 2018, No. 4 (5), pp. 47–50. (In Russ.).
5. Nikolaev A. I., Britvin S. N., Yakovenchuk V. N., Mararica V. F., Ivanyuk G. Yu. *Sposob immobilizatsii radionuklidov iz zhidkiy radioaktivnykh othodov. Patent 2560407 Rossiyskaya Federatsiya No. 2014130757/05* [Method of immobilization of radionuclides from liquid radioactive waste. Patent 04407 Russian Federation. No. 2014130757/05]; zayavl. 24.07.14; opubl. 20.08.15, Byul. No. 23, 14 p.
6. Kozlov P. V., Markova D. V., Shajdullin S. M., Feoktistov K. A., Milyutin V. V., Egorin A. M. Rezul'taty ispytaniy sorbtsionnykh materialov dlya izvlecheniya radionuklidov tseziya iz shchelochnykh vysokoaktivnykh othodov Federal'nogo gosudarstvennogo unitarnogo predpriyatiya "PO "Mayak" [Test results of sorption materials for the extraction of cesium radionuclides from alkaline high-level waste of the Federal State Unitary Enterprise "PO "Mayak"]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Seriya: Tekhnicheskie nauki* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Technical Sciences], 2023, Vol. 14, No. 2, pp. 116–122. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.021. (In Russ.).

Информация об авторах

Д. В. Трунов — студент III курса;
Г. Д. Бузмарев — студент IV курса.

Information about the authors

D. V. Trunov — third-year Student;
G. D. Buzmarev — fourth-year Student.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 544.016
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.068

ДИФфуЗИОННОЕ И ИОНООБМЕННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НОВЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ

Наталья Геральдовна Тюрнина¹, Сергей Иванович Свиридов², Зоя Геральдовна Тюрнина³

^{1–3}Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

¹turnina.ng@iscras.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9410-8917>

²sviridov@iscras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1085-8900>

³turnina.zg@iscras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3134-7309>

Аннотация

Дан краткий обзор проводимых в Институте химии силикатов работ, посвящённых диффузионному и ионообменному формированию новых стеклообразных материалов и покрытий.

Ключевые слова:

ионный обмен, диффузия, силикатные стекла, ионообменное упрочнение

Благодарности:

работа выполнена в рамках государственного задания на НИР ИХС РАН (№ 1023032900385-8-1.4.3), субсидия Минобрнауки РФ.

Финансирование:

государственное задание на НИР ИХС РАН (№ 1023032900385-8-1.4.3), субсидия Минобрнауки РФ.

Для цитирования:

Тюрнина Н. Г., Свиридов С. И., Тюрнина З. Г. Диффузионное и ионообменное формирование новых стеклообразных материалов и покрытий // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 414–423. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.068.

Original article

DIFFUSION AND ION EXCHANGE FORMATION OF NEW GLASSY MATERIALS AND COATINGS

Natalia G. Tyurnina¹, Sergey I. Sviridov², Zoya G. Tyurnina³

^{1–3}I. V. Grebenshchikov Institute of Chemistry of Silicates of the RAS (ICS RAS), St. Petersburg, Russia

¹turnina.ng@iscras.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9410-8917>

²sviridov@iscras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1085-8900>

³turnina.zg@iscras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3134-7309>

Abstract

The paper presents a brief overview of the work carried out at the Institute of Silicate Chemistry, and devoted to the diffusion and ion exchange formation of new glassy materials and coatings.

Keywords:

Ion exchange, diffusion, silicate glasses, ion exchange hardening

Acknowledgements:

the work was performed within the framework of the state assignment for research of the ICS RAS (No. 1023032900385-8-1.4.3), a subsidy from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

Funding:

state assignment for research of the ICS RAS (No. 1023032900385-8-1.4.3), subsidy from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

For citation:

Tyurnina N. G., Sviridov S. I., Tyurnina Z. G. Diffusion and ion exchange formation of new glassy materials and coatings // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 414–423. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.068.

Введение

Важной задачей химии материалов является создание физико-химических основ получения композиционных, керамических, стеклообразных, полимерных, металлических материалов и покрытий с заданными свойствами и функциями. Метод диффузионного формирования является одним из способов получения новых стеклообразных материалов.

Диффузионные процессы лежат в основе многих физико-химических свойств стёкол и стеклообразующих расплавов. Кинетика гетерофазных реакций, процессов фазовой дифференциации, ионообменные свойства, удельная электропроводность и числа переноса, вязкость и ряд других свойств определяются в конечном итоге подвижностью катионов или анионных группировок.

Практическое использование диффузионных процессов в стеклообразных системах позволяет создавать новые неорганические материалы с заданными или улучшенными свойствами. Без понимания закономерностей диффузии в многокомпонентных оксидных системах, находящихся в твёрдом, высоковязком или расплавленном состоянии, невозможно решение задач, связанных с модификацией поверхности стекла, интенсификацией процессов ионообменного упрочнения и окрашивания стекла. Особо важно значение процессов диффузии при создании оптических сред с закономерным распределением показателя преломления — самофокусирующих волокон, планарных волноводов, переключателей, микролинз, дифракционных решёток, а также других элементов интегральной оптики, на базе которых возможно создание качественно новых устройств передачи, приёма, обработки и хранения информации.

Диффузионные процессы в оксидных стёклах и расплавах имеют существенное значение для технологии металлургических производств, при формировании стеклокерамических покрытий для защиты металлов от воздействия агрессивных сред. В ряду других задач, требующих изучения диффузии в оксидных стёклах, следует упомянуть проблему утилизации радиоактивных отходов, путём их стеклования. Проблемы геохимии и геохронологии послужили стимулом для изучения диффузии различных элементов в вулканических стёклах, базальте и других природных оксидных минералах.

Исследование процессов диффузии в ИХС РАН проводятся на протяжении более полувека.

Под руководством В. В. Моисеева методически изучен обмен щелочных ионов в системах *стекло — расплавленная соль*, процессов взаимодействия стеклообразных силикатных расплавов, а также распределение ионов в поверхностном слое стекла, прошедшего обменную обработку методом рентгеноэлектронной спектроскопии [1]. Полученные результаты нашли практическое применение и послужили основой для выработки рекомендаций по совершенствованию технологий ионообменного поверхностного упрочнения стекла, в частности, на технологической линии ионообменного упрочнения листового стекла на Мишеронском заводе «Пионер», получения градиентных оптических элементов, окрашенных стёкол. Так, в частности, был разработан метод получения окрашенных полупрозрачных изделий из стекла с повышенной химической стойкостью [2]. В 1980 г. за разработку ионообменного метода получения самофокусирующихся линз В. В. Моисеев был награждён золотой медалью ВДНХ СССР.

В 1961 г. В. В. Моисеев был ответственным исполнителем по теме «Разработка методов радиоактивационного анализа кремнезёма особой чистоты и кремния». В результате была разработана универсальная схема (методика) разделения 28 микропримесей для радиоактивационного определения примесей в полупроводниковых материалах, которая долгие годы оставалась одной из лучших в мире.

В 1974 г. по поручению АН СССР и Министерства стройматериалов В. А. Жабрев возглавил работу, посвящённую изучению диффузии в промышленных стёклах Саратовского завода технического стекла (связанную с разработкой промышленной технологии получения поверхностно окрашенных стёкол) и влияния электрического поля, связанного с разработкой промышленной технологии упрочнения листового стекла [3].

Совместно с Институтом стекла велись работы по выбору оптимальных режимов ионообменной обработки листового стекла, было получено два авторских свидетельства на раствор для обработки стеклоизделий и устройство для упрочнения стекла.

Изучение взаимодействия катионов в расплавленных силикатных стёклах позволило разработать метод получения градиентных оптических элементов (световодов) методом двойного тигля и плоских фокусирующихся линз.

В 1990-е гг. по заказу фирмы «Корнинг» (Corning) велись работы, направленные на разработку заглубленных волноводов методом ионного обмена под действием электрического поля.

Под руководством д-ра хим. наук С. И. Свиридова была изучена кинетика ионообменного взаимодействия стёкол с расплавами неорганических солей ионообменных процессов для большого числа обменивающихся катионов, составов стёкол и солевых расплавов, определены константы равновесия, коэффициенты селективности, рассчитаны энтальпии смешения, коэффициенты активности, другие термодинамические характеристики. Впервые изучен процесс равновесного обмена трёх щелочных катионов между стеклом и смесью расплавленных солей.

В результате систематического изучения диффузионных процессов в стёклах, основанного на применении радиоактивных изотопов, установлены факторы, определяющие диффузионную подвижность катионов, отличающихся размером и зарядом, в натриево-силикатных стёклах, содержащих добавки оксидов элементов I–IV групп Периодической системы Д. И. Менделеева (рис. 1).

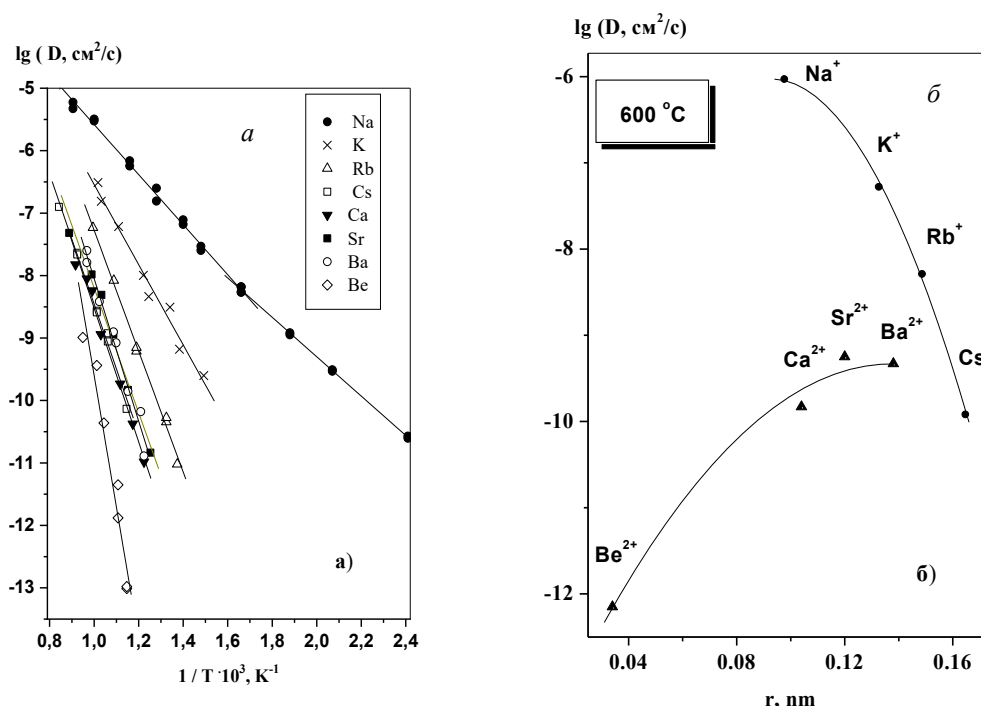


Рис. 1. Зависимость диффузионной подвижности одно- и двухзарядных катионов в стекле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,2\text{SnO} \cdot 2\text{SiO}_2$ от температуры (а) и величины ионного радиуса (б) [4]

Обоснована применимость ионообменных представлений для описания взаимной диффузии стеклообразующих расплавов с большими градиентами концентрации различных оксидов щелочных и щелочноземельных элементов (рис. 2). Исследованы процессы взаимодиффузии расплавов с градиентом концентрации элементов, образующих анионную матрицу стёкол. Обнаружено, что механизм взаимодействия расплавов с различной анионной матрицей не всегда определяется потоками компонентов с исходными градиентами.

Установлено, что характер взаимодействия силикатных расплавов с тремя подвижными катионами зависит от сочетания направления потоков диффундирующих катионов. Разработан метод описания многокомпонентной диффузии [5].

С целью диффузионного формирования стеклообразных материалов с закономерным распределением показателя преломления исследована кинетика взаимодействия натриево-силикатных стёкол с расплавами нитратов серебра, калия, рубидия, цезия и таллия в отсутствие и при наложении постоянного электрического поля. Проведение ионного обмена в постоянном электрическом поле не только увеличивает скорость процесса, но и позволяет получить распределение показателя преломления, которое невозможно получить обычным ионным обменом.

Получены систематические данные о влиянии напряжённости электрического поля, температуры и времени взаимодействия, о влиянии состава стекла и солевого расплава на закономерности формирования диффузионной зоны (рис. 3). Определены коэффициенты взаимной диффузии, значения электрической подвижности одновалентных катионов, параметры температурной зависимости [6].

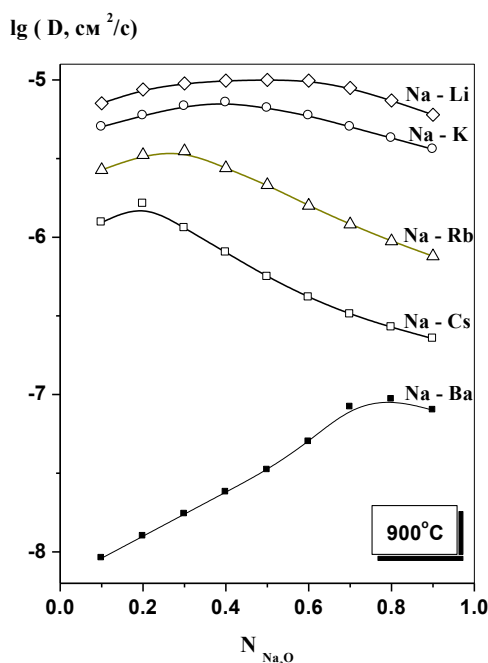


Рис. 2. Зависимость коэффициентов взаимодиффузии в системах $(30-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 65\text{SiO}_2$, $(25-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{R}_2\text{O} \cdot 75\text{SiO}_2$, ($\text{R} = \text{K}, \text{Rb}$ и Cs) и $(30-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{BaO} \cdot 5\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 65\text{SiO}_2$ [5]

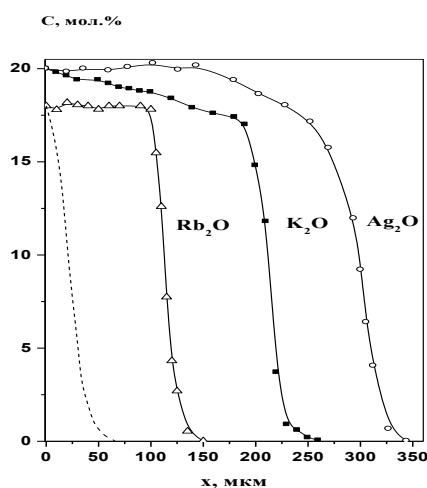


Рис. 3. Концентрационные профили оксидов серебра, калия и рубидия после взаимодействия стекла $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2$ с расплавами AgNO_3 , KNO_3 и RbNO_3 при наложении электрического поля напряжённостью 50 В/см. Время — 1 ч; T — 400 °С. Пунктирная линия — профиль K_2O в отсутствие поля

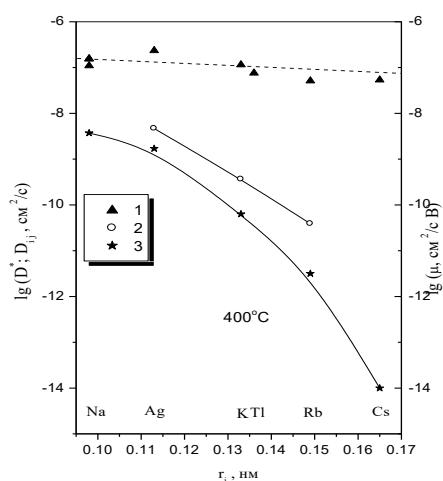


Рис. 4. Сопоставление величин электрической подвижности μ (1), коэффициентов взаимной диффузии D_{ij} для составов с равным содержанием обменивающихся катионов (2) и коэффициентов диффузии радиоактивных индикаторов D_i^* ^{22}Na , ^{110}Ag , ^{42}K , ^{87}Rb , ^{134}Cs (3) с ионными радиусами катионов

Установлено, что электрическая подвижность, в отличие от коэффициентов диффузии, не зависит от размера и химической природы катиона и определяется подвижностью ионов, входящих в состав исходного стекла (рис. 4). Модели, основанные на уравнение Нернста — Эйнштейна, не пригодны для описания кинетики формирования диффузионной зоны при электродиффузии, приводящей к существенному изменению химического состава [7–9].

Изучен процесс формирования боридных фаз на поверхности железа и титана в системе «оксидный расплав» — неорганический восстановитель — металл с целью развития теории реакционной диффузии и создания физико-химических основ получения нового поколения защитных стеклокерамических покрытий с промежуточным барьерным слоем (рис. 5). Установлено влияние температуры, состава оксидного расплава, химической природы восстановителя и типа кристаллической решётки металла на закономерности кинетики роста и структуру образующихся боридных фаз [10].

Непосредственное определение термодинамических характеристик смешанных стёкол и стеклообразующих расплавов методами ЭДС, масс-спектрометрии и калориметрии является очень трудоёмким. Это вызвано тем, что искомая величина — энтальпия смешения $\Delta H_{см}$ невелика по абсолютной величине и определяется как малая разность больших величин (энтальпия растворения, испарения и др.) Погрешность определения $\Delta H_{см}$ может в несколько раз превосходить её абсолютное значение.

Для определения термодинамических величин можно использовать метод, основанный на изучении ионообменного равновесия в системе *стеклообразующий расплав — расплавленная соль* и положениях модели регулярных растворов. Применимость приближения регулярных растворов к силикатным системам в твёрдом и расплавленном состоянии показана в литературе [12–14]. Так, в работе [11] исследовано ионообменное взаимодействие натриево-алюмосиликатных и натриево-галосиликатных расплавов со смесью расплавов хлоридов Na, Li, K, Rb, Cs, Ba. Установлено, что двухщелочные силикатные расплавы характеризуется отрицательными отклонениями от идеальности, тогда как силикатные расплавы, содержащие щелочной и щелочноземельный катионы, характеризуются заметными положительными отклонениями от идеальности (рис. 6) [11].

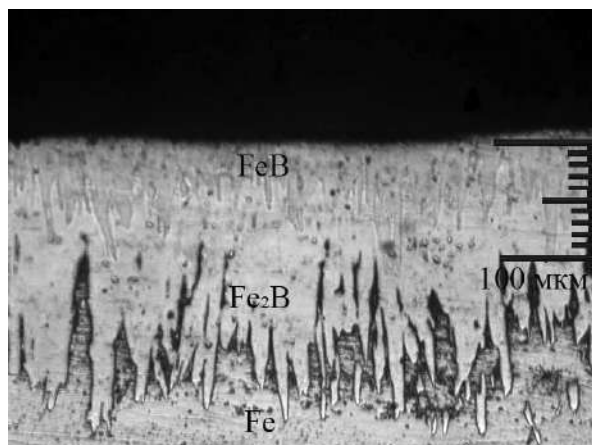


Рис. 5. Морфология боридных фаз на образцах железа, обработанных в расплаве $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с добавкой карбида бора. Время — 3 ч; температура — 1000 °C

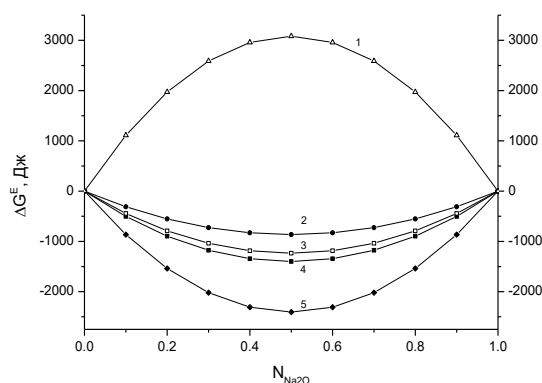


Рис. 6. Зависимость изменения избыточная свободных энергий ΔG^E от мольной доли натрия в стеклообразующих расплавах Na-Ba (1), Na-Li (2), Na-K (3), Na-Rb (4) и Na-Cs (5) от содержания Na_2O

Пористые стёкла и стекломатериалы представляют собой большой класс материалов, широко применяющихся в различных отраслях промышленности, в биотехнологиях, при производстве мембран, в медицине и фармацевтике, для изготовления газовых и химических сенсоров и датчиков, для длительного хранения жидких радиоактивных отходов.

В ИХС РАН для получения пористого стекла впервые был использован метод ионного обмена между щелочными катионами модельного стекла и расплавом солей. Данный эффект впервые был обнаружен в работе С. И. Свиридова [15].

Для формирования пористых стеклообразных материалов в работах [16, 17] было использовано модельное стекло состава $15\text{K}_2\text{O} \cdot 15\text{BaO} \cdot 70\text{SiO}_2$ (далее KBaSi). Ионообменная обработка пластин модельного стекла проводилась в расплавах нитрата NaNO_3 и LiNO_3 в интервале температур 300–500 °С при изотермической выдержке в течение 2–48 ч.

Было установлено, что при обработке стекла KBaSi в расплаве NaNO_3 на поверхности стекла происходит полная замена катионов K^+ на Na^+ и форма концентрационного профиля соответствует диффузионной кинетике, в случае с LiNO_3 происходит полная замена катионов K^+ и Ba^{2+} на Li^+ (рис. 7) [16], хотя из литературных данных известно, что двухвалентные катионы значительно замедляют диффузионные процессы [18]. Таким образом, происходит существенное изменение химического состава исходного модельного стекла и характер концентрационного профиля уже не соответствует диффузионной кинетике, наблюдаемой в случае с нитратом натрия.

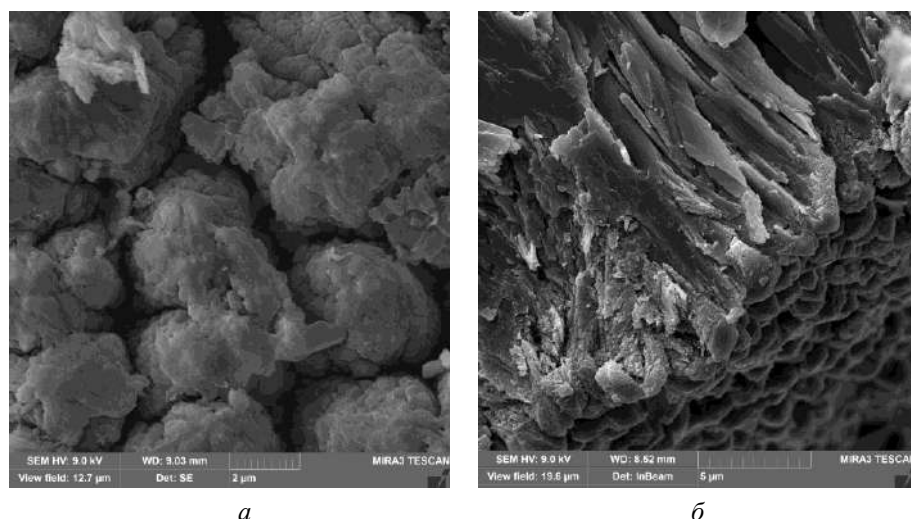


Рис. 7. Электронные микрофотографии поверхности стекла KBaSi после обработки в расплаве нитрата лития, температура — 500 °С, время — 4 ч (вид образца сверху (а) и на сломе (б))

Замена K^+ на Na^+ и Li^+ при неподвижной анионной матрице стекла связана с возникновением растягивающих напряжений, что приводит к образованию микротрещин. Проникновение солевого расплава в эти микротрещины является причиной аномально высокой глубины проникновения ионов натрия/лития в стекло, низкой химической устойчивости и необычного характера температурной зависимости удельной электропроводности. При температурах выше T_g , когда элементы кремнекислородной матрицы способны к изменению взаимного расположения, процесс ионообменного взаимодействия не зависит от направления потоков щелочных катионов.

На основе пористых стёкол также изготавливаются композиты, содержащие внедрённые магнетики. Такие материалы способны обладать намагничённостью в отсутствие внешнего магнитного поля. В современной технике широко применяются материалы с одновременно существующими типами упорядочения: ферромагнитным, сегнето-, пьезоэлектрическим, что позволяет преобразовать энергии переменного магнитного поля в электрическое поле и наоборот.

Для решения поставленных задач, связанных с формированием пористых стеклообразных материалов, было использовано модельное стекло состава $15\text{K}_2\text{O} \cdot 20\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 65\text{SiO}_2$ мол. % (далее KFeSi), предварительно синтезированное и отожжённое в муфельной печи. Ионообменная обработка пластин модельного стекла проводилась в расплавах нитрата NaNO_3 и LiNO_3 в интервале температур 350–450 °С при изотермической выдержке в течение 6–24 ч.

Причина наблюдаемых особенностей ионообменного процесса между стеклом $15\text{K}_2\text{O}-20\text{Fe}_2\text{O}_3-65\text{SiO}_2$ и расплавом солей (NaNO_3 , LiNO_3) состоит в том, что при температурах ниже температуры стеклования кремнекислородные группировки не могут изменять свою ориентацию и положение в пространстве. Замена щелочных катионов стекла на катионы с меньшим ионным радиусом r и, следовательно, с большей силой поля z/r^2 приводит при $T < T_g$ к возникновению растягивающих напряжений. Воздействие этих напряжений на микродефекты структуры стекла приводит к его разрушению с образованием локальных разрывов. Солевой расплав проникает в микротрещины и смещает границу раздела фаз вглубь от первоначальной поверхности раздела, увеличивая её площадь.

В процессе синтеза в закалённом и отожжённом стекле формируется кристаллическая фаза магнетита Fe_3O_4 , наличие которой свидетельствует о том, что стёкла обладают ферромагнитными свойствами, что подтверждается данными РФА. Таким образом, одним из главных преимуществ, заявленной технологии является то, что получаемые стёкла не требуют проведения никаких дополнительных термообработок для формирования в них магнитной фазы.

При взаимодействии калиевых железосиликатных стёкол с расплавами нитратов лития и натрия образуется стеклообразная матрица с полимодальным распределением пор в широком диапазоне размеров от 1 до 10 мкм в зависимости от условий проведения ионообменной обработки стекла в расплаве солей. Удельная поверхность образцов стёкол KFS, обработанных в NaNO_3 и LiNO_3 при 450°C в течение 9 ч, составляет 3,07 и 5,0 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно (рис. 8). Удельная пористость данных образцов составляет 0,033 $\text{см}^3/\text{г}$ для стекла, синтезированного в NaNO_3 , и 0,041 $\text{см}^3/\text{г}$ — в LiNO_3 .

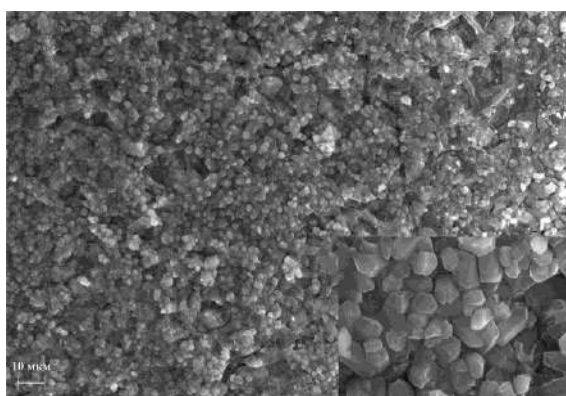


Рис. 8. СЭМ-микрофотографии стёкол KFS, обработанных в солевом расплаве LiNO_3 [16]

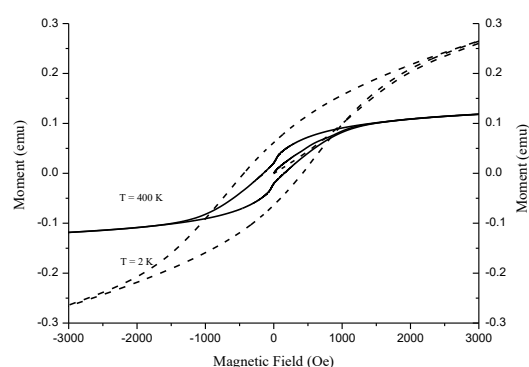


Рис. 9. Зависимость намагниченности от величины магнитного поля для образца KFS, обработанного в расплаве NaNO_3 при 450°C в течение 8 ч [16]

Стёкла после ионного обмена показывают схожую общую картину пористой структуры, но при этом образец, который обрабатывался в расплаве нитрата лития, имеет явную кристаллическую фазу, что подтверждается результатами РФА.

Измеренные зависимости намагниченности от величины магнитного поля в диапазоне магнитных полей от -90 до $+90$ кЭ указывают на наличие магнитного гистерезиса в исследуемых системах. На рис. 9 приведены зависимости для образца KFS, обработанного в расплаве NaNO_3 при температуре 450°C в течение 8 ч, при двух разных температурах (рис. 9).

Под руководством д-ра хим. наук И. А. Соколова в настоящее время проводятся исследования электро- и термостимулированных диффузионных процессов в щелочных фосфатных и силикатных ниобийсодержащих стёклах для описания воздействия фемтосекундного лазерного излучения на стеклообразные материалы при создании элементов градиентной оптики и лазерной записи.

Список источников

1. Моисеев В. В. Ионообменные свойства и строение стекла // Проблемы химии силикатов. Л.: Наука, 1974. С. 204–218.
2. Способ обработки поверхности стекла: а. с. 1303572 А1 СССР: МПК C03C 21/00 / Т. В. Пермякова [и др.] (СССР). № 3924125/29-33; заявл. 03.07.85; опубл. 15.04.87, Бюл. № 14. 3 с.
3. Жабрев В. А. Диффузионные процессы в стеклах и стеклообразующих расплавах. СПб., 1998. 188 с.
4. Свиридов С. И., Жабрев В. А. Диффузия одно- и двухзарядных катионов в натриевосиликатных стеклах в интервале 500–800 °С // Физика и химия стекла. 1985. Т. 11, № 5. С. 524–529.
5. Свиридов С. И., Елисеева Н. П. Взаимная диффузия катионов Na^+ , K^+ , и Ba^+ в силикатных расплавах // Физика и химия стекла. 1997. Т. 23, № 2. С. 212–232.
6. Жабрев В. А., Свиридов С. И. Диффузия ионов в оксидных стеклах и расплавах. 1. Библиография // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29, № 2. С. 210–229.
7. Свиридов С. И., Тюрнина З. Г., Тюрнина Н. Г. Электродиффузия ионов K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ и Ti^+ в натриевосиликатном стекле // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38, № 2. С. 230–237.
8. Свиридов С. И. Влияние состава солевого расплава на электродиффузию ионов калия в стекле $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33, № 6. С. 761–768.
9. Свиридов С. И., Елисеева Н. П. Электродиффузия ионов калия натриевосиликатном стекле // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32, № 6. С. 830–840.
10. Свиридов С. И., Тюрнина З. Г., Тюрнина Н. Г. Диффузионное формирование боридных фаз на поверхности железа // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36, № 3. С. 470–477.
11. Ионообменное взаимодействие стеклообразующих силикатных расплавов со смешанными расплавами хлоридов / С. И. Свиридов [и др.] // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44, № 2. С. 108–116.
12. Изучение процессов взаимодиффузии в натриевокалиевых силикатных расплавах / В. А. Жабрев [и др.] // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4, № 5. С. 597–599.
13. Термодинамические характеристики процесса обмена ионов в натриевосиликатных стеклах / В. В. Моисеев [и др.] // Физика и химия стекла. 1977. Т. 3, № 1. С. 22–28.
14. Свиридов С. И., Тюрнина З. Г., Тюрнина Н. Г. Энтальпии смешения двух щелочных стёкол и стёкол, содержащих щелочной и щелочноземельный катион // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34, № 5. С. 833–840.
15. Свиридов С. И. Диффузия в оксидных стеклах и расплавах. 2022. 309 с.
16. Ионообменное формирование стекол с пористой структурой / С. И. Свиридов [и др.] // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43, № 1. С. 41–49.
17. Параметры пористой структуры, образующейся в результате ионообменной обработки калиево-бариевого силикатного стекла в расплаве нитрата натрия / С. И. Свиридов [и др.] // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45, № 3, С. 1–3.
18. Лившиц В. Я., Марчук Е. А. Сравнительное исследование изменения показателя преломления при ионообменной взаимодиффузии в щелочносиликатных стёклах, содержащих оксид кальция, стронция, бария и титана // Физика и химия стекла. 1993. Т. 19, № 2. С. 337–342.

References

1. Moiseev V. V. Ionoobmennyye svoystva i stroenie stekla [Ion-exchange properties and structure of glass]. *Problemy himii silikatov* [Problems of silicate chemistry]. Leningrad, Nauka, 1974, pp. 204–218.
2. Permyakova T. V., Sokolova E. A., Moiseev V. V., Zelenina O. P., Kuznetsova I. N., Yarmolinskaya L. N. *Sposob obrabotki poverhnosti stekla. Avtorskoe svidetel'stvo 1303572 A1 SSSR: MPK C03C 21/00, No. 3924125/29-33* [Method of glass surface treatment. Copyright certificate 1303572 A1 USSR: IPC C03C 21/00, No. 3924125/29-33], yayavl. 03.07.85, opubl. 15.04.87, Byul. No. 14, 3 p.
3. Zhabrev V. A. *Diffuzionnyye processy v steklah i stekloobrazuyushchih rasplavah* [Diffusion processes in glasses and glass-forming melts]. St. Petersburg, 1998, 188 p.

4. Sviridov S. I., Zhabrev V. A. *Diffuziya odno- i dvuhzaryadnyh kationov v natrievosilikatnyh steklah v intervale 500–800 °S* [Diffusion of single- and double-charged cations in sodium silicate glasses in the range of 500–800 S]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 1985, Vol. 11, No. 5, pp. 524–529. (In Russ.).
5. Sviridov S. I., Eliseeva N. P. *Vzaimnaya diffuziya kationov Na^+ , K^+ , i Ba^+ v silikatnyh rasplavah* [Mutual diffusion of Na^+ , K^+ , and Ba^+ cations in silicate melts]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 1997, Vol. 23, No. 2, pp. 212–232. (In Russ.).
6. Zhabrev V. A., Sviridov S. I. *Diffuziya ionov v oksidnyh steklah i rasplavah. 1. Bibliografiya* [Ion diffusion in oxide glasses and melts. 1. Bibliography]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 2003, Vol. 29, No. 2, pp. 210–229. (In Russ.).
7. Sviridov S. I., Tyurnina Z. G., Tyurnina N. G. [Electrodifuziya of K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ and Ti^+ ions in sodium silicate glass]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 2012, Vol. 38, No. 2, pp. 230–237. (In Russ.).
8. Sviridov S. I. *Vliyanie sostava solevogo raspava na elektrodifuziyu ionov kaliya v stekle $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2$* [Influence of the composition of the salt melt on the electrodifuziya of potassium ions in glass $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2$]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 2007, Vol. 33, No. 6, pp. 761–768. (In Russ.).
9. Sviridov S. I., Eliseeva N. P. *Elektrodifuziya ionov kaliya natrievosilikatnom stekle* [Electrodifuziya of potassium ions in sodium silicate glass]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 2006, Vol. 32, No. 6, pp. 830–840. (In Russ.).
10. Sviridov S. I., Tyurnina Z. G., Tyurnina N. G. *Diffuzionnoe formirovanie boridnyh faz na poverhnosti zheleza* [Diffusion formation of boride phases on the iron surface]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 2010, Vol. 36, No. 3, pp. 382–387. (In Russ.).
11. Sviridov S. I., Tyurnina N. G., Tyurnina Z. G., Kurylenko L. N. *Ionoobmennoe vzaimodejstvie stekloobrazuyushchih silikatnyh rasplavov so smeshannymi rasplavami hloridov* [Ion-exchange interaction of glass-forming silicate melts with mixed chloride melts]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 2018, Vol. 44, No. 2, pp. 108–116. (In Russ.).
12. Zhabrev V. A., Moiseev V. V., Nekrasov A. A., Sviridov S. I. *Izuchenie processov vzaimnodifuzii v natrievokalievyyh silikatnyh rasplavah* [Study of mutual diffusion processes in sodium-potassium silicate melts]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 1978, Vol. 4, No. 5, pp. 597–599. (In Russ.).
13. Moiseev V. V., Permyakova T. V., Sheshukova G. E., Shultz M. M. *Termodinamicheskie karakteristiki processa obmena ionov v natrievosilikatnyh steklah* [Thermodynamic characteristics of the ion exchange process in sodium silicate glasses]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 1977, Vol. 3, No. 1, pp. 22–28. (In Russ.).
14. Sviridov S. I., Tyurnina Z. G., Tyurnina N. G. *Ental'pii smesheniya dvuh shchelochnyh styokol i styokol, soderzhashchih shchelochnoj i shchelochnozemel'nyj kation* [Enthalpy of mixing of two alkaline glasses and glasses containing alkaline and alkaline earth cation]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 2008, Vol. 34, No. 5, pp. 833–840. (In Russ.).
15. Sviridov S. I. *Diffuziya v oksidnyh steklah i rasplavah* [Diffusion in oxide glasses and melts]. 2022, 309 p.
16. Sviridov S. I., Tyurnina Z. G., Tyurnina N. G., Kryuchkova L. Yu., Vlasenko N. S. *Ionoobmennoe formirovanie stekol s poristoj strukturoj* [Ion-exchange formation of glasses with a porous structure]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 2017, Vol. 43, No. 1, pp. 41–49. (In Russ.).
17. Sviridov S. I., Tyurnina Z. G., Tyurnina N. G., Sirotov V. V. *Parametry poristoj struktury, obrazuyushchejsya v rezul'tate ionoobmennoj obrabotki kalievo-barievogo silikatnogo stekla v rasplave nitrata natriya* [Parameters of the porous structure formed as a result of ion exchange treatment of potassium-barium silicate glass in a sodium nitrate melt]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 2019, Vol. 45, No. 3, pp. 1–3. (In Russ.).

18. Livshits V. Ya., Marchuk E. A. Sravnitel'noe issledovanie izmeneniya pokazatelya prelomleniya pri ionoobmennoj vzaimodiffuzii v shchelochnosilikatnyh styoklah, sodержashchih oksid kal'ciya, stronciya, bariya i titana [Comparative study of changes in the refractive index during ion exchange diffusion in alkali silicate glasses containing calcium, strontium, barium and titanium oxide]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 1993, Vol. 19, No. 2, pp. 337–342.

Информация об авторах

Н. Г. Тюрни́на — кандидат химических наук, заместитель директора по научной работе;

С. И. Сви́ридов — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник;

З. Г. Тюрни́на — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

N. G. Tyurnina — PhD (Chemistry), Associate Director;

S. I. Sviridov — Dr. Sc. (Chemistry), Leading Researcher;

Z. G. Tyurnina — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 666.3; 666.3.019; 546.05; 535.8
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.069

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕТОДА СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

**Алена Владимировна Ульянова^{1✉}, Марина Олеговна Сенина²,
Антонина Борисовна Александрова³**

^{1–3}Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

¹ulianovaav@mail.ru✉

²snnmarina@rambler.ru

³aaleksanovantoni@gmail.com

Аннотация

Приведены результаты подготовки порошков для получения высокоплотного керамического материала на основе алюмомагниевого шпинели двумя методами: распылительным пиролизом из раствора солей нитратов алюминия и магния и термическим синтезом из осаждённого гидроксида алюминия и основного карбоната магния. Представлено наследование структуры от одного этапа технологии к другому. Рассмотрено влияние микроструктуры получаемых порошков на снижение температуры синтеза алюмомагниевого шпинели. Приведены значения плотности для образцов, полученных разными методами.

Ключевые слова:

алюмомагниевого шпинель, микроструктура, синтез, распылительный пиролиз, термический синтез

Для цитирования:

Ульянова А. В., Сенина М. О., Александрова А. Б. Исследование влияния метода синтеза на формирование микроструктуры алюмомагниевого шпинели // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 424–428. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.069.

Original article

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE SYNTHESIS METHOD ON THE FORMATION OF ALUMINA-MAGNESIUM SPINEL MICROSTRUCTURE

Alena V. Ulyanova^{1✉}, Marina O. Senina², Antonina B. Alexandrova³

^{1–3}D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

¹ulianovaav@mail.ru✉

²snnmarina@rambler.ru

³aaleksanovantoni@gmail.com

Abstract

The paper presents the results of preparation of powders for obtaining high-density ceramic material of magnesium aluminate spinel by two methods: spray pyrolysis from a solution of aluminum and magnesium nitrate salts and thermal synthesis from precipitated aluminum hydroxide and basic magnesium carbonate. The structure inheritance from one technology step to another is presented. The influence of the microstructure of the obtained powders on the reduction of the synthesis temperature of magnesium aluminate spinel is considered. The values of density for samples obtained by different methods are given.

Keywords:

aluminum-magnesium spinel, microstructure, synthesis, spray pyrolysis, thermal synthesis

For citation:

Ulyanova A. V., Senina M. O., Alexandrova A. B. Study of the influence of the synthesis method on the formation of alumina-magnesium spinel microstructure // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 424–428. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.069.

Введение

Основными факторами, влияющими на производство прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели, являются строение и дисперсность исходных порошков, тип примесей или специально введённых добавок, а также способ получения прекурсора и метод синтеза. Для получения мелкодисперсных порошков используют химические методы подготовки шихты, такие как золь-гель технология [1], криохимический метод [2], химическое осаждение [2–5], spray-пиролиз [6]. Размер получаемых кристаллитов на этом этапе чрезвычайно важен, так как в дальнейшем больший

размер зёрен может спровоцировать усиленный и неконтролируемый рост зёрен, что скажется на плотности получаемого изделия. Чем меньше размер зёрен и меньше остаточной пористости в спечённом материале, тем больше вероятность получить на выходе прочную и прозрачную керамику [7–9]. В работе [9] исследовали положительное влияние механохимического стимулированного синтеза на плотность получаемого материала, спекаемого при помощи горячего изостатического прессования.

Целью данной работы являлось сравнение влияния методов синтеза для получения высокодисперсных порошков алюмомагниевого шпинели в условиях вакуумного обжига.

Материалы и методы

Для получения прекурсора, а затем и порошка алюмомагниевого шпинели использовали методы распылительного пиролиза (обозначим методом 1) и термического синтеза (обозначим методом 2). В первом случае использовали 10 %-й раствор солей нитрата магния и нитрата алюминия с добавлением минерализатора, который распылялся в реактор, где температура достигала 1000 °С. Во втором случае (термолиз) синтезировали порошок алюмомагниевого шпинели из смеси гидроксида алюминия и основного карбоната магния (взятых в стехиометрическом соотношении в пересчёте на оксиды). Прекурсор получали из концентрированного раствора соли нитрата алюминия, методом обратного осаждения получали гидроксид алюминия, который в дальнейшем смешивали в планетарной мельнице с основным карбонатом магния. Геометрические параметры полученных частиц определяли при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Для исследования термических свойств использовали данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Фазовый состав полученных порошков подтверждали рентгенофазовым анализом (РФА). Форму и размер частиц описывали при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Для улучшения интенсификации спекания материала вводили добавку оксида галлия в виде $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Спекание проводили в среде вакуума.

Результаты исследований

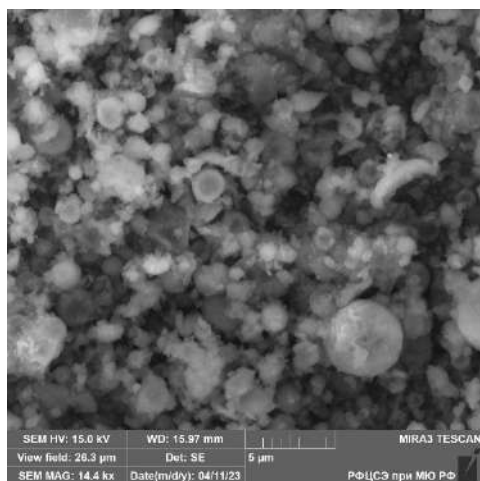


Рис. 1. СЭМ порошков, полученных распылительным пиролизом

Фотография микроструктуры полученных порошков представлена на рис. 1. Порошки прекурсора, получаемые распылительным пиролизом, имеют преимущественно сферическую форму частиц размером от 0,2 до 4 мкм (см. рис. 1), что характерно для такого метода получения.

По данным рентгенофазового анализа, в состав соединения, полученного в случае распылительного пиролиза, входили сложные гидроксиды алюминия и магния, гидроксид алюминия и алюмомагниевого шпинели. Это свидетельствует о неполноте прошедшего в реакторе синтеза. Поэтому были изучены дифференциальные кривые (ДСК) для прекурсоров алюмомагниевого шпинели. Для порошка, полученного методом распылительного пиролиза, выбрана температура синтеза — 1100 °С, тогда из порошка, полученного по методу 2, фаза алюмомагниевого шпинели образуется при температуре 1150 °С (рис. 2). Выдержка при указанных выше терморежимах составляла 1 ч для полноты процесса шпинелеобразования. В результате в обоих случаях была получена единственная фаза АМШ.

Полученные порошки шпинели исследовали на электронном сканирующем микроскопе. На рис. 3а представлена фотография микроструктуры шпинели, получаемой *spra*u-пиролизом, сферическая форма частиц наследуется, размер зёрен составляет менее 0,2 мкм, но имеются отдельные сферы до 3 мкм и агломераты до 5 мкм. Микроструктура шпинели, полученной термическим синтезом, имеет преимущественно октаэдрические частицы размером от 0,2 до 7 мкм (рис. 3б).

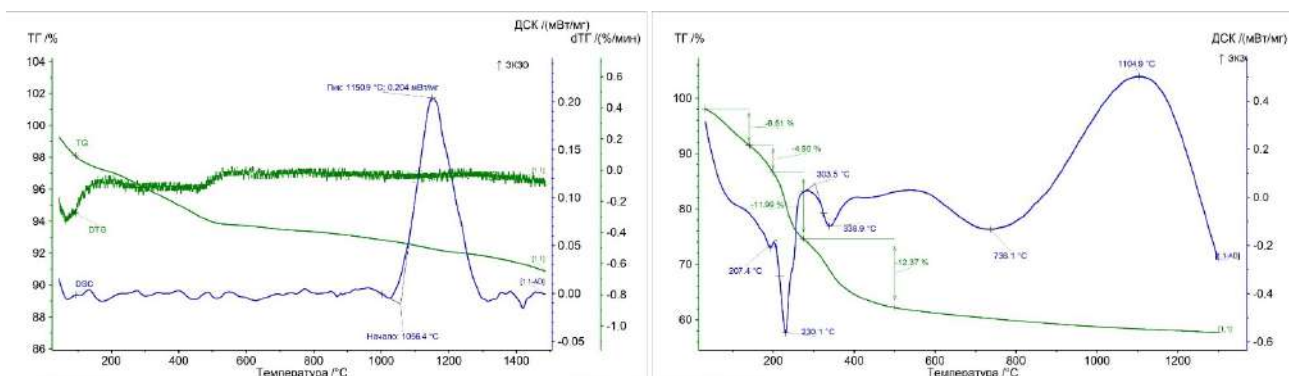


Рис. 2. ДСК прекурсоров MgAl_2O_4 после распылительного пиролиза (слева), для смеси гидроксида алюминия и основного карбоната магния (справа)

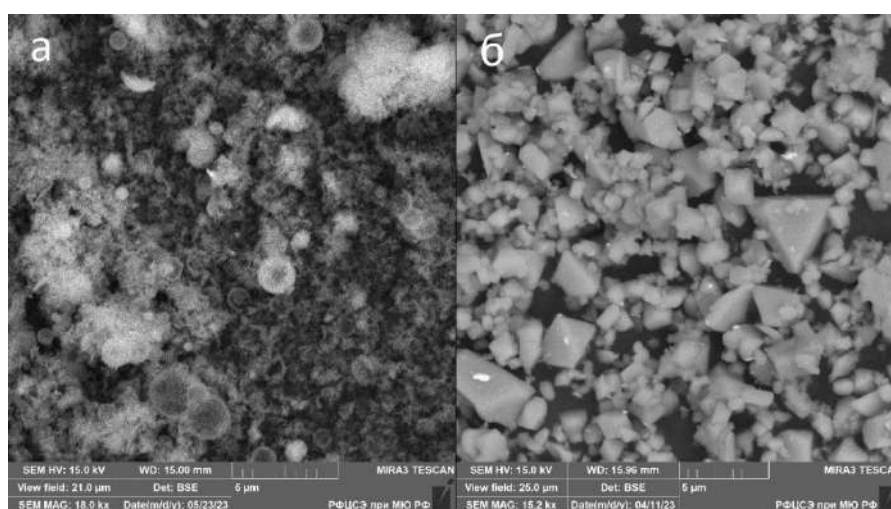


Рис. 3. Фотографии микроструктуры порошков, полученных первым (а) и вторым (б) методом после обработки при температуре 1100 °C (а) и 1150 °C (б)

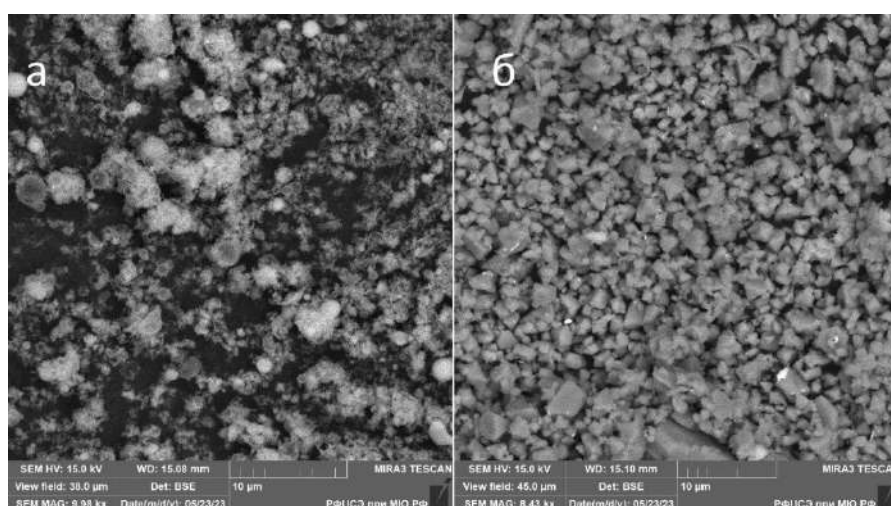


Рис. 4. Фотографии микроструктуры порошков алюмомагниевого шпинели с добавкой, полученных первым (а) и вторым (б) методами

В порошки шпинели вводили октогидрат нитрата галлия. На основании полученных данных ДСК для этих составов проводили синтез твёрдых растворов при температуре 1100 и 500 °С для шпинели, полученной первым и вторым методом соответственно. На фотографии (рис. 4) представлены микроструктуры алюмомагниево-галлиево-оксидной шпинели с добавкой оксида галлия. Форма частиц сохранилась, однако в случае распылительного пиролиза (рис. 4а) более узкий диапазон размеров зёрен и агломератов от 0,1 до 5 мкм, тогда как в другом случае (метод 2) размер частиц варьируется от 0,2 до 10 мкм (рис. 4, б).

Из полученных составов формовали образцы и обжигали в среде вакуума. Эти образцы имели плотность 3,57 (метод 1) и 3,55 г/см³ (метод 2).

Выводы

Исследовано влияние двух методов синтеза на формирование микроструктуры и температуры синтеза алюмомагниево-галлиево-оксидной шпинели. Показано наследование микроструктуры в технологии получения порошков для производства высокоплотной керамики на основе MgAl_2O_4 . Более высокоплотный материал наблюдается в случае получения прекурсора распылительным пиролизом, что, вероятно, связано с отсутствием высокоскоростного роста отдельных (крупных) зёрен из-за мелкодисперсности порошка. Однако температура образования твёрдых растворов существенно ниже при получении алюмомагниево-галлиево-оксидной шпинели термическим синтезом.

Список источников

1. Файков П. П. Синтез и спекаемость порошков в системе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, полученных золь-гель методом: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11. М., 2007. 165 с.
2. Лукин Е. С. Теоретические основы получения и технология оптически прозрачной керамики: учеб. пособие. М.: МХТИ, 1982. С. 36.
3. Мамонова Д. В. Синтез и исследование свойств наночастиц сложных оксидов на примере алюмоиттриевого граната и феррита висмута: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21. СПб., 2015. 136 с.
4. Низкотемпературный синтез магний-алюминиевой шпинели / Е. Г. Ледовская [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. 2006. № 1. С. 160–163.
5. Галимов Г. Г., Сидоров А. Ю., Никифоров А. А. Исследование влияния разницы температур разложения исходных соединений до оксидов магния и алюминия на интенсивность реакции образования шпинели // Огнеупоры и техническая керамика. 2014. № 9. С. 21–26.
6. Карагедов Г. Р. Механохимически стимулированный синтез алюмомагниево-галлиево-оксидной шпинели и её низкотемпературное спекание в плотную керамику // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. №1. С. 10–17.
7. Технология, свойства и применение оптически прозрачной оксидной керамики: перспективы развития / Н. А. Попова [и др.] // Конструкции из композиционных материалов. 2015. №3. С. 24–36.
8. Белых Г. И., Грицын В. Т., Удалова Л. В. Структурные и механические свойства оптической керамики из магний-алюминиевой шпинели // Вопросы атомной науки и техники. 2004. № 3. С. 101–107.
9. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. VI. Получение оптически прозрачных оксидных керамических материалов // Огнеупоры и техническая керамика. 1997. № 7. С. 4–10.

References

1. Faikov P. P. *Sintez i spekaemost' poroshkov v sisteme $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, poluchennykh zol'-gel' metodom*. Diss. cand. tekhn. nauk. [Synthesis and sinterability of powders in the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ system obtained by sol-gel method. PhD (Engineering) diss.]. Moscow, 2007, 165 p.
2. Lukin E. S. *Teoreticheskie osnovy polucheniya i tekhnologiya opticheski prozrachnoj keramiki* [Theoretical bases of obtaining and technology of optically transparent ceramics]. Moscow, 1982, pp. 36.

3. Mamonova D. V. *Sintez i issledovanie svojstv nanochastic slozhnykh oksidov na primere alyumoittrivogo granata i ferrita vismuta*. Diss. cand. him. nauk. [Synthesis and investigation of properties of nanoparticles of complex oxides on the example of alumina-iodotrium garnet and bismuth ferrite. PhD (Chemistry) diss.]. St. Petersburg, 2015, 136 p.
4. Ledovskaya E. G., Gabelkov S. V., Litvinenko L. M., Logvinkov D. S., Mironova A. G., Odeychuk M. A., Poltavtsev N. S., Tarasov R. V. Nizkotemperaturnyj sintez magnij-alyuminievoj shpineli [Low-temperature synthesis of magnesium-aluminum spinel]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhnika* [Issues of atomic science and technology], 2006, No. 1, pp. 160–163. (In Russ.).
5. Galimov G. G., Sidorov A. Yu., Nikiforov A. A. Issledovanie vliyaniya raznicy temperatur razlozheniya iskhodnykh soedinenij do oksidov magniya i alyuminiya na intensivnost' reakcii obrazovaniya shpineli [Investigation of the influence of temperature difference of decomposition of initial compounds to magnesium and aluminum oxides on the intensity of the reaction of spinel formation]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and technical ceramics], 2014, No. 9, pp. 21–26. (In Russ.).
6. Karagedov G. R. Mekhanohimicheski stimulirovannyj sintez alyumomagnievoj shpineli i eyo nizkotemperaturnoe spekanie v plotnuyu keramiku [Mechanochemically stimulated synthesis of aluminomagnesium spinel and its low-temperature sintering into dense ceramics]. *Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya* [Chemistry in the interests of sustainable development], 2020, No. 1, pp. 10–17. (In Russ.).
7. Popova N. A., Glazachev V. S., Pavlyukova L. T., Kulikov N. A. Tekhnologiya, svojstva i primeneniye opticheski prozrachnoj oksidnoj keramiki: perspektivy razvitiya [Technology, properties and application of optically transparent oxide ceramics: development prospects]. *Konstrukcii iz kompozicionnykh materialov* [Constructions from composite materials], 2015, No. 3, pp. 24–36. (In Russ.).
8. Belykh G. I., Gritsynv V. T., Udalova L. V. Strukturnye i mekhanicheskie svojstva opticheskoy keramiki iz magnij-alyuminievoj shpineli [Structural and mechanical properties of optical ceramics from magnesium-aluminum spinel]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki* [Voprosy atomnoy nauki i tekhnika], 2004, No. 3, pp. 101–107. (In Russ.).
9. Lukin E. S. Sovremennaya vysokoplotnaya oksidnaya keramika s reguliruemoj mikrostrukturuj. Ch. VI. Poluchenie opticheski prozrachnykh oksidnykh keramicheskikh materialov [Modern high-density oxide ceramics with the regulated microstructure. Ch. VI. Preparation of Optically Transparent Oxide Ceramic Materials]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and Technical Ceramics], 1997, No. 7, pp. 4–10. (In Russ.).

Информация об авторах

А. В. Ульянова — аспирант;

М. О. Сенина — кандидат технических наук, доцент;

А. Б. Александрова — магистрант.

Information about the authors

A. V. Ulyanova — Postgraduate Student;

M. O. Senina — PhD (Engineering), Associate Professor;

A. B. Alexandrova — Master's Degree Student.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 678.7.095.26
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.070

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМОВ ПРОЦЕССА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННОГО ФОТОПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ ЛАЗЕРНОЙ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ

Виктория Богуславовна Ходер¹, Елена Ивановна Кордикова², Галина Николаевна Дьякова³

^{1–3}Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

¹vh58998673194@gmail.com

²kordikova@tut.by

³kravhchn@gmail.com

Аннотация

Рассмотрены результаты исследования композиционного материала на основе фотополимерной смолы Clear Resin V4 (Formlabs) и измельчённых отверждённых отходов с размером частиц 40–50 мкм и содержанием 10 мас. %. Изучено влияние температуры печати (23 и 32 °C) и времени дополнительной обработки ультрафиолетовым (УФ) излучением при температуре 60 °C на упруго-прочностные характеристики и структуру конечного изделия.

Увеличение температуры печати и обработка УФ-излучением улучшает упруго-прочностные свойства при этом выдержка более 75 мин нецелесообразна. Микроскопическим методом установлены дефекты, возникающие при изменении параметров печати. Даны рекомендации по температурным режимам технологического процесса.

Ключевые слова:

аддитивные технологии, фотополимеризация в ванне, лазерная стереолитография, фотополимерные материалы, композиционный материал, предел прочности, упруго-прочностные характеристики, микроструктура

Финансирование:

работа выполнена при поддержке республиканского бюджета в рамках гранта Министерства образования Республики Беларусь на 2024 г. ГБ 24-037.

Для цитирования:

Ходер В. Б., Кордикова Е. И., Дьякова Г. Н. Влияние температурных режимов процесса на характеристики композиционного фотополимерного материала для технологии лазерной стереолитографии // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 429–434. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.070.

Original article

THE EFFECT OF PROCESS TEMPERATURE CONDITIONS ON THE CHARACTERISTICS OF COMPOSITE PHOTOPOLYMER MATERIAL FOR LASER STEREOLITHOGRAPHY TECHNOLOGY

Viktoryia B. Khodzer¹, Elena I. Kordikova², Galina N. Dyakova³

^{1–3}Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

¹vh58998673194@gmail.com

²kordikova@tut.by

³kravhchn@gmail.com

Abstract

The article considers the results of a study of a composite material based on Clear Resin V4 photopolymer resin (Formlabs) and crushed cured waste with a particle size of 40–50 microns and a content of 10 wt. %. The influence of printing temperature (23 and 32 °C) and the time of additional treatment with ultraviolet (UV) radiation at a temperature of 60 °C on elastic strength characteristics and the structure of the final product.

Increasing the printing temperature and UV treatment improves the elastic-strength properties, while an exposure time of more than 75 minutes is not advisable. Microscopic methods have been used to identify defects that occur when printing parameters are changed. Recommendations on the temperature conditions of the technological process are given.

Keywords:

additive technologies, photopolymerization in a bath, laser stereolithography, photopolymer materials, composite material, tensile strength, elastic-strength characteristics, microstructure

Funding:

the work was carried out with the support of the republican budget within the framework of a grant from the Ministry of Education of the Republic of Belarus for 2024 GB 24-037.

For citation:

Khoder V. B., Kordikova E. I., Dyakova G. N. The effect of process temperature conditions on the characteristics of composite photopolymer material for laser stereolithography technology // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 429–434. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.070.

Введение

Благодаря быстрому развитию в последние десятилетия промышленного сектора и внедрению инновационных разработок в мире активно обсуждается прохождение процессов четвёртой промышленной революции и их след в различных областях производства, в том числе с применением аддитивных технологий [1]. В первую очередь особое внимание к аддитивному производству обусловлено устоявшейся тенденцией развития и подтверждением ежегодных прогнозов на мировом рынке в промышленных и потребительских областях [2–5].

Мировое исследовательское сообщество, совершив широкий спектр открытий в области материалов, процессов, программного обеспечения и оборудования, расширило области применения аддитивного производства, тем самым обозначив основным направлением развития прямое производство функциональных продуктов конечного назначения [6], что выявило необходимость в разработке новых и модернизации имеющихся материалов в области создания композиционных систем с использованием различного рода наполнителей, в том числе вторичных материалов.

В большом разнообразии имеющихся технологий одним из наиболее перспективных методов производства функциональных изделий является метод лазерной стереолитографии (SLA) [7], что подразумевает под собой послойное фотоотверждение жидкой акрилатной или эпоксиакрилатной смолы при воздействии на неё источника УФ-излучения [8].

В состав композиции могут входить мономеры, олигомеры, фотоинициаторы, наполнители и различные виды добавок, при этом каждый из компонентов обеспечивает реологические и физические свойства неотверждённой и физико-механические свойства отверждённой систем. Наличие и массовая доля тех или иных компонентов позволяют получить материалы с улучшенными свойствами, продлить сроки хранения или повлиять на технологические особенности материала, а введение различного рода наполнителей даёт возможность изменить физико-механические, электрические, тепловые и прочие характеристики [8–9].

К основным этапам аддитивного производства методом лазерной стереолитографии относят непосредственно печать изделия, промывку и его постобработку ультрафиолетовым излучением для достижения максимальных характеристик композиции. Основными движущими силами процесса полимеризации на этапах печати и постобработки, помимо облучения УФ-излучением, являются эффект Троммсдорфа и термический автокатализ [10]. Каждое из представленных явлений имеет сложную природу и является важным аспектом эффективного прохождения реакции фотополимеризации. Одним из наиболее эффективных методов регулирования данных явлений в уже готовых фотополимерных системах выступают температурные режимы.

Повышение температуры полимерной системы в результате прохождения реакций фотополимеризации приводит к ускорению движения макромолекул, а наличие дополнительной поступающей тепловой энергии способствует ускорению образования свободных радикалов и сшивки. Однако самопроизвольное ускорение процессов полимеризации выше необходимого может являться причиной появления дефектов и приводить к нарушению образования межслоевых связей. Именно данный фактор обуславливает необходимость изучения влияния температурных режимов на физико-механические характеристики готовых изделий при разработке новых композиционных материалов.

Цель данной работы — исследование влияния температурных режимов процесса лазерной стереолитографии на конечные упруго-прочностные характеристики композиционного материала на основе фотополимерной смолы с добавлением наполнителя в виде измельчённых отходов SLA-технологии.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования выступала композиционная система на основе фотополимерной смолы Clear Resin V4 (Formlabs), наполненная отверждёнными и механически измельчёнными отходами от технологического процесса той же смолы с размером частиц 40–50 мкм и содержанием 10 мас. %.

Смешение композиции проводилось механическим методом, путём получения концентрированной суспензии (пасты) через введение наполнителя в соотношении 1:1 и дальнейшего разбавления матричным материалом.

Печать образцов проводили на стереолитографическом принтере Form 2 от Formlabs с толщиной слоя 100 мкм и расположением на рабочей поверхности под углом 45° к трём осям координат. Поддержки образцов настраивались таким образом, чтобы избежать дефектов печати и их влияния на конечный результат эксперимента. Печать проводили в двух режимах: 1) с автоматизированным нагревом до 32°C и 2) в экспериментальном — без нагрева при комнатной температуре (23°C). Однако при оценке результатов следует учитывать фактор саморазогрева композиции при прохождении процесса.

Напечатанные образцы подвергались промывке в камере FormWash изопропиловым спиртом в течение 30 мин. Постобработку УФ-излучением проводили на машине доотверждения FormCure при температуре 60°C в течение 30, 60, 75, 90 и 120 мин.

Для изучения влияния температурных режимов на упруго-прочностные характеристики при растяжении применяли образцы типа 1А по ГОСТ 11262-2017, который соответствует ASTM D638-14, рекомендованному в технической документации производителя Formlabs. Испытания проводили на разрывной машине MTS Critarion 43.504 с автоматической записью данных. За результат экспериментальных исследований принимали среднее арифметическое не менее пяти параллельных измерений.

Структуру полученной композиции исследовали методами визуального анализа и оптической микроскопии на металлографическом микроскопе Altami MET 5C (РФ).

Результаты исследований

Полученные в ходе исследования результаты представлены в виде графиков зависимости предела прочности и модуля упругости отверждённой композиции в зависимости от температуры печати и времени постобработки УФ-излучением при установленной температуре 60°C (рис. 1).

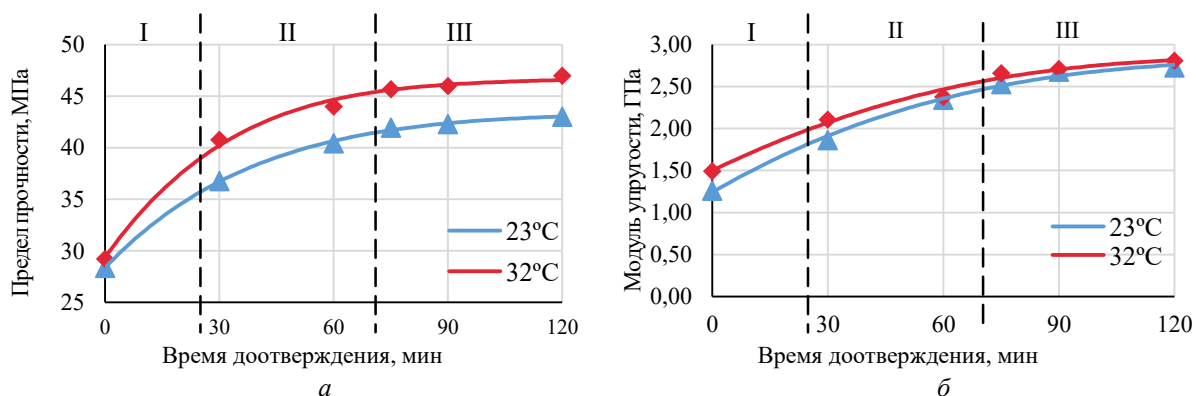


Рис. 1. Графики зависимости предела прочности (а) и модуля упругости (б) от температуры печати и времени ультрафиолетовой обработки при температуре 60°C (пояснения в тексте)

Как следует из рис. 1, графики зависимости упруго-прочностных характеристик от времени дополнительной обработки УФ-излучением при температуре 60°C имеют условное разделение на три зоны: участок активного роста характеристик (зона I), который замедляется после 30 мин

постобработки (зона II) и выходит на условное плато с изменением показателей в диапазоне 1–3 % после 75 мин. Исследование времени дополнительной засветки УФ-излучением показало, что продолжительность постобработки выше 75 мин является малоэффективной и нецелесообразной.

Результаты эксперимента (см. рис. 1) показывают, что печать при повышенной температуре приводит к улучшению упруго-прочностных характеристик. Характер зависимости соответствует тенденции, определённой производителем Formlabs для ненаполненной системы [11], при этом значительное изменение свойств при печати без дополнительного нагрева и с нагревом до 32 °C наблюдается в области 30–60 мин (зона II) для предела прочности (рис. 1а) — на 10 % и в области 0–30 мин (зона I) для модуля упругости (рис. 1б) — на 19 %.

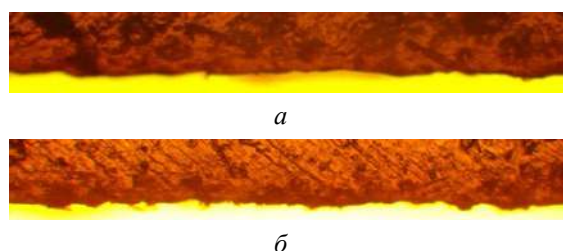


Рис. 2. Поверхность образцов при печати без нагрева (а) и при повышенной температуре 35 °C (б)

Исследование боковой поверхности напечатанных образцов выявило, что при печати с температурой 35 °C наблюдается более выраженная игольчатая шероховатость (рис. 2б).

В ряде образцов, напечатанных при температуре 35 °C, выявлено наличие внутренних дефектов в виде закрытых раковин (рис. 3).

В результате проведения эксперимента отмечено, что данный дефект наблюдается в 2 % образцов, изготовленных при повышенных температурах. Причинами проявления такого эффекта в материале могут являться закипание фотоинициирующего компонента или обрыв цепи

в результате окклюзии при чрезмерно высокой скорости прохождения реакции фотополимеризации в материале, что обуславливается повышением характеристик оптической проводимости при введении наполнителя в систему [12].

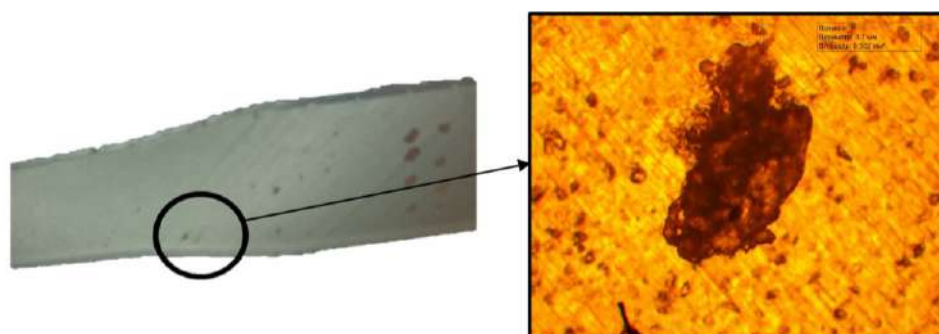


Рис. 3. Дефекты образцов при повышенной температуре печати

Выводы

Определены упруго-прочностные характеристики фотополимерной композиции при различных температурных режимах изготовления образцов и продолжительности постобработки УФ-излучением при установленной температуре.

Показано, что изменение температуры печати с 23 до 32 °C повышает предел прочности и модуль упругости при растяжении материала на 10 и 19 % соответственно, при этом увеличение времени постобработки более 75 мин приводит к незначительному росту физико-механических характеристик (1–3 %) и является неэффективным.

Отмечается, что изменение температурных режимов незначительно сказывается на структуре материала, а печать при повышенных температурах приводит к периодическому появлению дефектов (до 2 %), что несущественно по отношению к значительному повышению физико-механических характеристик.

Для фотополимерной композиционной системы с содержанием наполнителя 10 мас. % оптимальными параметрами технологического процесса в исследуемом диапазоне являются печать при температуре 32 °С и постобработка в течение 75 мин при температуре 60 °С.

Список источников

1. The Role of Additive Manufacturing in the Era of Industry 4.0 / U. M. Dilberoglu [et al.] // *Procedia Manuf.* 2017. Vol. 11. P. 545–554.
2. Анализ рынка 3D-печати: глобальный обзор / А. Глава. 2024. 110 с.
3. Токарев Б. Е. Анализ рынка 3D-принтеров: состояние и перспективы // *Практический маркетинг.* 2014. № 3 (205). С. 3–10.
4. Jiménez M., Romero L., Domínguez I. A. Additive manufacturing technologies: An overview about 3D printing methods and future prospects // *Hindawi Complexity.* 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/9656938>.
5. Токарев Б. Е., Токарев Р. Б. Анализ технологий рынка 3D-печати: два года спустя // *Наукоеведение: интернет-журнал.* 2016. Т. 8, № 1. URL: <http://naukovedenie.ru/PDF/28EVN116.pdf> (дата обращения: 22.02.2024). doi:10.15862/28EVN116.
6. Guo N., Leu M. Additive Manufacturing: Technology, Applications and Research Needs // *Frontiers of Mechanical Engineering.* 2013. Vol. 8 (3). P. 2015–243.
7. Ходер В. Б., Кордикова Е. И., Дьякова Г. Н. Наполненные фотополимерные композиции для 3D-печати методом стереолитографии (обзор) // *Труды БГТУ: Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология.* 2022. № 1 (253). С. 27–32.
8. Гибсон Я., Розен Д., Стакер Б. Технологии аддитивного производства. Трёхмерная печать, быстрое прототипирование и прямое цифровое производство. М.: Техносфера, 2016. 656 с.
9. Фотоотверждаемые акрилатные композиции (обзор) / И. А. Сарычев [и др.] // *Труды ВИАМ.* 2022. № 9 (115). С. 68–82.
10. Petko F., Świeży A., Ortyl J. Photoinitiating systems and kinetics of frontal photopolymerization processes — the prospects for efficient preparation of composites and thick 3D structures // *Polym. Chem.* 2021. Vol. 12 (32). P. 4593–4612.
11. Zgurlis Z. How Mechanical Properties of Stereolithography 3D Prints are Affected by UV Curing // *Formlabs White Paper.* 2017. 11 p.
12. Ходер В. Б., Кордикова Е. И., Дьякова Г. Н. Исследование влияния вязкости композиции на технологические характеристики лазерной стереолитографии // *Технологическая независимость и конкурентоспособность Союзного государства, стран СНГ, ЕАЭС и ШОС: сб. ст. VI Междунар. науч.-техн. конф. «Минские научные чтения — 2023» (г. Минск, 6-8 декабря 2023 г.): в 3 т. Т. 2. Минск: БГТУ, 2023. С. 414–419.*

References

1. Dilberoglu U. M., Gharehpapagh B., Yaman U., Dolen, M. The Role of Additive Manufacturing in the Era of Industry 4.0. *Procedia Manufacturing*, 2017, Vol. 11, pp. 545–554.
2. 3D Printing Market Analysis: Global Overview. A. Chapt. 2024, 110 p.
3. Tokarev B. E. Analiz rynka 3D-printerov: sostoyanie i perspektivy [Analysis of the 3D printer market: state and prospects]. *Prakticheskij marketing* [Practical market], 2014, No. 3, pp. 3–10. (In Russ.).
4. Jiménez M., Romero L., Domínguez I. A. Additive manufacturing technologies: An overview about 3D printing methods and future prospects. *Hindawi Complexity.* 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/9656938>.
5. Tokarev B. E., Tokarev R. B. Analiz tehnologij rynka 3D pechati: dva goda spustya [Analysis of 3D printing market technologies: two years later]. *Naukovedenie* [Science Studies], 2016, Vol. 8, No. 1. (In Russ.). Available at: <http://naukovedenie.ru/PDF/28EVN116.pdf> (accessed 22.02.2024). doi:10.15862/28EVN116.
6. Guo N., Leu M. Additive Manufacturing: Technology, Applications and Research Needs. *Frontiers of Mechanical Engineering*, 2013. Vol. 8, No 3, pp. 2015–243.

7. Khoder V. B., Kordikova E. I., Dyakova H. N. Napolnennye fotopolimernye kompozicii dlya 3D-pechati metodom stereolitografii (obzor) [Filled photopolymer compositions for 3D printing by stereolithography method (overview)]. *Trudy BGTU: Ser. 2, Himicheskie tehnologii, biotehnologii, geoekologiya* [Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology], 2022, No. 1 (253), pp. 27–32 (In Russ.).
8. Gibson Ya., Rosen D., Stocker B. *Tehnologii additivnogo proizvodstva. Trehmernaya pechat, bystroie prototipirovanie i pryamoe cifrovoe proizvodstvo* [Additive manufacturing technologies. Three-dimensional printing, rapid prototyping and direct digital production]. Moscow, Tehnosfera, 2016, 656 p.
9. Sarychev I. A., Butuzov A. V., Serkova E. A., Dolgova E. V. Fotootverzhdaemye akrilatnye kompozicii (obzor) [Photo-cured acrylate compositions (review)]. *Trudy VIAM* [Proceedings of VIAM], 2022, No. 9 (115), pp. 68–82. (In Russ.).
10. Petko F., Świeży A., Ortyl J. Photoinitiating systems and kinetics of frontal photopolymerization processes — the prospects for efficient preparation of composites and thick 3D structures. *Polymer Chemistry*, 2021, Vol. 12, No. 32, pp. 4593–4612.
11. Zgurls Z. How Mechanical Properties of Stereolithography 3D Prints are Affected by UV Curing. *Formlabs White Paper*, 2017, 11 p.
12. Khoder V. B., Kordikova E. I., Dyakova G. N. Issledovanie vliyaniya vyazkosti kompozicii na tehnologicheskie harakteristiki lazernoj stereolitografii [Investigation of the effect of the viscosity of the composition on the technological characteristics of laser stereolithography]. *Tehnologicheskaya nezavisimost i konkurentosposobnost Soyuznogo gosudarstva, stran SNG, EAES i ShOS: sbornik statej VI Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii “Minskie nauchnye chteniya — 2023” (g. Minsk, 6–8 dekabrya 2023 g.)*. [Technological independence and competitiveness of the Union State, the CIS countries, the EAEU and the SCO: collection of articles of the VI International Scientific and Technical Conference “Minsk Scientific Readings — 2023” (Minsk, December 6–8, 2023)]. Minsk, BSTU, 2023, Vol. 2, pp. 414–419. (In Russ.).

Информация об авторах

В. Б. Ходер — аспирант, ассистент;
Е. И. Кордикова — кандидат технических наук, доцент;
Г. Н. Дьякова — старший преподаватель.

Information about the authors

V. B. Khoder — Postgraduate Student, Assistant Lecturer;
E. I. Kordikova — PhD (Engineering), Associate Professor;
G. N. Dyakova — Senior Lecturer.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 544.723.213; 546.824.36.28
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.071

ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНОМАГНЕТИТА ПРИ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С РАСТВОРОМ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

**Екатерина Сергеевна Щукина¹, Светлана Владимировна Виноградова²,
Дарья Владимировна Закурко³**

^{1–3}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия*

¹*e.shchukinal@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>*

²*s.vinogradova@ksc.ru*

³*d.zakurko@ksc.ru*

Аннотация

Путём «мягкого» сернокислотного выщелачивания титаномagnetитового концентрата получен железосодержащий раствор, обладающий свойствами коагулянта. Определена оптимальная концентрация коагулянта, которая позволяет осадить значительную часть тонкодисперсной взвеси в осадок.

Ключевые слова:

титаномagnetит, сернокислотное выщелачивание, коагулянт, осаждение

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН № FMEZ-2020-0015.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2020-0015.

Для цитирования:

Щукина Е. С., Виноградова С. В., Закурко Д. В. Поведение титаномagnetита при его взаимодействии с раствором серной кислоты // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 435–442. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.071.

Original article

BEHAVIOR OF TITANOMAGNETITE DURING ITS INTERACTION WITH SULFURIC ACID SOLUTION

Ekaterina S. Shchukina¹, Svetlana V. Vinogradova¹, Darya V. Zakurko³

^{1–3}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia*

¹*e.shchukinal@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>*

²*s.vinogradova@ksc.ru*

³*d.zakurko@ksc.ru*

Abstract

By "soft" sulfuric acid leaching of titanomagnetite concentrate, an iron-containing solution with coagulant properties was obtained. The optimum concentration of coagulant was determined, which allows to precipitate a significant part of fine suspended solids into sediment.

Keywords:

titanomagnetite, sulfuric acid leaching, coagulant, precipitation

Acknowledgements:

the article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of the I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of RAS No. FMEZ-2020-0015.

Funding:

state assignment on the topic of research No. FMEZ-2020-0015.

For citation:

Shchukina E. S., Vinogradova S. V., Zakurko D. V. Behavior of titanomagnetite during its interaction with sulfuric acid solution // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 435–442. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.071.

Введение

Минерал титаномagnetит входит в состав хибинской апатитонегелиновой руды в количестве 2,5–3 мас. %. При современных масштабах добычи руды объём сопровождаемого её титаномagnetита огромен, однако до сих пор нет предприятий по его переработке. В хвостохранилищах комбината накоплено 750 млн т, в отвалы ежегодно выводится свыше 300 тыс. т высокотитанистого титаномagnetита (15–17 % TiO_2) в виде техногенного сырья (содержание титаномagnetита более 1,5 % [1].

Описание существующих промышленных способов выделения титаномagnetитовых концентратов приведено в работе [2, 3]. Высокие магнитные свойства титаномagnetита упрощают его выделение из комплексных руд. К числу сильномагнитных минералов относится также magnetит и в меньшей степени — эгирин. Эти же минералы имеют и более высокий удельный вес, чем у основной массы нерудных минералов.

Сепарации минералов предшествует дробление руд до таких размеров, когда они освобождаются от сростков с нерудными минералами, чаще измельчают до класса 74 мкм. Измельчённый продукт подают на магнитные сепараторы со слабым полем, на которых в водной среде выделяют титаномagnetитовый концентрат [4].

Обогатительные фабрики, вырабатывающие титаномagnetит, работают по магнитно-гравитационно-флотационным (Норвегия, США) и магнитофлотационной (Финляндия) схемам. Введение операции флотации в магнитогравитационную схему переработки руд Кусинского месторождения упростило схему за счёт исключения большого числа концентрационных столов и увеличило извлечение титана в концентрат с 46 до 75 %.

Титаномagnetит — минерал из класса сложных окислов, промежуточный продукт изоморфной серии твёрдых растворов состава magnetит (FeFe_2O_4) — ульвошпинель (Fe_2TiO_4) [5]. Согласно литературным данным, собственно титаномagnetитом — $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{TiO}_2$ — можно считать и однофазный твёрдый раствор двуокиси титана в magnetите, и продукт прорастания magnetита ильменитом вследствие распада твёрдого раствора. Часто под титаномagnetитом подразумевают magnetит, содержащий относительно мелкие включения титановых минералов: ильменита, рутила, перовскита и др. Большей частью эти включения являются продуктами распада твёрдых растворов (FeTiO_3 или Fe_2TiO_4 в Fe_3O_4). По своим физическим свойствам титаномagnetит представляет собой чёрный, с металлическим блеском, сильномагнитный минерал с кристаллической структурой типа обращённой шпинели. Твёрдость magnetита по минералогической шкале — 5–5,5, плотность, в зависимости от химического состава, — 4800–5300 кг/м³.

Следует отметить, что вариации содержания двуокиси титана в хибинском титаномagnetите (ТМ) составляют 15–17 мас. %. Кроме того, он содержит 0,3–0,5 мас. % V_2O_5 и 1,3–1,5 мас. % марганца [6, 7], а также примеси кремния, алюминия, фосфора. Высококачественный ТМ из хвостов апатитовой флотации руд Хибинских месторождений может выделяться с использованием магнитно-гравитационных сепараторов, в частности сепараторов с различной мощностью магнитного поля, разработанных Горным институтом КНЦ АН СССР. Применение таких аппаратов позволяет получать по экологически чистой технологии ТМ с содержанием, мас. %: Fe — 56,5; TiO_2 — 15,5; P_2O_5 — 0,2; SiO_2 — 2,25; V_2O_5 — 0,47 [8].

В научных изданиях широко обсуждаются металлургические и химические способы переработки титаномagnetитового концентрата. Так, в ИХТРЭМС КНЦ РАН проработаны кислотные методы разложения титаномagnetита, основанные на селективном отделении железа на начальной стадии с получением титанового концентрата, либо по сернокислотной технологии ильменита с переводом в жидкую фазу и железа, и титана. Значительный интерес представляет пирометаллургическая

переработка титаномагнетита, позволяющая получать легкоперерабатываемые титановые шлаки (около 70 % TiO_2). Показано, что использование минеральных кислот (H_2SO_4 и HCl) для обработки титанового шлака при повышенном давлении позволяет увеличить содержание двуокиси титана до 85–95 % [9].

Цель настоящего исследования заключается в получении из титаномагнетитового концентрата железосодержащего раствора, который может быть использован для коагуляции взвесей твёрдых частиц.

Методика эксперимента

Эксперимент основан на выщелачивании железа (II, III) из концентрата при его взаимодействии с разбавленной серной кислотой при нагревании. Для исследований использовали титаномагнетитовый концентрат, полученный на АО «Апатит» в опытно-промышленных условиях. Компонентный состав исходного концентрата приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав исходного титаномагнетитового концентрата и его фракций после ситового анализа

Характеристика фракций	Содержание определяемого элемента, вещества, мас. %				
	FeO	Fe ₂ O ₃	Mn	V	TiO ₂
И — исходный титаномагнетит	34,32	44,2	1,42	0,34	16,9
1 — фракция > 0,160	36,52	42	1,21	0,27	15,2
2 — > 0,090	32,75	41	1,36	0,32	16,8
3 — > 0,063	33,82	44,2	1,46	0,35	17,7
4 — < 0,063	34,86	43,4	1,42	0,34	16,9

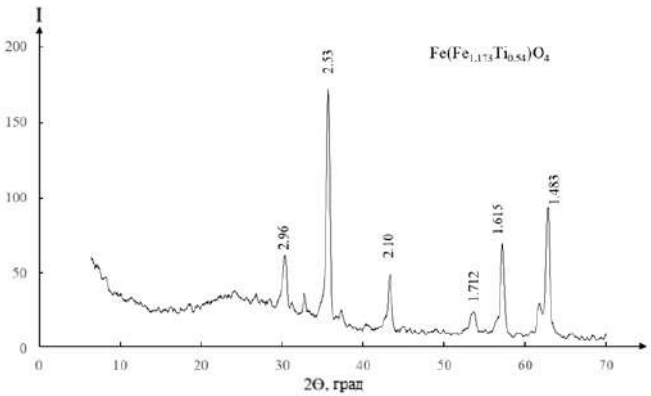


Рис. 1. Дифрактограмма титаномагнетита

Для сернокислотной обработки использовали фракцию с размером частиц менее 63 мкм. Эксперимент проводили следующим образом. Навеску измельчённого концентрата в количестве 30–50 г помещали в ёмкость и добавляли раствор серной кислоты с концентрацией 75, 100 и 150 г/л H_2SO_4 . Отношение $T:V_{\text{ж}}$ — 1 к 3,3–5. Полученную смесь нагревали до заданной температуры 40 и 100 °С и выдерживали при перемешивании в течение 3 ч. Затем проводили вакуумное фильтрование с разделением жидкой (фильтрат) и твёрдой фаз. Твёрдую фазу промывали на фильтре водой. Полученный осадок сушили при температуре 100 °С. В фильтрате с помощью АЭС-ИСП определяли содержание заданных компонентов. Состав осадков устанавливали химическим анализом. Фазовый состав устанавливали с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-60001 (рис. 1).

Помимо титаномагнетита, в концентрате содержатся минералы эгирина, полевых шпатов, апатита и нефелина, их количество не превышает 10–12 %. Для экспериментов концентрат измельчали с помощью шаровой мельницы при массовом отношении концентрат : шары 1 к 5. Далее измельчённый продукт для разделения на фракции пропускали через систему сит. Содержание основных компонентов в анализируемых фракциях от исходного образца отличается незначительно.

Отмечено некоторое отклонение от общей тенденции для образца 1. Для проведения исследований использовали фракцию порошка с размером частиц менее 63 мкм (см. табл. 1).

Способность полученных при сернокислотной обработке железосодержащих растворов коагулировать взвеси, состоящие из тонкодисперсных твёрдых частиц, устанавливали на модельных системах, приготовленных из воды и микронизированного кремнезёма.

Результаты и обсуждения

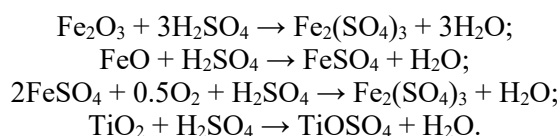
В табл. 2 приведены условия, при которых проводились эксперименты.

Таблица 2

Параметры проведения экспериментов

№ п/п	$T:V_{\text{ж}}$, г/мл	H_2SO_4 , г/л	Температура, °С	Время, ч	Объём фильтратов, мл
1	30:100	75	40	3	85
2	30:100	100	40	3	80
3	30:100	150	40	3	80
4	50:250	75	100	3	235
5	50:250	100	100	3	230
6	50:250	150	100	3	230

При сернокислотном разложении образуются TiOSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ по реакциям:



Значительная часть железа в титаномagnetите присутствует в двухвалентной форме, но при взаимодействии с кислородом воздуха $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$.

В табл. 3 приведён состав осадков и фильтратов, образующихся при сульфатизации титаномagnetита. Содержание железа и титана пересчитано на оксиды.

Таблица 3

Состав осадков и фильтратов

№ п/п	Осадки, %					Фильтраты, г/л					
	FeO	Fe ₂ O ₃	Mn	V	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Mn	V	TiO ₂	H ₂ SO ₄
1	34,11	43,4	1,41	0,36	17,3	4,58	9,56	0,165 ± 0,022	0,063 ± 0,004	1,62	88,3
2	32,44	45,7	1,42	0,36	17,3	6,13	10,1	0,206 ± 0,027	0,080 ± 0,006	2,01	114,8
3	32,82	44,9	1,42	0,36	17,3	7,03	12,0	0,214 ± 0,028	0,085 ± 0,006	2,12	167,7
4	32,91	41,9	1,41	0,34	19,2	12,05	17,4	0,380 ± 0,050	0,142 ± 0,010	0,47	105,9
5	32,88	40,4	1,46	0,33	20,7	18,39	23,9	0,510 ± 0,070	0,198 ± 0,014	0,80	150,1
6	31,74	40,1	1,56	0,32	23,2	28,20	39,3	0,700 ± 0,090	0,300 ± 0,021	1,73	203,0

При температуре 40 °С с повышением концентрации серной кислоты с 75 до 150 г/л концентрация железа в фильтрате повышается, аналогичная зависимость наблюдается и при температуре 100 °С. Степень извлечения железа в сернокислотную жидкую фазу тем выше, чем выше температура и кислотность среды. Титан (IV) выщелачивается значительно хуже, чем железо, что свидетельствует о его устойчивой структуре в составе титаномagnetита (рутил, перовскит). Марганец и ванадий выщелачивается на уровне выщелачивания железистых минералов, что говорит о его присутствии в них в виде изоморфных примесей (табл. 4).

Таблица 4

Извлечение компонентов из концентрата в сернокислотный фильтрат, %

№ п/п	FeO	Fe ₂ O ₃	Mn	V	TiO ₂	№ п/п	FeO	Fe ₂ O ₃	Mn	V	TiO ₂
1	6,54	5,60	3,30	5,0	2,70	4	5 10	18,9	12,5	19,4	1,30
2	8,80	6,15	3,75	6,0	3,17	5	14,9	25,3	16,9	26,4	2,17
3	10,1	7,40	4,00	7,0	3,33	6	22,9	41,5	22,5	40,6	4,70

Упариванием фильтратов при температуре 70–75 °С были выделены кристаллические осадки, фазовый состав которых устанавливали при анализе дифрактограмм (рис. 2).

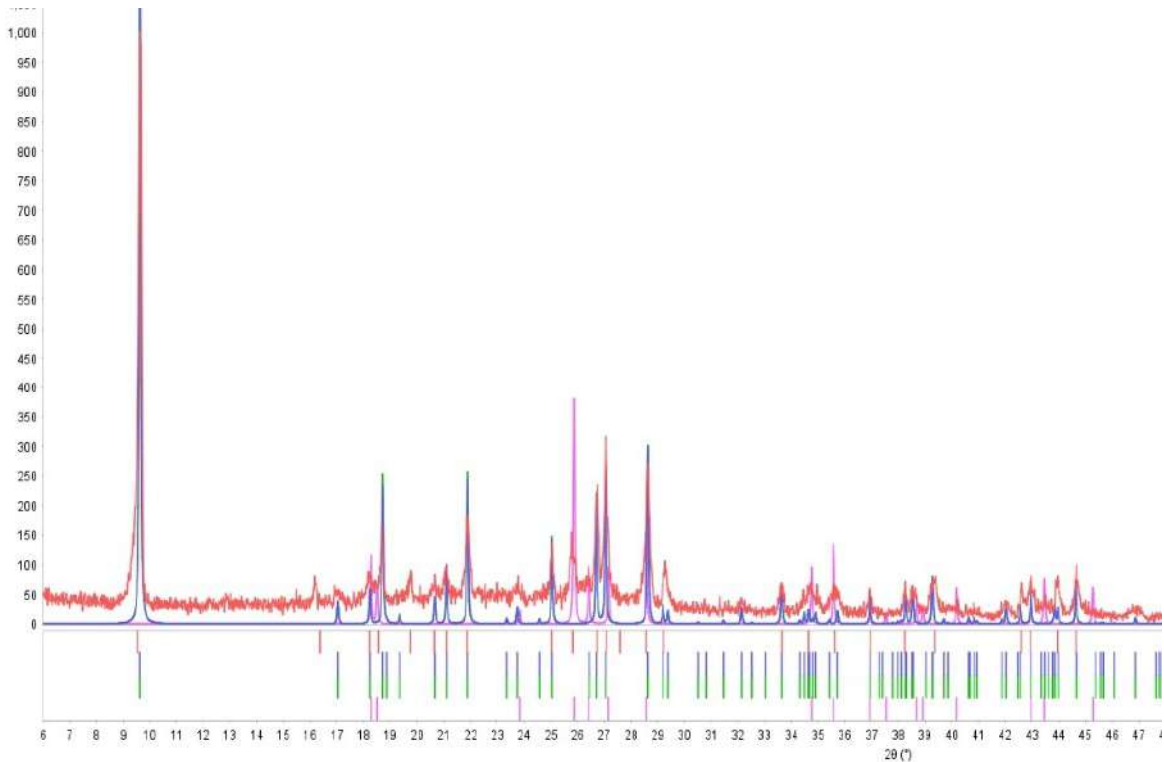


Рис. 2. Дифрактограммы осадков после упаривания сульфатного фильтрата

Дифрактограммы образцов, полученных из фильтратов оп. 4 — оп. 6, практически одинаковы, но интенсивность характерных пиков, идентифицирующих фазовый состав, снижается с повышением кислотности систем, из которых они получены. Основные фазы — $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и в меньшем количестве — $(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Судя по внешнему виду (грязно-салатовый цвет), при упаривании кристаллизуется кислая фаза гидратированного сульфата железа (II) с примесью сульфата железа (III).

Изучение возможности использования сульфатных железосодержащих растворов, полученных при кислотной обработке титаномagnetита, в качестве коагулянтов твердых частиц.

Сульфаты железа — синтетические коагулянты, используемые в водных системах с целью удаления взвешенных частиц и других загрязнений. Известно, что они легко растворяются в воде, обычно используются в концентрации от 5 до 40 %. Оптимальные для использования солей железа диапазоны pH лежат в интервалах 6,5 до 8,0–10, когда процесс идёт методом адсорбции. Гидроксид железа образует более плотный осадок с хорошей способностью к осаждению, что актуально при отделении твёрдой фазы методами отстаивания.

Использование сульфата железа в качестве коагулянта обусловлено хорошей эффективностью удаления загрязнений, дешевизной в сравнении с другими коагулянтами и устойчивостью к воздействию температуры и pH.

Для исследований использовали железосодержащий фильтрат, состав которого соответствует полученному в оп. 5 (см. табл. 3). Водную суспензию для проведения экспериментов по коагуляции взвеси готовили диспергированием кремнезёма марки БС-120 в дистиллированной воде (pH 6,8) при соотношении Т:Ж, равном 1:200. Для определения эффективности процесса использовали показатель мутности в единицах FTU, которую измеряли с помощью нефелометра (HANNA 93703), откалиброванного стандартной жидкостью при угле пропускания света 90° с показателем мутности 0 FTU. На рис. 3 показан процесс коагуляции взвеси, на рис. 4 изображена кинетика осаждения исследуемой взвеси.



Рис. 3. Принцип коагулирующего воздействия исследуемого раствора сульфата железа, полученного при выщелачивании титаномagnetита раствором серной кислоты

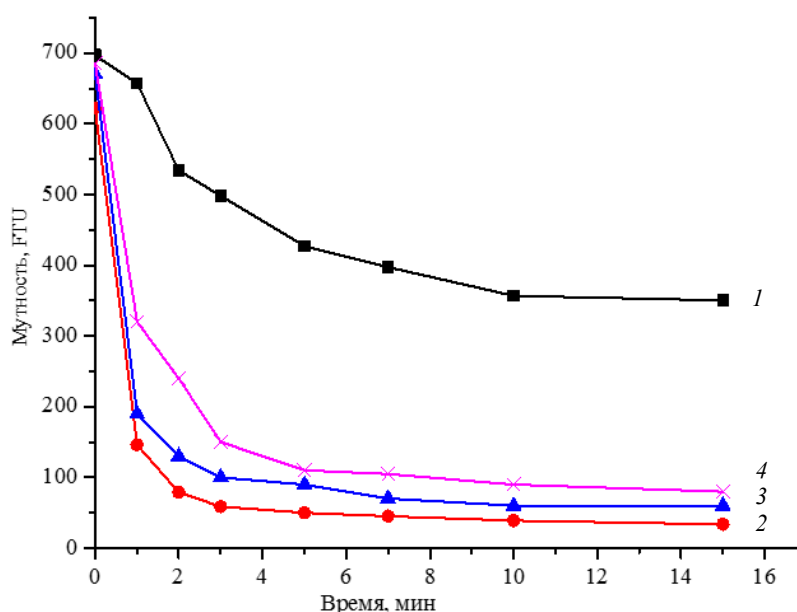


Рис. 4. Изменение показателя мутности от времени: 1 — без добавки коагулянта, коагулянт оп. 5 (табл. 3); 2 — добавка 0,8 мл/л; 3 — добавка 1,2 мл/л; коагулянт оп. 2 (табл. 3); 4 — добавка 1 мл/л

Выводы

В заключение следует отметить, что железосодержащий раствор, полученный при «мягком» сернокислотном выщелачивании титаномагнетита, может быть использован в качестве эффективного осадителя тонкодисперсных частиц из суспензий, например, в процессе сгущения минеральных концентратов. Малый расход коагулянта — примерно 0,8–1 мл/л практически не влияет на состав конечного продукта.

Список источников

1. Федоров С. Г. Акционерное общество «Апатит»: вчера, сегодня, завтра // Горн. журн. 1999. № 9. С. 4–8.
2. Калинин В. Т., Григорьев А. В. Комплексная переработка апатитнефелиновых руд: состояние и перспективы // Комплексная переработка хибинских апатитнефелиновых руд. Апатиты, 1999. С. 5–15.
3. Пешев Н. Г. Проблемы повышения эффективности апатитнефелиновых руд Кольского полуострова // Экономические проблемы развития и размещения производительных сил Мурманской области. Апатиты: КФАН СССР, 1978. С. 67–79.
4. Химическая переработка минеральных концентратов Кольского полуострова / С. Г. Федоров [и др.]. Апатиты, 2003. 198 с.
5. Минералогия Хибинского массива / Е. Е. Костылева-Лабунцова [и др.]. М.: Наука, 1978. 584 с.
6. Резниченко В. А., Садыхов Г. Б., Карязин И. А. Титаномагнетиты — сырьё для новой модели производства. // Металлы. 1997. № 6. С. 3–7.
7. Титан и его соединения: ресурсы, производство, рынки, перспективы / А. И. Николаев [и др.]. Апатиты: КНЦ РАН, 2011. 152 с.
8. Комплексное использование титаномагнетитов на новом этапе развития производства / В. А. Резниченко [и др.] // Металлы. 2000. № 6. С. 3–8.
9. Резниченко В. А., Шабалин Л. И. Титаномагнетиты. Месторождения, металлургия, химическая технология. М.: Наука, 1986. 125 с.

References

1. Fedorov S. G. Aktsionernoye obshchestvo “Apatit”: vchera, segodnya, zavtra. [Joint Stock Company “Apatit”: yesterday, today, tomorrow]. *Gornyy zhurnal* [Mining magazine], 1999, No. 9, pp. 4–8. (In Russ.).
2. Kalinnikov V. T., Grigor'yev A. V. Kompleksnaya pererabotka apatito-nefelinovykh rud: sostoyaniye i perspektivy [Complex processing of apatite-nepheline ores: status and prospects]. *Kompleksnaya pererabotka khibinskiykh apatito-nefelinovykh rud* [Complex processing of Khibiny apatite-nepheline ores.]. Apatity, 1999, pp. 5–15.
3. Peshev N. G. Problemy povysheniya effektivnosti apatito-nefelinovykh rud Kol'skogo poluostrova [Problems of increasing the efficiency of apatite-nepheline ores of the Kola Peninsula]. *Ekonomicheskiye problemy razvitiya i razmeshcheniya proizvoditel'nykh sil Murmanskoy oblasti* [Economic problems of development and placement of productive forces in the Murmansk region]. Apatity, Kola Branch of the USSR Academy of Sciences, 1978, pp. 67–79.
4. Fedorov S. G., Nikolayev A. I., Brylyakov Yu. Ye., Gerasimova L. G., Vasil'yeva N. Ya. *Khimicheskaya pererabotka mineral'nykh kontsentratsiy Kol'skogo poluostrova* [Chemical processing of mineral concentrates of the Kola Peninsula]. Apatity, 2003, 198 pp.
5. Kostyleva-Labuntsova Ye. Ye., Borutskiy B. Ye., Sokolova M. N., Shlyukova Z. V., Dorfman M. D., Dudkin O. B., Kozyreva L. V., Ikorskiy S. V. *Mineralogiya Khibinskogo massiva* [Mineralogy of the Khibiny massif]. Moscow, Nauka, 1978, Vol. 1, 584 p.
6. Reznichenko V. A., Sadykhov G. B., Karyazin I. A. Titanomagnetity — syr'ye dlya novoy modeli proizvodstva [Titanium magnetites — raw materials for a new production model]. *Metally* [Metals], 1997, No. 6, pp. 3–7. (In Russ.).

7. Nikolayev A. I., Larichkin F. D., Gerasimova L. G. Titan i yego soyedineniya: resursy, proizvodstvo, rynki, perspektivy [Titanium and its compounds: resources, production, markets, prospects]. Apatity, Publishing House of the KSC of RAS, 2011, 152 p.
8. Reznichenko V. A., Karyazin I. A., Morozov A. A., Sadykhov G. B. Kompleksnoye ispol'zovaniye titanomagnetitov na novom etape razvitiya proizvodstva [Complex use of titanomagnetites at a new stage of production development]. *Metally* [Metals], 2000, No. 6, pp. 3–8. (In Russ.).
9. Reznichenko V. A., Shabalin L. I. Titanomagnetity. Mestorozhdeniya, metallurgiya, khimicheskaya tekhnologiya [Titanomagnetites. Deposits, metallurgy, chemical technology]. Moscow, Nauka, 1986, 125 p.

Информация об авторах

Е. С. Щукина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

С. В. Виноградова — инженер;

Д. В. Закурко — инженер.

Information about the authors

E. S. Shchukina — PhD (Engineering), Senior Researcher;

S. V. Vinogradova — Engineer;

D. V. Zakurko — Engineer.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 606
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.072

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА ДЛЯ РОСТА И РАЗВИТИЯ МИЦЕЛИЯ В ПРАКТИКЕ ГРИБОВОДСТВА

Мария Александровна Шелоник

*Институт природопользования НАН Республики Беларусь, Минск, Республика Беларусь
shelonik.maria006@gmail.com*

Аннотация

Представлены сведения о влиянии соединений азота на рост и развитие мицелия базидиальных грибов. Азот, наряду с углеродом, является одним из главных компонентов который важен для их развития. В искусственно созданных условиях грибному мицелию необходимо контролировать содержание углерода, в особенности азота, поскольку это поможет оптимизировать и ускорить их развитие и соответственно преобразование мицелия в плодовые тела.

Ключевые слова:

грибы, азот, аммиак, круговорот веществ, грибоводство, мочевины

Для цитирования:

Шелоник М. А. Оценка влияния соединений азота для роста и развития мицелия в практике грибоводства // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 443–447. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.072.

Original article

ASSESSMENT OF THE INFLUENCE OF NITROGEN COMPOUNDS FOR THE GROWTH AND DEVELOPMENT OF MYCELIUM IN THE PRACTICE OF MUSHROOM CULTIVATION

Mariya. A. Shelonik

*Institute of Environmental Management of the NAS of Republic of Belarus, Minsk, Republic of Belarus
shelonik.maria006@gmail.com*

Abstract

The article presents information on the effect of nitrogen compounds on the growth and development of the mycelium of basidiomycetes. Nitrogen is one of the main components along with carbon, which is important for their development. In artificially created conditions, mushroom mycelium needs to control the carbon content and, in particular, nitrogen, as this will help optimize and accelerate their development and, accordingly, the transformation of the mycelium into fruiting bodies.

Keywords:

mushrooms, nitrogen, ammonia, cycle of substances, mushroom growing, urea

For citation:

Shelonik M. A. Assessment of the influence of nitrogen compounds for the growth and development of mycelium in the practice of mushroom cultivation // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 443–447. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.072.

Введение

Успех получения высокого урожая грибов зависит от многих факторов, важнейшие из них — состав и качество приготовленного субстрата, используемого для выращивания грибов. Наличие питательных веществ непосредственно влияет на продуктивность грибного субстрата. Правильный субстрат должен содержать достаточное количество азота (например, за счёт добавления азотных добавок) и углеводов для поддержания и ускорения роста. Многие высшие грибы, будучи бесхлорофилльными организмами, в природе находятся в симбиозе с корневой системой древесных и травянистых растений, от которых они получают органические вещества (источник углерода). Неорганические (в основном азотистые и другие минеральные элементы) они могут потреблять из окружающей среды самостоятельно [1].

Условно грибы разделяют на моно- и полифагов. Первые используют ограниченный круг источников питания и живут в основном в симбиозе (облигатные паразиты, некоторые сапрофиты, такие как дрожжевые грибы), в то время как вторые обладают широким диапазоном используемых источников пищи. К ним относится большинство культивируемых сапрофитов и факультативных паразитов. Как правило, в практике грибоводства потребность грибов в питательных веществах восполняют с помощью различных минеральных добавок, которые способствуют повышению урожайности.

Результаты исследований

Для нормальной жизнедеятельности, роста и размножения грибы нуждаются в многочисленных источниках питания, среди которых основные — соединения углерода и азота [2–4]. Соединения углерода служат трём основным функциям: являются источником энергии, обеспечивают углеродом, который необходим для синтеза веществ живой клетки и входит в состав запасных веществ, некоторых ферментов и т. д. Азот, как и углерод, — важный биогенный элемент, входящий в состав всех живых организмов. Грибам азот необходим для различных клеточных процессов, включая образование клеточных оболочек, синтез белка и участие в обмене веществ [5, 6]. В мицелии грибов, по сравнению с фотосинтезирующими организмами, азота намного больше, и азотный обмен у них сильно развит, хотя по объёму затрачиваемого на него материала уступает углеродному. Азота в мицелии грибов содержится в 5–6 раз меньше углерода [2, 4]. Азот у грибов входит в состав клеточных оболочек (хитин, хитозан), в аминокислоты и белки, в витамины и часть коферментов и т. д. При этом в питательных средах приходится поддерживать соотношение C/N порядка 40/1 (например, в среде Чапека), что объясняется использованием соединений углерода в качестве источника энергии [2, 7]. Вследствие этого углерод в сравнительно небольшой степени удерживается мицелием, тогда как азот, за немногими исключениями, когда его соединения служат источниками энергии (окисление аммиака или переработка дезаминированных аминокислот), остаётся в нём целиком.

По характеру их питания азотом У. Роббинс [4] делит грибы на четыре группы, использующие:

- 1) органический азот, NH_3 , NO^{3-} , N_2 ;
- 2) органический азот, NH_3 , NO^{3-} ;
- 3) органический азот и NH_3 ;
- 4) только органические соединения азота.

Грибы, как и растения, не в состоянии связывать атмосферный азот, они могут принимать его только в форме неорганических солей или же органических азотных соединений. В то же время есть сведения, что некоторые базидиальные грибы (например, *Pleurotus* spp.) способны фиксировать молекулярный азот. Однако до сих пор не ясно, как они осуществляют этот процесс. Многими учёными была выдвинута теория о том, что грибы образуют симбиоз с diaзотрофными бактериями, которые осуществляют азотфиксацию [2, 8, 9]. В природе фиксация азота происходит главным образом за счёт действия азотфиксирующих бактерий, например, рода *Rhizobium* и *Frankia* spp., которые живут в симбиозе с высшими растениями. Например, представители рода *Frankia* являются актиномицетами, образующими клубеньки (как и *Rhizobium*) на корнях некоторых видов растений, особенно семейств Casuarinaceae, Myricaceae и т. д. [10]. Внутри этих клубеньков азотфиксирующие бактерии превращают атмосферный азот (N_2) в аммиак (NH_3), который затем используется растением-хозяином для роста [7]. В свою очередь, растение обеспечивает виды *Frankia* углеводами, вырабатываемыми в ходе фотосинтеза. Для базидиальных грибов способность фиксировать азот не выявлена, однако в исследованиях они могут это делать при выполнении двух условий: если грибы находятся в симбиозе с diaзотрофами (*Pseudomonas fluorescens*, *Paenibacillus* spp) и если сами симбиотические бактерии, фиксирующие N_2 , находятся в биоплёнке [8]. Их способность связывать азот связана с тем, что они имеют ферменты, называемые нитратредуктазами.

Большая часть грибов способна утилизировать ион NO^{3-} как единственный источник азота. До 90 % грибов усваивают ионы NO^{3-} и NO^{2-} , к их числу, например, принадлежит *Aspergillus niger* или *Fusarium oxysporum*. Возможность не усваивать нитраты характерна для некоторых

Saprolegniaceae (исключением является *Apodachlya brachynema*), а также *Blastocladales* и некоторые высшие базидиомицеты. Из числа базидиомицетов слабо усваивают нитраты виды *Marasmius*, *Lenzites trabea*, *Pleurotus ostreatus* и ряд других грибов [1, 2].

Обычно грибы слабо усваивают нитраты и хорошо — ион аммония, к ним относятся зигомицеты, ряд базидиомицетов и дрожжи. Группа грибов, известные как сапробионные аммиачные грибы (к ним относятся базидиомицеты), хорошо адаптируются или переносят высокие концентрации аммонийного азота в нейтральных и слабощелочных условиях [1]. Понимание, что аммиак необходим микроорганизмам для поддержания жизнедеятельности, связано с его концентрацией, которая знаменует переход деятельности одной группы микроорганизмов в другую на стадии процесса ферментации субстрата [11].

Если же речь идёт об органическом азоте, то стоит отметить, что базидиомицеты, как правило, предпочитают более сложные источники азота, такие как аминокислоты, пептиды и белки, а не простые формы, как, к примеру, аммоний. Это связано с тем, что сложные источники азота обеспечивают дополнительные атомы углерода, которые необходимы для роста и развития грибов. С другой стороны, аммоний содержит только атомы азота и водорода, поэтому может не обеспечивать достаточное количество атомов углерода для оптимального роста и развития гриба.

Белки и пептиды перед усвоением расщепляются протеолитическими ферментами, аминокислоты могут усваиваться целиком. Рост грибов лучше обеспечивается смесью аминокислот, чем отдельными компонентами из их числа [2, 12].

Подбор источника азота очень важен для достижения хорошего роста мицелия в культуре. Потребность грибов в азоте в значительной мере зависит от снабжения углеродом и от других факторов. При выращивании грибов источниками азота в субстрате являются азотнокислые и аммиачные соли, органические и неорганические соединения азота. Из органических источников азота, используемых для выращивания мицелия съедобных грибов, чаще всего используются мочевина, пептон, аминокислоты, поскольку считается, что органический азот обеспечивает лучший рост мицелия по сравнению с минеральными солями. Хорошим его источником является гидролизат казеина, содержащий все важнейшие аминокислоты за исключением триптофана. Но наиболее часто в практике грибоводства используют мочевину. Мочевина — основной источник азота, содержится в конском навозе, птичьем помёте, жидком навозе сельскохозяйственных животных, наиболее часто вносится в почву в качестве удобрения.

У животных мочевина представляет собой конечный продукт распада белка, выключаемый из обмена, тогда как у грибов она имеет совсем другое значение [3, 5]. Грибы способны расщеплять мочевину с образованием углекислого газа и аммония, которые затем можно использовать для роста. Особое значение мочевина имеет в биосинтезе аминокислот аргининового цикла, входящих в состав гистонов, основных белков, играющих ведущую роль в процессах инициации, репликации хроматина и стимуляции или репрессии транскрипции рибонуклеиновых кислот. Считается, что у грибов мочевина представляет запасное вещество с функцией, аналогичной функции аспарагина и глютамина у высших зелёных растений, у последних количество аспарагина повышается в темноте при отсутствии синтеза углеводов и уменьшается, расходуясь на синтез белка и рост, при новом поступлении углеводов [2, 12]. Как источник азота можно использовать корни солодки, рыбную и костную муку, пивную дробину, отруби, семена хлопчатника и т. д.

Во время процесса культивирования для оптимального роста грибов важно контролировать такие показатели, как сбалансированное соотношение C/N. Избыток углерода по отношению к азоту может привести к замедлению роста и снижению продуктивности мицелия, в свою очередь, избыток азота по отношению к углероду может привести к быстрому вегетативному росту, но и к замедлению формирования плодовых тел. Кислотность среды также косвенно влияет на доступность и форму азота, необходимого для роста грибов [11, 12]. Например, улетучивание аммиака повышает pH субстрата, потенциально стимулируя определённые виды микроорганизмов, в то время как нитрификация, в результате которой образуется нитрат, имеет тенденцию к снижению pH субстрата и может благоприятствовать другим видам, адаптированным к более кислым условиям [5].

Заключение

Содержание и доступность азота или его форм оказывают большое влияние на рост и развитие грибов как в естественных, так и искусственно созданных условиях. Важность понимания и контроля содержания азота поможет избежать проблем в процессе выращивания, особенно на стадии получения плодовых тел.

Список источников

1. Satyanarayana T. Developments in Fungal Biology and Applied Mycology. Singapore: Springer Singapore, 2017. 605 p.
2. Беккер З. Э. Физиология и биохимия грибов. М.: Изд-во МГУ, 1988. 230 с.
3. Лазарева Г. Выращивание грибов. М., 2020. 151 с.
4. Функция соединений азота в мицелии грибов и их биосинтез / Ш. Р. Шарипов [и др.] // Молодой учёный. 2015. № 7 (87). С. 242–246.
5. Нурметов Р. Д., Девочкина Н. Л. Выращивание шампиньонов и вёшенки: руководство. М.: Россельхозакадемия, 2010. 68 с.
6. Jonathan S. G., Fasidi I. O. Effect of carbon, nitrogen and mineral sources on growth of *Psathyrella atroumbonata* (Pegler), a Nigerian edible mushroom // Food Chemistry. 2001. Vol. 72, No. 4. P. 479–483.
7. Pardo-Gimenez A., Pardo-González J. E., Cunha Zied D. Supplementation of High Nitrogen *Agaricus* Compost: Yield and Mushroom Quality // J. Agricultural Science and Technology. 2017. Vol. 19, No. 7. P. 1589–1601.
8. Goddard H. N. Can Fungi Living in Agricultural Soil Assimilate Free Nitrogen? // Botanical Gazette. 1913. Vol. 56, No. 4. P. 249–305.
9. Jayasinghearachchi H. S., Seneviratne G. Can mushrooms fix atmospheric nitrogen? // J. Bioscience. 2004. Vol. 29. P. 293–296.
10. Plant Growth-Promoting Active Metabolites from *Frankia* spp. of Actinorhizal *Casuarina* spp / N. Marappa [et al.] // Applied Biochemistry and Biotechnology. 2020. Vol. 191, No. 5. P. 1–16.
11. Микробиологические аспекты выращивания высших грибов / М. Г. Саубенова [и др.] // Микробиология және вирусология. 2021. Т. 3, № 34. С. 1–10.
12. Dias E. S. Mushroom cultivation in Brazil: challenges and potential for growth // Cienica e Agrotecnologia. 2010. No. 34 (4). P. 1–7.

References

1. Satyanarayana T., Deshmukh S. K., Johri B. N. Developments in Fungal Biology and Applied Mycology. Singapore, Springer Singapore, 2017, 605 p.
2. Becker Z. E. *Fiziologiya i biohimiya gribov* [Physiology and biochemistry of mushrooms]. Moscow, Moscow University, 1988, 230 p.
3. Lazareva G. *Vyrashchivanie gribov* [Growing mushrooms]. Moscow, 2020, 151 p.
4. Sharipov Sh. R., Saparov A. A., Umarov Sh. I., Olimjon A. S., Shukrullaevich R. A. Funkciya soedinenij azota v micelii gribov i ih biosintez [Function of nitrogen compounds in fungal mycelium and their biosynthesis]. *Molodoj uchenyj* [Young scientist], 2015, Vol. 7, No. 87, pp. 242–246. (In Russ.).
5. Nurmetov R. D., Devochkina N. L. *Vyrashchivanie shampin'onov i vyoshenki: rukovodstvo* [Growing champignons and oyster mushrooms: a guide]. Moscow, Rossel'hozakademiya, 2010, 68 p.
6. Jonathan S. G., Fasidi I. O. Effect of carbon, nitrogen and mineral sources on growth of *Psathyrella atroumbonata* (Pegler), a Nigerian edible mushroom. Food Chemistry, 2001, Vol. 72, No. 4, pp. 479–483.
7. Pardo-Gimenez A., Pardo-González J. E., Cunha Zied D. Supplementation of High Nitrogen *Agaricus* Compost: Yield and Mushroom Quality. Journal of Agricultural Science and Technology, 2017, Vol. 19, No. 7, pp. 1589–1601.
8. Goddard H. N. Can Fungi Living in Agricultural Soil Assimilate Free Nitrogen? Botanical Gazette, 1913, Vol. 56, No. 4, pp. 249–305.

9. Jayasinghearachchi H. S., Seneviratne G. Can mushrooms fix atmospheric nitrogen? *Journal Bioscience*, 2004, Vol. 29, pp. 293–296.
10. Marappa N., Ramachandran L., Dharumadurai D., Nooruddin T. Plant Growth-Promoting Active Metabolites from *Frankia* spp. of Actinorhizal *Casuarina* spp. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2020, Vol. 191, No. 5, pp. 1–16.
11. Saubenova M., Oleynikova E., Ermekbay Zh. N., Aitzhanova A., Bokenov D. D. Mikrobiologicheskie aspekty vyrashchivaniya vysshih gribov [Microbiological aspects of growing higher mushrooms]. *Mikrobiologiya zhane virusologiya* [Microbiology and virology], 2021, Vol. 3, No. 34, pp. 1–10. (In Russ.).
12. Dias E. S. Mushroom cultivation in Brazil: challenges and potential for growth. *Cienica e Agrotecnologia*, 2010, No. 34 (4), pp. 1–7.

Информация об авторе

М. А. Шелоник — младший научный сотрудник.

Information about the author

M. A. Shelonik — Junior Researcher.

Статья поступила в редакцию 05.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 05.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 544.58
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.073

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ^{137}Cs ИЗ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА ФЕРРОЦИАНИДНЫМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА

Ю. Г. Шибецкая¹, В. А. Разина², Н. А. Бежин³, В. В. Милютин⁴, И. Г. Тананаев⁵

^{1–3,5}Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия

⁴Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

⁵Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

¹juliia.shibetskaia@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-4628-9095>

²razina.v@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2602-4583>

³nickbezhin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1670-4251>

⁴vmilyutin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7023-2980>

⁵geokhi@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2159-8182>

Аннотация

Получены сорбенты на основе полиакрилонитрильного (ПАН) волокна и ферроцианидов переходных металлов. Оценено влияние состава исследуемых растворов (pH, концентрации ионов Na^+ , K^+ , NH_4^+) на коэффициенты распределения цезия при его извлечении полученными сорбентами. Проведено исследование извлечения микроколичеств ^{137}Cs в сравнении с коммерчески доступными высокоэффективными сорбентами (ФНС-10 и Термоксид-35), показано, что полученные сорбенты не уступают промышленным ферроцианидным сорбентам.

Ключевые слова:

цезий, ^{137}Cs , сорбция, ПАН-волокно, ферроцианиды переходных металлов

Для цитирования:

Извлечение ^{137}Cs из растворов различного состава ферроцианидными сорбентами на основе полиакрилонитрильного волокна / Ю. Г. Шибецкая [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 448–453. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.073.

Original article

^{137}Cs RECOVERY FROM DIFFERENT COMPOSITION SOLUTIONS BY FERROCYANIDE SORBENTS BASED ON POLYACRYLONITRILE FIBER

I. G. Shibetskaia¹, V. A. Razina², N. A. Bezhin³, V. V. Milyutin⁴, I. G. Tananaev⁵

^{1–3,5}Sevastopol State University, Sevastopol, Russia

⁴Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russia

⁵I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

¹juliia.shibetskaia@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-4628-9095>

²razina.v@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2602-4583>

³nickbezhin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1670-4251>

⁴vmilyutin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7023-2980>

⁵geokhi@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2159-8182>

Abstract

Sorbents based on polyacrylonitrile (PAN) fiber and transition metal ferrocyanides were obtained. The influence of the studied solution composition (pH, concentration of Na^+ , K^+ , NH_4^+ ions) on the cesium distribution coefficients during its recovery by the obtained sorbents was assessed. A study of the trace amount sorption of ^{137}Cs was carried out in comparison with commercially available highly efficient sorbents (FNS-10 and Termoksid-35), and it was shown that the resulting sorbents are not inferior to industrial ferrocyanide sorbents.

Keywords:

caesium, ^{137}Cs , sorption, PAN fibre, transition metal ferrocyanides

For citation:

^{137}Cs recovery from different composition solutions by ferrocyanide sorbents based on polyacrylonitrile fiber / I. G. Shibetskaia [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 448–453. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.073.

Введение

Наиболее широкое распространение для извлечения ^{137}Cs получили сорбенты ферроцианидов переходных металлов [1, 2]. Большой интерес представляют волокнистые сорбенты, импрегнированные ферроцианидами переходных металлов, которые, вследствие развитой удельной поверхности, обладают повышенными кинетическими параметрами ионообменного процесса [3], что обеспечивает более полное извлечение ^{137}Cs при повышенных скоростях пропускания исследуемого раствора. Благодаря этим особенностям, а также простоте метода получения данный тип материалов может считаться наиболее перспективным. В особенности это актуально при радиоэкологическом мониторинге природных сред, когда через сорбент необходимо пропустить большие объёмы проб природных вод с низким содержанием ^{137}Cs . Высокая скорость пропускания в экспедиционных условиях позволяет обработать большее количество проб, что позволит построить более детальное распределение ^{137}Cs .

К сожалению, волокнистые сорбенты на текущий момент недоступны для использования по причине отсутствия налаженного промышленного выпуска в России. Однако следует отметить, что в зарубежных исследованиях для извлечения ^{137}Cs большое распространение получили сорбенты именно на основе полиакрилонитрильного (ПАН) волокна — KNiFC-PAN [1, 4].

Поэтому ранее [5] нами получены новые сорбенты на основе полиакрилонитрильного волокна и ферроцианидов переходных металлов. Оценено влияние температуры синтеза сорбентов, концентрации и pH раствора ферроцианида калия, концентраций солей переходных металлов, используемых при получении. Установлены оптимальные рецептуры и условия синтеза сорбентов CoFeFC-PAN, CoMnFC-PAN и CoFeFC-PAN.

Целью настоящего исследования являются испытания полученных сорбентов при извлечении цезия, в том числе ^{137}Cs , из растворов различного состава.

Материалы и методы

Сорбция ионов цезия. Сорбцию ионов цезия проводили по методике, представленной в работе [6]. Навеску сорбента массой 0,1 г взвешенной с точностью 0,0001 г непрерывно перемешивали с 20 мл исследуемого раствора в течение 48 ч. Затем сорбент и раствор разделяли фильтрованием через бумажный фильтр «белая лента» и определяли концентрацию цезия в фильтрате. Каждый опыт повторяли не менее трёх раз. В качестве жидкой фазы использовали растворы нитрата натрия с концентрацией 0,1 и 1 моль/л, pH 6 и в морской воде с концентрацией цезия 10–20 мг/л. Согласно [6] данные растворы нитрата натрия рекомендованы для оценки сорбционных свойств сорбентов по отношению к цезию. Количественное определение концентрации цезия в растворах проводили на атомно-адсорбционном спектрофотометре КВАНТ-2 (ООО «Кортэк», Москва, Россия) в режиме эмиссии в пламени «ацетилен-воздух» при длине волны 852,1 нм. Погрешность определения цезия в среднем составляла 1 % и не превышала 2 %. Коэффициент распределения цезия находили по формуле, приведённой в работе [7].

Извлечение микроколичеств ^{137}Cs . Эксперименты по извлечению микроколичеств ^{137}Cs проводили в статических условиях путём непрерывного перемешивания навески воздушно-сухого сорбента массой около 0,05 г, взвешенной с точностью 0,0001 г, с 20 мл раствора в течение 24 ч. Затем смесь фильтровали через бумажный фильтр «белая лента» и определяли в фильтрате удельную активность ^{137}Cs прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», Москва, Россия). По результатам анализов рассчитывали значения коэффициента распределения соответствующего радионуклида по формуле [8]. Исследуемые объекты 0,1 и 1 моль/л представляли растворы нитрата натрия с pH 6 и морскую воду приведённого выше состава. Перед началом экспериментов в раствор вносили индикаторные количества радионуклида ^{137}Cs в количестве около 10^5 Бк/л и выдерживали в течение 3 сут при комнатной температуре для достижения равновесия различных ионных и радиоактивных форм компонентов раствора.

Результаты и обсуждения

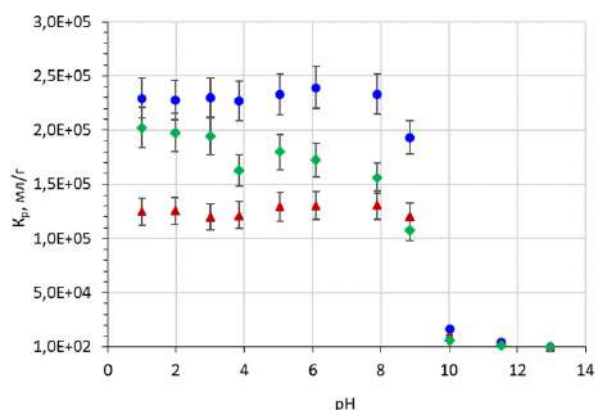


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения цезия при извлечении полученными сорбентами CoFeFC-PAN (●), FeMnFC-PAN (▲) и CoMnFC-PAN (◆) от pH исследуемого раствора

Проведено исследование эффективности извлечения цезия из растворов различного состава (рН, концентрации ионов Na^+ , K^+ , NH_4^+) полученными в данной работе сорбентами.

Получены следующие результаты оценки влияния рН раствора на сорбцию цезия (рис. 1).

По результатам оценки влияния рН раствора наглядно видно, что для полученных ферроцианидных сорбентов характерна независимость коэффициентов распределения цезия от рН в интервале от 1 до 8, что связано с высокой селективностью ферроцианидной фазы к цезию. В то же время для сорбентов наблюдалось снижение коэффициентов распределения цезия в щелочной среде при рН более 9, связанное с пептизацией и частичным разрушением фазы ферроцианида.

В целом же результаты показывают, что

полученные сорбенты потенциально пригодны для извлечения и концентрирования цезия из жидких сред в интервале рН от 1 до 9.

На рис. 2 представлена оценка зависимости эффективности сорбции цезия от типа и концентрации катиона, способного оказывать значительное конкурирующее действие.

Наглядно видно, что полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными по сорбции ферроцианидами переходных металлов ионов щелочных металлов и аммония [9]. Снижение значений коэффициентов распределения цезия выражается в ряду присутствующих катионов: $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$. Ферроцианиды сорбируют ионы щелочных металлов за счёт цеолитного эффекта, который проявляется тем сильнее, чем ближе диаметр сорбируемого иона к размерам сечения каналов в структуре ферроцианида. Максимальный цеолитный эффект наблюдается для катиона Cs^+ , наиболее близок к иону Cs^+ по размеру ион NH_4^+ . Так, эффективный диаметр гидратированного катиона Cs^+ составляет 0,25 нм; для сравнения: диаметр иона NH_4^+ также 0,25 нм, K^+ — 0,3 нм, Na^+ — 0,4–0,45 нм, поэтому ион NH_4^+ оказывает большее влияние на сорбцию Cs^+ , чем катионы других рассматриваемых элементов [10].

Извлечение микроколичеств ^{137}Cs . Для получения сравнительных характеристик исследованных образцов в аналогичных условиях проводили сорбцию ^{137}Cs на следующих сорбентах: ФНС-10 — сорбент на основе ферроцианида никеля-калия, нанесённого на силикагель (ТУ 2641-003-51255813-2007, производитель ИФХЭ РАН); Термоксид-35 — сферогранулированный неорганический сорбент на основе ферроцианида никеля и гидроксида циркония (ТУ 6200-305-12342266-98, производитель АО «Неорганические Сорбенты» (бывший НПФ «Термоксид»), г. Заречный Свердловской обл.).

Полученные коэффициенты распределения ^{137}Cs на различных сорбентах при сорбции из модельных растворов приведённого выше состава приведены в таблице, из которой видно, что во всех изученных средах наиболее высокими сорбционными характеристиками по отношению к ^{137}Cs обладает сорбент CoFeFC-PAN, не уступающий лучшим промышленным ферроцианидным сорбентам.

Кроме того, необходимо отметить, что ранее в аналогичных условиях при извлечении из 0,1 и 1 моль/л растворов нитрата натрия с рН 6 [6, 11] и морской воды [12] проведены испытания большого количества сорбентов различных типов: органических ионообменных смол, природных и синтетических алюмосиликатов и цеолитов, оксигидратов, фосфатов, титаносиликатов, ферроцианидных и углеродных

сорбентов. В литературе [6, 11, 12] представлены подробные сравнительные таблицы коэффициентов распределения ^{137}Cs . При сопоставлении полученных нами результатов с представленными наглядно видно, что по эффективности полученные сорбенты не уступают существующим материалам. Так, например, максимально установленные коэффициенты распределения составляют $(6,8 \pm 0,6) \cdot 10^4$ и $(6,1 \pm 0,4) \cdot 10^4$ мл/г для ферроцианидных сорбентов Анфеж и ФД-М на основе целлюлозного носителя. В то же время как для полученных сорбентов CoFeFC-PAN и FeMnFC-PAN коэффициенты распределения составляют более 10^5 мл/г, что говорит об их перспективности для морских экспедиционных исследований.

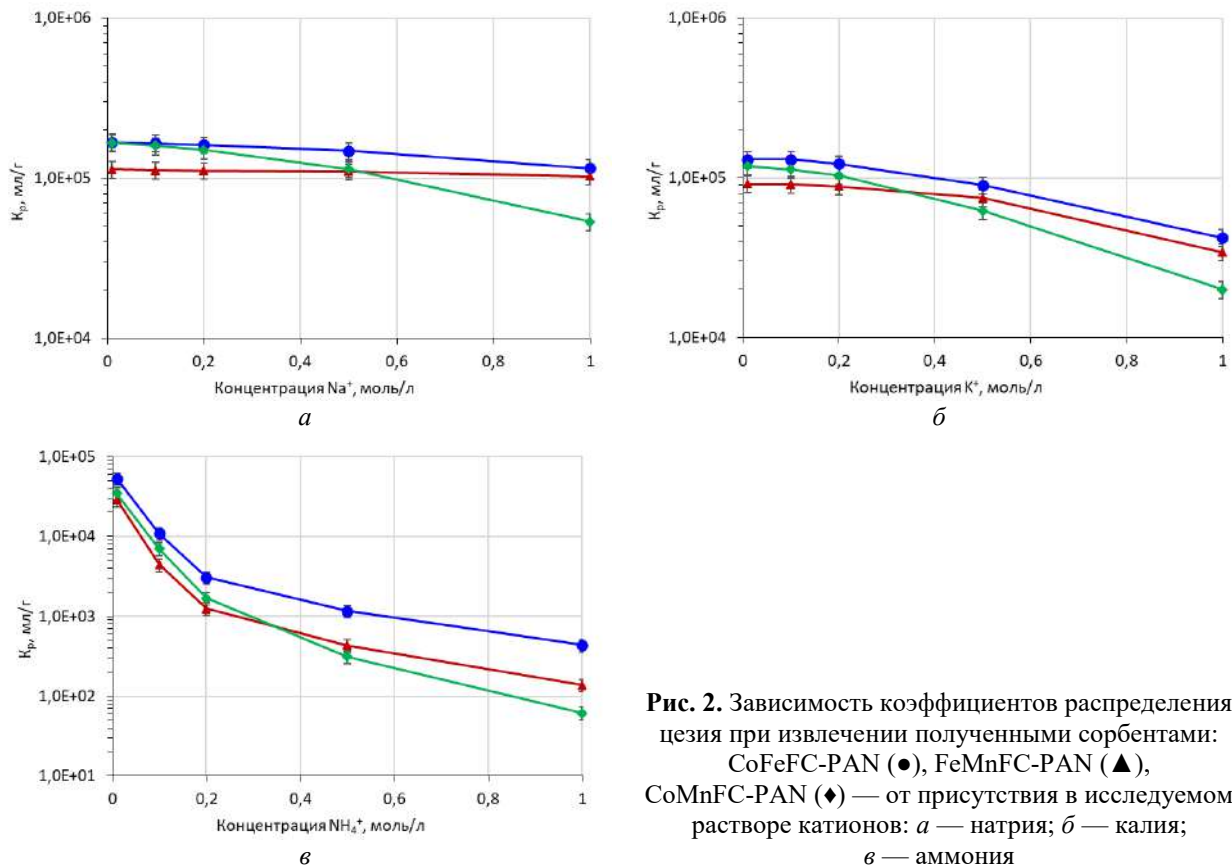


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения цезия при извлечении полученными сорбентами: CoFeFC-PAN (●), FeMnFC-PAN (▲), CoMnFC-PAN (◆) — от присутствия в исследуемом растворе катионов: а — натрия; б — калия; в — аммония

Коэффициент распределения ^{137}Cs на различных сорбентах при сорбции из модельных растворов

Сорбент	K_p ^{137}Cs (мл/г) на различных сорбентах в растворе		
	0,1 моль/л NaNO_3	1,0 моль/л NaNO_3	морско вода
CoFeFC-PAN	$(1,4 \pm 0,4) \cdot 10^5$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^5$	$(5,3 \pm 1,7) \cdot 10^5$
CoMnFC-PAN	$(1,5 \pm 0,7) \cdot 10^5$	$(4,5 \pm 0,1) \cdot 10^4$	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^4$
FeMnFC-PAN	$(7,4 \pm 0,3) \cdot 10^4$	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^5$	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^5$
ФНС-10	$(8,4 \pm 0,3) \cdot 10^4$	$(7,3 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^4$
Термоксид-35	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^5$	$(8,1 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(3,1 \pm 0,3) \cdot 10^4$

Выводы

При изучении влияния состава раствора (рН, концентрации катионов Na^+ , K^+ , NH_4^+) показано, что синтезированные сорбенты могут быть использованы для извлечения и концентрирования цезия из жидких сред в интервале рН от 1 до 9, содержащих макроколичества ионов натрия, калия и аммония. Наибольшее влияние на сорбцию цезия оказывает присутствие катиона NH_4^+ , влияние Na^+ минимально.

Исследовано извлечение микроколичеств ^{137}Cs полученными сорбентами, показана эффективность полученных сорбентов в сравнении с известными адсорбентами различных торговых марок, а также возможность их использования для извлечения и концентрирования ^{137}Cs из морской воды.

Список источников

1. New applications of KNiFC-PAN resin for broad scale monitoring of radiocesium following the Fukushima Dai-ichi nuclear disaster / C. F. Breier [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 307. P. 2193–2200.
2. Improvement of ^{137}Cs analysis in small volume seawater samples using the Ogoya underground facility / K. Hirose [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2008. Vol. 276. P. 795–798.
3. Application of ion-exchange materials with high specific surface area for solving environmental problems / M. K. Rustamov [et al.] // Rus. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. P. 2545–2551.
4. Activity concentration of Fukushima-derived radiocesium in the western subarctic area of the North Pacific Ocean in summer 2017 / Y. Kumamoto [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 325. P. 263–270.
5. New Sorbents Based on Polyacrylonitrile Fiber and Transition Metal Ferrocyanides for ^{137}Cs Recovery from Various Composition Solutions / I. G. Shibetskaia [et al.] // Appl. Sci. 2024. Vol. 14. P. 627.
6. Inorganic Sorbents for Wastewater Treatment from Radioactive Contaminants / N. A. Nekrasova [et al.] // Inorg. 2023. Vol. 11. P. 126.
7. Investigation on the thermal stability of cesium in soil pretreatment and its separation using AMP-PAN resin / J. Yang [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2023. Vol. 332. P. 877–885.
8. A novel sorbent based on Ti-Ca-Mg phosphates: Synthesis, characterization, and sorption properties / M. Maslova [et al.] // Environ. Sci. Pollut. Res. 2020. Vol. 27. P. 3933–3949.
9. Химия ферроцианидов / И. В. Тананаев [и др.]. М.: Наука, 1971. 320 с.
10. Brian M. Tissue Basics of Analytical Chemistry and Chemical Equilibria: A Quantitative Approach. Hoboken: John Wiley & Sons, 2023. 496 p.
11. Милютин В. В., Некрасова Н. А., Каптаков В. О. Современные сорбционные материалы для очистки жидких радиоактивных отходов от радионуклидов цезия и стронция // Радиоактивные отходы. 2020. № 4 (13). С. 80–89.
12. Study of sorbents for analysis of radiocesium in seawater samples by one-column method / N. A. Bezgin [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 327. P. 1095–1103.

References

1. Breier C. F., Pike S. M., Sebesta F., Tradd K., Breier J. A., Buesseler K. O. New applications of KNiFC-PAN resin for broad scale monitoring of radiocesium following the Fukushima Dai-ichi nuclear disaster. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2016, Vol. 307, pp. 2193–2200.
2. Hirose K., Aoyama M., Igarashi Y., Komura K. Improvement of ^{137}Cs analysis in small volume seawater samples using the Ogoya underground facility. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2008, Vol. 276, pp. 795–798.
3. Rustamov M. K., Gafurova D. A., Karimov M. M., Rustamova N. M., Bekchonov D. Zh., Mukhamediev M. G. Application of ion-exchange materials with high specific surface area for solving environmental problems. Russian Journal of General Chemistry, 2014, Vol. 84, pp. 2545–2551.
4. Kumamoto Y., Aoyama M., Hamajima Y., Murata A. Activity concentration of Fukushima-derived radiocesium in the western subarctic area of the North Pacific Ocean in summer 2017. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2020, Vol. 325, pp. 263–270.

5. Shibetskaia I. G., Razina V. A., Bezhin N. A., Tokar' E. A., Milyutin V. V., Nekrasova N. A., Yankovskaya V. S., Tananaev I. G. New Sorbents Based on Polyacrylonitrile Fiber and Transition Metal Ferrocyanides for ^{137}Cs Recovery from Various Composition Solutions. *Applied Sciences*, 2024, Vol. 14, pp. 627.
6. Nekrasova N. A., Milyutin V. V., Kaptakov V. O., Kozlitin E. A. Inorganic Sorbents for Wastewater Treatment from Radioactive Contaminants. *Inorganic Chemistry*, 2023, Vol. 11, pp. 126.
7. Yang J., Wang M., Zhang L., Lu Y., Di B., Shi K., Hou X. Investigation on the thermal stability of cesium in soil pretreatment and its separation using AMP-PAN resin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2023, Vol. 332, pp. 877–885.
8. Maslova M., Mudruk N., Ivanets A., Shashkova I., Kitikova N. A novel sorbent based on Ti-Ca-Mg phosphates: Synthesis, characterization, and sorption properties. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, Vol. 27, pp. 3933–3949.
9. Tananaev I. V., Seifer G. B., Kharitonov Yu. Ya., Kuznetsov V. G., Korolkov A. P. *Himiya ferrocianidov* [Chemistry of ferrocyanides]. Moscow, Nauka, 1971, 320 p.
10. Brian M. *Tissue Basics of Analytical Chemistry and Chemical Equilibria: A Quantitative Approach*. Hoboken, John Wiley & Sons, 2023, 496 p.
11. Milyutin V. V., Nekrasova N. A., Kaptakov V. O. Sovremennyye sorbentskiye materialy dlya ochistki zhidkikh radioaktivnykh otdobov ot radionuklidov cезия i stronция [Modern Sorption Materials for Cesium and Strontium Radionuclide Extraction from Liquid Radioactive Waste]. *Radioaktivnye otdoby* [Radioactive Waste], 2020, Vol. 4 (13), pp. 80–89. (In Russ.).
12. Bezhin N. A., Dovhyi I. I., Milyutin V. V., Kaptakov V. O., Kozlitin E. A., Egorin A. M., Tokar' E. A., Tananaev I. G. Study of sorbents for analysis of radiocesium in seawater samples by one-column method. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2021, Vol. 327, pp. 1095–1103.

Информация об авторах

Юлия Геннадиевна Шибецкая — младший научный сотрудник;

Виктория Алексеевна Разина — младший научный сотрудник;

Николай Алексеевич Бежин — кандидат технических наук, доцент, заведующий научно-исследовательской лабораторией;

Виталий Витальевич Милютин — доктор химических наук, заведующий лабораторией;

Иван Гундарович Тананаев — член-корреспондент РАН, доктор химических наук, директор.

Information about the authors

Iuliia G. Shibetskaia — Junior Researcher;

Victoria A. Razina — Junior Researcher;

Nikolay A. Bezhin — PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Research Laboratory;

Vitaly V. Milyutin — Dr. Sc. (Chemistry), Head of the Laboratory;

Ivan G. Tananaev — Corresponding Member of the RAS, Dr. Sc. (Chemistry), Director.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.

The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 621.039.59
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.074

РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ СТРУЖКИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ОБЕДНЁННОГО УРАНА НА ЗАВОДЕ РТ-1

**Андрей Игоревич Широков¹, Владимир Станиславович Ермолин²,
Михаил Васильевич Логунов³**

^{1–3}ФГУП «ПО «Маяк», Озерск Челябинской области, Россия

²cpl@po-mayak.ru, ermolin78@list.ru✉

Аннотация

При производстве изделий из металлического обеднённого урана образуются отходы в виде стружки металлического урана. Как правило, они хранятся на складах. Было предложено утилизировать стружку на заводе РТ-1 путём её растворения с использованием получаемых растворов в технологии завода. Отработаны режимы безопасной загрузки брикетов стружки и их растворения в аппарате-растворителе. Опыт промышленной эксплуатации показал обоснованность выбранных параметров процесса.

Ключевые слова:

металлический обеднённый уран, стружка, взрывопожаробезопасность, азотная кислота, растворение, пенообразование, реакция

Для цитирования:

Широков А. И., Ермолин В. С., Логунов М. В. Разработка и испытания технологии переработки стружки металлического обеднённого урана на заводе РТ-1 // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 454–458. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.074.

Original article

DEVELOPMENT AND TESTING OF A TECHNOLOGY FOR REPROCESSING DEPLETED URANIUM METAL CHIPS AT THE RT-1 PLANT

Andrey I. Shirokov¹, Vladimir S. Ermolin², Michail V. Logunov³

^{1–3}FSUE Mayak PA, Ozyorsk Chelyabinsk region, Russia

²cpl@po-mayak.ru, ermolin78@list.ru✉

Abstract

Fabrication of items made of depleted uranium metal is accompanied with generation of waste in the form of uranium metal chips. As a rule, it is stored in storehouses. It was proposed to dissolve the chips and to use the resulted solutions in the RT-1 plant processes. The authors worked out conditions for safe loading of chip briquettes into the dissolver and their subsequent dissolution there. Experience gained during industrial-scale operation has demonstrated the validity of the selected process parameters.

Keywords:

depleted uranium metal, chips, explosion and fire safety, nitric acid, dissolution, foaming, reaction

For citation:

Shirokov A. I., Ermolin V. S., Logunov M. V. Development and testing of a technology for reprocessing depleted uranium metal chips at the RT-1 plant // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 454–458. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.074.

Введение

Металлический обеднённый уран применяется с различными целями, например, из него могут изготавливаться средства радиационной защиты. При производстве соответствующих элементов образуется отход — стружка металлического обеднённого урана, которая, как правило, складывается в металлических ящиках на предприятиях генерации. При хранении она представляет постоянную пожарную опасность и требует проведения регулярных учётных мероприятий.

Стружка хранится и транспортируется в брикетированном виде (БСМУ) в контейнерах, заполненных воздухом или углекислым газом с избыточным давлением.

Таким образом, проблема безопасной переработки этого отхода является актуальной. Вместе с тем, в период перезапуска экстракционных отделений завода РТ-1 для так называемого «зауранивания» требуется относительно чистый уран. Для этого обычно использовали регенерированный уран от переработки ОЯТ. Было предложено проводить растворение стружки урана и производить «зауранивание» полученным раствором.

Обеднённый уран, помимо этого, нужен для доводки обогащения (разбавления) по изотопу уран-235 готовой продукции завода РТ-1. Особенно привлекательно в нём практическое отсутствие изотопа уран-232. Это позволяет смешивать обеднённый уран с продуктом, содержащим этот изотоп в повышенных концентрациях. Таким образом, разработка технологии переработки БСМУ не только решила бы вопрос безопасности, но и позволила использовать продукт, который ранее применения не находил.

Исходя из вышеизложенного целью работы являлась разработка и испытания технологии растворения БСМУ применительно к оборудованию завода РТ-1. Для реализации поставленной цели предстояло определить аппарат, в котором будет проводиться растворение, обеспечить (установить) условия взрывопожаробезопасности проведения процесса переработки, включая этап загрузки материала, экспериментально определить оптимальные параметры проведения растворения и уточнить их на опытных операциях на реальном оборудовании.

Одно из важнейших условий при выборе аппарата заключалось в том, что этот аппарат должен иметь возможность загрузки растворяемого материала навалом. Таких аппаратов на заводе РТ-1 имелось два — кольцевой ядернобезопасной геометрии и цилиндрический (неядернобезопасный). Впрочем, для данного материала (обеднённый уран) задача обеспечения параметров ядерной безопасности неактуальна. И хотя цилиндрический аппарат, в отличие от кольцевого, позволяет растворять значительные массы материала, что является определённым преимуществом, аппарат ядернобезопасной геометрии расположен значительно ближе к экстракционным отделениям. Следовательно, на заполнение связующих трубопроводов требуется значительно меньший объём раствора. Таким образом, для растворения БСМУ в первую очередь был рассмотрен кольцевой аппарат.

Независимо от типа аппарата для организации растворения в нём стружки необходимо было решить следующие задачи:

- 1) определить безопасные условия процесса фрагментации (если она необходима);
- 2) определить безопасные условия загрузки БСМУ или её фрагментов в аппарат-растворитель;
- 3) принципиально исследовать процесс растворения БСМУ (оценить ход процесса, выявить особенности, требующие принятия превентивных мер);
- 4) определить оптимальные параметры растворения БСМУ (концентрация кислоты, температура и др.).

Обеспечить безопасность процесса фрагментации БСМУ можно тремя путями: первый — создание инертной атмосферы (азот или диоксид углерода) в зоне измельчения, например, путём осуществления операции измельчения в герметичном боксе; второй — фрагментация брикетов под слоем воды. Вода должна предупреждать воспламенение, поскольку смазывающе-охлаждающая жидкость (СОЖ), применяемая при механической обработке изделий из металлического урана, представляет собой эмульсию с содержанием воды от 85 до 97 %; наконец, процесс измельчения можно организовать и на воздухе с применением определённых предосторожностей, например, ограничение массы урана на стадии фрагментации брикетов (не более одного брикета непосредственно в работе), размещение порошковых средств пожаротушения и т. п.

Первичный анализ свидетельствует, что наиболее оптимальным и простым в реализации вариантом, обеспечивающим безопасность фрагментации БСМУ, является использование воды. Было экспериментально подтверждено, что при погружении воспламенившегося урана в воду происходит моментальное прекращение горения, газообразования при этом также не наблюдается.

При загрузке в аппарат куски БСМУ могут нагреваться от трения, при ударах почти неизбежно будет возникать искрение. В результате стружка может воспламениться, пламя перекинуться на ранее загруженный в аппарат-растворитель материал, что не исключает большой вероятности повреждения

аппарата. В связи с этим загрузка брикетов под зеркало воды, очевидно, должна предотвратить возгорание загруженной в аппарат-растворитель стружки, а орошение тракта загрузки водой в процессе движения по нему брикетов должно минимизировать эффекты искрения и воспламенения.

На основании изложенного ранее был предложен следующий способ загрузки брикетов стружки урана или их фрагментов:

- перед началом загрузки в аппарат-растворитель принять воду в объёме, превышающем объём стружки, планируемой к загрузке (далее — «подушка»);
- загрузку производить при постоянном орошении тракта загрузки водой.

Основная часть

Первые лабораторные эксперименты по растворению стружки показали высокую интенсивность и плохую управляемость процесса. При растворении в азотной кислоте с молярной концентрацией 10 моль/дм³ происходил саморазогрев раствора от комнатной температуры до кипения, при этом объём пены превышал объём раствора в 7,5 раза.

С целью поиска путей снижения пенообразования и интенсивности процесса исследовали растворение в азотной кислоте с молярными концентрациями 6, 7 и 9 моль/дм³. Эксперименты показали, что при растворении в азотной кислоте с молярной концентрацией 6 и 7 моль/дм³, если эксперимент начинать при охлаждении, дальнейшем контроле за температурой можно прекратить, при этом объём пены не превышает объёма раствора. Аналогичный результат наблюдается и в азотной кислоте с молярной концентрацией 9 моль/дм³, если производить ступенчатый нагрев, не допуская достижения температуры кипения.

Данные параметры были взяты за основу при проведении первых опытных операций на промышленном оборудовании.

Первая партия БСМУ, загружаемая в аппарат ядернобезопасной геометрии, состояла из брикетов, продольные размеры которых значительно превышали ширину кольцевой реакционной зоны аппарата. В связи с этим непосредственно перед загрузкой БСМУ подвергали фрагментации. Фрагментацию проводили в боксе, установленном в непосредственной близости с трактом загрузки, под слоем воды с помощью пресса, рабочая часть которого представлена крестообразным ножом. В процессе измельчения под слоем воды газовыделения либо иных признаков реакции визуально не наблюдалось.

Основными проблемами, сопровождавшими промышленный процесс растворения стружки, являлись затруднения в управлении процессом по мере приёма раствора азотной кислоты в аппарат-растворитель. Это выражалось в снижении разрежения в аппарате-растворителе, вызванном интенсивным газообразованием и самопроизвольным повышением температуры. Было установлено, что неконтролируемый саморазогрев раствора начинался при достижении концентрации азотной кислоты приблизительно 2 моль/дм³. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты приводило к ещё большей интенсификации процесса, что выражалось в падении разрежения. Таким образом, в дальнейшем на начальных стадиях процесса растворения в аппарате ядернобезопасной геометрии не допускали повышения концентрации азотной кислоты более 2 моль/дм³.

При этом нештатных ситуаций не возникало, растворение протекало полностью, концентрация урана в получаемых растворах составляла от 150 до 250 г/дм³, содержание азотной кислоты — от 3,5 до 5 моль/дм³.

У реализованного процесса всё обнаружено два недостатка:

- проведение операции измельчения БСМУ существенно замедляло процесс;
- из-за ограниченной вместимости аппарата-растворителя масса загружаемого урана на операцию растворения была ограничена.

В связи с этим в дальнейшем операции растворения стали проводить в аппарате неядернобезопасной геометрии, позволяющем загружать БСМУ без предварительной фрагментации и в значительно большем количестве.

Особенностью реализации процесса растворения в этом аппарате являлась необходимость большого объёма водной «подушки», составляющего более 35 % рабочего объёма аппарата. Ещё 30 % рабочего объёма расходуется на закисление получаемого раствора стружки. Цель закисления — создание оптимальной для экстракционного передела концентрации азотной кислоты (от 2,5 до 3 моль/дм³, при этом для закисления используется азотная кислота с максимально разрешённой на заводе РТ-1 концентрацией — 10 моль/дм³).

Таким образом, непосредственно для растворения может использоваться азотная кислота в объёме, не превышающем 35 % рабочего объёма аппарата. С учётом мольных расходных коэффициентов азотной кислоты на растворение урана концентрация урана в этом случае в получаемом растворе не могла превысить 200 г/дм³. Это относительно невысокая концентрация (при растворении оксидного ОЯТ концентрация урана в растворе составляет от 320 до 350 г/дм³). Переработка растворов с невысоким содержанием урана приводит к увеличению объёмов жидких отходов. В связи с этим разрабатываемый процесс должен обеспечивать получение максимально концентрированных по урану растворов. Следовательно, предстояло решить задачу организации управляемого растворения БСМУ в аппарате неядернобезопасной геометрии с получением более концентрированного по урану раствора.

Таким образом, задача фрагментации, как упоминалось выше, потеряла актуальность поскольку габариты оборудования (тракта загрузки и аппарата-растворителя) позволяли загружать поступающие брикеты целиком. Также была снята необходимость непрерывного орошения тракта при загрузке брикетов: для безопасной загрузки было разработано специальное приспособление, позволяющее плавно, без соударений со стенками, опускать брикеты на дно аппарата.

При проработке вариантов реализации процесса был принят во внимание тот факт, что реакция растворения БСМУ начинается при концентрации азотной кислоты 2 моль/дм³.

Для снижения интенсивности процесса было предложено рассмотреть вариант инициирования реакции растворения стружки при более низкой кислотности путём нагревания аппарата-растворителя уже при достижении концентрации азотной кислоты 1 моль/дм³. Установлено, что объём образующейся при этом пены незначительный и не требует принятия специальных мер. Таким образом, была исключена необходимость достижения концентрации азотной кислоты 2 моль/дм³ для начала процесса. Как показал опыт, процесс растворения стружки в режиме постоянного расходования принимаемой кислоты позволил сделать процесс наиболее управляемым.

Другой задачей, которую требовалось решить при реализации процесса, являлось повышение концентрации урана в получаемом растворе. Набор средств для достижения указанной цели был весьма ограничен — использование не водной, а кислотной «подушки» или использование в качестве «подушки» части уранового раствора от предыдущего растворения. Второй вариант был исключён сразу, поскольку противоречил действующим инструкциям по учёту и контролю ядерных материалов. Между тем использование азотнокислой «подушки» с концентрацией 1 моль/дм³ позволило повысить концентрацию урана примерно на 20 г/дм³.

В соответствии с предложенными режимами на заводе РТ-1 производится регулярная и безаварийная переработка урановой стружки. Растворы получаемого при этом урана используются для «зауранивания» экстракционных отделений при их перезапусках, а также для доведения готовой продукции по изотопному составу в соответствии с предъявляемыми требованиями.

Заключение

Итогом проведённых работ является следующее:

- предложены и успешно апробированы способы безопасной загрузки и растворения мелкодисперсного металлического урана;
- разработан способ контролируемого растворения данных материалов;
- номенклатура перерабатываемых на заводе РТ-1 ядерных материалов расширена.

В таблице обобщены потенциально опасные производственные факторы, характерные для процесса переработки брикетов стружки обеднённого урана, предложенные меры по их нивелированию и достигнутый результат.

Потенциально опасные факторы процесса растворения стружки необлучённого урана,
меры по снижению их влияния и результирующее влияние на технологию

Негативный производственный фактор	Меры по нивелированию	Результат воздействия
Пожароопасность процесса фрагментации	Фрагментация проводится в герметичном боксе под слоем воды	Воспламенений при фрагментации не отмечается
Пожароопасность процесса загрузки	1. Загрузка производится при орошении тракта загрузки водой. 2. Загрузка производится с помощью специального приспособления, исключающего соударение брикетов со стенками оборудования	Воспламенений при загрузке не отмечается
Невозможность управления процессом растворения в азотной кислоте с молярной концентрацией свыше 2 моль/дм ³	Прогрев содержимого аппарата-растворителя для инициирования реакции при пониженной концентрации кислоты. Порционный приём раствора азотной кислоты на загруженное в аппарат-растворитель топливо	В процессе приёма порций азотной кислоты падений разрежения и выбросов раствора из аппарата-растворителя не отмечается, саморазогрев раствора поддаётся управлению (температура раствора снижается при охлаждении)

Информация об авторах

А. И. Широков — инженер-технолог;

В. С. Ермолин — инженер-технолог;

М. В. Логунов — кандидат технических наук, советник генерального директора.

Information about the authors

A. I. Shirokov — Process Engineer;

V. S. Ermolin — Process Engineer;

M. V. Logunov — PhD (Engineering), Advisor to Director General.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 665.775.4
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.075

ПРИМЕНЕНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ

Александра Олеговна Шрубок¹, Мария Владимировна Дуброва²

^{1,2}Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

¹shrubok@belstu.by

²mdubroba69@gmail.com

Аннотация

Рассмотрены вопросы применения сырого таллового масла (отхода производства сульфатной целлюлозы) в производстве битумных вяжущих. Изучено влияние добавок сырого таллового масла на качественные характеристики вяжущих. Установлено, что введение отхода в битум приводит к изменению его пластичных и низкотемпературных свойств. Показана возможность применения сырого таллового масла в качестве пластифицирующей добавки к нефтяным битумам.

Ключевые слова:

сырое талловое масло, отходы производства, жирные кислоты, пластификатор, битумные вяжущие

Благодарности:

работа выполнена в рамках государственного задания 6.6 «Разработка научно обоснованных технологических приёмов регулирования структурно-механических свойств и стабильности битумных вяжущих для дорожного и коммунального строительства» ГПНИ «Материаловедение, новые материалы, конструкции, технологии» (2021–2025 гг.).

Финансирование:

государственное задание 6.6 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы, конструкции, технологии», рег. № 20212067.

Для цитирования:

Шрубок А. О., Дуброва М. В. Применение отходов производства сульфатной целлюлозы при получении битумных вяжущих // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 459–464. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.075.

Original article

USE OF SULPHATE CELLULOSE PRODUCTION WASTE IN THE PRODUCTION OF BITUMEN BINDERS

Alexandra O. Shrubok¹, Maria V. Dubrova²

^{1,2}Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

¹shrubok@belstu.by

²mdubroba69@gmail.com

Abstract

The paper discusses the use of waste tall oil in the production of bitumen binders. The influence of crude tall oil additives on the quality characteristics of binders has been studied. It has been established that the introduction of waste tall oil into bitumen leads to a change in its plastic and low-temperature properties. The possibility of using waste tall oil as a plasticizing additive to petroleum bitumen has been shown.

Keywords:

waste tall oil, industrial waste, fatty acids, plasticizer, bitumen binders

Acknowledgements:

the work was performed within the framework of state task 6.6 "Development of scientifically based technological methods for regulating the structural and mechanical properties and stability of bitumen binders for road and municipal construction" SSRPs "Materials Science, new materials, structures, technologies" (2021–2025).

Funding:

state task 6.6 SSRPs "Materials Science, new materials, structures, technologies", reg. No. 20212067.

For citation:

Shrubok A. O., Dubrova M. V. Use of sulphate cellulose production waste in the production of bitumen binders // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 459–464. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.075.

Введение

При производстве сульфатной целлюлозы образуется такой многотоннажный отход, как сырое талловое масло. Оно представляет собой маслообразный продукт коричневого или тёмно-коричневого цвета, с резким запахом и плотностью 950–1000 кг/м³. Сырое талловое масло содержит 18–80 % жирных кислот (в основном олеиновая и линолевая) и 2–50 % смоляных кислот. Его состав зависит от вида и технологии переработки древесины [1]. Сырое талловое масло может использоваться без обработки при флотации, в строительстве, в качестве растворителя, флокулянта, коагулянта, добавки для производства ингибиторов коррозии и т. п. В мировой практике сырое талловое масло подвергают разделению дистилляцией и ректификацией с получением целого ряда высокоценных продуктов. Основной проблемой его переработки является низкая термическая стойкость: при нагревании масла вследствие химических превращений образуются низко- и высокомолекулярные компоненты, которые осложняют выделение целевых продуктов (жирные кислоты таллового масла, канифоль) и способствуют их загрязнению. По этой причине процесс дистилляции сырого таллового масла требует значительных капитальных и энергетических затрат, что не всегда экономически целесообразно. При производстве сульфатной белёной целлюлозы на ОАО «Светлогорский ЦКК» (Светлогорск, Республика Беларусь) образуется около 20 тыс. т сырого таллового масла, которое не находит широкого практического применения на территории страны [2]. В связи с этим работы, направленные на поиск новых способов использования многотоннажного отхода — сырого таллового масла, являются актуальными как с научной, так и практической точек зрения.

В настоящее время значимой проблемой для дорожной отрасли является качество применяемого битума. Постепенное увеличение глубины переработки нефти приводит к ухудшению группового состава сырья для получения нефтяных окислённых битумов, а следовательно, и качественных показателей вяжущих. Качественное битумное вяжущее должно обладать оптимальным структурно-групповым составом для обеспечения долговечности асфальтобетонного покрытия в условиях постоянных деформационных воздействий [3]. Установлено [4, 5], что в условиях увеличения глубины переработки нефти и ухудшения качества сырья для получения нефтяных битумов регулирование состава и физико-химических показателей битумов может осуществляться за счёт компаундирования их с нефтяными фракциями, пластификаторами и модификаторами.

Установлено [6, 7], что жидкие продукты переработки биомассы (древесины, подсолнечника, хлопка и др.) являются эффективными модификаторами нефтяных битумов. Введение таких добавок в битум приводит к снижению вязкости и температуры размягчения, увеличению дуктильности и пенетрации, улучшению адгезии вяжущего к минеральным наполнителям. Помимо жидких продуктов известно о применении таллового пека, образующегося при вакуумной ректификации сырого таллового масла как компонента битумных вяжущих. По структуре талловый пек является полутвёрдым веществом, содержит 24–38 % нейтральных веществ, 12–29 % окислённых (нерастворимых в петролейном эфире) соединений, 6–26 % смоляных и 28–41 % жирных кислот [8].

Цель данной работы — изучение влияния добавок сырого таллового масла на эксплуатационные характеристики нефтяных битумов.

В качестве объектов исследования были исследованы битумные вяжущие, содержащие 1,5–10 мас. % сырого таллового масла — отхода производства сульфатной белёной целлюлозы на ОАО «Светлогорский ЦКК» (Светлогорск, Республика Беларусь).

Результаты исследований

Изучение группового состава сырого таллового масла осуществляли по схеме (рис. 1), результаты исследований представлены ниже.

Согласно полученным данным, сырое талловое масло содержит более 40 мас. % жирных кислот, имеет высокие кислотное и йодное числа.

Характеристики сырого таллового масла

Йодное число, г I ₂ /100 г	80,4
Кислотное число, мг КОН/г	160
Групповой состав, мас. %:	
жирные кислоты	44,81
смоляные кислоты	40,39
окислённые вещества	5,19
неомыляемые вещества	9,61

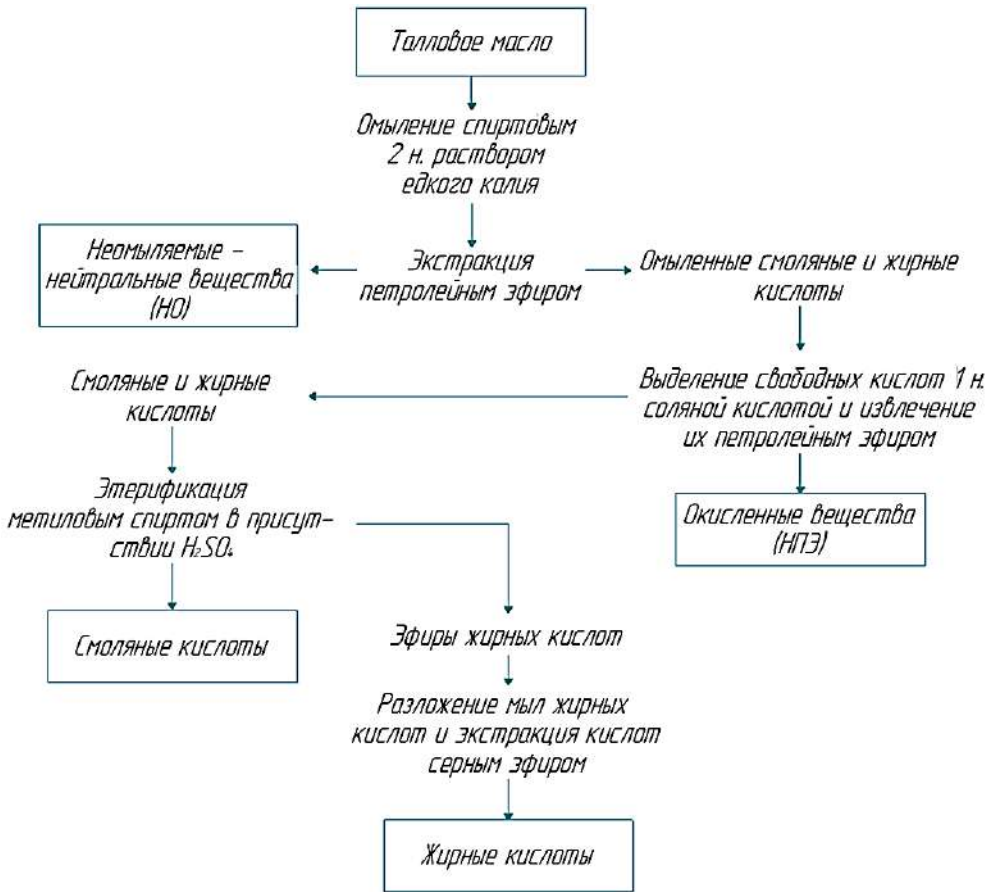


Рис. 1. Принципиальная схема группового анализа сырого таллового масла

Приготовление битумных вяжущих осуществляли путём смешения нефтяного битума марки БНД 40/60 с сырым талловым маслом в количестве 1,5–10 мас. % при температуре 140±5 °С и интенсивном перемешивании (лопастная мешалка, скорость перемешивания — 1200 об/мин) в течение часа. Чтобы оценить влияние добавок сырого таллового масла на эксплуатационные характеристики битумов, для полученных образцов вяжущих определяли следующие показатели: температура размягчения, пенетрация при 0 и 25 °С, температура хрупкости, индекс пенетрации, дуктильность при 0 °С и сцепление с минеральным материалом (адгезия).

Основные качественные характеристики, определяющие направления и условия применения вяжущего, — температура размягчения и пенетрация. Температура размягчения позволяет оценить теплостойкость битума, пенетрация — его вязкость и твёрдость. Графики зависимости изменения температуры размягчения и пенетрации при 25 °С битумных вяжущих от количества вводимого в нефтяной битум сырого таллового масла приведены на рис. 2.

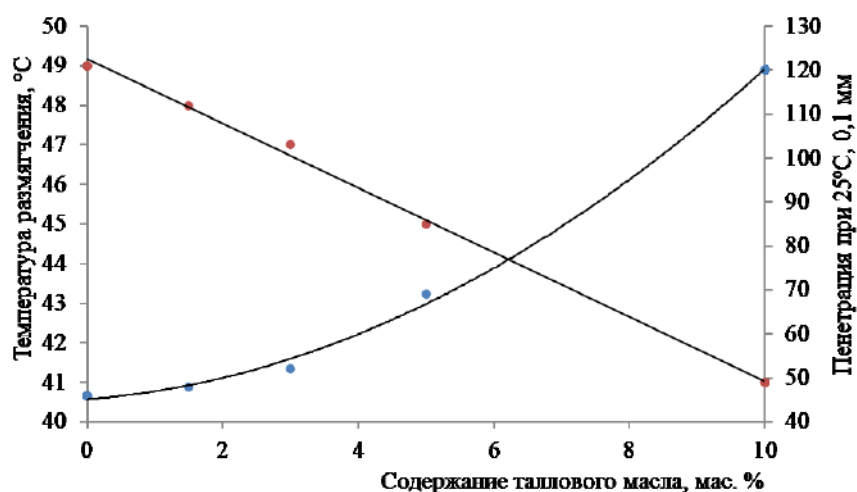


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения и пенетрации вяжущего от количества введённого сырого таллового масла

С увеличением количества сырого таллового масла в нефтяном битуме наблюдается снижение температуры размягчения и возрастание пенетрации вяжущего. Так, при введении 10 мас. % отхода пенетрация возрастает в 2,6 раза, а температура размягчения снижается на 9 °C. Это свидетельствует об пластифицирующем эффекте таллового масла на битум.

Известно, что добавка пластифицирующих агентов позволяет улучшить низкотемпературные характеристики вяжущих. Для оценки низкотемпературных свойств битумов рекомендуется использовать температуру хрупкости, определяющую нижний температурный предел применения битума. Пенетрацию и дуктильность при 0 °C используют для оценки прочности и эластичности вяжущего при низких температурах эксплуатации. Введение сырого таллового масла в битум приводит к снижению температуры хрупкости, повышению дуктильности и пенетрации при 0 °C (табл.). Битумное вяжущее, содержащее 10 мас. % добавки, обладает пенетрацией при 0 °C в 7,2 раза большей, чем исходный нефтяной битум. Несмотря на снижение температуры хрупкости, введение таллового масла не оказывает существенного влияния на температурный интервал работоспособности вяжущего.

Характеристика битумных вяжущих, модифицированных сырым талловым маслом

Количество добавки, мас. %	Температура размягчения, °C	Пенетрация, 0,1 мм, при		Температура хрупкости, °C	Интервал пластичности, °C	Сцепление*, номер образца	Индекс пенетрации	Дуктильность при 0 °C, см
		25 °C	0 °C					
—	49	46	14	–14	63	2	–1,6	17,0
3,0	47	52	30	–17	64	1	–1,9	45,0
5,0	45	69	40	–19	63	1	–1,5	Более 50
10,0	41	120	114	–20	61	1	–1,5	Более 50

* Сцепление битума с мрамором.

Способность асфальтобетонного покрытия противостоять различным деформациям будет также определяться и сцеплением битумного вяжущего с минеральными материалами. Формирование плёнки на поверхности минерального наполнителя обусловлено его смачиванием битумом, что в итоге оказывает влияние на прочность и долговечность всей композиции.

Для оценки сцепления вязкого битума с поверхностью минерального материала битумо-минеральную смесь сравнивают с контрольными образцами до кипячения. Выдержавшим испытание на сцепление считается битум в том случае, если после кипячения битумо-минеральная смесь на его основе осталась покрыта плёнкой битума на три четверти всей поверхности.

Исследования битумных вяжущих, содержащих в качестве пластифицирующего компонента отход производства сульфатной целлюлозы — сырое талловое масло, позволили установить, что входящие в состав таллового масла жирные и смоляные кислоты оказывают пластифицирующий эффект, который зависит от количества вводимого таллового масла, и улучшают адгезионные свойства вяжущего.

Выводы

В работе исследован групповой состав отхода производства сульфатной целлюлозы — сырого таллового масла. Показана возможность применения его в качестве пластифицирующей добавки при производстве битумных вяжущих.

Установлено влияние добавок таллового масла на эксплуатационные характеристики битумов: температуру размягчения, пенетрацию, низкотемпературные свойства и сцепление с минеральным наполнителем. С увеличением количества сырого таллового масла в нефтяном битуме снижается температура размягчения и хрупкости, возрастает дуктильность и пенетрации вяжущего, улучшается его сцепление с мрамором.

Список источников

1. Зандерманн В. Природные смолы, скипидары, талловое масло. М.: Лесная пром-сть, 1964. 576 с.
2. Масло талловое сырое // ОАО «Светлогорский ЦКК»: офиц. сайт. URL: <https://sckk.by/produkcija/maslo-tallovoe-syroe-28> (дата обращения: 21.02.2024).
3. Колбановская А. С., Михайлов В. В. Дорожные битумы. М.: Транспорт, 1973. 263 с.
4. Основные способы модификации битумов различными добавками / Х. Х. Ахмадова [и др.] // Вестник ГГНТУ. Технические науки. 2019. Т. 15, № 3. С. 42–56.
5. Евдокимова Н. Г., Махмутова А. Р., Горбачева А. А. Регулирование свойств полимерно-битумных вяжущих подбором состава пластификатора // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2018. № 5 (115). С. 115–123.
6. Применение продуктов сульфатцеллюлозного производства в качестве присадок к топливам реактивных двигателей / К. В. Шаталов [и др.] // Лесной вестник. 2016. Т. 20, № 6. С. 107–115.
7. Recycling asphalt using waste bio-oil: A review of the production processes, properties and future perspectives / M. Zahoor [et al.] // Process Safety and Environmental Protection. 2021. Vol. 147. P. 1135–1159.
8. Ахмедзадэ П., Венанс Коффи Б. А. Исследование влияния таллового пека на физические и реологические свойства битума // Sustainable architecture — challenges and achievement of the present and future: special issue. 2023. P. 84–94.

References

1. Zandermann V. *Prirodnye smoly, skipidary, tallovoe maslo* [Natural resins, turpentine, tall oil] Moscow, Lesnaya promyshlennost'. 1964, 576 p.
2. Maslo tallovoe sy'roe [Raw tallow oil]. *OAO "Svetlogorskij CzKK"* [JSC "Svetlogorsk CCK"]. (In Russ.) Available at: <https://sckk.by/produkcija/maslo-tallovoe-syroe-28> (accessed 21.02.2024).
3. Kolbanovskaya A. S., Mixajlov V. V. *Dorozhny'e bitumy* [Road bitumens]. Moscow, Transport, 1973, 263 p.
4. Axmadova X. X., Xadisova Zh. T., Maxmudova L. Sh., Abdulmezhidova Z. A., Musaeva M. A. *Osnovny'e sposoby` modifikacii bitumov razlichny`mi dobavkami* [Basic methods of modifying bitumen with various additives]. *Vestnik GGNTU. Texnicheskie nauki* [Bulletin of the GSTU. Technical sciences], 2019, Vol. 15, No. 3, pp. 42–56. (In Russ.).

5. Evdokimova N. G., Mahmutova A. R., Gorbacheva A. A. Regulirovanie svojstv polimerno-bitumnyh vyazhushchih podborom sostava plastifikatora [Regulating the properties of polymer-bitumen binders by selecting the composition of the plasticizer]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefi i nefteproduktov* [Problems of collecting, preparing and transporting oil and petroleum products], 2018, No. 5 (115), pp. 115–123. (In Russ.).
6. Shatalov K. V., Goryunova A. K., Lixterova N. M., Ivankin A. N., Baburina M. I., Kulikovskij A. V. Primenenie produktov sul'fatcellulyoznogo proizvodstva v kachestve prisadok k toplivam reaktivny'x dvigatelej [Application of cellulose sulfate products as additives for jet engine fuels]. *Lesnoj vestnik* [Forest Bulletin], 2016, Vol. 6, pp. 107–115. (In Russ.).
7. Zahoor M., Nizamuddin S., Madapusi S., Giustozzi F. Recycling asphalt using waste bio-oil: A review of the production processes, properties and future perspectives. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, Vol. 147, pp. 1135–1159.
8. Axmedzade' P., Venans Koffi B. A. Issledovanie vliyaniya tallovogo peka na fizicheskie i reologicheskie svojstva bituma [Study of the influence of tall pitch on the physical and rheological properties of bitumen]. *Sustainable architecture — challenges and achievement of the present and future* [Sustainable architecture — challenges and achievement of the present and future], 2023, pp. 84–94. (In Russ.).

Информация об авторах

А. О. Шрубок — кандидат технических наук, доцент;

М. В. Дуброва — магистрант.

Information about the authors

A. O. Shrubok — PhD (Engineering), Associate Professor;

M. V. Dubrova — Master's Degree Student.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.

The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 544.723.213;546.824.36.28
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.076

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ГРАНУЛИРОВАНИЯ ТИТАНОСИЛИКАТНОЙ ПАСТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНЕЗОЛЯ

**Екатерина Сергеевна Щукина¹, Дарья Владимировна Грязнова²,
Ирина Константиновна Шамова³**

^{1, 2}Центр наноматериаловедения Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

³НИТУ МИСИС, Москва, Россия

¹e.shchukinal@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>

²d.gryznova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6836-9168>

³m1906776@edu.misis.ru, <http://orcid.org/0000-0009-8805-6861>

Аннотация

Изучен процесс грануляции полученного путём гидротермального синтеза щелочного титаносиликата (Ti-Si) со структурой, подобной минералу иванюкит. Рассмотрено применение в качестве связующего при грануляции силикатного связующего с разным значением pH. Определены сорбционные и прочностные свойства полученных гранул щелочного титаносиликата.

Ключевые слова:

щелочной титаносиликат, гидротермальный синтез, грануляция, связующее, кремнезоль, прочностные свойства

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Центра наноматериаловедения Кольского научного центра РАН № FMEZ-2022-0019.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0019.

Для цитирования:

Щукина Е. С., Грязнова Д. В., Шамова И. К. Изучение условий гранулирования титаносиликатной пасты с использованием кремнезоля // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 465–469. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.076.

Original article

STUDY OF CONDITIONS FOR GRANULATION OF TITANOSILICATE PASTE USING SILICA SOLVENT

Ekaterina S. Shchukina¹, Daria V. Gryznova², Irina K. Shamova³

^{1, 2}Nanomaterials Science Centre of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

³National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russia

¹e.shchukinal@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>

²d.gryznova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6836-9168>

³m1906776@edu.misis.ru, <http://orcid.org/0000-0009-8805-6861>

Abstract

The process of granulation obtained by hydrothermal synthesis of alkaline titanosilicate (Ti-Si) with a structure similar to the mineral ivanyukite is studied. The use of silicate binder with different pH values as a binder during granulation is considered. The sorption and strength properties of the obtained alkaline titanosilicate granules were determined.

Keywords:

alkaline titanosilicate, hydrothermal synthesis, granulation, binder, silica gel, strength properties

Acknowledgements:

the article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of the Nanomaterials Science Centre of the Kola Science Centre of RAS No. FMEZ-2022-0019.

Funding:

state assignment on the topic of research No. FMEZ-2022-0019.

For citation:

Shchukina E. S., Gryznova D. V., Shamova I. K. Study of conditions for granulation of titanosilicate paste using silica solvent // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 465–469. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.076.

Введение

Гранулирование сухих и влажных материалов направлено на улучшение их технологических свойств, предотвращает слипание частиц в процессе работы, облегчает безопасную загрузку, транспортировку и дозирование. Как правило, в технологии очистки жидких стоков, базирующихся на динамических процессах, используют гранулированные сорбенты. При их гранулировании применяются различные способы и связующие в виде органических и неорганических реагентов. Основное требование к таким реагентам — минимальное влияние на технические свойства гранул. Грануляции подвергаются как порошкообразные, так и пастообразные исходные материалы. В частности, при проведении исследований авторы в качестве исходного материала для гранулирования использовали пастообразный титаносиликатный осадок, выделенный в процессе гидротермального синтеза сульфатных и хлоридных титановых систем [1, 2] в присутствии значительного избытка силиката натрия, то есть в сильнощелочной среде. После отделения жидкой фазы в образующемся при синтезе осадке содержится до 15 мас. % маточника, составной частью которого является силикат натрия. При водной обработке последний гидролизует с образованием различных форм кремниевой кислоты (гидрозоли, гидрогели). Такие объекты могут служить связующим, способным формировать частицы осадка в виде гранул. Посредством многочисленных экспериментов, проведённых совместно с исследователями из Японии, были определены наиболее благоприятные условия для промывки титаносиликатной пасты, которую проводили при массовом отношении твёрдой и водной фаз, равном 1:0,25–1,5, и с получением пульпы, которую перемешивали в течение 0,5–1,5 ч и фильтровали до обеспечения влажности промытого титаносиликатного осадка 20–50 мас. %. Затем пасту гранулировали методом экструзии при давлении 2–6 кг/м², а полученные гранулы сушили в течение 15–20 ч при температуре 65–76 °С. Прочность гранул соответствовала 12,5 МПа [3].

Экспериментальный подбор условий водной обработки не обеспечивает её оптимальных расходных параметров, что приводит к нестабильности получаемых результатов по прочности гранул и их свойствам.

Цель настоящего исследования заключалась в изучении условий синтеза силикатного связующего, которое обеспечивает получение стабильного результата по прочности гранул и сорбционным свойствам.

Методика экспериментов

Объектами исследования были продукты гидролиза силиката натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (марка ч.), которые получены путём введения в 3 %-й раствор силиката натрия ($\text{pH}_{\text{исх}}$ 9) серной кислоты до заданных значений pH — 1,85, 2,60 и 8,25. При достижении заданного значения pH смесь выдерживали при температуре 100 °С в течение 1 ч, а затем охлаждали. В табл. 1 приведены условия получения гидрозолей кремниевой кислоты.

Таблица 1

Условия получения гидрогелей кремниевой кислоты:
объём — 100 мл; концентрация Si-раствора — 3 %; температура выдержки T — 100 °С

Реагенты для получения кремниевой кислоты	pH до нагревания	Время выдержки при T °С, мин	pH после нагревания
Растворы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и H_2SO_4	1,85	95 (включая 45 мин нагрева)	2,00
	2,60		4,00
	8,25		9,00

Полученные гидрозоли (коллоидные растворы) использованы в качестве связующего агента для гранулирования пасты опыта № 11, полученной на пилотной установке «Сорбент». Показатель pH исходной пасты — 11–11,5. Предварительно пасту заливали дистиллированной водой ($T:Ж = 1:5$), выдержали до образования однородной массы (без комочков), а затем лишнюю воду удалили фильтрованием. Промытый таким способом осадок использовали для проведения экспериментов.

Методика обработки осадка синтезированным связующим заключалась в следующем. Навеску 50 г исходного осадка с влажностью примерно 70–75 % помещали в стеклянный стакан, добавляли в него 5 или 10 мл предварительно приготовленного раствора кремниевой кислоты с pH 4 и 9. Полученные при этом суспензии перемешивали в течение 1 ч и без предварительного отделения осадка полученную пасту пропускали в ручном режиме через сито с отверстиями 1,5 мм. Гранулированные элементы в виде «вермишели» загружали в фарфоровые чаши и сушили в течение примерно 20 ч в сушильном шкафу при температуре 70–75 °С (образцы 1–4). Приготовлен и образец сравнения из исходной пасты (образец 5). Также были проведены эксперименты с исходной пастой без добавки кремнезоля, но с выдержкой её при нагревании (опыт 6) по следующей методике: в 200 г пасты наливаем 200 мл горячей воды (85–90 °С), перемешиваем суспензию в течение 0,5 ч и оставляем охлаждаться. Далее проводим фильтрацию, гранулирование и сушку гранул при температуре 70–75 °С. Прочностные характеристики гранул (H , МПа) определялись на приборе Kraemer Elektronik HS 6.2 (Германия).

Результаты и обсуждения

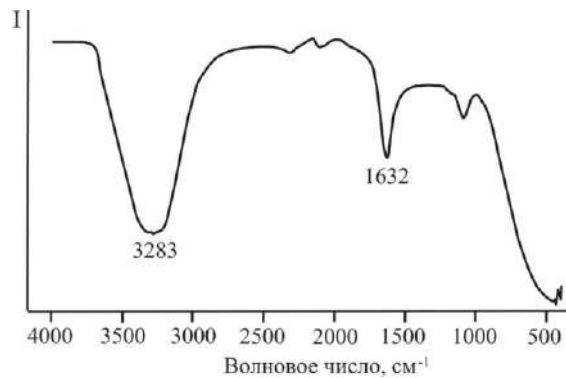


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных кремнезелей pH 1,65–8,25

Беря за основу полученные результаты, можем отметить, что снижение прочности гранул наблюдается в случае повышения расхода кремнезоля, при этом использование реагента с pH 9 предпочтительнее.

Аналогичный эффект получен и в опыте 6 без добавки кремнезоля. По-видимому, образование кремнезоля происходит при обработке осадка исходного Ti-Si горячей водой за счёт гидролиза силиката натрия, входящего в состав маточника.

ИК-спектры синтезированных кремнезелей для всех трёх образцов практически идентичны и соответствуют приведённому на рис. 1. Отмечен характерный пик кремниевой кислоты в диапазоне длин волн 1000–1500 см⁻¹ [4].

В табл. 2 приведены условия получения по приведённой выше методике пастообразных образцов, а также показатели прочности сформированных из них гранул, размер которых соответствовал следующим характеристикам: диаметр — 1,18 мм, длина — примерно 3 мм. Внешний вид гранул представлен на рис. 2.

Одной из причин низких показателей прочности исследуемых гранул, если сравнивать с образцом (Термоксид 35), является тот факт, что их формирование проводилось без давления.

Таблица 2

Условия обработки пасты и прочность полученных из неё гранул

Номер образца	Условия получения пасты для гранул	Прочность гранул H , МПа, с фиксацией образца
1	9 мл золя pH 9, 48 г Ti-Si	3
2	5 мл золя pH 4, 50 г Ti-Si	4
3	5 мл золя pH 9, 50 г Ti-Si	5
4	10 мл золя pH 4, 50 г Ti-Si	3
5	Ti-Si _{исх}	3
6	Ti-Si, промытый горячей водой, выдержан при перемешивании в течение 1 ч	5
Образец сравнения (Термоксид 35)		27



Рис. 2. Внешний вид гранул: 1 — Термоксид 35; 2 — гранулы, сформированные из титаносиликатной пасты и просушенные при температуре 70 °С

Определены морфологические свойства гранулированного материала (табл. 3).

Таблица 3

Морфологические свойства гранулированного материала

Образец	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	Объём пор $V_{пор}, \text{см}^3/\text{г}$		Диаметр пор $D_{пор}, \text{нм}$	
		адсорбция	десорбция	адсорбция	десорбция
1	85,25	0,36	0,36	16,0	15,3
2	85,08	0,37	0,37	16,5	15,8
3	92,6	0,39	0,395	16,1	15,35
4	83,56	0,36	0,36	16,5	15,6
5 (исх.)	95,81	0,39	0,394	15,66	15,0
6	90,46	0,38	0,38	16,0	15,1

Показана принципиальная возможность использования кремнезоля в качестве связующего реагента. На наш взгляд, это позволит исключить загрязнение сорбента и повысить стабильность его технических характеристик. Для повышения показателя прочности необходимо проводить гранулирование титаносиликатной пасты (получена после гидротермального синтеза) под давлением.

Исследования в этом направлении будут продолжены.

Список источников

1. Preparation of precursor for hydrothermal synthesis of alkaline titanosilicates / L. G. Gerasimova [et al.] // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. Vol. 54, No. 4. P. 675–680.
2. Synthesis of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ and $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cu (II)}$ xerogels by cohydrolysis of precursors in the absence of a solvent and redox catalysts / A. B. Shishmakov [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2014. Vol. 59, No. 3. P. 159–165.
3. Получение титаносиликатного ионообменника, технические свойства, сорбция двухзарядных катионов / Герасимова Л. Г. [и др.] // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 8. С. 115–122.
4. Bosentan // National Library of Medicine / National Center for Biotechnology Information advances. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14768#section=Computed-Properties> (дата обращения: 20.03.2024).

References

1. Gerasimova L. G., Nikolaev A. I., Shchukina E. S., Maslova M. V. Preparation of precursor for hydrothermal synthesis of alkaline titanosilicates. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2020, Vol. 54, No. 4, pp. 675–680.
2. Shishmakov A. B., Koryakova O. V., Mikushina Yu. V., Petrov L. A., Molochnikov L. S., Antonov D. O. Synthesis of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ and $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cu (II)}$ xerogels by cohydrolysis of precursors in the absence of a solvent and redox catalysts. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, Vol. 59, No. 3, pp. 159–165.
3. Gerasimova L. G., Shchukina E. S., Maslova M. V., Semushina V. V. Polucheniye titanosilikatnogo ionoobmennika, tekhnicheskiye svoystva, sorbtsiya dvukhzaryadnykh kationov [Preparation of titanosilicate ion exchanger, technical properties, sorption of doubly charged cations]. *Izvestiya vuzov. Himiya i himicheskaya tekhnologiya* [News of universities. Chemistry and chemical technology], 2021, Vol. 64, No. 8, pp. 115–122. (In Russ.).
4. Bosentan // National Library of Medicine. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14768#section=Computed-Properties> (accessed 20.03.2024).

Информация об авторах

Е. С. Щукина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

Д. В. Грязнова — аспирантка, инженер;

И. К. Шамова — магистрант.

Information about the authors

E. S. Shchukina — PhD (Engineering), Senior Researcher;

D. V. Gryznova — Postgraduate Student, Engineer;

I. K. Shamova — Master's Degree Student.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 54.057+666.3.016
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.077

СЛОИСТЫЙ ДВОЙНОЙ ГИДРОКСИД МАГНИЯ И АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

Кирилл Андреевич Яковлев¹, Дмитрий Владимирович Майоров²

^{1,2}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

¹k.iakovlev@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3338-1802>

²d.maiorov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7787-7455>

Аннотация

Представлены результаты исследований по изучению возможности введения модифицирующей добавки оксида магния в виде слоистого двойного гидроксида магния и алюминия на стадии синтеза прекурсора шихты алюмооксидной керамики.

Ключевые слова:

гидратированный оксид алюминия, гидрокарбонат алюминия-аммония, NH₄-давсонит, слоистый двойной гидроксид магния и алюминия, алюмооксидная керамика

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН № FMEZ-2022-0015.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0015.

Для цитирования:

Яковлев К. А., Майоров Д. В. Слоистый двойной гидроксид магния и алюминия в качестве модифицирующей добавки алюмооксидной керамики // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 470–473. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.077.

Original article

LAYERED DOUBLE HYDROXIDE OF MAGNESIUM AND ALUMINUM AS A DOPANT FOR ALUMINA CERAMICS

Kirill A. Yakovlev¹, Dmitry V. Mayorov²

^{1,2}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

¹k.iakovlev@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3338-1802>

²d.maiorov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7787-7455>

Abstract

Possibility of magnesia doping at the stage of alumina ceramics batch synthesis by layered double hydroxide of magnesium and aluminum usage is presented.

Keywords:

hydrated alumina, ammonium aluminium carbonate hydroxide, NH₄-dawsonite, layered double hydroxide of magnesium and aluminum, alumina ceramics

Acknowledgements:

the article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of the I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of RAS No. FMEZ-2020-0015.

Funding:

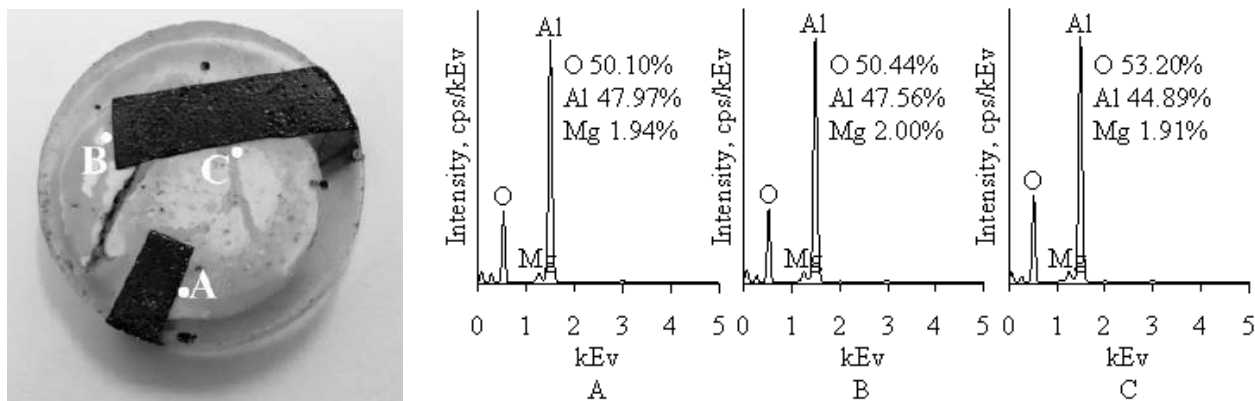
state assignment on the topic of research No. FMEZ-2020-0015.

For citation:

Yakovlev K. A., Mayorov D. V. Layered double hydroxide of magnesium and aluminum as a dopant for alumina ceramics // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 470–473. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.077.

Очевидно, что свойства керамических изделий во многом определяются чистотой исходного сырья, а также плотностью и микроструктурой получаемого материала. Известно, что спекание корунда без применения модифицирующих добавок приводит к образованию крупных кристаллитов материала вследствие высокой скорости роста последних и, как следствие, к захвату пор и снижению общей плотности образца [1]. Для подавления скорости роста кристаллитов корунда используют модифицирующие добавки, например оксида магния, однако сам механизм действия скорости полностью не изучен. Наиболее распространённой является версия, согласно которой на поверхности кристаллитов корунда образуется слой шпинели, замедляющий скорость роста и влияющий на морфологию последних [2, 3]. Сложность процесса получения высокоплотной алюмооксидной керамики с применением модификаторов обусловлена необходимостью равномерного распределения добавки по объёму материала, так как её количество варьируется в пределах 0,01–1 % [4–6]. Данную задачу при использовании шихты из порошков соответствующих оксидов решают, как правило, совместным измельчением. Такой процесс связан с дополнительными материальными и временными затратами, поскольку продолжительность совместного измельчения может длиться десятки часов [7].

Можно предположить, что введение модифицирующей добавки MgO на стадии синтеза прекурсора оксида алюминия позволит равномерно распределить модификатор по объёму смеси, что позволит исключить дополнительную стадию совместного помола компонентов шихты. Ранее была показана возможность использования нетрадиционного алюмооксидного сырья — нефелина — с целью получения высокочистого корунда как компонента керамической шихты [8]. Технологическая цепочка данного метода подразумевает последовательный синтез алюминиевых квасцов, аммонизацию квасцов с получением гидратированного оксида алюминия (ГОА), синтез гидрокарбоната алюминия и аммония $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$ (ААСН) из ГОА и его термообработку для получения корунда. Введение модификатора MgO в предлагаемом процессе рационально представляется осуществлять на стадии синтеза прекурсора корунда — ААСН. С учётом специфики синтеза магнийсодержащий компонент должен представлять собой тонкодисперсный порошок, нерастворимый в карбонате аммония и не содержащий нежелательных примесей. Сформулированным требованиям соответствует такое вещество, как слоистый двойной гидроксид магния и алюминия $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Mg-Al СДГ).



Внешний вид и спектры характеристического излучения в различных участках (A, B, C) образца

Синтез прекурсора оксида алюминия (ААСН) осуществляли описанным ранее способом [9] с внесением в реактор добавки Mg-Al СДГ в количестве, необходимом для получения смеси оксидов: 3 % MgO — 97 % Al_2O_3 . Далее ААСН подвергали термообработке при 1000 °С для исключения усадки материала. Полученный таким образом корунд смешивали со связкой (5 %-й раствор поливинилового спирта), прессовали в цилиндрические заготовки методом сухого одноосного прессования под давлением 100 МПа и подвергали обжигу в воздушной среде в режиме нагрев 5°/мин — изотермическая выдержка 2 ч при температуре 1500 °С. Анализируемая РСМА поверхность образца

подвергалась вскрытию с применением механической обработки и полировки. РСМА выполняли с использованием сканирующего электронного микроскопа ZEISS EVO (Carl Zeiss, Германия), оснащённого энергодисперсионным анализатором Ultim Max 100 (Oxford Instruments, Великобритания). Анализ выполняли, сканируя участки размером 150×200 мкм в различных областях образца.

Обработку данных проводили в поставляемом с прибором программном обеспечении AZtec Live. Регистрируемые спектры излучения, представленные на рисунке, демонстрируют, что получение прекурсоров шихты 3 % MgO — 97 % Al_2O_3 с внесением модификатора в виде Mg-Al СДГ на стадии синтеза ААСН позволяет равномерно распределить добавку магния в объёме материала: содержание Mg в различных участках составляет $1,95 \pm 0,04$ мас. %.

Список источников

1. Coble R. L. II. Experimental Test of Diffusion Model in Powder Compacts / J. Appl. Phys. 1961. Vol. 32, No. 5. P. 793–799.
2. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть I. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 1. С. 5–14.
3. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть III. Микроструктура и процессы рекристаллизации в керамических оксидных материалах // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 7. С. 2–7.
4. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть II. Обоснование принципов выбора модифицирующих добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 4. С. 2–13.
5. Павлушкин Н. М. Спечённый корунд. М.: Стройиздат, 1961. 208 с.
6. Технология получения корундовой бронекерамики, модифицированной сложными добавками / П. М. Плетнев [и др.] // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2015. Т. 326, № 3. С. 40–49.
7. Керамика из высокоогнеупорных окислов / В. С. Бакунов [и др.]. М.: Металлургия, 1977. 304 с.
8. Яковлев К. А., Майоров Д. В. Получение Al_2O_3 с пониженным содержанием примесей щелочных элементов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2022. Т. 13, № 1. С. 293–297. doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.051.
9. Матвеев В. А., Яковлев К. А. Получение мелкодисперсного оксида алюминия на основе продуктов сернокислотной переработки нефелина // Химическая технология. 2021. Т. 22, № 10. С. 434–443. doi:10.31044/1684-5811-2021-22-10-434-443.

References

1. Coble R. L. II. Experimental Test of Diffusion Model in Powder Compacts. Journal of Applied Physics, 1961, Vol. 32, No. 5, pp. 793–799.
2. Lukin E. S. Sovremennaya vysokoplotnaya oksidnaya keramika s reguliruemoy mikrostrukturoj. Chast' I. Vliyanie agregacii poroshkov oksidov na spekanie i mikrostrukturu keramiki [Modern high-density oxide ceramics with an adjustable microstructure. Part I. The effect of aggregation of oxide powders on sintering and microstructure of ceramics]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and technical ceramics], 1996, No. 1, pp. 5–14. (In Russ.).
3. Lukin E. S. Sovremennaya vysokoplotnaya oksidnaya keramika s reguliruemoy mikrostrukturoj. Chast' III. Mikrostruktura i processy rekristallizacii v keramicheskikh oksidnyh materialah [Modern high-density oxide ceramics with adjustable microstructure. Part III. Microstructure and recrystallization processes in ceramic oxide materials]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and technical ceramics], 1996, No. 7, pp. 2–7. (In Russ.).
4. Lukin E. S. Sovremennaya vysokoplotnaya oksidnaya keramika s reguliruemoy mikrostrukturoj. Chast' II. Obosnovanie principov vybora modificiruyushchih dobavok, vliyayushchih na stepen' spekaniya oksidnoj keramiki [Modern high-density oxide ceramics with an adjustable microstructure. Part II. Substantiation of the principles of selection of modifying additives affecting the degree of sintering of oxide ceramics]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and technical ceramics], 1996, No. 4, pp. 2–13. (In Russ.).

5. Pavlushkin N. M. Spechyonnyj korund [Sintered corundum]. Moscow, Stroyizdat, 1961, 208 p.
6. Pletnev P. M., Nepochatov Yu. K., Malikova E. V., Bogaev A. A. Tekhnologiya polucheniya korundovoj bronekeramiki, modifitsirovannoj slozhnymi dobavkami [Technology for obtaining corundum armor ceramics modified with complex additives]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [Proceedings of Tomsk Polytechnic University], 2015, Vol. 326, No. 3. pp. 40–49. (In Russ.).
7. Bakunov V. S., Balkevich V. L., Vlasov A. S., Guzman I. YA., Lukin E. S., Poluboyarinov D. N., Popil'skij R. Ya. *Keramika iz vysokoogneupornyh okislov* [Ceramics from highly refractory oxides]. Moscow, Metallurgy, 1977, 304 p.
8. Yakovlev K. A., Mayorov D. V. Poluchenie Al_2O_3 s ponizhennym sodержaniem primesej shchelochnyh elementov [Obtaining Al_2O_3 with a reduced content of impurities of alkaline elements]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Seriya: Tekhnicheskie nauki* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Engineering Sciences], 2022, Vol. 13, No. 1, pp. 293–297. (In Russ.). doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.051.
9. Matveev V. A., Yakovlev K. A. Poluchenie melkodispersnogo oksida alyuminiya na osnove produktov sernokislotoj pererabotki nefelina [Obtaining finely dispersed aluminum oxide based on products of sulfuric acid processing of nepheline]. *Himicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2021, Vol. 22, No. 10, pp.434–443. (In Russ.). doi:10.31044/1684-5811-2021-22-10-434-443.

Информация об авторах

К. А. Яковлев — инженер;

Д. В. Майоров — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

K. A. Yakovlev — Engineer;

D. V. Mayorov — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 621.793
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.078

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ РЗМ, В УСТРОЙСТВАХ УТИЛИЗАЦИИ ТЕПЛА, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ЭНЕРГЕТИКЕ

**Надежда Витальевна Яковлева^{1✉}, Борис Владимирович Фармаковский²,
Виталий Аверкиевич Яковлев³, Владимир Николаевич Климов⁴**

^{1–4}НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург, Россия

¹npk3@crism.ru✉

Аннотация

Исследовано влияние содержания оксида церия и оксида неодима в исходной порошковой смеси на свойства пористых покрытий, полученных с использованием метода холодного газодинамического напыления и последующего отжига. Установлено, что введение оксидов РЗМ до 8 % повышает удельную площадь поверхности и стойкость покрытий к ультразвуковым вибрациям.

Ключевые слова:

гидроксид алюминия, оксид церия, оксид неодима, холодное газодинамическое напыление, пористое покрытие, паровая конверсия метана

Благодарности:

авторы выражают благодарность сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», доктору технических наук Кузнецову П. А., ведущему инженеру Самоделкину Е. А., инженеру 3-й категории Лукьяненко О. Н.

Для цитирования:

Перспективы применения каталитических покрытий, содержащих РЗМ, в устройствах утилизации тепла, применяемых в энергетике / Н. В. Яковлева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 474–479. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.078.

Original article

PROSPECTS FOR THE USE OF CATALYTIC COATINGS CONTAINING RARE EARTH METALS IN HEAT RECOVERY DEVICES USED IN THE ENERGY SECTOR

Nadezhda V. Yakovleva^{1✉}, Boris V. Farmakovskiy², Vitaliy A. Yakovlev³, Vladimir N. Klimov⁴

^{1–4}NRC “Kurchatov Institute” — CRISM “Prometey”, Saint Petersburg, Russia

¹npk3@crism.ru✉

Abstract

The influence of the content of cerium oxide and neodymium oxide in the initial powder mixture on the properties of porous coatings obtained using the method of cold gas-dynamic spraying and subsequent annealing has been studied. It has been established that the introduction of rare-earth metal oxides up to 8% increases the specific surface area and resistance of coatings to ultrasonic vibrations.

Keywords:

aluminum hydroxide, cerium oxide, neodymium oxide, cold gas dynamic spraying, porous coating, steam methane reforming

Acknowledgements:

the authors express their gratitude to the staff of the Kurchatov Institute Research Centre — the Central Research Institute of KM Prometheus, Doctor of Technical Sciences Kuznetsov P. A., Leading Engineer Samodelkin E. A., Engineer of the 3rd category Lukyanenko O. N.

For citation:

Prospects for the use of catalytic coatings containing rare earth metals in heat recovery devices used in the energy sector / N. V. Yakovleva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 474–479. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.078.

Введение

Наиболее востребованным направлением развития водородной энергетики в нашей стране представляется разработка топливных элементов для снабжения электричеством объектов в отдалённых районах Севера и Сибири [1, 2]. Для получения водорода для топливных элементов используют

специальные каталитические аппараты — реформеры, на внутренние стенки элементов которого наносят катализатор. Катализатор состоит из нескольких слоёв: каталитического носителя, чаще всего оксида алюминия, обеспечивающего пористость поверхности, а также никеля или металла платиновой группы, которые отвечают за каталитическую активность. В результате действия катализатора и подводимого тепла углеводородное топливо разлагается, превращаясь в смесь водорода, паров воды, окиси и двуокиси углерода. После очистки от паров воды и оксидов углерода водород подаётся в топливный элемент для выработки электроэнергии.

Другим направлением использования каталитических покрытий для получения водорода термохимическими и каталитическими методами являются атомные реакторы [3, 4]. Разработка реакторных установок для реализации этого процесса сейчас очень актуальна.

Наиболее вероятной технологией получения водорода для обоих вариантов использования каталитических реакторов является метод паровой конверсии метана [5, 6].

Традиционные способы изготовления носителей катализаторов паровой конверсии — это методы осаждения, пропитки, золь-гель. Использование таких катализаторов невозможно в новых областях техники, поскольку они не обеспечивают необходимой прочности покрытий. Практика эксплуатации показала, что наиболее вероятное разрушение катализатора связано с когезионным разрушением керамического носителя и его отслоением от стальной подложки.

В ЦНИИ КМ «Прометей» разработана технология изготовления покрытий на основе системы Ni-Al-Al(OH)₃ с использованием метода холодного газодинамического напыления и последующей термической обработкой [7]. Данный способ позволяет получать покрытия с высокой адгезионной и когезионной прочностью, которые могут быть использованы в качестве носителей катализаторов.

Из научной-технической литературы известно, что введение оксидов редкоземельных металлов в состав носителя обеспечивает улучшение свойств и стабильность работы катализаторов [8–10].

Целью данной работы является исследование влияния содержания оксидов редкоземельных металлов в исходной порошковой смеси на свойства покрытий, полученных методом холодного газодинамического напыления.

Материалы и методика

Для напыления покрытий были приготовлены порошковые смеси, отличающиеся по составу:

- 1) порошковая смесь 25 % Ni-25 % Al-50 % Al(OH)₃, без добавления оксидов РЗМ;
- 2) порошковые смеси Ni-Al-Al(OH)₃-CeO₂, с содержанием оксида церия 5, 8 и 10 %;
- 3) порошковые смеси Ni-Al-Al(OH)₃-Nd₂O₃, с содержанием оксида неодима 5, 8 и 10 %.

Графики дифференциальных кривых распределения частиц по размерам для каждого компонента порошковой смеси представлены на рис. 1. Средний размер частиц оксидов РЗМ — менее 10 мкм.

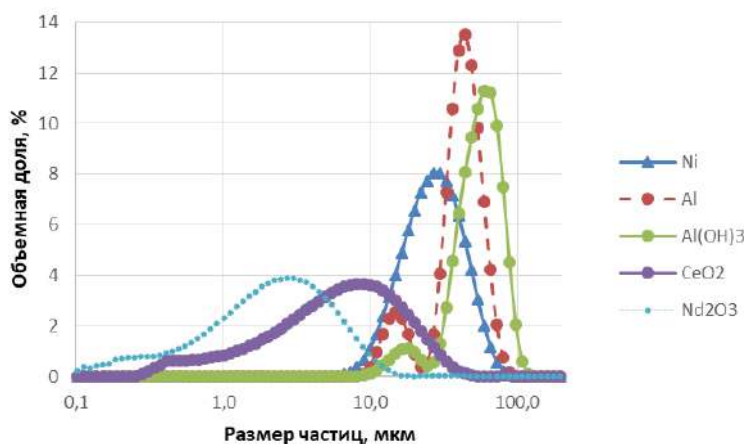


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам

Порошковые смеси напылялись с помощью установки холодного газодинамического напыления «Димет-403» на отожжённую металлическую ленту из стали X15Ю5 толщиной 100 мкм. С целью образования пористой структуры покрытий за счёт разложения $\text{Al}(\text{OH})_3$ и образования Al_2O_3 после напыления производился отжиг покрытий, который выполнялся в электропечи SNOL 30/1100 в течение 1 ч при температуре выше 500 °С.

Измерение удельной площади поверхности осуществлялось на анализаторе Tristar 3020 методом низкотемпературной сорбции азота, расчёт производился по пятиточечному методу БЭТ.

Прочность покрытия оценивалась с помощью ультразвукового метода. Образцы покрытий погружались в ультразвуковую ванну, наполненную водой, и подвергались ультразвуковой обработке в течение различного времени — от 5 до 120 мин. Стойкость покрытий к ультразвуковым вибрациям определялась как отношение разницы массы образца до и после ультразвуковой обработки к массе нанесённого покрытия.

Результаты исследований

На рис. 2 представлен график зависимости влияния содержания оксидов редкоземельных металлов в исходной порошковой смеси на удельную площадь поверхности покрытий.

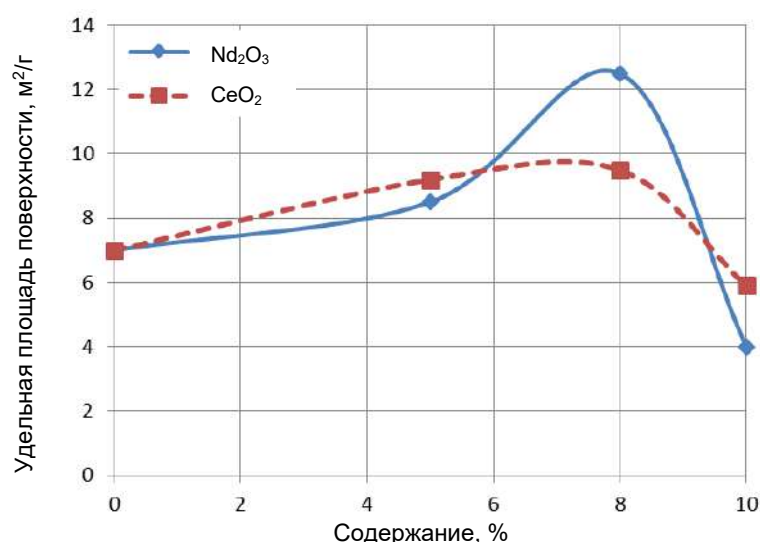


Рис. 2. Влияние содержания оксида металла на удельную площадь поверхности покрытия

С увеличением содержания оксидов редкоземельных металлов в исходной порошковой смеси до 8 % удельная площадь поверхности покрытий увеличивается, что связано с разницей размеров частиц оксидов редкоземельных металлов и частиц компонентов системы $\text{Ni-Al-Al}(\text{OH})_3$. Увеличение содержания оксидов РЗМ более 8 % приводит к снижению удельной площади поверхности покрытий.

Оценка адгезионной и когезионной прочности покрытий производилась по величине потери массы покрытий в результате ультразвукового воздействия. На рис. 3 представлены кинетические кривые осыпания массы покрытий в результате воздействия ультразвука.

С увеличением времени воздействия ультразвуком происходит снижение прочности покрытия. Наибольшая потеря массы соответствует покрытиям с 8 % оксидов металлов в исходной порошковой смеси. Отличительной особенностью является то, что для оксида церия кривые после 60 мин обработки выходят на плато, происходит затухание, осыпание прекращается, а для кривых оксида неодима скорость потери массы со временем снижается, но не останавливается. На обоих графиках покрытиям, содержащим 10 % оксида металла, соответствует минимальное осыпание покрытий, что также связано с тем, что при данном соотношении компонентов происходит плохое закрепление частиц на поверхности подложки.

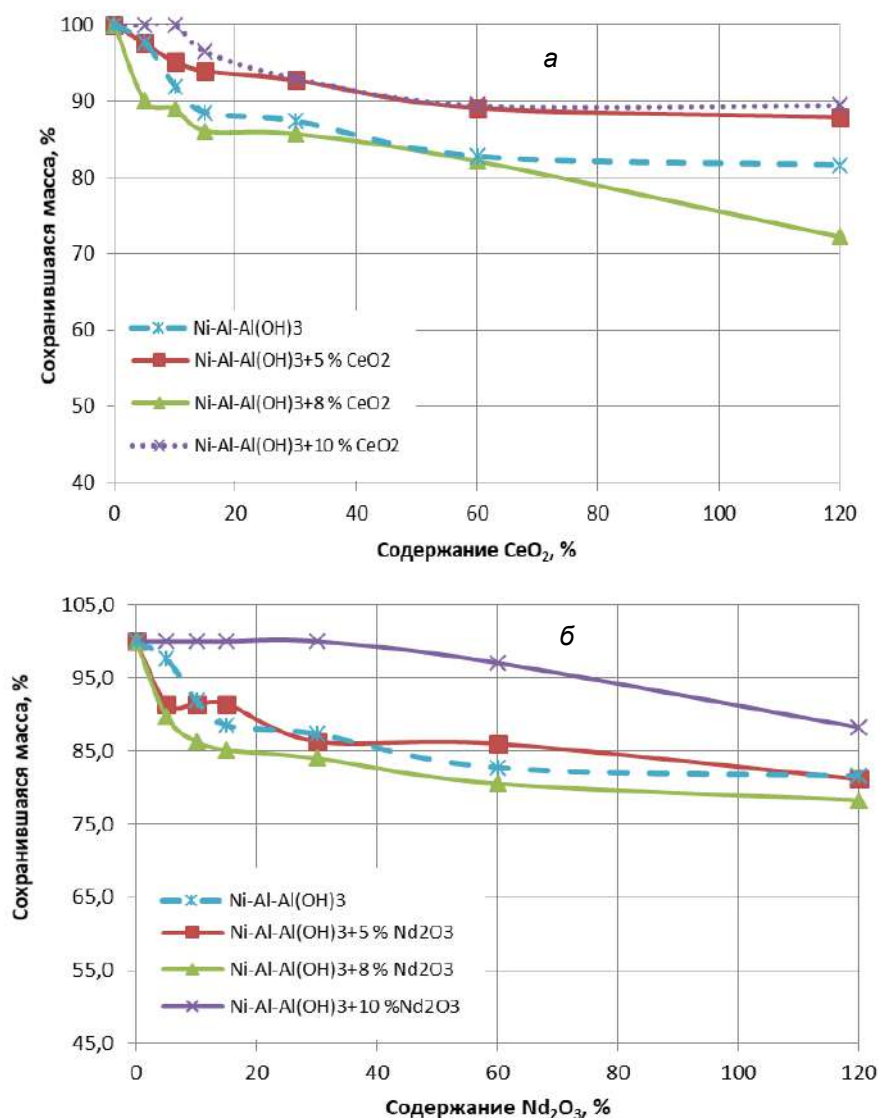


Рис. 3. Влияние длительности ультразвуковой обработки на осыпание покрытий с различным содержанием оксида CeO₂ (а) Nd₂O₃ (б) в исходной порошковой смеси

Выводы

Исследованы покрытия, полученные методом холодного газодинамического напыления и последующего отжига. Показано, что введение оксидов церия и неодима в состав носителя в количестве до 8 % способствует повышению удельной площади поверхности и стойкости покрытий к ультразвуковым вибрациям. При большем содержании свойства покрытий ухудшаются.

Список источников

1. Филиппов С. П., Голодницкий А.Э., Кашин А. М. Топливные элементы и водородная энергетика // Энергетическая политика. 2020. № 11 (153). С. 28–38.
2. Синяк Ю. В. Перспективы применения водорода в системах децентрализованного электро- и теплоснабжения // Проблемы прогнозирования. 2007. № 3. С. 42–59.
3. Вопиловский С. С. Стратегические тренды энергетического развития северных территорий России // Арктика и Север. 2022. № 49. С. 23–37.

4. Челтыбашев А. А., Караченцева Я. М. Возможности развития водородной энергетики в Мурманской области // Изв. вузов. Проблемы энергетики. 2021. Т. 23, № 2. С. 93–103
5. Атомный энерготехнологический комплекс с высокотемпературными газоохлаждаемыми реакторами для масштабного экологически чистого производства водорода из воды и природного газа / Н. Н. Пономарев-Степной [и др.] // Газовая промышленность. 2018. № 11 (777). С. 94–102.
6. Comparative Analysis of on-Board Methane and Methanol Reforming Systems Combined with HT-PEM Fuel Cell and CO₂ Capture/Liquefaction System for Hydrogen Fueled Ship Application / H. Lee [et al.] // *Energies*. 2020. Vol. 13. P. 224.
7. Исследование влияния отжига на свойства и структуру каталитического носителя на основе системы Ni-Al-Al₂O₃ на металлической подложке, полученного методом холодного газодинамического напыления / Н. В. Яковлева [и др.] // Научноёмкие технологии в машиностроении. 2022. № 5 (131). С. 39–48.
8. Effect of Ruthenium and Cerium Oxide (IV) Promoters on the Removal of Carbon Deposit Formed during the Mixed Methane Reforming Process / M. Zakrzewski [et al.] // *Materials*. 2021. Vol. 14. P. 7581.
9. Caballero M., Del Angela G., Bonilla-Sánchez A. High selectivity to hydrogen on the methane decomposition over Rh/ γ -Al₂O₃-Nd₂O₃ // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 41, Is. 48. P. 23247–23259.
10. The role of Pt loading on La₂O₃-Al₂O₃ support for methane conversion reactions via partial oxidation and steam reforming / C. S. Araújo [et al.] // *Fuel*. 2019. Vol. 254. P. 115681.

References

1. Filippov S. P., Golodnitsky A. E., Kashin A. M. Toplivnye elementy i vodorodnaya energetika [Fuel cells and hydrogen energy]. *Energeticheskaya politika* [Energy policy], 2020, No. 11 (153), pp. 28–38. (In Russ.).
2. Sinyak Yu. V. Perspektivy primeneniya vodoroda v sistemah decentralizovannogo elektro- i teplosnabzheniya [Prospects for the use of hydrogen in decentralized electricity and heat supply systems]. *Problemy prognozirovaniya* [Forecasting problems], 2007, No. 3, pp. 42–59. (In Russ.).
3. Vopilovskiy S. S. Strategicheskie trendy energeticheskogo razvitiya severnykh territorij Rossii [Strategic Trends in Energy Development of the Northern Territories of Russia]. *Arktika i Sever* [Arctic and North], 2022, No. 49, pp. 23–37. (In Russ.). doi:10.37482/issn2221-2698.2022.49.23.
4. Cheltybashev A. A., Karachentseva Ya. M. Vozmozhnosti razvitiya vodorodnoj energetiki v Murmanskoy oblasti [Possibilities for the development of hydrogen energy in the Murmansk region]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Problemy energetiki* [News of universities. Energy problems. 2021], Vol. 23, No. 2, pp. 93–103. (In Russ.).
5. Ponomarev-Stepnoy N. N., Alekseev S. V., Petrunin V. V., Kodochigov N. G., Kuznetsov L. E., Fateev S. A., Kodochigov G. N. Atomnyj energotekhnologicheskij kompleks s vysokotemperaturnymi gazooхлаждаемыми реакторами dlya masshtabnogo ekologicheskogo chistogo proizvodstva vodoroda iz vody i prirodnogo gaza [Nuclear energy technology complex with high-temperature gas-cooled reactors for large-scale environmentally friendly production of hydrogen from water and natural gas]. *Gazovaya promyshlennost'* [Gas industry], 2018, No. 11 (777), pp. 94–102. (In Russ.).
6. Lee H., Jung I., Roh G., Na Y., Kang H. Comparative Analysis of On-Board Methane and Methanol Reforming Systems Combined with HT-PEM Fuel Cell and CO₂ Capture/Liquefaction System for Hydrogen Fueled Ship Application. *Energies*, 2020, No. 13, pp. 367–372.
7. Yakovleva N. V., Farmakovskiy B. V., Makarov A. M., Staritsyn M. V. Issledovanie vliyaniya otzhiga na svoystva i strukturu kataliticheskogo nositelya na osnove sistemy Ni-Al-Al₂O₃ na metallicheskoj podlozhke, poluchennogo metodom holodnogo gazodinamicheskogo napyleniya [Study of negative hardening effect on the properties and structure of the catalytic carrier based on a Ni-Al-Al₂O₃ system on a metal substrate obtained by cold gas dynamic coating]. *Naukoyomkie tekhnologii v mashinostroyenii* [Science intensive technologies in Mechanical Engineering], 2022, No. 5 (131), pp. 32–48. (In Russ.).

8. Zakrzewski M., Shtyka O., Ciesielski R., Kedziora A., Maniukiewicz W., Arcab N., Maniecki T. Effect of Ruthenium and Cerium Oxide (IV) Promoters on the Removal of Carbon Deposit Formed during the Mixed Methane Reforming Process. *Materials*, 2021, No. 14, p. 7581.
9. Caballero M., Del Angela G., Bonilla-Sánchez A. High selectivity to hydrogen on the methane decomposition over Rh/ γ -Al₂O₃-Nd₂O₃. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, Vol. 41, Iss. 48, pp. 23247–23259.
10. Araújo C. S., Oton L. F., Bessa B., Neto A. S. B., Oliveira A. C., Lang R., Otubo L., Bueno J. M. C. The role of Pt loading on La₂O₃-Al₂O₃ support for methane conversion reactions via partial oxidation and steam reforming. *Fuel*, 2019, Vol. 254, pp. 115681.

Информация об авторах

Н. В. Яковлева — ведущий инженер;

Б. В. Фармаковский — кандидат технических наук, главный научный сотрудник;

В. А. Яковлев — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;

В. Н. Климов — инженер 2-й категории.

Information about the authors

N. V. Yakovleva — Leading Engineer;

B. V. Farmakovskiy — PhD (Engineering), Chief Researcher;

V. A. Yakovlev — PhD (Engineering), Leading Researcher;

V. N. Klimov — Engineer.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья
УДК 544.723.212
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.079

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДИАТОМИТА ПИОНЕРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К МЕТИЛЕНОВОМУ СИНЕМУ

**С. Б. Ярусова¹, А. С. Авраменко², А. Е. Панасенко³, М. В. Черепанова⁴,
П. С. Гордиенко⁵, Л. Б. Орлова⁶, П. В. Гриценко⁷**

^{1,3,5–7}Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

^{2,4}ФНЦ Биоразнообразия ДВО РАН, Владивосток, Россия

⁶Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

^{1,7}Владивостокский государственный университет, Владивосток, Россия

¹yarusova@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1500-1319>

²avramenko@biosoil.ru, <https://orcid.org/0009-0009-3837-743X>

³rago@bk.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7875-6068>

⁴cherepanova@biosoil.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6530-0093>

⁵pavel.gordienko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1537-2977>

⁶orlova.lb@dvfu.ru

⁷polina.gritsenko.00@inbox.ru

Аннотация

Исследованы сорбционные свойства диатомита Пионерского месторождения (Приморский край) по отношению к органическому красителю катионного типа — метиленовому синему (МС). Приведена изотерма сорбции МС в статических условиях при температуре 20 °С, соотношении твёрдой и жидкой фаз Т:Ж = 1:1000, в диапазоне концентраций красителя 50–500 мг/л. Исследована кинетика сорбции МС при температуре 20, 40 и 60 °С, проведён анализ кинетических кривых адсорбции МС диатомитом моделями химической кинетики.

Ключевые слова:

диатомит, метиленовый синий, сорбция, химическая кинетика

Финансирование:

государственное задание Института химии ДВО РАН (FWFN (0205)-2022-0002, тема 2, разделы 3, 5),
государственное задание ФНЦ Биоразнообразия ДВО РАН (тема № 124012200182-1).

Для цитирования:

Исследование сорбционных свойств диатомита Пионерского месторождения по отношению к метиленовому синему / С. Б. Ярусова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 480–485. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.079.

Original article

STUDY OF SORPTION PROPERTIES OF DIATOMITE FROM THE PIONEER DEPOSIT IN RESPECT TO METHYLENE BLUE

**S. B. Yarusova¹, A. S. Avramenko², A. E. Panasenko³, M. V. Cherepanova⁴, P. S. Gordienko⁵,
L. B. Orlova⁶, P. V. Gritsenko⁷**

^{1,3,5–7}Institute of Chemistry, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

^{2,4}Federal Science Centre of the East Asia Terrestrial Biodiversity of the Far East Branch of the RAS, Vladivostok, Russia

⁶Far East Federal University, Vladivostok, Russia

^{1,7}Vladivostok State University, Vladivostok, Russia

¹yarusova@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1500-1319>

²avramenko@biosoil.ru, <https://orcid.org/0009-0009-3837-743X>

³rago@bk.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7875-6068>

⁴cherepanova@biosoil.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6530-0093>

⁵pavel.gordienko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1537-2977>

⁶orlova.lb@dvfu.ru

⁷polina.gritsenko.00@inbox.ru

Abstract

The sorption properties of diatomites from the Pionersky deposit (Primorsky Krai) in relation to the organic dye of cationic type — methylene blue (MB) — have been studied. The isotherm of MB sorption under static conditions at 20 °C, the ratio of solid and liquid phases T:L = 1:1000, in the range of dye concentrations 50–500 mg/l is presented. The kinetics of MB sorption at temperatures of 20, 40 and 60 °C was investigated; the kinetic curves of MB adsorption by diatomite were analyzed by chemical kinetics models.

Keywords:

diatomite, methylene blue, sorption, chemical kinetics

Funding:

state assignment of the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS (FWFN (0205)-2022-0002, topic 2, sections 3, 5), State assignment of the Federal Tax Service for Biodiversity of the Far Eastern Branch of RAS (topic No. 124012200182-1).

For citation:

Study of sorption properties of diatomite from the Pioneer deposit in respect to methylene blue / S. B. Yarusova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 480–485. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.079.

Введение

Диатомиты относятся к неметаллическим полезным ископаемым, состоящим преимущественно (до 80 %) из аморфного кремнезёма. Наряду с исследованиями по возможности использования диатомита в качестве наполнителя в различных отраслях промышленности, значительный блок научных работ освещает применение диатомита и композиционных материалов на его основе в процессах очистки водных сред от целого ряда неорганических и органических загрязняющих веществ (тяжёлых металлов, радионуклидов, нефтепродуктов, красителей) [1–4].

Настоящее исследование посвящено комплексному изучению диатомитов Пионерского месторождения, расположенного в 2 км к северо-западу от с. Тереховка Приморского края. Впервые геологоразведочные работы на данном месторождении были проведены в 1944–1945 гг. [5], в 1955 г. произошла переоценка запасов диатомитов [6], а позднее проведено ревизионное опробование пород [1]. Оно показало возможные способы использования диатомитов месторождения как гидравлической добавки в цемент, в качестве природных минеральных сорбентов для очистки продуктов переработки нефти, регенерации отработанных нефтяных масел, рафинирования растительных масел и жиров морских зверей и рыб. В настоящее время месторождение не отрабатывается.

Для оценки эффективности процесса адсорбции токсичных веществ с низкой молекулярной массой в работе проведено изучение сорбционных свойств данной породы по отношению к известному органическому красителю катионного типа — метиленовому синему (МС).

Экспериментальная часть

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) с вращением образца в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2. Количественное определение элементного состава проводили с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного метода с использованием спектрометра Shimadzu EDX 800 HS (Япония).

Для изучения адсорбционных свойств диатомита использовали метиленовый синий $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ (ч. д. а., М 319,85 г/моль). Исследование сорбции МС из водных растворов проводили в статических условиях при температуре 20 °C. К навескам образца прибавляли раствор красителя (соотношение сорбент:раствор 1:1000) концентрации 50–500 мг/л и перемешивали в течение 40 мин. Для получения кинетических кривых адсорбции навески диатомита массой 0,01 г вносили в пробирки, прибавляли 10 мл исходного водного раствора МС ($C_0(\text{МС}) = 852,2$ мг/л; $\text{pH} = 7,48$) и перемешивали от 1 до 60 мин. После перемешивания суспензию центрифугировали, оптическую плотность раствора измеряли на спектрофотометре ЗОМЗ КФК-3-01 (Россия) при длине волны 657 нм.

Сорбционную ёмкость (A_c , ммоль·г⁻¹) исследуемых образцов рассчитывали по формуле

$$A_c = \frac{(C_{\text{исх}} - C_p)}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ — исходная концентрация МС в растворе, ммоль·л⁻¹; C_p — равновесная концентрация МС в растворе, ммоль·л⁻¹; V — объём раствора, л; m — масса сорбента, г.

Результаты исследований

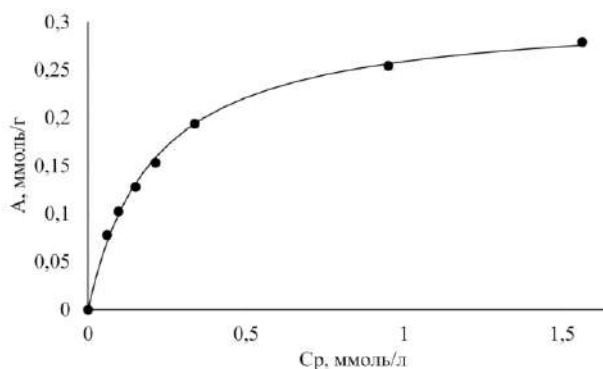


Рис. 1. Изотерма адсорбции МС диатомитом

плотность диатомита — 3,19 г/см³. На рис. 1 приведена изотерма адсорбции МС. Для оценки сорбционных свойств полученную изотерму анализировали в координатах уравнения Ленгмюра и эмпирического уравнения Фрейндлиха.

Найденные графическим способом параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха представлены в табл. 1, из которой видно, что процесс сорбции МС диатомитом наилучшим образом описывается уравнением Ленгмюра, о чем свидетельствуют коэффициент корреляции.

Таблица 1

Параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха при сорбции МС диатомитом

Уравнения Ленгмюра			Уравнения Фрейндлиха		
$A_m, \text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	$k, \text{л} \cdot \text{ммоль}^{-1}$	R^2	$K_F, (\text{ммоль/г}) \cdot (\text{л/ммоль})^{1/n}$	$1/n$	R^2
0,31	4,8	0,9995	3,89	0,3852	0,9724

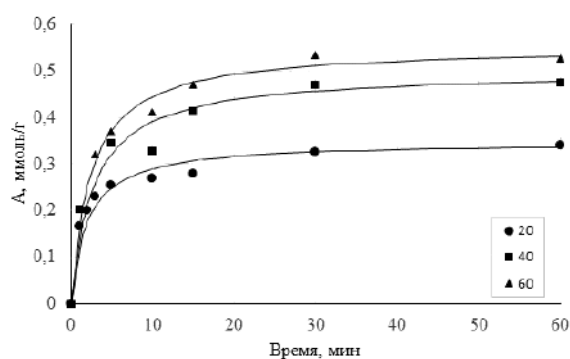


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции МС диатомитом при различных температурах

На рис. 2 приведены кинетические кривые сорбции МС диатомитом при температурах 20, 40 и 60 °С. Как видно из рисунка, при различных температурах наблюдаются изменения в кинетике адсорбции метиленового синего. С повышением температуры от 20 до 60 °С сорбционная ёмкость исследуемого диатомита увеличивается с 0,34 до 0,55 ммоль·г⁻¹.

Полученные данные по величине сорбционной ёмкости от температуры и времени сорбции обработаны также в соответствии с моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядка:

$$\log (A_e - A_t) = \log A_e - \frac{k_1}{2,303} t; \quad (2)$$

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{1}{A_e} t, \quad (3)$$

где k_1 и k_2 — константы скорости сорбции модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка соответственно; A_e , A_t — сорбционная ёмкость в состоянии равновесия и в момент времени t соответственно.

Кажущиеся псевдо-скоростные константы k_1 и k_2 , соответствующие квадраты коэффициентов корреляции R^2 , показывающие правильность соотнесения с кинетическими моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядков, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты обработки кинетических кривых адсорбции МС
диатомитом моделями химической кинетики

Температура, °С	Кинетическая модель			
	псевдо-первого порядка		псевдо-второго порядка	
	$k_1 \cdot 10^{-2}$, мин ⁻¹	R^2	k_2 , г·ммоль ⁻¹ ·мин ⁻¹	R^2
20	0,078	0,9565	1,44	0,9982
40	0,11	0,9543	0,72	0,9962
60	0,09	0,9519	0,75	0,9986

Из представленных в табл. 2 данных следует, что процесс сорбции в анализируемом временном интервале наилучшим образом описывается моделью псевдо-второго порядка, о чём свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции.

Авторами проведён анализ научной литературы, связанной с изучением сорбционных свойств диатомита с различных месторождений России, Египта, Ирана, Иордании, Китая. Установлено, что сорбционные свойства изученного авторами материала сопоставимы с имеющимися в литературе характеристиками немодифицированных диатомитов других месторождений. Сорбционная ёмкость природных диатомитов без какой-либо модификации варьирует от 1,72 до 143,3 мг/г [7–12]. В ряде случаев после модификации она увеличивается, однако её значение ниже, чем у диатомита Пионерского месторождения (99,8 мг/г).

Выводы

Изучение сорбционных свойств диатомита Пионерского месторождения (Приморский край) по отношению к метиленовому синему в статических условиях при температуре 20 °С показало, что процесс сорбции МС диатомитом наилучшим образом описывается уравнением Ленгмюра с коэффициентом корреляции 0,9995. С повышением температуры от 20 до 60 °С сорбционная ёмкость исследуемого диатомита увеличивается с 0,34 до 0,55 ммоль·г⁻¹. Кинетика сорбции в анализируемом временном интервале наилучшим образом описывается моделью псевдо-второго порядка. Значение максимальной сорбционной ёмкости сопоставимо с имеющимися в научной литературе данными по сорбционным свойствам других природных немодифицированных диатомитов и в ряде случаев превышает приведённые значения.

Список источников

1. Кремнистые породы СССР (диатомиты, опоки, трепелы, спонголиты, радиоляриты) / У. Г. Дистанов [и др.] Казань: Татар. кн. изд-во, 1976. 412 с.
2. Mohamedbakt H. G. Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications // Asian J. Materials Science. 2010. Vol. 2 (3). P. 121–136.
3. Environmental Applications of Diatomite Minerals in Removing Heavy Metals from Water / Y. Zhao [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2019. Vol. 58, Is. 28. P. 11638–11652.
4. Убаськина Ю. А., Коростелева Ю. А. Исследование возможности практического применения диатомита для очистки сточных вод // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2017. № 7. С. 92–96. doi:10.12737/article_5940f0199950b7.10091901.

5. Алексеев М. И., Воронина Н. Г. Отчёт о результатах геологоразведочных работ на Пионерском месторождении диатомитов / Сибгеолнеруд. 1945 г. (фондовые материалы).
6. Козлов-Корсунский В. В. Отчёт о результатах поисковых работ на диатомитовые породы в пределах Дальнего Востока / Главстройпроект. 1955 г. (фондовые материалы).
7. Убаськина Ю. А., Алехина М. Б. Адсорбция метиленового синего на Инзенском диатомите // Четвёртый междисциплинарный науч. форум с междунар. участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 27–30 ноября 2018 г.): сборник материалов. М., 2018. Т. 2. С. 683–684.
8. Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study / M. A. Al-Ghouti [et al.] // J. Hazardous Materials. 2009. Vol. 165. P. 589–598.
9. Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption on diatomite treated with sodium hydroxide / Z. Jian [et al.] // Applied Clay Science. 2013. Vol. 83–84. P. 12–16.
10. Ebrahimi P., Kumar A. Diatomite Chemical Activation for Effective Adsorption of Methylene Blue Dye from Model Textile Wastewater // Intern. J. Environmental Science and Development. 2021. Vol. 12, No. 1. P. 23–28.
11. Enhancing adsorption capacity of Egyptian diatomaceous earth by thermo-chemical purification: Methylene blue uptake E. A. Mohamed [et al.] // J. Colloid and Interface Science. 2019. V. 534. P. 408–419.
12. Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica / Z. Al-Qodah [et al.] // Desalination. 2007. Vol. 217. P. 212–224.

References

1. Distanov U. G., Kopejkin V. A., Kuznecova T. A., Kopysov Yu. G., Petrushko E. Ya., Silant'ev V. N., Trofimova N. G., Hamhadze N. I., Chelidze D. G. *Kremnistye porody SSSR [Siliceous rocks in the USSR]*. Kazan', Tatarskoe knizhnoe izdatel'stvo, 1976, 412 p.
2. Mohamedbaker H. G. Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications. Asian Journal of Materials Science, 2010. Vol. 2 (3), pp. 121–136.
3. Zhao Y., Tian G., Duan X., Liang X., Meng J., Liang J. Environmental Applications of Diatomite Minerals in Removing Heavy Metals from Water. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019. Vol. 58, Is. 28, pp. 11638–11652.
4. Ubas'kina Yu. A., Korosteleva Yu. A. Issledovanie vozmozhnosti prakticheskogo primeneniya diatomita dlya ochistki stochnyh vod [Study of the possibility of practical application of diatomite for wastewater treatment]. *Vestnik BGTU im. V.G. Shuhova [Bulletin of Belgorod state technological university of V.G. Shukhov]*, 2017, No. 7, pp. 92–96. (In Russ.).
5. Alekseev M. I., Voronina N. G. *Otchet o rezul'tatah geologorazvedochnykh rabot na Pionerskom mestorozhdenii diatomitov (fondovye materialy)* [Report on the results of geological exploration at the Pionersky diatomite deposit]. 1945.
6. Kozlov-Korsunskij V. V. *Otchet o rezul'tatah poiskovykh rabot na diatomitovye porody v predelakh Dal'nego Vostoka (fondovye materialy)* [Report on the results of prospecting for diatomite rocks within the Far East]. 1955.
7. Ubas'kina Yu. A., Alekhina M. B. Adsorbciya metilenovogo sinego na Inzenskom diatomite [Adsorption of methylene blue on Inza diatomite]. *Chetvertyj mezhdisciplinarnyj nauchnyj forum s mezhdunarodnym uchastiem "Novye materialy i perspektivnye tekhnologii" (Moskva, 27–30 noyabrya 2018 g.)* [The Fourth Interdisciplinary Scientific Forum with International Participation "New Materials and Advanced Technologies" (Moscow, November 27–30, 2018)]. Moscow, Buki Vedi, 2018, Vol. II, pp. 683–684. (In Russ.).
8. Al-Ghouti M. A., Khraisheh M. A. M., Ahmad M. N. M., Allen S. Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study. Journal of Hazardous Materials, 2009. Vol. 165, pp. 589–598.
9. Jian Z., Qingwei P., Meihong N., Haiqiang S., Na L. Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption on diatomite treated with sodium hydroxide. Applied Clay Science, 2013, Vol. 83–84, pp. 12–16.

10. Ebrahimi P., Kumar A. Diatomite Chemical Activation for Effective Adsorption of Methylene Blue Dye from Model Textile Wastewater. *International Journal of Environmental Science and Development*, 2021, Vol. 12, No. 1, pp. 23–28.
11. Mohamed E. A., Selim A. Q., Zayed A. M., Komarneni S., Mobarak M., Seliem M. K. Enhancing adsorption capacity of Egyptian diatomaceous earth by thermo-chemical purification: Methylene blue uptake, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, Vol. 534, pp. 408–419.
12. Al-Qodah Z., Lafi W. K., Al-Anber Z., Al-Shannag M., Harahsheh A. Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica. *Desalination*, 2007, Vol. 217, pp. 212–224.

Информация об авторах

Софья Борисовна Ярусова — кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник; заведующая базовой кафедрой Владивостокского государственного университета;

Александра Сергеевна Авраменко — кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник;

Александр Евгеньевич Панасенко — кандидат химических наук, заведующий лабораторией;

Марина Валерьевна Черепанова — кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник;

Павел Сергеевич Гордиенко — доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией;

Людмила Борисовна Орлова — инженер-технолог, магистрант;

Полина Владимировна Гриценко — лаборант, студент IV курса бакалавриата.

Information about the authors

Sofya B. Yarusova — PhD (Chemistry), Associate Professor, Senior Researcher, Head of the basic Department, Vladivostok State University;

Aleksandra S. Avramenko — PhD (Geology and Mineralogy), Researcher;

Alexander E. Panasenko — PhD (Chemistry), Head of the Laboratory;

Marina V. Cherepanova — PhD (Geology and Mineralogy), Senior Researcher;

Pavel S. Gordienko — Dr. Sci. (Engineering), Professor, Head of the Laboratory;

Lyudmila B. Orlova — Technology Engineer, Master's Degree Student;

Polina V. Gritsenko — Laboratory assistant, Bachelor Student.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

